

27A
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MANUFACTURA DE VIDRIO OPTICO PARA LA TECNOLOGIA
DE LA INSTRUMENTACION

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

JAIME MORENO NAVARRETE

QUIMICO

1990



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

MANUFACTURA DEL VIDRIO OPTICO PARA LA TECNOLOGIA DE LA INSTRUMENTACION

Introducción general.

I- Principios de clasificación del vidrio óptico.

- 1- Introducción.
- 2- Índice de refracción.
- 3- Dispersión.
- 4- Aplicación al diseño de componentes acromáticos.

II- Breve historia del vidrio.

- 1- Introducción.
- 2- La antigüedad del vidrio.
- 3- Las primeras observaciones y aplicaciones.
- 4- Antes y después de Jena Glass.

III- Vidrios: concepto y clasificación química.

- 1- El concepto.
- 2- La clasificación.
- 3- Los vidrios inorgánicos: clasificación química.
 - a- Los vidrios obtenidos a partir de elementos.
 - b- Los vidrios inorgánicos.
 - 1- Con uniones de hidrógeno.
 - 2- Exclusivamente de óxidos inorgánicos.
 - c- Los vidrios de halogenuros.
 - d- Los vidrios de sulfuros.
- 4- Clasificación óptica.

IV.A- Elaboración de vidrio óptico.

- 1- Introducción.
- 2- Materias primas.

- 3- Lavado previo a la fusión.
- 4- Programa de fusión.
- 5- Enfriamiento.
- 6- Templado.
- 7- Control.

IV.B- Manufactura del vidrio óptico por la vía SOL-GEL

- 1- Introducción.
- 2- Clasificación de los procesos de separación a partir de geles.
- 3- Proceso Sol-Gel.
- 4- Proceso Gel-Precipitación.
- 5- Proceso Gel-Adición
- 6- La vía de los metalalcoholatos ó alcohóxidos.
- 7-Elaboración de vidrio por metalalcohóxidos.

V- Correlación entre las propiedades físicas y la composición química.

- 1- Introducción.
- 2- Los grupos de cationes (formadores, intermedios y modificadores).
- 3- Algunos aspectos termodinámicos .
- 4- La distribución (índice de refracción vs. dispersión).

VI- Conclusiones y bibliografía.

INTRODUCCION GENERAL.

Es inexistente una verdadera industria del vidrio óptico en México, y en cierto sentido, ello conlleva a un escaso desarrollo de la industria óptica nacional. Quizás la causa de esto fue el prejuicio que en el pasado manifestaron los físicos, químicos y tecnólogos que consideraban a la óptica como un terreno de investigación y desarrollo de menor importancia. En realidad la óptica ha sido un recurso fundamental en muchos de los descubrimientos básicos de la ciencia. Veinte años atrás las investigaciones en óptica sólo se encontraban en el Instituto de Astronomía de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Podría afirmarse, que la óptica es una ciencia joven en México.

Actualmente las actividades en esta área a nivel nacional, se han desarrollado en tres centros: el Centro de Investigación y Educación Superior de Ensenada (CICESE), El Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica de Puebla (INAOE) y el Centro de Investigaciones Ópticas (CIO) en León Guanajuato. Además de la Universidad Nacional Autónoma de México, la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) y la Universidad Autónoma de Puebla (UAP). Es sorprendente la manera como la óptica se ha expandido en México en tan corto tiempo. Existen cincuenta investigadores dedicados a la óptica. Sin embargo, comparados con los diez mil que trabajan en los Estados Unidos, da una idea de lo que falta por realizar. Aunado a lo anterior, la investigación en campos como la óptica fisiológica, los láseres y el diseño óptico es aún muy precaria⁽¹⁾. De aquí, que la demanda de recursos en este campo es urgente. Trátase de centros de investigación o empresas de manufactura de instrumentos (microscopios, telescopios, tránsitos y fotómetros), la necesidad de contar con materiales propios para reducir los costos es una tarea inaplazable.

La situación de la óptica en México se podría caracterizar en los siguientes términos. Importación de vidrio óptico de

Alemania, Japón, Estados Unidos y Checoslovaquia, preferentemente. En México se realiza parte de las etapas de tallado y pulido de componentes. No existe una planta manufacturera de vidrio óptico. El Dr. Daniel Malacara fundador del CIO se refiere a este problema en los siguientes términos: "creo fervientemente en la consolidación de una tecnología óptica en el país. Sin embargo, hay que ser realistas. No creo que sea a corto plazo, pero sí que nos estamos acercando con pasos firmes hacia ello". (1)

Al parecer serán los interesados, investigadores y técnicos, quienes inicialmente tendrán que impulsar este proyecto. El caso de Rochester, en el estado de Nueva York, es llamativo: a principio de siglo, esta ciudad no contaba con una industria óptica propia, el dominio correspondía a la también naciente industria alemana que es otro ejemplo interesante del desarrollo de esta tecnología. Rochester inició su desarrollo óptico con la formación de un Instituto de investigación y enseñanza en la Universidad de Rochester en 1915. Este centro creció tanto que estableció varias industrias: Bausch & Lomb, Xerox y Kodak. Actualmente existen diez centros de investigación óptica con una gran cantidad de recursos humanos y materiales, y 800 industrias ópticas que se retroalimentan permanentemente.

Es posible que en México se logre un desarrollo de la óptica a mediano y largo plazo cuando se forme un grupo de investigadores que impulsen su enseñanza como una ciencia integral.

La importancia de la óptica es cada vez más creciente. Para el futuro se habla ya de las computadoras ópticas que en lugar de memoria magnética o de estado sólido será holográfica, y en lugar de corriente de electrones tendrá haces de láser. La combinación tecnológica de la electrónica y la óptica (optoelectrónica) empieza ya a tomar su lugar. En las comunicaciones se avisa la aplicación de las fibras ópticas que sustituirán la televisión por ondas hertzianas con altos beneficios. La telegrafía y la telefonía están siendo ya invadidas por esta tecnología.

El diseño de aparatos que integran diversos sistemas ópticos en un solo instrumento (campo claro, campo oscuro, contraste de fase, luz invertida y fotomicrografía) habla de la complejidad alcanzada en la aplicación de la tecnología óptica. (2)

La extensión del tema ha hecho moderar nuestras pretensiones, y contribuir dentro de lo razonable en la presentación de estos materiales producidos específicamente a partir de óxidos inorgánicos.

Es inevitable comenzar a propagar las semillas para el desarrollo de una industria óptica nacional con sus propios materiales, esto último es el objetivo de la presente tesis monográfica. Para ello se presentan los conceptos básicos utilizados en la clasificación del vidrio óptico en particular, para posteriormente desarrollar una historia de la manufactura del vidrio en general; por otro lado describir las técnicas tradicionales de manufactura y las contribuciones que los métodos de separación sol-gel han hecho en el campo de la tecnología del vidrio. Por último, se presentará la distribución de vidrio óptico (Índice de refracción vs Dispersión) con los óxidos inorgánicos que los caracterizan químicamente.

I.-PRINCIPIOS DE CLASIFICACION DEL VIDRIO OPTICO.

1- INTRODUCCION.

El objetivo de este capítulo es presentar las propiedades a partir de las cuales se puede seleccionar un vidrio óptico para una aplicación específica; que son el índice de refracción y la dispersión. El diseño de componentes ópticos tiene sus limitaciones prácticas: tamaño y tipo de vidrio de que se dispone, restricciones por el nivel de trabajo óptico - distancia focal, potencia, apertura numérica-y otras cualidades como la transparencia, isotropía, la homogeneidad, el peso y la resistencia mecánico -químicas supeditadas a las condiciones de aplicación. (3)

En la antigüedad, los términos flint y crown eran suficientes para designar la totalidad de los vidrios. Estos eran los producidos a partir de la fusión de las primeras materias primas conocidas (arenas, óxido de sodio, óxido de calcio y piedra caliza) que fueron llamados los crown. Mientras que al introducir el óxido de plomo en la composición de un vidrio se produjeron los llamados nuevos vidrios flint con índice de refracción elevado.

2- INDICE DE REFRACCION.

Es bien sabido que al interactuar la luz con la materia, se presentan los fenómenos de la reflexión y la refracción. La cuantificación de estos fenómenos es sólo posible cuando se considera a la luz como un rayo que se desplaza en línea recta (óptica geométrica) en donde la longitud de onda es mucho menor que el obstáculo. (5)

Una onda (a) pasa de un medio (m_1) en el que viaja con una velocidad (v_1), a un medio (m_2) con una velocidad (v_2). Este fenómeno se esquematiza en la figura 1.

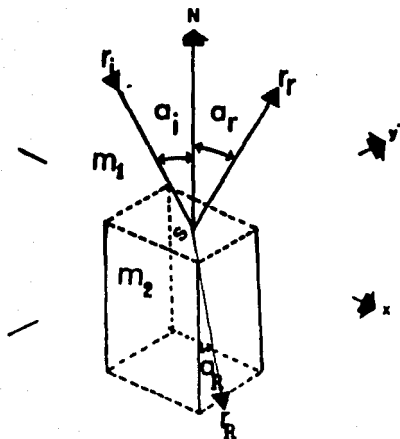


Figura 1.- Presentación de los fenómenos de refracción y reflexión de un rayo de luz que interactua con un trozo de vidrio.

En donde:

$\alpha(i)$: ángulo de incidencia

s : superficie

$r(i)$: rayo incidente

$\alpha(R)$: ángulo de refracción

$r(r)$: rayo reflejado

m_1 : medio 1

$r(R)$: rayo refractado

$\alpha(r)$: ángulo de reflexión

N : normal

m_2 : medio 2

Nótese que todos los rayos (incidente, reflejado y refractado) son medidos respecto de la normal al punto en el que incide la luz.

Las evidencias experimentales son las siguientes:

1- Tanto el rayo reflejado como el refractado se encuentran en el plano definido por el rayo incidente y la normal.

2- El ángulo de incidencia es igual al de reflexión

3- Para una frecuencia dada, el ángulo de incidencia y el de refracción se relacionan según la siguiente ecuación :

$$n_1 \text{ sen } a_1 = n_2 \text{ sen } a_2 \quad \dots <1>$$

Donde n_1 y n_2 son características del medio 1 y 2. Esta relación es conocida como la ley de Snell y las constantes son llamadas índices de refracción, que relacionan a la velocidad y la longitud de onda en los medios respectivos :

$$v_1 = \nu \lambda_1 \quad \dots <2>$$

$$v_2 = \nu \lambda_2 \quad \dots <3>$$

Donde v_1 y v_2 son las velocidades, ν la frecuencia y λ , la longitud de onda . La velocidad de la luz en el vacío se denota por "c", con lo que el índice de refracción también se define como una cantidad que relaciona la velocidad de una onda luminosa en el vacío respecto de otro medio :

$$n_1 = c/v_1 \quad \dots <4>$$

$$n_2 = c/v_2 \quad \dots <5>$$

Por definición, el índice de refracción (n_1) en el vacío es igual a la unidad. La luz viaja a una velocidad menor que "c" cuando se propaga en un medio diferente, por lo que excede a la unidad según (n_2) de la ecuación 5.

El índice de refracción relativo del medio 2 respecto del medio 1, n_2/n_1 , es por tanto :

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2} \dots(6)$$

De lo que se concluye que :

$$n = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \dots(7)$$

Se ha demostrado experimentalmente que el índice de refracción para un medio determinado cambia con la frecuencia.

En los materiales ópticos el índice de refracción aumenta cuando se incrementa la frecuencia dentro del intervalo de la luz visible (400- 720 nm).

De esta manera la luz ultravioleta viaja en el vidrio con una velocidad mayor que la luz roja de menor frecuencia y mayor longitud de onda. Este comportamiento es el responsable del fenómeno de dispersión (conocido en la microscopía como aberración cromática) que se desarrollará más adelante.

Por tanto, todas las componentes de la luz blanca viajan a través del vacío a la misma velocidad "c", pero cada una viaja a una velocidad diferente cuando interactúan con un medio refractante.

En la tabla 1 se muestran los cambios de índice de refracción de algunos componentes de la luz cuando viaja através del cuarzo: ⁽⁶⁾

Tabla 1.-Presentación de los diferentes valores de índice de refracción del cuarzo a diferentes λ ⁽⁶⁾.

Long. de onda (λ) en el aire (nm)	Índice de refracción
400	1.470
500	1.463
600	1.458
700	1.455

3- DISPERSION.

La dispersión es una propiedad que remite a fenómenos derivados de la dependencia que existe entre el índice de refracción de las sustancias con la longitud de onda. (7)

La tabla 2 presenta las longitudes de onda más utilizadas en la determinación de índices de refracción.

Tabla 2

Símbolo	λ_g (nm)	Elemento	Color
i	365.01	Hg	U.V
h	404.66	Hg	Violeta
g	453.84	Hg	Azul
f*	479.99	Cd	Azul
f	486.13	H	Azul
e	546.07	Hg	Verde
d	587.56	He	Amarillo
D	589.29	Na	Amarillo
c*	643.85	Cd	Rojo
c	656.27	H	Rojo
r	706.52	He	Rojo
s	852.11	Cs	Infrarojo
t	1013.98	Hg	Infrarojo

En los catálogos de vidrios ópticos, los valores de índice de refracción se citan junto con las longitudes de onda correspondientes a las líneas del espectro de emisión de ciertos elementos, generalmente c, d, y f. Cada una de estas componentes se refracta en grados diferentes por lo que la dispersión es una medida de la dependencia que existe entre el índice de refracción y la longitud de onda.

$$n = n(\lambda)$$

...<8>

Estrictamente hablando, la dispersión de una sustancia es la magnitud que determina la rapidez con que varía el índice de refracción respecto de los cambios de longitud de onda .

$$\text{Dispersión} = (n_2 - n_1) / (\lambda_2 - \lambda_1) \quad \dots <9 >$$

donde λ es la longitud de onda .

Por lo que para un intervalo pequeño de λ , el valor de la dispersión se obtiene siguiendo el índice de refracción como función de la longitud de onda (λ).

$$\text{Dispersión} = d(n) / d(\lambda) \quad \dots <10 >$$

La relación que determina el valor de n como función de la longitud de onda, puede aproximarse a la siguiente forma :

$$n = A + B / \lambda^2 \quad \dots <11 >$$

Donde A y B son constantes características de cada material y D la dispersión.

Por tanto;

$$D = d(n) / d(\lambda) = - 2B / \lambda^3 \quad \dots <12 >$$

Generalmente el diseñador hace uso de la dispersión definida por los índices de refracción de las líneas espectrales d , c y f , de la siguiente manera :

$$D = n(c) - n(f) / n(d) - 1 \quad \dots <13 >$$

En donde $n(c)$, $n(f)$ y $n(d)$ son los índices de refracción obtenidos con las líneas c , d y f , respectivamente (ver tabla 2).

La teoría de la dispersión se fundamenta en el análisis de las interacciones que existen entre las ondas electromagnéticas y las partículas que componen a los átomos y moléculas de una sustancia. Dicho análisis presupone que las estructuras atómicas se comportan semielásticamente cuando una fuerza las modifica de su posición de equilibrio. Por lo que cada átomo o molécula posee su propia frecuencia de vibración ω_A ($\omega = 2\pi\nu$). Cuando ondas electromagnéticas inciden sobre una sustancia sus partículas fundamentales se ven influidas por ella, entrando en vibración forzada con una frecuencia coincidente con la de la onda excitadora ω_B . Junto a tales vibraciones cada partícula produce una onda secundaria forzada, resultado de la propagación de la onda excitadora a través de la sustancia.

Para las ondas secundarias la amplitud y la fase vienen determinadas por las amplitudes y fases de vibración de las partículas. Estas últimas dependen a su vez de la correlación que existe entre la frecuencia de vibración de las partículas ω_A y la frecuencia de la excitación ω_B .

La amplitud de las vibraciones de las partículas producidas por una fuerza excitadora de frecuencia (ω) está dada por :

$$A = \frac{h}{(\omega_A^2 - \omega_B^2) \sqrt{4b^2 + \omega_B^2}} \dots(14)$$

y la fase está determinada por:

$$\tan(\alpha) = -2\sqrt{b} \omega_B / \omega_A^2 - \omega_B^2 \dots(15)$$

Donde (\sqrt{b}) es una constante y (α) es el coeficiente que caracteriza el amortiguamiento de las vibraciones del sistema .

Cuando (α) tiende a cero, la amplitud y la fase dependen de la correlación entre ω_B y ω_A :

$$A = \frac{h}{w_A - w_B} \dots (16)$$

cuando w_A tiende a w_B en estas circunstancias la amplitud es muy grande y el sistema entra en resonancia.

Las sustancias compuestas por átomos cuyas frecuencias propias w_A forman un conjunto, dan en los espectros de la luz que pasa por ellas bandas de absorción estrechas. Lejos de las líneas de absorción el índice de refracción es constante y varía rápidamente con la frecuencia y se diferencia de la unidad en las proximidades de las líneas espectrales, donde la influencia de la luz sobre la sustancia es grande.

4.- APLICACIONES AL DISEÑO DE COMPONENTES ACROMATICOS.

Para mostrar la importancia que tiene el índice de refracción y la dispersión en la determinación de las características que los vidrios deben poseer para eliminar aberraciones cromáticas y esféricas, el ejemplo del diseño de una lente acromática es de gran utilidad. En la figura 2, se muestra el esquema de una lente.

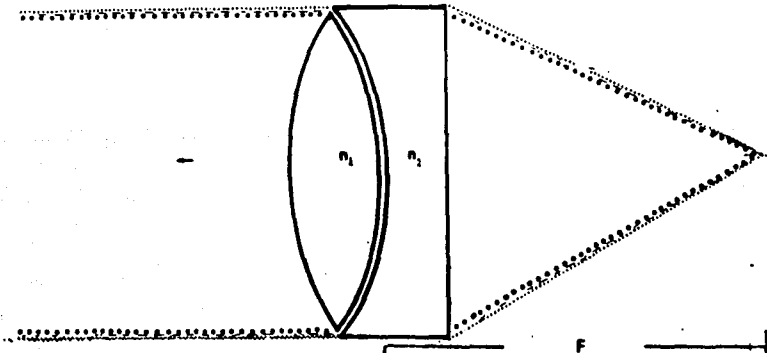


Figura 2: Unión de una lente biconvexa y una lente cóncava cementada con una resina, generalmente bálsamo de Canadá.

La relación que determina la distancia focal en función del radio de curvatura y el índice de refracción para una lente biconvexa, como la de la figura 3, está dada por : (5)

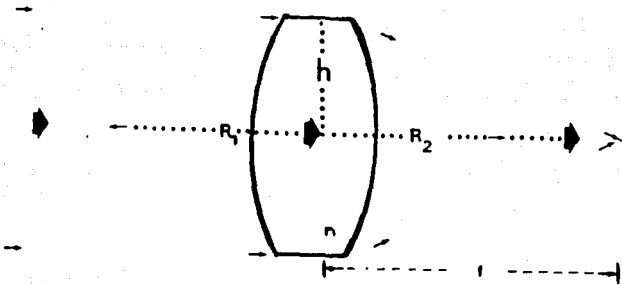


Figura 3- Presentación de una lente biconvexa donde se ha hecho pasar un haz de luz indicando el punto focal.

$$1/f = (n-1) (1/R_1 + 1/R_2) = K (n-1) \dots <17>$$

donde f es la distancia focal

R_1 : radio de curvatura de la cara 1

R_2 : radio de curvatura de la cara 2

n : índice de refracción.

La longitud focal total para dos lentes acopladas f_t responde a la siguiente relación .

$$1/f_t = 1/f_1 + 1/f_2 \quad \dots <18>$$

Donde f_1 y f_2 son las longitudes focales para las componentes c , d y f de la luz que deben coincidir en el mismo punto.

Resolviendo

$$1/ f_{1d} = K_1 (n_{1d} - 1) \quad \dots <19>$$

y

$$1/f_{2d} = K_2 (n_{2d} - 1) \quad \dots <20>$$

Sustituyendo:

$$K_1 = 1/ f_{1d} (n_{1d} - 1) \quad \dots <21>$$

$$K_2 = 1/ f_{2d} (n_{2d} - 1) \quad \dots <22>$$

En la condición

$$1/f_t(c) = 1/f_t(f) \quad \dots (23).$$

Obtenemos :

$$\nu_{2d} \times f_{2d} + \nu_{1d} \times f_{1d} = 0 \quad \dots <24>.$$

Donde

$$\nu_{1d} = n_{1c} - n_{1f}/n_{1d} - 1 \quad \dots <25>.$$

La expresión (24) define las condiciones de acromatización que permiten corregir las aberraciones causadas por los diferentes comportamientos de las componentes de la luz blanca al viajar en un medio refractante , para el caso definido.⁽⁷⁾

La elección de vidrios con las dispersiones dadas por esta ecuación permitirá resolver para las distancias focales obtenidas de la luz emitida por una lámpara de helio (línea d), los problemas de descomposición de la luz conocidos en la microscopía como aberraciones cromáticas. Similares condiciones dependiendo del caso específico nos permiten diseñar sistemas complejos como objetivos y oculares que posibilitan corregir otro tipo de aberraciones llamadas esféricas.

Estas últimas pueden ser expresadas, en este caso específico, de la siguiente manera :

$$n_1 \times f_{1d} + n_{2d} \times f_{2d} = 0 \quad \dots <26>.$$

Y ambas condiciones son satisfechas simultáneamente solamente si:

$$\nu_{1d}/n_{1d} = \nu_{2d}/n_{2d} \quad \dots <27>.$$

Lo que muestra la relación que mantienen los índices de refracción y las dispersiones de los materiales cuando se pretende controlar los fenómenos producidos por el paso de la luz

através de los medios ópticos .

La creación de nuevas variedades como resultado de la inclusión de componentes nunca antes ensayados, además del perfeccionamiento de técnicas de homogeneización y tratamiento térmico permitieron dar al vidrio propiedades nuevas.

Al llegar a ser tan numerosas las variedades de vidrios ópticos fue necesario un cambio en el código de clasificación por el de seis dígitos. ⁽²³⁾

El código de seis dígitos está compuesto de dos partes . Los primeros tres se refieren a las primeras tres cifras significativas del índice de refracción y los tres últimos al número de Abbe que es el recíproco del poder dispersivo. Por ejemplo, para un vidrio que posea un índice de refracción de 1.5168 y un N.Abbe de 64.17, su código está determinado por los seis dígitos 517 642, que corresponde al BK-7 de la distribución (índice de refracción vs dispersión).

En el diseño de componentes ópticos (lentes, prismas y espejos) se manejan dos propiedades básicamente: el índice de refracción a la longitud de onda que se mide: F (486nm; azul, Hg), d (587.56 nm amarillo, He), D (586.29; amarillo, Na) y C(656.27 nm; rojo, Hg), lo que nos permitirá a la vez definir la dispersión a partir de la ecuación 25. ⁽⁷⁾

En la distribución de vidrios ópticos, se utiliza con frecuencia el número de Abbe que es el recíproco de la dispersión. Por esto es importante definir el índice de refracción y la dispersión además de su relación con las velocidades de las ondas al pasar através de un medio óptico como el vidrio.

II- Breve historia del vidrio.

1- INTRODUCCION.

El propósito del presente capítulo es trazar el desarrollo histórico del vidrio en general y particularmente del vidrio óptico, desde el punto de vista de la química de las materias primas, fuentes de energía, técnicas y propiedades relacionadas que permitirían caracterizar los diferentes periodos por los que ha pasado la tecnología del vidrio.

El concepto que guiará dicho repaso histórico es el que se refiere al vidrio como producto de fusión de sales inorgánicas que no sufren cristalización y que posee propiedades específicas de refracción y dispersión, transparencia y homogeneidad; vidrios con dichas características son utilizados como componentes en la construcción de instrumentos ópticos de observación y medición. Muchas de las evidencias aquí presentadas son consideradas por el historiador como elementos que permiten elaborar un panorama para entender tanto el pasado como el presente y prever el futuro del vidrio⁽¹²⁾, así como su importancia en el desarrollo de la instrumentación. Muchas nociones y razgos debieran ser valorados con mayor profundidad, esta no es la pretensión de este trabajo; por lo que se remitirá exclusivamente a hablar en forma general de los aspectos de importancia para el químico de los materiales.

2- LA ANTIGUEDAD DEL VIDRIO.

Uno de los razgos que caracterizaron la fabricación de vidrio en la antigüedad fue su aplicación como elemento decorativo en los objetos de importancia religiosa en templos y tumbas⁽⁸⁾.

Al parecer hasta el año 4000 a.c. se había desarrollado una técnica de vidriado que consistía en usar una sustancia que vitrifica. Una película que recubre un macizo de piedra caliza, esteatita (un silicato de magnesio hidratado) y particularmente cuarzo.

Esto presupone el conocimiento de las propiedades de una sustancia al contacto con el fuego. El vidriado se realizaba aplicando materiales como la malaquita en forma de lodo en presencia de álcali (Carbonato de sodio).⁽⁹⁾ Esta técnica se desarrolló en Egipto, Mesopotamia y se especula sobre su origen africano. Sin embargo, la primera pieza de vidrio que pudiera ser considerada como tal, se registra alrededor de 2500 a.c.

De cómo y cuándo el vidriado fue creado no se tiene conocimiento preciso; se presenta desde Badar en el Egipto superior. Una vez inventado, perduró durante todo el período del antiguo Egipto. El conocimiento que los egipcios poseían acerca de este procedimiento es una verdadera revelación, que no ha sido posible evaluarla correctamente hasta la actualidad. De lo poco que se sabe es su relación con los objetos que formaban parte de su adoración. Los antiguos creadores de vidrio manejaban óxidos de calcio, carbonato de sodio y óxido de silicio⁽¹⁰⁾; llegando a incorporar a sus materiales el color con la aplicación de diversas sales (ver tabla III)⁽⁷⁶⁻⁷⁹⁾.

Se mencionarán algunas de las más comunes: CuO para dar el color azul en diferentes tonos; el FeO para dar el verde oscuro; el Fe_2O_3 para el ámbar. El amatista o púrpura por la adición de MgO y de una suspensión de Cu_2O en una matriz vítrea, el rojo. Esto es resultado de análisis recientes efectuados sobre objetos arqueológicos⁽⁷⁶⁾.

III. TABLA DE ANALISIS DE VIDRIOS

	Egipto Dinastia XVIII 1400 a.c.	Asirio S.VIII-VI a.c.	Cologne periodo Romano S.I a.c.	S.IV a.c.	
			Sealing wax		Amarillo
	Azul	Casi transp.	Rojo	Azulado	Verdoso
SiO_2	64.04	71.50	39.50	68.94	68.10
P_2O_5	0.21	0.11	--	--	--
Na_2O	15.47	12.70	9.71	18.80	18.61
K_2O	1.25	0.88	1.91	0.15	0.95
CaO	8.56	4.82	4.40	6.69	6.87
Al_2O_3	3.51	0.48	4.35	3.90	2.31
		Con Fe_2O_3			
MgO	2.73	3.07	--	1.18	0.84
Fe_2O_3/FeO	1.71	0.91	Ver Al_2O_3	0.66	0.63
MnO	0.16	0.02	--	trazas	1.52
CuO	0.005	--	--	--	--
Cu_2O	--	--	13.58	--	--
CoO	0.55	--	--	--	--
PbO	0.01	--	22.80	--	--
Sb_4O_6	0.05	0.25	4.07	--	--
SnO_2	0.02	--	4.07	--	--
TiO_2	0.08	0.19	--	--	--
SO_3	0.16	0.99	--	--	0.60
Cl	1.17	--	--	--	--
$-(H_2O)$	0.27	4.58	--	--	--

El análisis del Asirio (Sealing wax) rojo es similar al del rojo comunmente usado en metales de varias partes de Europa desde la era del hierro.

TABLA DE ANALISIS DE VIDRIOS
(continuación)

	Cologne S.V a.c.	Velsgarde	Birka Surden		Vidrio doméstico
		suecia 700 a.c.	IX-X a.c.		Cordel Treves
	Amarillo verdoso	Azul	Verde	Transp.	IX a.c. Verde
SiO_2	66.35	No Determinado	--	--	--
P_2O_5	--	No det.	--	--	--
Na_2O	21.47	16.3	16.8	22.1	8.1
K_2O	0.65	0.91	1.0	1.67	1.15
CaO	6.52	5.8	1.5	4.0	23.8
Al_2O_3	2.80	2.0	7.3	4.5	1.9
MgO	1.25	0.5	7.3	4.5	1.9
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$	0.45	0.4	0.7	0.6	3.7
MnO	1.03	0.05	1.34	0.6	presente
CuO	--	0.91	0.03	0.017	1.26
Cu_2O	--	--	--	0.028	0.076
CoO	--	--	--	--	--
PbO	--	0.15	--	--	--
Sb_4O_6	--	--	--	0.05	Trazas
SnO_2	--	--	--	--	--
Tl_2O_3	--	trazas	Trazas	Trazas	Trazas
SO_3	--	--	--	--	--
Cl	--	--	--	--	--
$(-)\text{H}_2\text{O}$	--	--	--	--	--

TABLA DE ANALISIS DE VIDRIOS
(Continuación)

	Vidrio Arábico Egipto VIII a.c.	Vidrio de ventana Derby Shire XIV a.c.
Si O ₂	71.4	54.01
P ₂ O ₅	--	--
Na ₂ O 16.98	1.70	
K ₂ O	0.27	13.20
CaO	22.74	17.37
Al ₂ O ₃	4.75	2.41
	Con F ₂ O ₃	
MgO	0.81	5.33
Fe ₂ O ₃ / FeO	2.02	0.51
MnO	0.3	1.03
CuO	0.10	--
Cu ₂ O	--	--
CoO	--	--
PbO	--	--
Sb ₄ O ₆	--	--
SnO ₂	--	--
TiO ₂	--	--
SO ₃	0.12	--
Cl	--	--
(-) H ₂ O	0.28	0.28

El análisis del sealing wax es similar al rojo comunmente usado en los metales Europeos desde la era del hierro

La mayoría de las arenas utilizadas contenían suficiente cantidad de Fe_2O_3 que daba el verde oscuro del vidrio moreno, sin embargo, se afirma que el desarrollo del vidrio durante estas fechas presenta dificultades para su estudio; Dependiendo del período y lugar se pueden resumir las evidencias de la siguiente manera:

Primero; para los períodos de la dinastía XVIII en Egipto; del Mediterráneo, Italia del siglo XIII-XVI, laderas del Rhin y del Imperio Romano, las evidencias son abundantes. Para otros períodos y lugares la información es escasa y dudosa. (8)

Segundo; existen en los antiguos escritos griegos y latinos (incluyendo la literatura semítica como el viejo testamento) o textos de otros lugares referencias poco precisas. En Mesopotamia se encuentran registros esclarecedores como las llamadas tablas cuneiformes del segundo y primer milenio a.C. Ahí se presentan a manera de formularios, rasgos que caracterizan las principales técnicas de producción de vidrio. Esto es sorprendente, pues se sostiene que no existen referencias en los papiros griegos de Alejandría de dicho tipo de vidrios y el grado de procesamiento alcanzado durante el período mencionado.

Tercero; hay información de antiguas prácticas que datan del medioevo y el renacimiento como las de Theophilus y Heraclius al final del siglo X y Agricola en el siglo XVI.

La práctica del vidrio durante esas épocas tenía un sentido artesanal y se afirma que en sus escritos se revela que las fórmulas y procesos se heredaban. Y una actitud predominante es la de no perder el conocimiento adquirido durante siglos. Incluso se ha llegado a afirmar que la receta de Theophilus es también descendiente directa de la usada en Mesopotamia. (8) Se sostiene que los avances efectuados por los romanos no fueron en el sentido del perfeccionamiento de la técnica antigua sino en el de su conservación. Se puede pensar entonces que los procedimientos

antiguos en la fabricación de vidrio marcan profundamente el futuro desarrollo hasta antes de lo que se conoce como vidrios modernos. (11) El vidriado aunque tuvo su mayor desarrollo en Egipto y Mesopotamia (período de las dos primeras dinastías, 3000 a.c.) (13) y puede pensarse como creaciones independientes en estos países, fue conocida también en la India y Creta aunque se utilizó con menor frecuencia. Hay dos aspectos que delimitan el proceso de producción de vidrio durante este período y que son de importancia fundamental:

a) Durante la dinastía XVIII en Egipto (1570-1320 a.c.) las temperaturas alcanzadas no iban más allá de 1100°C, insuficientes para eliminar las burbujas de gas formadas durante su producción. De ahí que muchos de los materiales sean opacos y turbios.

b) Hasta la mitad del siglo XIX la producción de vidrio implicaba dos etapas: la fragmentación de los materiales y la fusión. La primera se realizaba en una parte del horno de relativamente menor temperatura; los materiales se rastrillaban esporádicamente para exponerlos al calor. Este proceso de fragmentación es llevado hasta cerca de la etapa de reacción eliminando algunos de sus productos gaseosos, para la subsecuente fusión que había de ser realizada a temperaturas menores que las alcanzadas actualmente.

En pocas palabras, aun con todas las evidencias de las creaciones antiguas, se sabe poco acerca de como fabricaban vidrio; así como los más elevados procesos por ellos alcanzados. Hoy se habla de lupas egipcias, lo cual nos indica que ya se tenía conocimiento de las propiedades ópticas de un vidrio (15).

3- LAS PRIMERAS OBSERVACIONES Y APLICACIONES.

Es difícil hablar del momento en que se hace referencia a las propiedades ópticas de un material. Se afirma que los egipcios

(1000 a.C) llegaron a desarrollar y utilizar la lupa.

Se sabe que Aristófanés (445-386?) en sus comedias menciona que un "cristal" que enfoca la luz tiene poder refractivo. Una esfera de vidrio llena de agua amplifica los objetos y algunas de sus propiedades fueron analizadas por Ptolomeo en su óptica (siglo II a.C.)⁽¹²⁾. Los escritores islámicos desarrollaron los conceptos de la Grecia en este campo; los principales fueron Ibn al-Haitan (Alhazen : 965-1039 d.C.) cuyos trabajos tenían un sustento experimental. Alhazen estudió las propiedades refractivas de los espejos curvos y la amplificación de objetos que producía un segmento de vidrio esférico al verlos através de él. Sus estudios sobre el arcoiris fueron traducidos al latín en 1170; su óptica en 1269.

De los escolásticos ingleses que hicieron contribuciones originales a la teoría óptica se menciona Robert Grosseteste (1175- 1253) que dedicó sus investigaciones al uso del vidrio para lentes; además, desarrolló una importante teoría que explicaba la formación de los colores del arcoiris por la refracción. Su teoría de la doble refracción de la luz que pasa através de una lente esférica o lente fundida (una desviación a la entrada de la lente (aire-vidrio) y la otra al emerger de él (vidrio-aire) llevando los rayos a un punto focal), fue aceptada hasta el siglo XVI⁽¹⁴⁾.

Roger Bacon (1214-1294), alumno de Grosseteste desarrolló las teorías de Alhazen. Concibe un instrumento destinado a las obsevaciones astronómicas y exploró las leyes de la refracción con el análisis de una lente plano-convexa. A la muerte de Bacon aparecieron los anteojos que se vendían y usaban en el norte de Italia. Uno de los primeros registros de su existencia es el discurso pronunciado por el fraile Giordano de Pisa en 1306.

Se considera que los anteojos debieron aparecer en Europa antes del siglo XIII, Venecia los produjo a gran escala pues en esas fechas -1268- era el centro de la industria del vidrio. Es ahí donde se había desarrollado en respuesta a las necesidades de vidrios para ventanas y envases. (8)

En esas épocas las lentes y el tallado de vidrio habían jugado un papel fundamental en la historia de la tecnología óptica. Desde una lente simple usada en los anteojos, hasta la posterior combinación de lentes (compuestas) para telescopios, microscopios y objetivos de mayor complejidad, las lentes habían transformado las ciencias y otras fueron creadas por estas.

Hasta antes de 1300 la industria veneciana fabricaba vidrios con la calidad suficiente para utilizarse en anteojos, aunque posteriormente decayó. Los primeros anteojos estaban provistos de lentes convexas para curar la presbiopia; las cuales fueron talladas con curvas de radios relativamente pequeños. No existen referencias a lentes cóncavas para corregir la miopia, anteriores a las de Nicolas de Cusa (1401-1464).

En 1300 se mencionan de diferentes formas a lo que posteriormente se conocería como anteojos. En las leyes relacionadas con los trabajadores del vidrio en Venecia, se cita a los discos pequeños para los ojos (roidi du ogli); en 1301 aparecen como (vitreos oboculis ad legendum) vidrios de los ojos para leer; en 1316 (oculis de vitreo cum capsula) vidrios de los ojos con montura. De ahí en adelante las referencias a la fabricación de lentes se acumulan cuantiosamente. La óptica de como las lentes corregían los defectos naturales del ojo empiezan a realizarse en términos geométricos en el siglo XVI. En 1430 el primer sistema para telescopio fue construido. En aquellos tiempos la propiedad física de mayor importancia para el óptico era el poder refractivo. El primer estudio que mostraba como las lentes

enfocaban la luz sobre la retina lo realizó Francesco Maurolico (1494-1575), mientras que el descubrimiento de que la lente humana existe en la parte frontal del lóbulo ocular fue realizado por Geronimo Fabrizio (1537-1619) pues antes se pensaba, erróneamente, que dicha lente se localizaba en la parte central del lóbulo(8).

Existen referencias de los logros alcanzados en el diseño de aparatos por medio de los cuales los objetos distantes podían ser vistos más claramente y agrandados; Leonard Digges (1510-58) y John Dee (1527-1608) realizaron observaciones en ese sentido. Sin embargo, fue através de los primeros contactos con la telescopía como se logró producir las primeras lentes de calidad apreciable para la época (16). No obstante los telescopios presentaban zonas coloridas (aberraciones cromáticas) en sus bordes. Dicho fenómeno fue postulado por Newton en su tratado de óptica en 1704. Se consideraba además que los vidrios eran materiales de composición química única, similar a la de los cristales. (17) Escencialmente productos de la fusión de una única composición: arenas, óxido de sodio, óxido de potasio y piedra caliza, materiales con los que se construían los vidrios Crown (12). En la figura 4 puede observarse que zonas fueron desarrolladas en diferentes épocas incluyendo la modernidad.

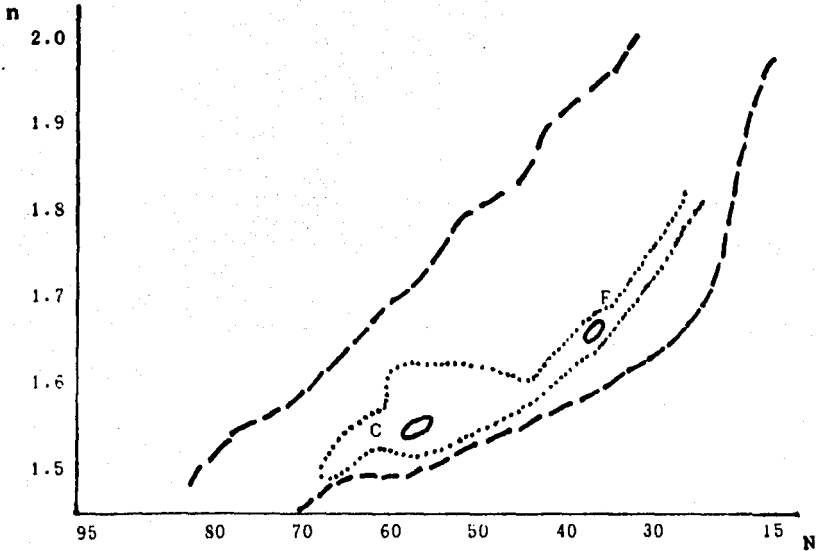


Figura 4.- Diagrama donde se ha graficado el número de Abbe vs. el índice de refracción para vidrios de diferentes épocas.
C = vidrios Crown establecidos a partir de 1870.
F = vidrios Flint establecidos a partir de 1870.
----- vidrios ópticos conocidos a partir de 1920.
. . . vidrios ópticos conocidos en el presente. Esta área incluye a los vidrios de tierras raras (12).

Al transcurrir 1608 se logra construir una lente con la combinación de un objetivo convexo y una lente cóncava, por la que logra obtener una imagen erecta (ver figura 2). De acuerdo con los registros de 1634 un tal Johanes o Jansen declaró a su padre haber hecho el primer telescopio en 1604, después del diseño de un italiano en 1509.⁽¹⁸⁾ En esa época el centro principal de la fabricación de vidrio y estudios ópticos era Italia. Giambattista de Lla Porta de Nápoles (1538- 1615) parece ser el personaje al que se refiere Jansen; en la segunda edición de la *Magiae Naturalis* (1598) de Lla Porta suministra un profundo conocimiento de la óptica e incluye la combinación de lentes cóncavas y convexas.⁽¹⁹⁾ Hay confusión de si Galileo supo acerca de ésta producción; tuvo conocimiento del invento de Jansen hasta 1609. Se afirma con frecuencia que Galileo fue el inventor efectivo de ambos aparatos: telescopio y microscopio compuesto⁽⁸⁾. Su primer instrumento poseía un tubo de 2,9 m de longitud y 42 mm de diámetro, portando un objetivo plano convexo y una lente plano cóncava con una potencia de tres aumentos. Se afirma del desconocimiento o la imposibilidad práctica de trabajar lentes con radios de curvatura pequeños⁽¹⁶⁾.

El crédito de la invención del microscopio compuesto ha sido atribuido con frecuencia a De Lla Porta, quien quizá tuvo relación con el diseño de dicho instrumento. Podría considerarse que la historia efectiva de la instrumentación óptica se inicia con el uso del microscopio galileano cuya distancia de trabajo óptico es corta. Alrededor de 1612 según Vavini, Galileo había presentado un microscopio a varias personas. Su tubo fue necesariamente muy largo para permitir el trabajo con distancias cortas de lentes cuyos radios de curvatura eran relativamente grandes, utilizaba la combinación de dos lentes convexas que daban una imagen invertida. El sistema galileano de lentes significó un gran avance para ambos aparatos. Dicha combinación fue descrita como un arreglo telescópico por Kepler en 1610. Para finales del siglo XVII todo

instrumento óptico utilizaba esta combinación de lentes, que fue perfeccionada posteriormente. Los defectos producidos al pretender mayores aumentos con las lentes existentes y sus combinaciones, fueron explicándose con mayor claridad.⁽⁸⁾

Estas eran de tres tipos:

Primero: había fallas de los artesanos en la producción y tallado de vidrio.

Segundo: la imposibilidad inherente de producir lentes y espejos perfectamente esféricos que dificultaba enviar la luz a un punto focal y las aberraciones esféricas causaban falta de definición en la imagen;

Tercero, más que una mediocre potencia, la imagen estaba rodeada de franjas coloridas⁽¹⁸⁾.

El primer obstáculo fue superado por Huygens y Leeuwenhock que manejaron sus propias lentes con asombrosa habilidad.

El segundo, fue insinuado por Descartes en 1673 : "las lentes están dadas por una curva parabólica o hiperbólica"; sugería algunas maneras impracticables de resolverla. En realidad las lentes debían de ser entendidas como una porción de esfera.⁽¹⁸⁾ En los telescopios, la aberración esférica se reducía fabricando objetivos de distancia focal muy grande en proporción con su diámetro. El microscopio fue desarrollado usando sistemas de tres o cuatro lentes renunciando a las altas potencias.⁽⁸⁾

Las causas de la aberración cromática que corresponde al tercer problema de los arriba citados, fue estudiado por Newton. Sus investigaciones de los colores prismáticos se publicaron en 1671. Mostró que las lentes no refractaban la luz de diferentes colores al mismo punto, como ya se dijo en páginas anteriores y sólo para insistir un poco en este punto, cito:

La luz que difiere en colores, difiere también en grado refractivo. Esto implica, como ya se vió, un cambio en la velocidad de cada componente de la luz al pasar del aire al vidrio y viceversa, que mostraban las imagenes coloridas en sus

bordes (dispersión)⁽⁷⁾.

Hasta 1680 el desarrollo de instrumentos ópticos no estaba tan adelantada como el de los mecánicos. Un rasgo notable es que los telescopios y microscopios de la época no pudieron extender su intervalo de observación. En el siglo XVIII los estudios giraron en torno a estos instrumentos. J.Short y J.Herschel lograron grandes avances en cuanto a su diseño, en la búsqueda de mayor poder de resolución. En cuanto a la aberración cromática se pensó durante el siglo XVII y mitad del XVIII, que era inevitable. Se entendía la dispersión como una propiedad de la luz misma más que el resultado de una interacción entre la luz y el medio através del cual es transmitida. Por tanto, según esta observación, no era posible fabricar lentes acromáticas⁽¹⁶⁾.

George Ravenscraft (1618-81) produjo vidrios con alto contenido de plomo que fueron conocidos posteriormente a las conclusiones de Newton sobre las aberraciones cromáticas. Este alto contenido de plomo incrementaba considerablemente la refracción y la dispersión, características que no se habían encontrado en los vidrios de aquella época. Estos vidrios fueron llamados los nuevos vidrios Flint. Para estas fechas los únicos materiales conocidos eran los vidrios Crown que se suponía eran los únicos posibles, compuestos por arenas, Na_2O , K_2O y piedra caliza. Unido a esto, la noción de "dispersión" era todavía inimaginable, con lo que se obstaculizaba el entendimiento, y por lo tanto, la solución del problema de obtener aparatos con mayor resolución, específicamente el telescopio y microscopio.

En 1700 los tecnólogos del vidrio en Inglaterra intentaron producir nuevos materiales; deseaban mejorar la transmisión de luz. Se asegura que Chester Moor Hall (1703-71) y John Dollond (1706-61) trabajaron en el sentido de mejorar los materiales para controlar la dispersión de la luz. Encontraron que combinando dos tipos de vidrios en una lente, la perturbación

manifestada por la formación de diferentes colores se reducía notablemente. El descubrimiento original fue debido a Moor Hall, aunque su desarrollo se atribuye a Dollond. Este último supo de la invención de George Bass quien trabajó las lentes de la combinación acromática de Moor Hall en 1729. Siguiendo los razonamientos de David Gregory respecto a sus estudios del ojo en 1695, M.Hall se convenció de que las lentes acromáticas se podrían construir.

Samuel Klingenstierna en Uppsala había llegado a las mismas conclusiones en esa fecha. En 1773 aparecieron un buen número de lentes verdaderamente acromáticas: la componente cóncava era de vidrio Flint y la convexa del viejo Crown; John Dollond las dió a conocer en 1758. (15)

La teoría matemática de los objetivos acromáticos aparentemente no fue trabajada sino hasta 1760 por S. Klingenstierna; él había escrito a J.Dollond sobre sus reservas a las conclusiones de I.Newton con relación a las causas de las imágenes que presentaban bordes coloridos y consideraba que experimentos posteriores lo contradecirían. Hasta esas fechas las lentes de telescopio y microscopio tenían radios de curvatura relativamente pequeños y se construían a partir de vidrios "crown" de gran espesor. Las aberraciones cromáticas limitaban severamente su calidad; con la unión de una lente convexa de vidrio Crown a una cóncava de vidrio Flint ,através de una resina generalmente bálsamo de Canadá, procedimiento conocido como cementación, el problema se había resuelto perfilándose hacia una industria de la tecnología del vidrio óptico, principalmente para lentes de telescopio. Sin embargo, era imposible producir grandes piezas de vidrio "crown" y "flint" con mayor calidad óptica. Al iniciar el siglo XIX los componentes ópticos estaban hechos de los mejores materiales de que se disponía: arenas silicas, óxido de sodio y óxido de potasio de los viejos vidrio

Crown (ver figura 5) y los óxidos de silicio y de plomo con los que se producían los flint (ver figura 5)

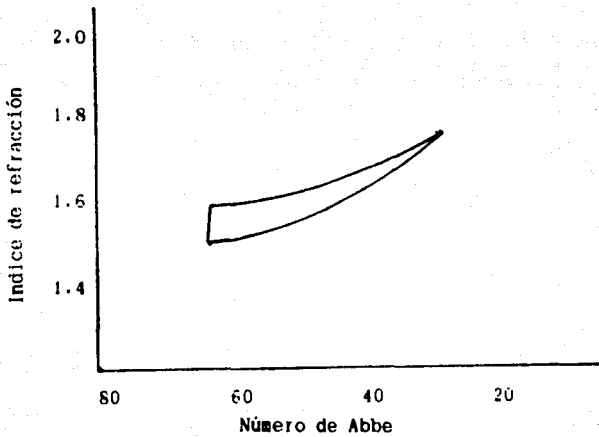


Figura 5.- Vidrios que se producían con las primeras materias primas conocidas.

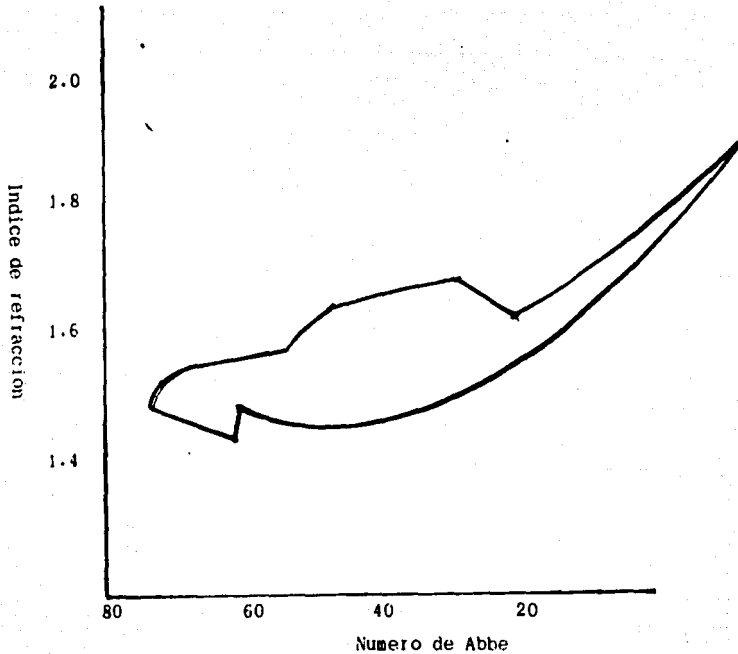


Figura 6.- Vidrios producidos con óxido de silicio y óxido de plomo básicamente, la adición de éste último incrementa el índice de refracción y la dispersión.

Una mejoría notable en la calidad de los vidrios fue lograda por P.L. Guinand en 1800. Este relojero suizo introdujo una técnica de agitación mecánica en la fusión de vidrios ópticos. Una limitante de los vidrios de esa época era su falta de homogeneidad y con esta técnica se lograba reducir significativamente las burbujas, estriaciones y cristalizaciones que menguaban la calidad de los materiales (15). Gran parte del diseño de esta técnica de agitación fue realizada con el físico austriaco Fraunhofer quien trabajó con Guinand en Bavaria. Dicha técnica consistía en agitar el vidrio fundido en un crisol con una varilla de arcillas refractarias durante el tiempo que permaneciera en el horno, para permitir posteriormente que se enfriara por sí misma eliminando los defectos ya mencionados y separándolos físicamente de la masa homogénea. La técnica Guinand fue rápidamente adoptada en Francia e Inglaterra. Michael Faraday estuvo interesado en algunos experimentos diseñados para realizar grandes fusiones de vidrios de plomo-silicio para lentes de telescopio. A la muerte de Guinand, ocurrida en 1824, la producción de vidrio óptico se incrementó en Francia con Parra-Mantois y compañía de Paris, y en Inglaterra fue iniciada en 1848 por Chance Bros, en Birmingham⁽⁸⁾.

Hasta antes de 1829 los vidrios ópticos disponibles para el diseño de lentes eran de la serie Flint y Crown, en los que la adición progresiva de plomo permitía incrementar tanto el índice de refracción como la dispersión. Ya que se pretendía elaborar lentes que eliminaran las aberraciones cromáticas, los elementos ópticos positivos (lente cóncavas) debían poseer baja dispersión respecto de los elementos negativos (cóncavas). En aquellos tiempos ésto significaba que el índice de refracción de los elementos positivos debía ser bajo y el de los negativos, alto.

Mientras tanto, los fabricantes de vidrio habían dirigido su trabajo al uso de seis óxidos (12): SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , PbO y Al_2O_3 . La incorporación del aluminio como materia prima representó una ruptura con las técnicas precedentes.

En 1824 la Royal Society tomó la iniciativa de fomentar la producción de vidrios ópticos de gran calidad impresionada por los logros de Fraunhofer y colaboradores. Dicha tarea fue propuesta a M. Faraday, para ello se utilizarían crisoles y rastrilladores de platino en la fusión y agitación, respectivamente.

Los vidrios resultantes darían la posibilidad de construir objetivos que fueran prácticamente acromáticos. Sin embargo, M. Faraday declinaría la petición de la Royal Society y nueve semanas después (1831) presentaría su teoría de la inducción magnética a dicha asociación. No obstante, en 1830 había presentado su informe donde daba una buena idea de los cuidadosos experimentos y de las aproximaciones que podrían alcanzarse en la producción de vidrio óptico.

En 1829 el químico Dobereiner, en Jena, trabajaba en la elaboración de vidrios de óxidos de potasio y aluminio. Al transcurrir 1834 se da una importante contribución en la historia de la manufactura del vidrio, William Varnon Harcourt fundador de la British Association, inicia sus investigaciones sobre la relación que existe entre la composición química y las propiedades ópticas. En colaboración con George Stokes desarrollan fusiones en crisoles de platino con un horno diseñado por ellos mismos. Trabajaron particularmente con los siguientes óxidos: P_2O_3 , K_2O , Na_2O , Li_2O , Al_2O_3 , SrO , BaO , TiO_2 , y los de molibdeno y de tungsteno. Harcourt y Stokes reportaron vidrios de fosfato y de titanio los que mostraban mejor acromatización.

Debido tal vez a las limitaciones técnicas propias de este período, el valor práctico de estas investigaciones no fueron propagadas ni valoradas de la mejor manera, y sus resultados pasaron desapercibidos por los ópticos. Tal vez por la ausencia de una pieza lo suficientemente grande para la medición de propiedades ópticas, estas investigaciones sufrieron de

incertidumbre y de conclusiones contundentes (20). No obstante, este acontecimiento merecería un análisis profundo. Es a partir de estos resultados que Jena Glass funda una nueva era en las técnicas de producción de vidrio óptico.

Las composiciones, tratamientos térmicos, variedades y calidad de los materiales, solamente es equiparable en la perspectiva histórica a las primeras manifestaciones del vidriado; la aparición de los vidrio crown y flint y la incorporación del aluminio.

4- ANTES Y DESPUES DE JENA GLASS.

De 1874 a 1891 se registra la colaboración entre Otto Shott, Ernst Abbe y Carl Zeiss ⁽²¹⁾; durante este intervalo se pretende descubrir la composición con la que sería posible diseñar lentes dobles en las que las aberraciones cromáticas y esféricas fueran corregidas en mayor medida. Otto Shott realizó una exhaustiva investigación de los efectos de la composición química sobre las propiedades ópticas de los vidrios e introduce compuestos como el B_2O_3 , BaO, P_2O_3 , ZnO y óxido de antimonio y trabaja con sustancias fluoradas. Sus obras son de inestimable importancia histórica y representa el primer gran estudio de las propiedades de los vidrios. ⁽²²⁾

Durante 1870, Ernst Abbe estaba interesado en realizar mejoras a instrumentos como el microscopio que era fabricado por Carl Zeiss. Aplicó los principios de la geometría óptica en el diseño de lentes utilizando prácticamente todos los vidrios existentes. Aunque no logro su propósito, sus conclusiones son registradas con gran claridad e indican las líneas para resolver el problema.

"No es difícil establecer las causas a partir de las cuales se originan las aberraciones cromáticas y esféricas, difíciles de eliminar; provienen del hecho de que con los vidrios disponibles, Flint y Crown, la dispersión está siempre coordinada con el índice refractivo. De tal forma que los altos índices refractivos (con muy pocas excepciones) están acompañados de altas dispersiones, y viceversa. Las aberraciones mencionadas estarían parcial o totalmente compensadas si se dispusiera de materiales ópticos cuyo índice refractivo bajo se combinara con uno de dispersión relativamente alta, o viceversa. Con una adecuada combinación de tales materiales flint o crown sería posible compensar aberraciones cromáticas y esféricas, hasta cierto punto

independientes una de la otra" (23).

Aunque aparentemente desprovistos de utilidad práctica, los hallazgos de Harcourt y Stokes, específicamente los relacionados a los nuevo óxidos, dieron a Abbe una indicación favorable de las líneas de aproximación correctas que ayudarían a resolver el problema, Abbe lo menciona:

"Algunos experimentos para la obtención de vidrios con baja dispersión, conducidos por Stokes y Harcourt en Inglaterra años atrás, aunque estériles de resultados prácticos, dan indicios de los efectos específicos de ciertas bases y ácidos sobre la refracción de la luz. La falta de uniformidad mostrada por los vidrios existentes en sus cualidades ópticas, es tal vez debido al muy limitado número de materiales hasta ahora manufacturados. Además el ácido silísico, el álcali, el óxido de calcio (lime), el óxido de plomo y algunas otras sustancias apenas habían sido ensayadas realmente, excepto el aluminio y el talio. Cuando éste camino restringido de sus frutos y un estudio metódico a gran escala se realice, sobre las cualidades ópticas y los elementos químicos, podemos anticipar con algunas reservas una gran variedad de materiales"(23).

No sólo Abbe estuvo enterado de estos resultados; Chance Bross (Francia) había intentado producir los vidrio por él deseados, utilizando los hallazgos de Harcourt y Stokes. Inmediatamente después de sus publicaciones C. Feil y F. Frémy condujeron numerosas fusiones usando Barita, con el objetivo de conocer las proporciones y combinaciones que serían empleadas para asegurar las propiedades deseadas del vidrio. Abbe había concluido que no sólo las fusiones de los vidrios debían ser analizadas, sino además llevarse a cabo un estudio sistemático de las relaciones químico-ópticas de los nuevos óxidos. Dentro de estos óxidos se encontraban el bórico, fosfórico, de bario, de zinc, y bióxido de titanio (ver figura 7).

Ref: (16)

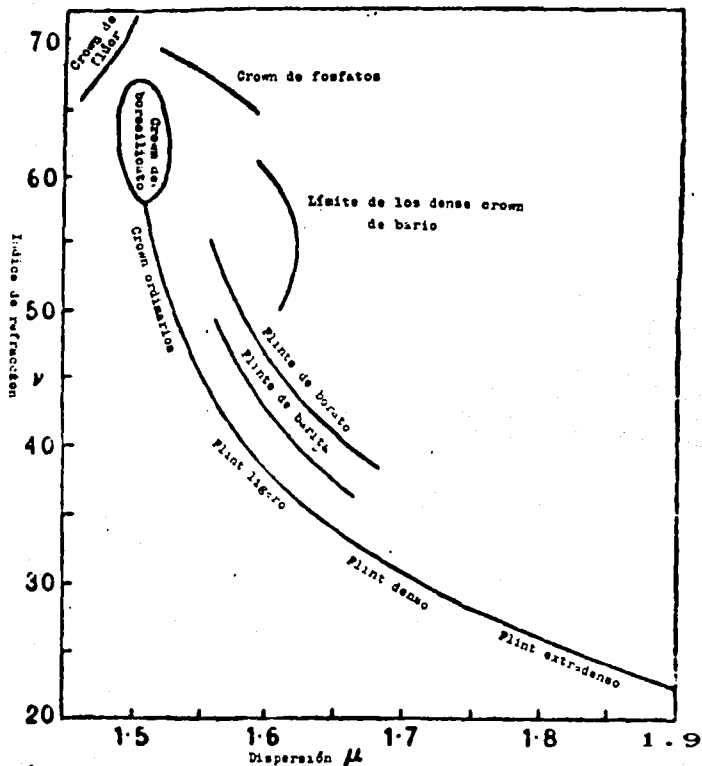


Figura 7.-Representación en el plano Índice de refracción vs. número de Abbe de los vidrios cuya composición química corresponde con los materiales arriba mencionados.

Las fusiones realizadas por Shott en Witten fueron examinadas por Abbe en Jena; y en 1882 se obtienen resultados que indican la necesidad de realizar fusiones a gran escala, una vez que se conoce la composición de los vidrios con las propiedades deseadas. Sus resultados fueron sorprendentes: los vidrios de Bario y Borosilicatos crown, Bario flint y vidrios de fosfato y borato de la figura 8, se producen a partir de 1884. (11)

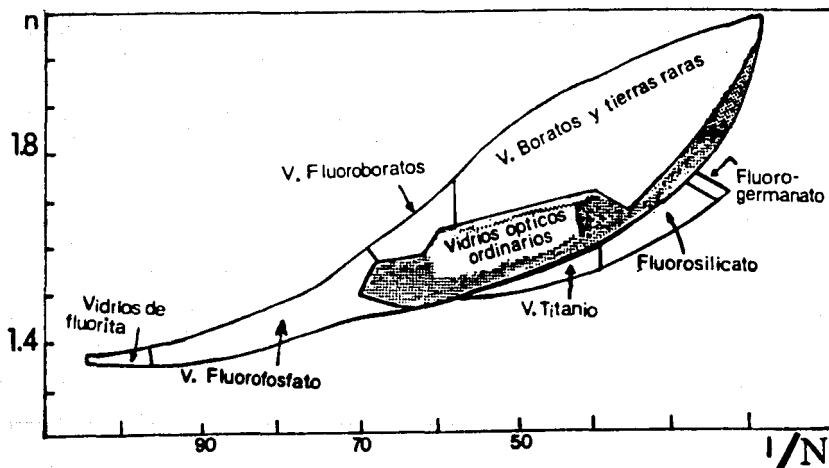


Figura 8.- Presentación en el plano número de Abbe vs. Índice de refracción de los vidrios de Bario, Borosilicato y fosfato.

El gran trabajo no fue solamente hacer vidrios de buena calidad sino también la introducción de un nuevo conocimiento en el mundo del vidrio óptico, pues no hubo la menor intención de fabricar vidrios que ya existieran sino crear los inexistentes. Muy pronto las actividades de los laboratorios se extendieron a mayores campos de investigación elevando considerablemente la calidad de sus producciones, especialmente las referidas a la resistencia del vidrio al calor, la calibración de calderas y termómetros (9).

El índice de refracción y la dispersión fueron usados para caracterizar a los vidrios, distribuyéndolos en un arreglo que permitiera ubicarlos en diferentes zonas. De esta forma se aseguró un sistema para la clasificación de vidrios en la manufactura de lentes astigmáticas y objetivos apocromáticos (24). Estas lentes son las utilizadas para la corrección de cierto tipo de distorsiones como las de barrilete y de malla que se presentan en los sistemas ópticos complejos.

Las distorsiones son defectos observados en los sistemas ópticos cuando las imágenes obtenidas por éstos aparecen deformadas en forma de barril o de malla, con lo que se requiere de dos enfoques: uno para observar el centro y otro para la periferia. (16)

El resultado fue tan sorprendente en los campos de la microscopía y la fotografía que en pocos años Alemania pasó de importador a exportador de vidrio óptico, principalmente a Francia e Inglaterra. Jena Glass gozó del prestigio mundial hasta la mitad del siglo XX.

Durante la década de 1920-1930 la industria del vidrio óptico se impulsó y estableció en Gran Bretaña y los Estados Unidos; mientras en Alemania era considerado material estratégico.

El estudio de las relaciones que guardan las propiedades físicas con la composición química es un acontecimiento que determina el desarrollo de la historia del vidrio y su influencia en los demás campos, como la innovación de los vidrios crown y flint de bario lograda por Shott y Abbe, que había producido resultados sobresalientes en el diseño de cámaras fotográficas y microscopios. Sin embargo, no se había resuelto el problema de los vidrios con diferente dispersión e índice refractivo variable; así como de la obtención de los flint con alta dispersión, pues para el diseño óptico de instrumentos se requiere que las propiedades físicas de los vidrios puedan ser variadas.

Durante 1914, Inglaterra importaba cerca del 90% de sus materiales ópticos, especialmente de Alemania; Estados Unidos dependía casi totalmente de Alemania y Francia. Poco después, el vidrio iba a formar parte de los materiales básicos para la guerra pues Alemania había desarrollado toda una tecnología para este fin. Chance Bross y Parra Mantois organizaban a sus físicos y químicos e inician su producción en Derby, para satisfacer las necesidades inglesas durante la primera guerra. (16)

Estados Unidos no beligerante, irrumpe abruptamente en el mercado, Bausch & Lomb Optical Company había alcanzado algunos éxitos en sus investigaciones. La U.R.R.S es asistida por Chance Bross e inicia su producción en la fábrica de porcelana imperial en Petrogrado. (8)

El laboratorio de Geofísica del Instituto Carnegie en Washington, estaba relacionado con los estudios de equilibrio de fases de los silicatos y el National Bureau of Standard en colaboración con Bausch & Lomb, Spencer Lens, Co y Pittsburgh Plate Glass, Co. trabajaban en los detalles de producción y métodos de control, logrando modificar los procesos existentes, produjeron piezas de buena calidad y redujeron el período de

fusión de 24 a 5 horas. Una de las características notables de este período fue la publicación de resultados que remarcaban la contribución de varios óxidos y la necesidad de controlar la adición de componentes que producían cristalización y poca durabilidad de los productos (21). La urgencia de vidrio para equipo militar había hecho necesario que los gobiernos en conflicto tomaran la decisión de fomentar su producción, así como el desarrollo de instrumentos (23).

Durante 1937 la urgencia de piezas ópticas de buena calidad había sido satisfecha y su producción alcanzó niveles nunca antes logrados. En ese año aparecen lo que se denominaría los nuevos vidrios que contienen torio como elemento novedoso. Uno de ellos poseía un índice de refracción y una dispersión nunca alcanzada ($n = 1.7445$ y $N = 45.7$); este vidrio era ligeramente amarillo, aunque después de determinarse la causa de esta coloración, se produjo incoloro y homogéneo ver figura 9.

Ref: (3)

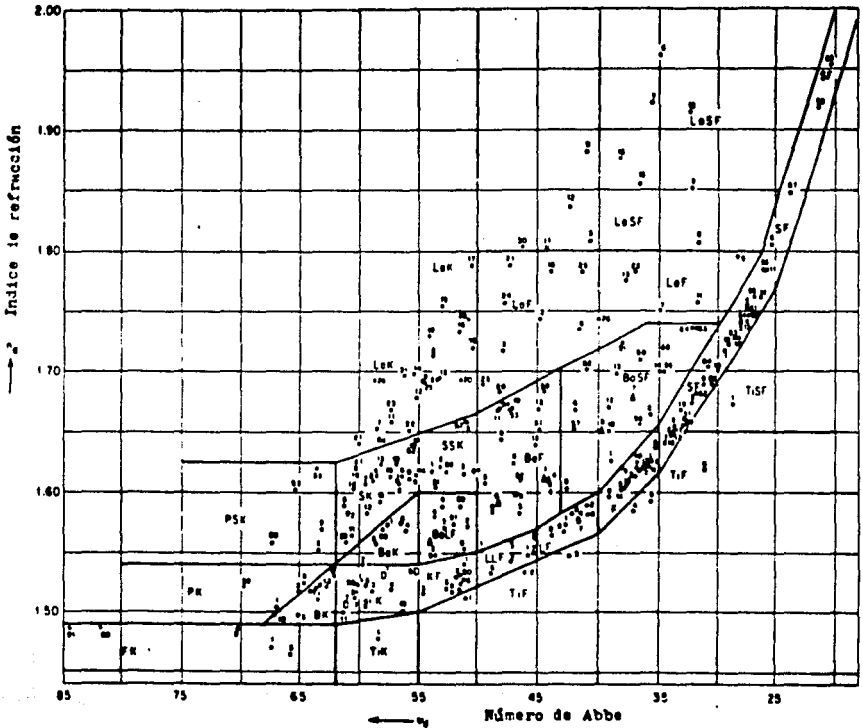


Figura 9.-Vidrios en el plano Indice de refracción vs Número de Abbe donde se han ubicado la mayoría de los vidrios existentes hasta la actualidad.

En el período que va de 1942 a 1945 se produjeron 56.74 Kg de vidrio óptico de elementos raros. Por estas fechas hay un fuerte impulso a la investigación de materiales cerámicos y métodos de fusión. Kodak utiliza el horno eléctrico y logran procesos con una eficiencia del 95% de la materia contenida en el crisol. En el transcurso de 1937 a 1945, W. Morey en Estados Unidos y Korde en Alemania habían logrado producir vidrios ópticos de tierras raras con alto índice de refracción y baja dispersión. En este sentido, Morey establece que el concepto tradicional basado en el silicio o fosfato como elemento básico, debe ser modificado sustituyéndolo por el uso del óxido bórico en combinación con óxidos de tierras raras como lantano, torio, titanio, tántalo y tungsteno⁽¹⁶⁾. Con estos óxidos pueden obtenerse vidrios con alto índice refractivo y baja dispersión, dificultad que no había sido resuelta por Abbe y Shott. Esto significó una nueva línea de trabajo en este campo. Las investigaciones de Morey fueron estimuladas por las contribuciones de Zachariansen en 1932 sobre la estructura de los vidrios, fundamentada en la cristalografía que involucra el tamaño y la carga de los iones existentes. Zachariansen postula una estructura tridimensional continua⁽²⁵⁾, posteriormente confirmada por las investigaciones de Warren y colaboradores en sus análisis de rayos-X⁽¹⁰⁾. Esto da soporte a las investigaciones sobre la interpretación y correlación de las propiedades físicas con la composición química de los vidrios; abriendo un nuevo campo de estudio. Dentro de los estudios importantes destaca la resistencia de los crisoles al poder corrosivo de los componentes de tierras raras y el uso de la resistencia eléctrica para el calentamiento del horno. Las investigaciones de Zachariansen y Morey permitieron desarrollar una gran variedad de propiedades; el índice de refracción y la dispersión se extendieron a valores no cubiertos antes.

III._ VIDRIOS: CONCEPTO Y CLASIFICACION QUINICA.

1- EL CONCEPTO.

Durante el siglo XIX el vidrio se definió en función de sus propiedades sensibles, como la transparencia⁽⁷⁾ y la dureza⁽²⁹⁾. Por otro lado se había caracterizado como un material con propiedades mecánicas específicas durante su proceso de producción⁽²⁹⁾; químicamente como producto de la combinación de óxidos inorgánicos que deberían producir una estructura similar a la de los cristales (30).

En 1904 se formuló el primer concepto de vidrio⁽²⁹⁾. A. Tamman lo definió en los siguientes términos: es un líquido fundido metaestable superenfriado, con una velocidad de cristalización extraordinariamente pequeña. Es tan rápida la solidificación que no da lugar a la ordenación de átomos, moléculas y complejos iónicos en una red cristalina definida, a pesar de que persista la tendencia a cristalización de los elementos estructurales. La ordenación de éstos es irregular como en los líquidos, aunque en este caso debido al sobreenfriamiento han quedado en un estado "congelado estable" (26).

Los estudios de A. Smekal⁽³¹⁾ sobre la estructura de los cristales y masas fundidas, permitió construir las ideas de W. H. Zachariansen sobre este campo y que fueron refinadas por las contribuciones de B. E. Warren⁽³²⁾, A. Dietzel⁽¹⁷⁾ y R. Brill⁽³⁴⁾.

Zachariansen postuló en 1932 que en los vidrios de silicato los grupos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ se enlazan configurando redes, aunque no están agrupados en un orden regular y no generan un alto grado de simetría⁽²⁵⁾. Mejor dicho poseen una configuración irregular que las diferencia de los cristales en donde el complejo atómico se constituye en estructuras de gran simetría⁽³³⁾.

En los grupos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ el átomo de Si es el eje de un tetraedro en cuyos vértices se encuentran los átomos de oxígeno. Dos tetraedros similares se unen por un átomo de oxígeno común a ambos. La unión entre estos arreglos es completamente irregular y extensa en el espacio (ver figura 10).

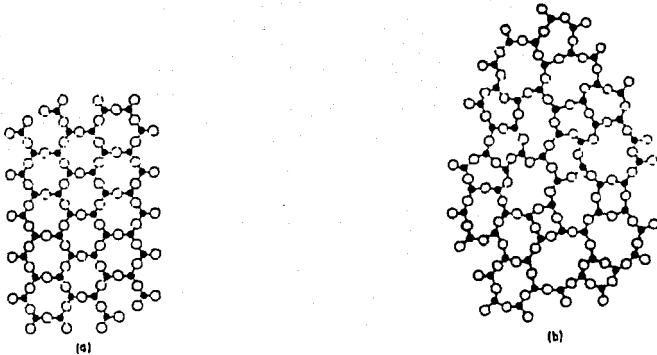


Figura 10.- (a) estructura reticular regular y (b) estructura reticular irregular.

Estas estructuras pueden involucrar a diferentes óxidos y se modifican según los iones introducidos, por ejemplo: Na^{+1} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Pb^{+2} , etc. Estos se intercalan en la coordinación existente para dar origen a espacios de separación sin tensión.

Estudios posteriores de la influencia de ciertos átomos sobre la estructura de vidrio permitieron llegar a la siguiente conclusión: la influencia de los iones es mayor cuanto más pequeño es su radio y mayor su carga, aunque la polarización es otra propiedad importante.

Una de las definiciones que con mayor frecuencia se utiliza fue propuesta por la American for Testing Materials (ASTM) en 1945.

"El vidrio es un producto inorgánico de fusión que se ha enfriado hasta una condición de rigidez sin cristalización⁽²⁷⁾.

Más actual es la definición dada por una comisión de la U.S. National Research:

"El vidrio es un material amorfo según los estudios de Rayos-X, que exhibe la transición del vidrio. Esto último se define como el fenómeno en el cual una fase sólida amorfa exhibe con cambios de temperatura, un cambio repentino en las propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica y el coeficiente de expansión desde los valores correspondiente al cristal hasta los del líquido".⁽⁷⁾

Sin embargo las dos últimas definiciones no dejan de considerar con especial interés a los vidrio que se elaboran por técnicas de fusión y cuyo origen es estrictamente inorgánico.

Literalmente cientos de vidrios cada uno con sus propiedades y composición químicas características, han sido producidos sin que necesariamente se originen de materiales inorgánicos. Ejemplos de dos vidrios familiares hechos a partir de caña de azúcar son el dulce de las paletas y el algodón de dulce. El formador inicialmente se encuentra como bloque rígido; y posteriormente son fibras flexibles. Sustancia con gran diversidad de composición química han sido obtenidos como vidrios y tendrá que reconocerse que la propiedad de formar vidrio no

es, estrictamente hablando, una propiedad atómica o molecular sino más bien un estado de agregación⁽⁸²⁾. De esta forma la palabra vidrio es un término genérico y se debe hablar de vidrio como se habla de cristales, líquidos, gases, etc.

Para este trabajo cuyo interés son los vidrio de origen inorgánico que se producen por métodos de fusión, la definición propuesta por la ASTM o la de la U.S. National Research se acerca más a sus pretensiones.

Por otro lado desear encontrar una definición que abarque todas las técnicas de elaboración, todas las aplicaciones y todas las posibles materias primas de las que se pueden derivar los vidrios es una empresa que se presenta poco más que imposible, por las conclusiones a las que se llegó de considerar al vidrio más que una propiedad atómica, un estado de agregación.

Concretamente es conveniente definir el vidrio como producto de un proceso de elaboración en los siguientes términos:

Muchos compuestos cuando se funden poseen una viscosidad cercana a la del agua (10^{12} ps). Superenfriando el fundido, la cristalización se da rápidamente hasta cerca del punto de congelación. Sin embargo, hay muy pocos materiales que al fundirse se hacen más viscosos. La alta viscosidad indica que los átomos o las moléculas en el fundido no pueden moverse tan fácilmente aún aplicando una fuerza adicional.

Al superenfriarse el fundido hasta cerca del punto de congelación, se provoca la cristalización a una velocidad relativamente menor que en los materiales que al fundirlos son considerablemente más viscosos. El proceso de cristalización envuelve cambios estructurales como el rearreglo relativo de los átomos. En pocas palabras, La alta viscosidad del fundido y la baja rapidez de cristalización son consecuencia de la gran resistencia al rearreglo atómico encontrado en estos materiales.

Si la rapidez de cristalización es lo suficientemente lenta, es posible ir enfriando el fundido hasta el punto de congelación sin que se lleve acabo cristalización. Este líquido viscoso

continúa enfriándose hasta el punto en que se vuelve un líquido "superenfriado". Aún es incorrecto referirse a este producto como a un vidrio, pues a partir de ese punto la relación volumen específico vs. temperatura presenta una pendiente atenuada y para lograr un producto vítreo se tendrá que disminuir la temperatura sin grandes variaciones de volumen específico.

Como resultado del superenfriamiento se eleva la viscosidad a valores tan altos que las propiedades mecánicas de los materiales son similares a las de un sólido elástico ideal. La viscosidad será entonces cercana a (10^{13}ps) . Este material es un vidrio.

Todo el proceso puede ser representado en la figura 11. (36)

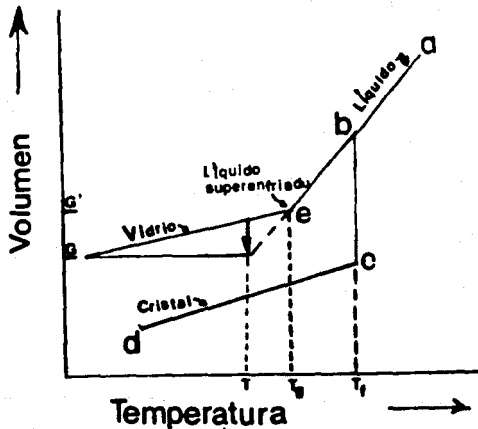


Figura 11.-Gráfica de la relación temperatura vs volumen específico para un proceso de producción de vidrio.

Los líquidos pueden ser transformados a un estado vítreo por la aplicación de presión. Por ejemplo, el punto de fusión del selenio bajo una atmósfera de presión es de 493 K. El volumen del selenio a 313K cambia, no linealmente, con la presión; cerca de los 10850 atm hay una discontinuidad en el punto "e" de la figura 12. La compresibilidad obtenida de la pendiente de la curva decrece cerca del 40% a 10850 atm. A mayores presiones la compresibilidad del selenio líquido es muy cercana a la de la fase cristalina. La presión a la que hay un repentino decremento en la compresibilidad es conocida como la presión de transición vítrea, P_g , y el selenio a una presión cercana a los 10850 atm está en estado de vidrio.

Vemos a partir de lo anterior que se tiene ahora una definición fenomenológica más que genérica del estado vítreo: un vidrio es un estado de la materia que mantiene la energía, volumen y arreglo atómico de un líquido, pero para el cual los cambios de energía y volumen con la temperatura y la presión son similares en magnitud a los del sólido cristalino. (81)

LA CLASIFICACION.

La definición de vidrio dada por la U.S. National Research Council es una generalidad que se aplica a los vidrios que se producen en el nivel industrial. Ya que el interés del presente son los vidrios obtenidos de la fusión de óxidos inorgánicos, se ha de considerar su clasificación en término de la composición química. Haciendo sólo mención de los otros tipos de vidrios sin entrar en detalles.

1.-Vidrios inorgánicos.

2.-Plásticos exclusivamente orgánicos (acrílicos: metalacrilato).

3.-Sustancias intermedias; por ejemplo, silicones y sustancias organometálicas.

Puesto que el propósito del presente apartado es el de clasificar los vidrios de origen inorgánico, los plásticos y sustancias intermedias no se desarrollarán aquí. Para una descripción detallada sobre los plásticos y sustancias intermedias remitase a la obra de Hermann Salmang (27).

3- LOS VIDRIOS INORGANICOS : CLASIFICACION QUIMICA.

Los vidrios inorgánicos a su vez se subdividen de la siguiente manera:

a- Vidrios obtenidos a partir de elementos químicos.

b- Vidrios inorgánicos.

1- Con uniones de hidrógeno

2- Exclusivamente de óxidos inorgánicos.

c- Vidrios de halogenuros inorgánicos.

d- Vidrios de sulfuros y sustancias homólogas.

A continuación se describirán los tipos de vidrios citados

a- Vidrios obtenidos a partir de elementos químicos.

Se refiere a que algunos elementos químicos expuestos a

condiciones termodinámicas específicas, pueden presentar el estado vítreo; dentro de estos se encuentran: el oxígeno, el fósforo, azufre y telurio.

Oxígeno: ha sido supuestamente preparado en forma de vidrio por enfriamiento del oxígeno líquido, pero esto es discutible ya que este material puede ser la fase γ del oxígeno cristalino.

Azufre y selenio: forman vidrio fácilmente con diferentes anillos y cadena de equilibrio.

Telurio: sobre la base de cambios irregulares de volumen, cuando el fundido de telurio solidifica, se ha sugerido que puede formar un vidrio; sin embargo, no ha sido probado plenamente⁽⁸¹⁾.

b- LOS VIDRIOS INORGANICOS.

1- CON UNIONES DE HIDROGENO.

Pueden poseer enlaces de hidrógeno ó pueden ser originados de sustancias exclusivamente inorgánicas. Los que poseen enlaces de hidrógeno son: los ácidos del fósforo HPO_3 y H_3PO_4 , que solidifican para formar vidrio.

2- EXCLUSIVAMENTE DE OXIDOS INORGANICOS.

Los vidrios de origen exclusivamente inorgánico involucran a los siguientes compuestos: GeO_2 , ZnO , In_2O_3 , P_2O_5 , Tl_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_3 , V_2O_3 , SO_2 , B_2O_3 , Bi_2O_3 , V_2O_5 , SO_2 , SiO_2 y otros.

Estos materiales forman vidrios con los óxidos metálicos dentro de ciertos límites de composición. Compuestos tales como el Tl_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KHSO_4 y los alumbres, solidifican para formar vidrio. Estos últimos forman puentes de hidrógeno. Bajo presión se obtienen vidrios de $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$; por enfriamiento rápido a partir de masas fundidas, se obtienen vidrios de NaNO_3 , AgNO_3 y $\text{KNO}_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_4$.

c_ LOS VIDRIOS DE HALOGENUROS.

En éstos las fuerzas de unión son más débiles y entre los fluoruros, el BeF_2 es el único formador de vidrio. En los vidrios

opacificados existen pequeñas cantidades de fluor en combinación con alguno de los cationes antes mencionados. El polímero (PNF) tiene un aspecto gomoso en estado vítreo. También el AlF_3 y MgF_2 pueden prepararse para formar vidrio ⁽⁴⁶⁾. Otros vidrios de halogenuro son: $AgCl$, $AgBr$, AgF , $PnCl$, $PbCl_2$ y $PbBr_2$.

d- VIDRIOS DE SULFUROS .

A presión reducida el CS_2 forma vidrio, al congelarse. Otros sulfuros con propiedades similares son B_2S_3 , SnS , Ga_2S_3 , In_2S_3 , N_2S_3 , Tl_2S_3 , Bi_2S_3 y GeS_2 . También al congelarse forman vidrio los seleniuros y telururos de los elementos citados, al igual que algunas combinaciones de grupos como SCSe.

Hay clasificaciones del vidrio según su aplicación doméstica e industrial que no son de interés para la finalidad de esta tesis y se remiten a la bibliografía ⁽³⁵⁾.

Existen otras clasificaciones de vidrios en función del tipo de uniones a partir de las cuales se genera. Para A. Smekal la presencia de enlaces químicos mezclados es una necesidad para la formación de vidrio. Pues los enlaces covalentes poseen ángulos y longitudes bien definidos y son incompatibles con el arreglo desordenado de los átomos en el vidrio. Por lo que los enlaces puramente iónicos o metálicos tienen más posibilidades de orientación.

Para A. Smekal las sustancias formadoras de vidrio con enlaces mezclados pueden dividirse en las tres clases siguientes:

- 1) Compuestos inorgánicos; por ejemplo: SiO_2 y B_2O_3 donde los enlaces A-O son parcialmente iónicos y parcialmente covalentes.
- 2) Elementos; por ejemplo: S, O y Se. Tienen cadenas estructurales unidas por enlaces covalentes y fuerzas de Van del Waals entre las cadenas.
- 3) Compuestos orgánicos: contienen largas moléculas unidas por enlaces covalentes y fuerzas de Van der Waals entre ellas.

En función de esta clasificación se ha intentado abarcar otros vidrios de tipo orgánico. Otras se basan en propiedades físicas: peso específico, resistencia a la presión, maleabilidad, dureza, calor específico y conductividad térmica. Sin embargo, las aquí mencionadas son las más comunes en el diseño de sistemas ópticos en microscopía (38), telescopía (4) y fotografía (39).

4- CLASIFICACION OPTICA.

No todos los vidrios citados tienen utilidad práctica (como los obtenidos a partir de elementos) y dentro de los que se usan en la industria de los envases, de la construcción, automotriz y otros, no poseen las cualidades de transparencia, homogeneidad, índice de refracción y de dispersión requeridos para el diseño de lentes, prismas, condensadores y demás componentes de instrumentos de precisión. Solo los conocidos como vidrios ópticos pueden satisfacer las propiedades anteriormente citadas. Estos últimos se encuentran disponibles para cubrir varias regiones espectrales: transparentes a la luz visible y regiones contiguas.

Se exige que los vidrios ópticos estén libres de estriaciones, burbujas y demás defectos que mengüen su calidad⁽³⁾. Este grupo de materiales se clasifican en término de su índice de refracción y su dispersión. Dichas propiedades permiten agrupar a los vidrios ópticos de origen inorgánico en un plano de coordenadas (índice de refracción vs dispersión). A través de este plano se puede mostrar la historia del vidrio óptico según las regiones que fueron desarrolladas en diferentes épocas, como puede verse en la figura 4, de la página 29.

La importancia de una clasificación del vidrio óptico en término de su índice de refracción y dispersión puede hacerse evidente con un ejemplo sencillo del diseño de una lente biconvexa, como se muestra en la figura 3.

En esta figura se presenta el problema en el que la distancia focal debe variar de 5 a 10 cm. Con vidrios de la serie LF y LaSF de $n=1.8$; R_1 y R_2 se encuentra entre 7-15 cm y 10-19 cm, respectivamente. Con vidrios de la serie BaSF, BaF, SSK, SK, SF, LaK de $n=1.65$; R_1 y R_2 se localizan entre 5-11cm y 8-16 cm, respectivamente. Con los vidrios de la serie F, LF, BaLF, BaK, PSK de $n=1.57$; R_1 y R_2 están entre 5-10 cm y 8-14 cm, respectivamente. Para la serie LLF, KF, BK, PK con $n=1.52$, la distancia focal de 5-10 cm se logra con R_1 y R_2 de 4.9 y 7.13 cm, respectivamente.

Por último, para los vidrios de la serie KF, K y FK de $n=1.4$, el objetivo inicialmente propuesto se logra con lente de R_1 y R_2 de 4-9.5 cm y 7-13 cm, respectivamente (17).

IV.A.- ELABORACION DE VIDRIO OPTICO.

I- Introducción.

Aquí se pretende desarrollar brevemente los puntos básicos de un proceso de formación de vidrio óptico, haciendo algunas referencias a las características que los instrumentos deben poseer para su uso en cada etapa de una metodología tradicional.

La manufactura de vidrio óptico en su forma tradicional implica varias etapas que deben realizarse con el mayor cuidado.

Las condiciones del proceso son tan específicas para cada tipo de vidrio que se mostrarán algunos ejemplos en los que se pondrá atención en los valores del tiempo de fusión y templado temperatura y viscosidad. Los valores de la homogeneidad, refracción y dispersión que se deben manejar para encontrar el material con las propiedades fisico-químicas precisas no son fáciles de lograr al momento de su producción.

La manufactura de vidrio óptico a gran escala exige la ejecución de las tareas que se indican en el diagrama de la figura 12 a y 12 b.

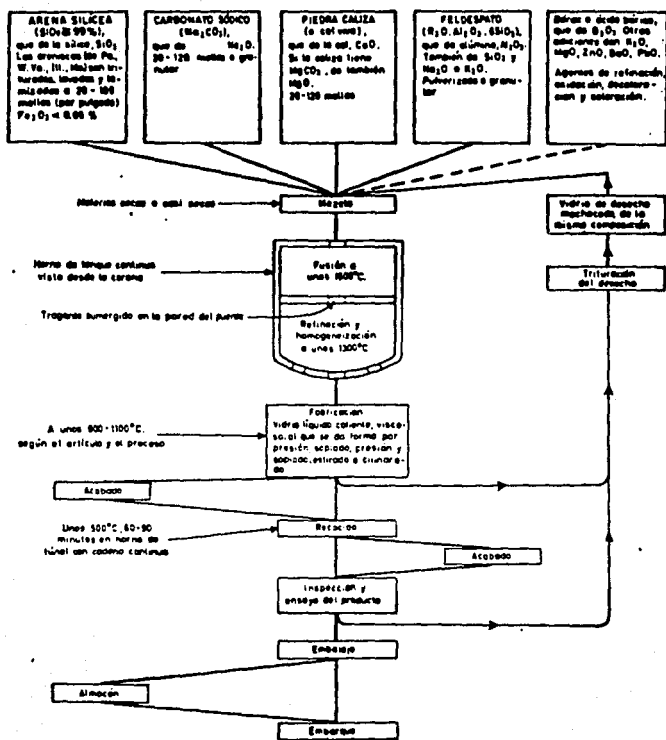


Figura 12 a -diagrama simple de un proceso de producción de vidrio.

Los puntos a los que hará referencias son los siguientes:

- 2.-Materias primas.
- 3.-Lavado previo a la fusión.
- 4.-Esquema de fusión.
- 5.-Enfriamiento.
- 6.-Templado.
- 7.-Control.

2- MATERIAS PRIMAS.

Como se ha mencionado, las materias primas se refieren a óxidos inorgánicos de diferente naturaleza química, la presente lista muestra los componentes más comunes:

La_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , ZnO , AlF_3 , BaO , PbO , Sb_2O_3 , As_2O_3 , TiO_2 , KHF_2 , P_2O_5 y ThO_2 .

La combinación específica de estos óxidos llevados a altas temperaturas son la base de la mayoría de los vidrios ópticos presentados en la distribución índice de refracción vs. dispersión.

Como un ejemplo se mencionará el vidrio BK-7 cuya composición porcentual es la siguiente⁽²²⁾:

SiO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	BaO	As_2O_3
68.9	0.1	8.8	8.4	2.8	1.0

Generalmente estos reactivos se presentan en grandes proporciones en arenas, piedra caliza y otros minerales. Se trituran hasta un tamaño de grano que permita un mezclado homogéneo (ver los componentes y composiciones porcentuales de la tabla IV).

IV. COMPOSICION DE VIDRIOS OPTICOS

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	ZnO	BaO	PbO	Sb ₂ O ₃	TiO ₂	As ₂ O ₃
FK 1	51.0	18.3	8.3		7.8							0.2
PK 1	68.2	13.5	16.8									
BK 7	68.9	10.1		8.8	8.4			2.8				1.0
K 5	65.0	3.5		5.8	13.3	2.5	8.2		1.0			0.7
BaK 6	50.9	6.8		4.0	4.5		4.0	27.2	0.4		1.5	0.7
SK 10	30.6	11.7	5.0	0.1			2.0	48.2	0.7			
SSK 1	38.8	6.0	2.5				8.0	39.7	4.0			1.0
BaF 2	51.6	7.9	5.5		11.3				1.2		10.3	0.5
LF 7	39.9			2.5	7.9				34.9			0.8
F 2	45.7			3.6	5.0				45.1			0.6

	KHF ₂	La ₂ O ₃	ThO ₃	AlF ₃
FK 1	14.4			
PK 1	32.5			6.5
BK 7				
K 5				
BaK 6				
SK 10				
SSK 1				
BaF 2	14.8			
LF 7				
F 2				

3- LAVADO PREVIO A LA FUSION.

Los minerales usados como materia prima suelen presentar cantidades importantes de Fe_2O_3 . La eliminación de óxido férrico hasta valores inferiores a 0.0005% en concentración requiere de lavados con ácido bórico (H_3BO_3). Dicha concentración hace a las arenas satisfactorias para su utilización en la producción de vidrio óptico. El (Fe_2O_3) es de los contaminantes que más se deben controlar porque causan coloración verde en el vidrio.

En un proceso de lavado, la concentración de H_3BO_3 es grande antes de que el proceso de fusión se inicie. Sin embargo, no afecta el proceso de fusión, pues el boro es un excelente formador de vidrio. Existe una relación importante entre la concentración de B_2O_3 generada a partir del H_3BO_3 y el Na_2O para los vidrios que utilizan dichos componentes. El óxido bórico presenta anomalías manifestadas por la aparición de dos coordinaciones; por ejemplo, como grupos BO_3^{+3} y BO_4^{+5} cuando la concentración de Na_2O es menor de 16% aparecen los grupos BO_3^{+3} , los cuales dan al vidrio buenas cualidades químicas y térmicas. En realidad el tetraborato es el producto del equilibrio de dos estructuras el boroxil y el pentaborato⁽⁸⁰⁾. Por arriba del 16% de óxido de sodio los grupos BO_3^{+3} se transforman en grupos BO_4^{+5} que se coordinan en el conglomerado del vidrio, alterando el campo iónico que les rodea. Cuando la concentración de óxido de sodio es menor, hay un empobrecimiento de los iones $\text{O}^{(2-)}$ y en consecuencia, existen preferentemente iones BO_3^{+3} . Esto se manifiesta por el comportamiento del coeficiente de dilatación respecto de la concentración de óxido de sodio en los vidrios de borato sódico, que se refieren en la figura 13 (17).

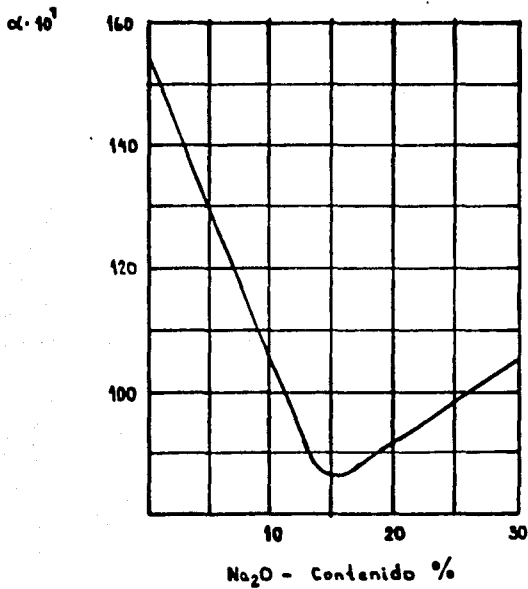


Figura 13.-Curva de comportamiento del coeficiente de dilatación respecto de la concentración de Na₂O en vidrios de borosilicato.

Previamente al proceso de fusión se deben considerar los siguientes puntos que nos permitirán dar al vidrio las propiedades deseadas. Para reducir el punto de fusión del vidrio, Kreidl y Weyl proponen (40):

a) Introducir pirámides triangulares BO_3^{+3} en lugar de tetraedros SiO_4^{+4} . La causa de la disminución del punto de fusión se debe a la diferencia de polarización que se establece en las uniones Si-O y B-O del SiO_4^{+4} y BO_3^{+3} . En el caso del SiO_4^{+4} la deformación del oxígeno por la acción del catión Si^{+4} es máxima y esto establece la máxima estabilidad para la estructura tetraédrica del SiO_4 . En el caso del boro la deformación que ocasiona sobre el oxígeno se puede ver afectada por la presencia de otro catión, como se manifiesta en la anomalía del boro⁽⁸¹⁾, e incluso la polarización puede afectar al catión B^{3+} .

b) Elevar la proporción de oxígeno ($\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$) ó ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$). Al elevar la proporción de oxígeno en el sistema entran en competencia atracciones atómicas que favorecen a los formadores de vidrio con menor energía de disociación en este caso el catión P^{+5} por Si^{+4} .

c) Manteniendo constante la proporción de oxígeno, reemplazar parte de los formadores de vidrio por otros de mayor radio iónico con valencia más baja (Si - Ti, Al). Según las reglas de Fajan las uniones más fuertes se dan entre cationes de menor radio atómico y mayor carga, como es el caso presente.

d) Sustitución de un modificador de red por otro de potencial más alto (Na - Li) o por varios modificadores de red (Na - Na K - Li).

e) Sustituir el oxígeno por iones monovalentes ($\text{SiO} - \text{BeF}$) ó introducir F, Cl en los vidrios de silicatos.

Si es sustituida una molécula de óxido de sodio por dos de CaO se eleva la temperatura de fusión porque se sustituye el sodio monovalente por el Ca bivalente y porque aumenta la proporción de oxígeno. Los cuatro elementos halógenos tienen radio iónico comparable al del oxígeno pero con menor valencia. La disminución

de la temperatura de fusión se debe a las uniones débiles del flúor y a la elevada proporción de (O + F). Si estas propuestas se llevan demasiado lejos se produce devitrificación, segregación, volatilización o ataque químico.

4- PROGRAMA DE FUSION.

El material se funde después del mezclado, en crisoles y muflas en donde si es necesario el aire es precalentado. Las muflas deben poseer controles de temperatura y presión. Generalmente esta última se debe mantener entre 0.009 y 0.018 atm. (22)

Los programas de fusión de algunos vidrios se presentan en la tabla V.

En esta tabla se dan las temperaturas y algunos programas de agitación indicando el vidrio de que se trata. Durante la agitación la temperatura se obtiene por medio de un pirómetro óptico (21). La agitación es ejecutada por una máquina especialmente diseñada para manejar cantidades industriales, que debe ser construida con platino o con materiales cerámicos resistentes a las altas temperaturas de fusión.

Durante la agitación la temperatura es disminuida uniformemente hasta un valor preciso, determinado por el punto eutéctico del tipo de vidrio que se desea. (21) Es muy importante la lectura de la viscosidad del fundido durante este período y ésta se obtiene por los valores de torque dados por un dinamómetro colocado en la cabeza de agitación; El objetivo es agitar tan rápido como sea posible, sin producir burbujas al interior del fundido. El dinamómetro debe ser calibrado frecuentemente porque el valor de viscosidad obtenido por éste es muy útil en la determinación de la velocidad de agitación.

V. PROGRAMAS DE TRATAMIENTO TERMICO EN LA MANUFACTURA DE VIDRIO OPTICO

TIPO DE VIDRIO	CALENTAMIENTO DESDE 600°C HASTA...	t DE CALENTAMIENTO (Hrs)	T (FINAL) (°C)	t EMPASTACION (Hrs)
FK 1	1430	5	1280	11
PK 1	1450	6	1430	12
BK 7	1430	5	1390	9
K 5	1430	6	1390	9
BaK 6	1430	5	1370	10
SK 10	1430	5	1300	18
SSK 1	1450	6	1390	15
BaF 2	1450	6	1380	9
LF 7	1430	5	1370	6
F 2	1430	5	1390	5

TIPO DE VIDRIO	T(FINAL) (°C)	t (Hrs)	SETTING TIME TIEMPO DE TEMPLADO (Hrs)	T. INICIAL DE AGITACION (°C)	T. FINAL (°C)
FK 1	1370	6	1.5	1270	1050
PK 1	1440	8	2.0	1350	1120
BK 7	1400	7	2.0	1200	1000
K 5	1410	8	2.0	1340	1020
BaK 6	1390	7	2.0	1280	940
SK 10	1280	9	2.0	1220	860
SSK 1	1320	9	2.0	1250	1050
BaF 2	1430	8	2.0	1320	1040
LF 7	1360	7	2.0	1300	980
F 2	1390	7	2.0	1180	900

5- ENFRIAMIENTO .

Después de la fusión, el vidrio es enfriado en el crisol por un cierto período de tiempo antes de ser vaciado en un molde de metal. Para los vidrios Dense Crown el tiempo de enfriamiento es cercano a los 15 minutos antes del vaciado; para el vidrio Flint cerca de 45 minutos y para los otros vidrios el período de enfriamiento oscila entre estos dos extremos. Durante este intervalo el vidrio es protegido de enfriamientos bruscos, por lo que el crisol debe ser cubierto con una tapa calentada eléctricamente. Una vez enfriado se inicia el proceso de templado. (21)

6- TEMPLADO.

Las dimensiones del molde varían dependiendo de la cantidad de vidrio manejada, el material con el que se construye es acero de 3 cm de espesor. Durante el contacto del vidrio con el molde debe evitarse al máximo la formación de burbujas. Un delgado recubrimiento de óxido de magnesio en la superficie del molde sirve para prevenir adhesión. El vidrio es templado en placas obtenidas de los moldes. La mufla debe poseer la capacidad suficiente como para llevar a cabo el templado de varias piezas. El horno se calienta eléctricamente y es importante mantener, en lo posible, la temperatura de recocido en un valor constante.

A continuación se presentan los programas de templado de los vidrios del ejemplo BK-7 y el de otros complementarios flint-2 y SK-16 cuyos datos de composición y tratamiento térmico se encuentran en las tablas citadas.

BK-7.

Mantener la temperatura de templado de 8 a 12 horas, después descenderla 40°C en 16 horas, 10°C en 10 horas; 10 °C en 18 horas y 10°C en 32 horas.

Flint-2.

Mantener la temperatura de templado de 8 a 12 horas posteriormente descenderla como sigue: 30°C en 12 horas; 10°C en 6 horas, 10°C en 24 horas; 60°C en 24 horas y continua con la misma rapidez hasta el momento de removerlo del horno.

SK-16.

Mantener la temperatura de templado de 8 a 12 horas, después descender la temperatura 40°C en 16 horas; 10°C en 6 horas; 10°C en 8 horas; 10°C en 20 horas; 10°C en 36 horas y 10°C en 48 horas.

El tiempo total de templado, incluyendo el enfriamiento hasta el punto donde el material puede ser removido del horno es aproximadamente de 18 a 20 días, actualmente Bausch & Lomb y Corning han reducido considerablemente el tiempo.⁽⁴⁾ El vidrio es recocido de tal forma que la birrefringencia debida a estriaciones es menor de 20 μ / cm.

La zona con mayor número de estriaciones es señalada y después cortada. Dicha operación es realizada con una prensa especial que posee un cilindro de 35 cm de diámetro; otra alternativa es el uso de sierras de diamante utilizadas comunmente en los talleres de tallado y pulido de vidrio. La capacidad mínima de la prensa cortadora es de 40 atm⁽⁴²⁾.

7- CONTROL.

La medición de las estrias consiste en examinar el vidrio colocándolo frente a una lámpara de mercurio. La porción que supera las 20 μ /cm es marcada con un lápiz para su posterior corte. El punto crítico del control consiste en el examen realizado por un instrumento óptico que enfoca un haz de luz intenso que produce un punto brillante. El vidrio es examinado cuando se coloca en la vía del haz, generalmente los

criterios de calidad más usados son la transparencia, homogeneidad, índice de refracción de las líneas c, D y H (tabla 2, de la página 13) producidas por las lámparas de sodio e hidrógeno, así como su resistencia mecánica y química.

El control de la homogeneidad puede efectuarse por ataque químico (43). Las cuerdas ricas en óxido de aluminio(III) se disuelven más lentamente que el resto ante la acción de una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico(44). Otro método es la medición del peso específico (45), el índice de refracción(46), el patrón de interferencia y el método de la sombra (27). Por ejemplo, el control del peso específico se ejecuta pronto y con seguridad por ensayos de flotación de pequeños bloques de vidrio en líquidos de diferente peso específico. Generalmente la prueba del peso específico y el análisis químico, se llevan conjuntamente y su información se complementa con la de otras pruebas. El de interferencia permite comprobar directamente la diferencia de caminos ópticos " Y " en el vidrio para un espesor determinado mediante la relación :

$$y = \frac{n(\text{vidrio})-n(\text{aire})}{n(\text{aire})} \cdot d \quad \dots <25>$$

Donde "d" es el espesor y n el índice de refracción.

Por el método de la sombra se mide la distribución de la claridad sobre una pantalla situada detrás del vidrio. La desviación luminosa es igual a la desviación angular de la superficie de la onda deformada en un punto determinado de su posición original.

$$e' = \frac{d^2 y}{dx^2} \quad \dots <29>$$

Donde x es la posición y "e" es la desviación de la cuerda del método de Toepler definido por :

$$e = \frac{dy}{dx} \quad \dots\langle 30 \rangle$$

Otro método es el de la observación de las cuerdas que consiste en la deformación que presenta el vidrio cuando se coloca delante de un retículo de líneas oblicuas blancas y negras, o al hacer pasar luz polarizada através de ellos, o por la aberración cromática observada cuando se hace pasar luz por un prisma del material. Cuando el material es ópticamente homogéneo queda coloreado de un color específico, las irregularidades aparecen con una coloración diferente (47).

En síntesis, la existencia de ciertos óxidos en determinadas proporciones distribuidas homogéneamente en el material vítreo dan al vidrio las cualidades deseadas, cuando para su producción se han tomado los cuidados exigidos en las etapas mencionadas.

IV.B_ MANUFACTURA DEL VIDRIO OPTICO POR LA VIA SOL-GEL.

1- INTRODUCCION.

Durante 1964 fue reportado que los soles concentrados de óxido de torio se transforman a geles de vidrio. Un sol es una dispersión de partículas en un líquido, las dimensiones de las partículas se encuentran entre 1 nm y un micrómetro. Estos geles cuando se calcinan a relativamente bajas temperaturas generan vidrios con excelente calidad (48). Esta vía evita el delicado uso de los tratamientos térmicos de los métodos tradicionales. El sol se transforma en partículas esféricas rígidas de un gel (micoesferas) altamente densas. Además de estas ventajas, las pérdidas del proceso de producción de vidrio se minimizan por el control del tamaño de partícula y el reciclaje de los residuos por redispersión.

La obtención de las partículas esféricas por dispersión y deshidratación fue estudiada en el campo de la catálisis desde tiempo atrás. Además, la coprecipitación para dar homogeneidad por mezcla de soluciones obtenidas en diferentes etapas del proceso fue muy útil (49).

El proceso sol-gel usado para la nucleación de cerámicas, inició una ola de investigaciones en este campo y se avisa la aparición de una nueva tecnología durante los siguientes 25 años (50).

Los mayores logros de este proceso han sido preparar productos cerámicos mono y multicomponentes con las siguientes ventajas:

- i) Control del tamaño de partícula.
- ii) Control de la capa de partículas.
- iii) Poro estructural predeterminado.
- iv) Control de la densidad del producto.
- v) Un alto grado de pureza.

Adicionalmente, este proceso economiza energía, minimiza pérdidas, reduce la opacidad del producto final y evita el tamizado de las materias primas. Sin embargo, se deben poseer criterios para elegir el método más apropiado en la preparación de productos simples y compuestos.

2- CLASIFICACION DE LOS PROCESOS DE SEPARACION A PARTIR DE GELES.

Uno de las aplicaciones más importantes en la preparación de vidrio es la separación por la vía de los geles que se clasifican en los siguientes grupos⁽⁵¹⁾:

- 3) Sol - gel.
- 4) Gel - precipitación.
- 5) Gel - adición.
- 6) La vía de los alcóxidos.

Este último es de especial interés en la manufactura de vidrio óptico. Cada uno tiene sus características específicas de aplicación y en algunos casos pueden combinarse para obtener productos puros aplicados a la cerámica. A continuación se describe cada proceso.

3) PROCESO SOL_GEL.

Una condición para la aplicación del proceso Sol-gel es la existencia de un sol concentrado estable con tendencia mínima a la sedimentación. La técnica para la preparación de soles es la siguiente:

- i) Desnitración térmica de los soles metálicos.
- ii) Peptización de los hidróxidos metálicos bien lavados.
- iii) Extracción del disolvente formado en la solución concentrada de los soles.
- iv) Peptización de los hidróxidos metálicos formados a partir de compuestos alcohólicos.
- v) La reacción del ácido nítrico formado por hidrólisis del nitrato metálico. Técnicamente puede ser usado para preparar soluciones de soles metálicos con relaciones molares NO_3^-/M - donde M es un metal- cuidadosamente controladas.
- vi) La hidrólisis de soles de metales a temperaturas y presiones elevadas seguidas de la separación del hidrolito y peptización de los hidroximetales con agua ⁽⁵³⁾.

El objetivo de esta técnica es identificar y usar una materia prima disponible y procesarla a un sol -gel con el beneficio económico correspondiente. Suponiendo un sol adecuadamente preparado, se pueden sintetizar un proceso de separación sol - gel, en las siguientes etapas.

Materia prima --- Sol---Gel---Oxido.<31>

4) PROCESO GEL-PRECIPITACION. (54).

Esta técnica es muy útil en la conversión a geles de soles metálicos simples y compuestos. Se aplica en la preparación de materiales cerámicos. Un procedimiento general de gel precipitación es el siguiente:

Nitratos metálicos + Polímeros + Modificador

Como puntos claves del proceso de obtención del vidrio se deben contemplar los siguientes aspectos:

Control del gel
Alimentación
Geles esféricos
Lavado
Deshidratación
Tratamiento térmico
Síntesis.

5) PROCESO GEL-ADICION.

Su mayor utilidad se da en la preparación de mezcla de geles. El primer reporte de la aplicación de este método fue sobre partículas esféricas en cerámicas del sistema de óxido de uranio y el de fósforo.

El proceso gel adición se puede utilizar para formar sistemas multicomponentes. Los estudios sobre hidrogeles como precursores para dispersión coloidal, o en formas no dispersas, ha sido de gran valor para el desarrollo del proceso gel-adición⁽⁵⁶⁾.

6) LA VIA DE LOS METALALCOHOLATOS O ALCOHOXIDOS.

Recientemente se ha mostrado interés por el uso de reactivos alcohometálicos ; específicamente alcohóxidos, utilizando procesos sol-gel. En este proceso los componentes alcohóxidos son hidrolizados y presentan las siguientes ventajas (57):

i) muchos alcoholóxidos metálicos son líquidos y pueden ser purificados por destilación obteniéndose precursores de muy alta pureza.

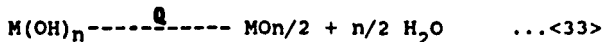
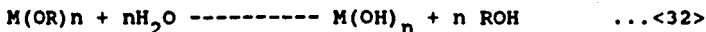
ii) los metal-alcoholóxidos proporcionan uniones en niveles moleculares más abundantes que la mezcla y dispersión coloidal.

La preparación del gel por hidrólisis controlada de los metalalcoholóxidos, simples y en mezcla, presenta algunas desventajas como el poco control del estado de agregación de los hidróxidos y la baja densidad del producto, que en la actualidad se pretende resolver por vía catalítica para el control del tamaño del cristal y el grado de agregación de la partícula .

7- ELABORACION DE VIDRIOS POR METALALCOHOXIDOS .

La preparación de vidrios por la vía de los metalalcoholatos consiste de las etapas de hidrólisis, formación del gel y calentamiento a temperaturas relativamente bajas (entre 500-1000°C). Además de la alta pureza del producto obtenido por esta técnica es posible producir vidrios cuya composición es difícil de obtener con técnicas convencionales de fusión, debido a que los delicados tratamientos térmicos pueden reducir su calidad. Por esta vía se puede hacer vidrio de varios tipos; fibras, recubrimientos y bloques.

Los alcoholóxidos metálicos poseen una fórmula general $M(OR)_n$, donde M es un metal y R un grupo alquilo; que bajo hidrólisis rigurosa, seguida de pirólisis, da los correspondientes óxidos:



El óxido producido consiste de muy pequeñas partículas que exhiben gran actividad química. Estas serán muy puras cuando los materiales se purifica por destilación y recristalización (51). Se logran soluciones estables cuando la mezcla se realiza en estado líquido. Los alcoholatos para vidrios poseen cationes como B^{3+} , Al^{3+} y Si^{4+} en materiales con alta pureza y homogeneidad. Se han reportado vidrios de borosilicato con composición de 86.5% de SiO_2 , 5.01% de B_2O_3 , 2.26% Al_2O_3 , 3.9% Na_2O y 0.66% de K_2O (52), calentando los geles preparados a partir del correspondiente metalalcoholato a una presión de 2800 atm y una temperatura de fusión menor que la transición del vidrio.

Es notable que el enlace estructural se realice por polimerización, evitando así las altas temperaturas, las tendencias a la cristalización y la separación de fases durante el enfriamiento(58). Estas ventajas llamaron la atención de científicos y tecnólogos del vidrio y se impulso la manufactura de materiales cerámicos cristalinos con óxidos de Al, Ti y Mg-Al, en monolitos de vidrio y fibras ópticas.

Las etapas fundamentales para la preparación de vidrios a partir de metalalcoholatos pueden resumirse en el siguiente esquema (59):

- 1) $M(OR)_n + M^*(OR)_m$.
- 2) mezclar a 80 °C, agitando.
- 3) mezcla de metalalcoholatos.
- 4) hidrólisis por el aire.
- 5) masa de gel Y gel fibroso.
- 6) calentamiento de 500 a 1000 °C.

7) Piezas de vidrio de óxidos

fibras de vidrio

Durante cada etapa es recomendable seguir las siguientes indicaciones:

1-La clarificación de la solución que contiene la mezcla de metalalcoholatos, que se lleva a cabo en un envase sellado o bajo flujo de nitrógeno seco, con el objetivo de evitar la hidrólisis de alguno de los componentes por la humedad del aire.

2.-El mezclado a temperatura moderadamente elevada promoverá la formación de complejos. Los alcoholatos para la fabricación de vidrios industriales y técnicos, son comerciales. Los menos comunes pueden ser preparados rápido y seguramente según la literatura (60).

Algunos metalalcoholatos son menos sensibles a la hidrólisis por la humedad y pueden mantenerse en el laboratorio sin riesgo; otros son más reactivos y requieren de almacenamiento en frascos cerrados y atmósfera seca. Los metalalcoholatos pueden ser disueltos en etanol o butanol (56).

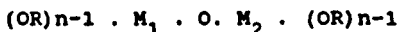
3- Deshidratación de los metalalcoholatos para la formación de polímeros (hidrólisis y gelificación).

Por esta vía, la viscosidad del vidrio se obtiene luego de un cierto avance de la hidrólisis, después de la cual solidifica el gel. Cuando se producen cadenas poliméricas lineales se posibilita la formación de fibras y películas, mientras que las estructuras tridimensionales generan monolitos o bloques de vidrio⁽⁶²⁾. Es notable que el tipo de enlace en la polimerización y la homogeneidad del sólido resultante estén controlados por la ductilidad que es la capacidad de la solución para formar fibras⁽⁶¹⁾.

El que una molécula pueda ser hidrolizada depende de la composición del metalalcoholato, el tipo de catalisis y la cantidad de agua, expresada en términos de relaciones molares agua-metalalcoholato⁽⁵¹⁾, y este último es el factor de mayor importancia que decidirá el tipo de molécula formada. Por ejemplo,

cuando un grupo alcoxi - OR - con la forma $M [OR]_n$, es reemplazado por un grupo -OH durante la hidrólisis, el grupo alcoxi remanente será menos reactivo que el original (63).

A menos que se agregue agua, las moléculas intermedias con fórmula $M_2 (OR)_{n-1} (OH)$ son obtenidas cuando reaccionan con otro grupo alcoxi para dar un producto condensado con fórmula (64):



Si se añade más agua se hidrolizan los grupos -OR de la cadena, produciendo enlaces poliméricos tridimensionales y se desprenderá el grupo (-OR) remanente. En la práctica solamente se añade la cantidad de agua suficiente desde el principio de la reacción (56).

4-Para la obtención de polímeros de cadenas largas de $Ti(OR)_4$, la relación molar agua-metalalcoholato es menor que la unidad. A partir del metalalcoholato $Ti(OC_2H_5)_4$ se obtienen polímeros de la forma $(Ti_3O_4(OC_2H_5)_4)_n$ cuando la proporción de agua a metalalcoholato es de 1.33.

Se ha encontrado que la cantidad de agua para producir una solución dúctil de $Si(OC_2H_5)_4$ y una mezcla de $Si(OC_2H_5)_4$ y $Ti(O.isoc_3H_7)_4$ correspondiente a la composición 10% TiO_2 - 90% SiO_2 es mostrado en la tabla VI y VII.

Composición de las soluciones para vidrios de SiO_2 y su ductilidad puede observarse en el siguiente cuadro de datos:

TABLA VI

H ₂ O rel.mol	HCL rel.mol.	C ₂ H ₅ OH (ml)	T(°C)	t(gel) días
10	0.03	25	30	6
20	0.03	25	30	4
20	0.32	25	30	3
40	0.3	25	30	1
60	0.03	25	30	5
100	0.03	30	30	2
150	0.03	30	30	5
240	0.03	30	30	6

La ductilidad de las tres primeras soluciones fueron buenas, mientras que para la cuarta fue difícil, las cuatro últimas no presentaron fibras. El gel de las cuatro primeras soluciones presentaba una textura de polvo; la sexta solución era de pequeñas partículas; mientras que las dos últimas permitieron formar bloques (65).

Composición de las soluciones para vidrios de composición 10TiO₂. 90 SiO₂ y su ductibilidad.

Tabla VII

H ₂ O rel.mol.	CH ₂ COOH rel.mol.	T(°C)	t(gel) días	ductilidad
10	0.0	30	5	poca
20	0.03	30	7	poca
40	0.30	30	6	poca
80	0.30	30	7	no
100	0.03	15	24	no
250	0.0004	26	23	no
250	0.38	26	23	no

La consistencia del gel fue de polvo para las primeras cuatro soluciones y de bloque para las tres últimas.

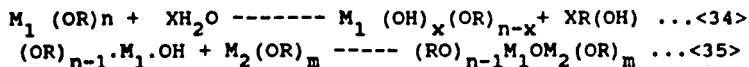
El ácido clorhídrico y el acético fueron usados como catalizadores de la hidrólisis para la solución de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ con una relación agua- metalalcoholato inferior a 4; incrementando su viscosidad conforme la hidrólisis progresa, mostrando notable ductibilidad durante la hidrólisis y solidificando como un agar. Los geles obtenidos con una cantidad insuficiente de agua se rompen al secarlos, indicando la ruta natural para la formación de polímeros. Por otro lado para obtener el gel de SiO_2 a partir de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, fueron añadidos 50 moles de agua para un mol de metalalcoholato (65).

Algunos autores han sugerido que una suficiente cantidad de agua produce estructuras tridimensionales (57).

Debe recordarse que la etapa número 1, no siempre es independiente de la etapa número 2. La solución de metalalcoholatos puede precipitar selectivamente un metalalcoholato de mayor reactividad en la mezcla con grandes adiciones de agua, y esta misma característica hace difícil producir un vidrio homogéneo que corresponda con una composición de diseño.

Para mantener la solución transparente en el curso de la hidrólisis, dos o más tipos de alcoholatos son copolimerizados combinando la etapa 1 y 2.

Normalmente, después de que el metalalcoholato menos reactivo $\text{M}(\text{OR})_n$ es parcialmente hidrolizado, otro más reactivo $\text{M}^*(\text{OR})_n$ se añade para copolimerizar, obteniendo el siguiente producto:



Otra manera de controlar la transparencia de las soluciones que contienen productos de copolimerización es difundiendo agua en forma de vapor en la solución.

5- Conversión de los geles a vidrios de óxidos.

Una vez que el gel es producido, se calienta para la eliminación de agua y productos orgánicos, disminuyendo el tamaño del poro estructural (desorción). El problema más serio es el colapso de los geles durante el calentamiento. Es fundamental tener una información detallada y precisa de los cambios estructurales y propiedades fisicoquímicas de los geles durante el calentamiento. Esta información generalmente consiste de espectrogramas IR, mediciones de porosidad y tamaño del poro, además de los resultados de dispersión de rayos-X. Se notará que un gradual y ligero decremento en peso de los geles es continuo a altas temperatura. La evaporación o descomposición de materiales orgánicos con alto peso molecular puede ser uno de los factores responsables de la pérdida continua de peso.

Los vidrios obtenidos por la vía de los metalalcoholatos contienen más agua que los obtenidos por los métodos tradicionales. Esto puede afectar la resistencia mecánica, la temperatura de cristalización y otras propiedades. El escape del agua a través de la estructura del gel durante el calentamiento puede causar severos cambios estructurales y ruptura del gel.

El cambio de una estructura discontinua a una continua del vidrio ha sido analizado por las técnicas de difracción de rayos-X. Como el caso de los geles de SiO_2 , que calentados arriba de los 700°C muestran un pequeño ángulo de dispersión, característica óptica de la estructura del gel. Mientras que arriba de 800°C el gel se transforma en vidrio. Este cambio de estructura se manifiesta en propiedades físicas como la densidad, porosidad y tensiones. Estas propiedades pueden ser usadas como medida del grado de conversión de los geles a vidrios. La

temperatura máxima de calentamiento antes de la cristalización ha sido estudiada para la preparación de vidrios del sistema Al_2O_3 - SiO_2 , indicando que en la mayoría de los casos el vidrio debe ser mantenido arriba de los 700°C y que la temperatura de cristalización es menor cuando el contenido de Al_2O_3 se incrementa.

De esta manera se encuentra una nueva técnica de manufactura de vidrio óptico, que se presta a mucha más manipulación química, tanto en la etapa de materias primas como en los intermediarios formados durante el proceso.

Los productos obtenidos son además, con mucho, de mayor calidad que los obtenidos por las técnicas convencionales.

V-CORRELACION ENTRE LA COMPOSICION QUIMICA Y LAS PROPIEDADES OPTICAS

1- INTRODUCCION.

La obtención de un vidrio con las características deseadas por el instrumentista, requiere del conocimiento de las reglas que preceden su formación. En éstas interviene la carga, el radio atómico y el grado de polarización de los iones involucrados; entendiéndose por polarización la deformación de la capa electrónica externa debido a la carga de los iones vecinos. Puesto que la estructura es eléctricamente neutra, la compensación de la carga se logra cuando cada catión está rodeado de los aniones suficientes para equilibrarla. Un catión junto con los aniones que le rodean forman un grupo espacial y un vidrio consiste, por consiguiente, en tantas clases de grupos espaciales como clases de cationes existan.

Son capaces de formar vidrios aquellos cationes que tienen radio pequeño, así como una elevada relación carga / radio. Cuanto más grande es el radio de los cationes, más aniones se necesitan para apantallar sus cargas y formar un grupo espacial estable. Las unidades espaciales comunmente se acoplan por los vértices, rara vez por las aristas y nunca entre las caras. Las estructuras así unidas son tan estables que su cristalización transcurre con lentitud (altos valores de viscosidad).

Los cationes con capacidad para formar vidrio deben reunir las siguientes condiciones: poseer radios inferiores a 0.8 Å, valencia de 3+, 4+ o 5+ y poseer 8 electrones en su capa externa. Además se requiere de la presencia de determinados aniones con cuatro electrones en sus orbitales de valencia "p". Los halógenos con cinco electrones en "p" tienen capacidad de formar vidrios en menor medida. La condición de máxima densidad de empaquetamiento de un grupo espacial exige que la relación de los radios catión/anión sea aproximadamente de 0.3; pocos elementos de la tabla periódica poseen las propiedades anteriormente enunciadas en

cuanto a las características de los cationes.

2- LOS GRUPOS DE CATIONES.

Se ha propuesto clasificar a los cationes en formadores de red, modificadores de red y un grupo intermedio que pueden actuar como formadores o modificadores de red, dependiendo de la composición química del vidrio. En los grupos III, IV y V del sistema periódico, se encuentran los formadores de red: B, Si, Ge, P, As y Sb. Entre los elementos representativos y de transición se cuentan con Al, Zn, Cd, Be, Zn, Sn, Tl y Pb (67).

La tabla VIII muestra la clasificación desde varios puntos de vista.

La explicación de la capacidad para formar vidrio debe buscarse según algunos autores, en la fuerza de unión entre catión y anión. Otros la atribuyen a la intensidad del campo Z/a^2 ; donde Z es la carga y "a" es la distancia catión-anión. Por último se sostiene que la capacidad de formación de vidrio está relacionada con la electronegatividad de los cationes que determina su grado de polarización (68).

Es importante comparar los diferentes valores de fuerza de enlace, intensidad de campo y electronegatividad en la tabla VIII. Llama la atención que dichas magnitudes presentan diferencias significativas entre los tres grupos de elementos. La elevada carga y el pequeño radio de los formadores de vidrio son la causa de que en las masas fundidas se formen grupos de coordinación estables como el SiO_4^{4+} , que se enlaza por los lugares libres formando largas cadenas y redes fuertemente unidas, que al enfriarse no logran reordenarse en unidades cristalinas. Los cristales tienen la propiedad, en su punto de fusión, de tomar calor de su entorno hasta que se funden (69), como en toda transición de primer orden.

TABLA VIII

Catión	Radio	Num.Oxi.	distancia	Z+a ²	Num.Coor.	E.enl.	e-neg.
(A)			Cat-Anión				Pauling
B	0.25	3	1.57	1.65	3	119	2.0
Si	0.39	4	1.60	1.57	4	106	2.0
Ge	0.44	4	1.66	(1.75)	4	108	1.8
Al	0.57	3	1.76	0.97	4	101-79	1.5
B	0.25	3	1.44	1.45	4	89	2.0
P	0.34	5	1.55	2.08	4	111-88	2.1
V	0.34	5	1.80	(1.85)	4	112-90	1.6
As	0.46	5	1.68	(2.15)	4	87-70	2.0
Sb	0.63	5	1.84	(1.76)	4	85-68	1.8
Zr	0.87	4	2.19		6	81	1.4
Mn	0.52	4	1.74	(1.60)	4		1.5
Fe	0.67	3	1.58	(1.02)	4		1.8
Co	0.82	2	2.02	(0.59)	4		1.8
* Grupo intermedio *							
Ti	0.4	4	1.36	(1.25)	6	73	1.6
Zn	0.53	2	2.03	(0.59)	"2"	72	1.8
Pb	1.32	2			"2"	73	1.8
Al	0.57	3	1.59	0.84	6	53-67	1.5
Th	1.10	4	2.32	0.69	8	64	1.3
Be	0.34	2	1.53	0.57	4	63	1.5
Zr	0.87	4	2.19	0.76	8	61	1.6
Cd	1.03	2	2.35	(0.44)	"2"	60	1.7
* Modificadores de red *							
Se	0.53	3	2.15	0.65	6	60	2.4
La	1.22	3	2.64	0.44	7	58	1.1
Y	1.06	3	2.48	0.49	8	50	1.3
Sn	0.71	4			6	45	1.8
Ga	0.62	3			6	45	1.6
In	0.92	3	2.24	(0.72)	6	43	1.7
Th	1.10	4	2.52	0.64	12	43	1.3
Pb	1.32	2			4	36	
Zn	0.83	2	2.03	(0.59)	4	36	
Ba	1.43	2	2.86	0.24	8	33	0.9
Ca	1.06	2	2.48	0.33	8	32	1.0
Sr	1.27	2	2.70	8	32	1.0	
Cd	1.03	2			4	30	1.7
Na	0.98	1	2.30	0.19	6	20	0.9
Cd	1.03	2	2.35	(0.99)	6	20	1.7
K	1.33	1	2.76	0.13	9	13	0.8
Rb	1.49	1			12	10	0.7
Mn	0.70	3	2.02	(0.48)	6		1.5
Fe	0.83	2	2.15	(0.52)	6		
Co	0.46	3	1.98	(0.52)	6		

Las intensidades de enlace son calculadas a partir de los calores de formación de los óxidos. De las energías de disociación determinadas a partir de aquellas, se obtienen las constantes energéticas propias de cada elemento que se comportan aditivamente en la determinación de las energías de disociación iónica de cristales y vidrios.

3- ALGUNOS ASPECTOS TERMODINAMICOS .

El calor necesario para fundir un gramo de un cuerpo a la temperatura de fusión se le llama calor de fusión. Los vidrios inorgánicos como los orgánicos funden sin dicha absorción de calor. Si al enfriar un vidrio fundido, se produce cristalización, se originan núcleos que se propagan en todas direcciones (esferulitos). La posibilidad de formar una estructura de vidrio depende del número de núcleos y de la velocidad de cristalización. En la figura 14 se esquematiza la relación que existe entre el número de núcleos, la velocidad de cristalización y la viscosidad. ⁽⁷⁰⁾

Por debajo del punto de fusión, cuando el vidrio se superenfria, se origina una curva redondeada. Los núcleos se forman solamente para sobrefriamientos notables y alcanzan su máximo cuando hay descensos posteriores de temperatura y dejan de formarse a temperaturas menores. Una viscosidad elevada no permite la formación de núcleos; por esto mismo la velocidad de cristalización es pequeña.

Una vez que los núcleos se forman pueden hacerse crecer alcanzando la temperatura cercana al punto de fusión. El vidrio de silicatos, fosfatos y boratos binarios solamente forman vidrios y cristales homogéneos cuando la intensidad de campo de un catión es suficientemente grande en comparación con las del Si^{+4} , B^{+3} y P^{+5} .

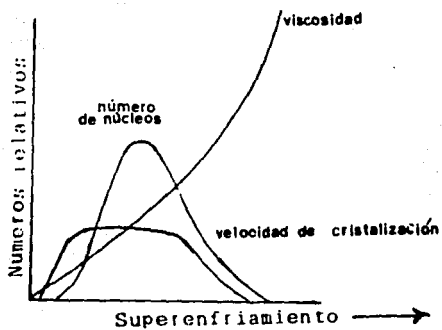


Figura 14.- Número de núcleos, velocidad de cristalización y viscosidad en el superenfriamiento.

La magnitud de la diferencia de las intensidades de campo de los cationes debe ser menor que 0.3, para diferencias menores; hay inmiscibilidad. Se pueden formar combinaciones ternarias cuando la diferencia de intensidades del campo de los cationes correspondientes es mayor que 0.5 . Por debajo de este valor existen únicamente sistemas eutécticos o disoluciones sólidas. Entendiendo por punto eutéctico lo siguiente: si tenemos una mezcla de óxidos originalmente en estado cristalino y los llevamos por encima del punto de fusión de la mezcla, se estarán fundiendo y se encontrarán por encima de la curva de líquido en su diagrama de fases. Si se comienza a enfriar hasta llegar a la temperatura de formación de estructuras cristalinas, se llegará al punto en que las formas cristalinas involucradas se encuentren en equilibrio termodinámico con sus formas líquida correspondiente. Este punto es el conocido punto eutéctico, que es un punto invariante. La composición de punto eutéctico se encuentra en los límites de la fase sólida y líquida en equilibrio, y puede ser representado por la siguiente ecuación (36) en el caso de vidrios que contienen SiO_2 y Na_2O :



Por el criterio de la diferencia de intensidades de campo, no hay que esperar combinaciones ternarias en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$, pero es posible en $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (60).

La formación de vidrios queda explicada en los diagramas de fase presentados por un sistema. Si se deja enfriar lentamente una masa fundida, se alcanza la temperatura de formación de cristales. Si este proceso se lleva a cabo en varias masas fundidas que contengan los mismos componente, pero en cantidades diferentes y se unen las temperaturas correspondientes a la primera aparición de cristales; se obtiene la conocida curva de líquidos.

Si se unen las temperaturas de solidificación completa, se obtienen las curvas de sólidos. Para sistemas de tres o más componentes se obtienen superficies. Si la temperatura desciende, muchos de los cristales formados se transforman. Si la temperatura desciende aún más se forman agregados cristalinos, producto de la devitrificación típica de cada composición de la masa fundida (71).

Los diferentes cristales no siempre alcanzan el estado estable. En la fabricación del vidrio es importante conocer a qué temperatura y a qué velocidad de enfriamiento se da la formación de los cristales, pues debe controlarse cuidadosamente la cinética del proceso.

El método más utilizado para investigar la formación de cristales es el del análisis térmico. Consiste en el calentamiento de una mezcla de composición conocida hasta que la temperatura es lo suficientemente homogénea en la muestra. Posteriormente se enfría a una rapidez regulada, se representan las temperaturas vs. tiempo y se obtiene la forma de la función de la figura 15.

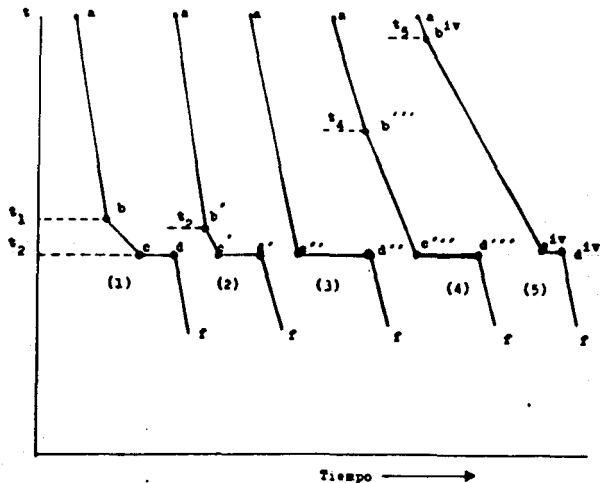


Figura 15-Curvas de enfriamiento

Para un sistema de dos componentes A-B, la curva 'ab' indica que un líquido se enfría; en el punto b se forman los primeros cristales del componente A. Este libera el calor latente de fusión con lo que hay una disminución de la rapidez de enfriamiento y en b aparece una variación notable en la curva. La temperatura t_1 es un punto de la curva de líquido para esta composición. Si se enfría siguiendo la ruta bc, en c el líquido tiene la composición eutéctica y aparece el sólido B. Ya que es un punto invariante, para un sistema de dos componentes no hay grados de libertad y la regla de las fases exige existan en equilibrio cuatro fases, como se muestra en la figura 16.

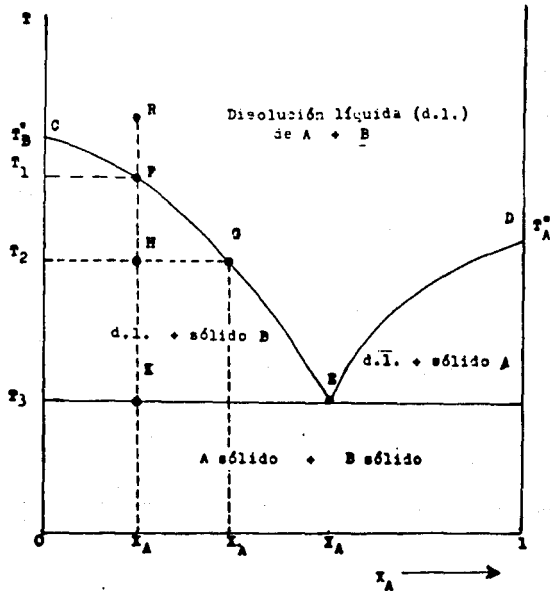


Figura 16-Diagrama de fases sólido-líquido para miscibilidad completa en la fase líquida e inmiscibilidad en la fase sólida (83)

El punto E representa el equilibrio de cuatro fases: la fase de los cristales A + B; la fase de A + B líquidos, enriquecida de cristales de A; la fase de A + B líquidos enriquecidos del componente B y por último la fase donde se encuentran A y B fundidos.

La temperatura permanece constante en el eutéctico hasta que todo el líquido solidifica en d. La meseta cd corresponde a la conocida detención eutéctica. Terminada la solidificación los dos sólidos se enfrían rápidamente siguiendo la curva df, figura 15.

La segunda curva es para un líquido rico en B y presenta una detención eutéctica prolongada; t_2 es el punto de la curva de líquido. La tercera curva corresponde al enfriamiento de la mezcla eutéctica; la detención eutéctica presenta una detención más prolongada. La curva cuarta y quinta ilustra composiciones para el lado de la temperatura eutéctica abundante en B; t_4 y t_5 son los puntos correspondientes a la curva de líquido. La longitud de la detención eutéctica disminuye a medida que la composición se aleja del eutéctico⁽⁸³⁾.

Del diagrama de fases obtenemos la información termodinámica (P, T y X) independientemente de los efectos cinéticos que ejercemos para la formación de vidrio.

Para el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, que es la base de los vidrios comerciales para elaboración de envases y vidrio de construcción, es muy importante conocer la concentración relativa de cada óxido que corresponde al punto eutéctico. En el sistema mencionado un punto eutéctico se encuentra a 725°C , el más profundo de los eutécticos que presenta dicho sistema y corresponde a una concentración de 21.3% de Na_2O , 5.2% de CaO y 73.5% de SiO_2 . El vidrio con las características anteriores es blando; sin embargo, los vidrios más usuales se encuentran en el eutéctico de 900°C , tal como se muestra en la figura 17.

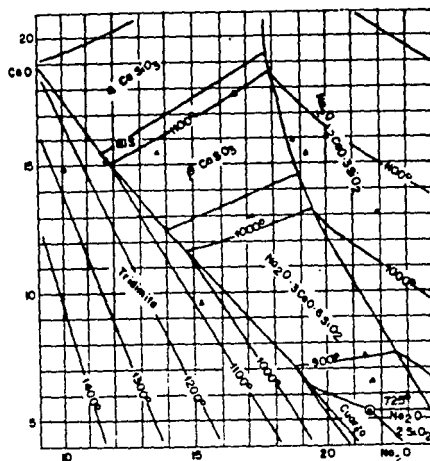


Figura 17.-Vértice del diagrama Na₂O-CaO-SiO₂ de gran interés en la industria del vidrio (según Morey y Bowen⁽²⁷⁾)

En esta figura se muestra la línea de vidrio con estructura cristalina Na₂O 3CaO 6SiO, formada por las zonas de estabilidad estructural devitrita-cristobalita y tridimita. En los vidrios con 72% de SiO₂, 14% de CaO y 14% de Na₂O hay separación de cristales ricos en calcio de tal forma que los vidrios residuales se acercan cada vez más a la línea del vidrio. En este instante la separación alternada de devitrita y cristobalita comienza hasta que se alcanza el eutéctico más profundo a 725°C.

No existe relación entre las fases que se pretende vitrificar en el vidrio y las propiedades ópticas o la viscosidad. Existen vidrios compuestos de diferentes óxidos y algunas de sus propiedades son utilizadas para controlar el proceso de producción de vidrio, así como para dar al producto final las características deseadas. Por ejemplo, para reducir el peligro de devitrificación se puede disminuir la temperatura de liquidus por adición de MgO , Al_2O_3 o B_2O_3 en un sistema poco complejo. La segregación de un sistema en dos componentes puede prevenirse añadiendo pequeñas cantidades de Na_2O ó Al_2O_3 .

4- DISTRIBUCION (INDICE DE REFRACCION VS. DISPERSION).

Las propiedades físicas de mayor interés en el diseño de lentes son la dispersión y el índice de refracción; y la dependencia de las propiedades mencionadas con la concentración de los cationes son fundamentales en el diseño de producción del vidrio⁽⁷²⁾.

Debido a que la dispersión se define como el inverso del número de Abbe, los valores de éste van de 71 a 30. Los menores valores de dispersión que corresponden al mayor número de Abbe se encuentran en la zona de los vidrios FK de figura 9. Estos vidrios están constituidos principalmente de óxidos de Si, B, Al, K, y KHF_2 .

El aumento paulatino de la dispersión conduce a la región de los vidrios BK, en donde el óxido de sodio y el de silicio se ha incrementado, a diferencia de los FK en donde el óxido de sodio se encuentra en pequeñas cantidades y en la mayoría de los casos no existe.

La incorporación de óxido de bario en un 40-50% en vidrios que contienen óxidos de Si, B, Al y pequeñas cantidades de óxido de plomo permite incrementar la dispersión hasta la región de

los SK. El incremento de PbO hasta el 15% de la composición total y 70% de SiO₂ permite alcanzar valores de número de Abbe cercanos a 54, de la región KF. Los componentes restantes son los óxidos de Al, Na, K y Zn, además de pequeñas cantidades de As₂O₃, TiO₂ y KHF₂ cercanos al 1%. El incremento de BaO hasta de 46% en vidrios que contienen óxidos de Si, B, Al, K, Ca, Zn y Ti incrementa la dispersión correspondiente a los SSK de número de Abbe que oscila entre 51 y 53 (73).

Con el aumento de óxido de cinc al 8%, el óxido de bario al 41% y PbO al 20% en materiales con SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O y CaO, se logra cubrir la región BaF cuyo número de Abbe se encuentra entre 30 y 50 (37).

La región SF con N (número de Abbe) de 30-38 está cubierta por vidrios en que se ha incrementado considerablemente la concentración de PbO cercana al 70%, al lado del SiO₂ hasta el 27% y pequeñas cantidades de Al₂O₃, Na₂O, K₂O, As₂O₃ y TiO₂ (71).

En síntesis, un incremento entre 30 y 71 de N, es posibles por la adición de B₂O₃, BaO y PbO inferiores al 20% de la concentración total. La mayor dispersión o sea el menor número de Abbe es alcanzado con elevadas concentraciones de PbO (cercanas al 70%).

Para el caso de menores dispersiones, se logran éstas en materiales compuestos por SiO₂, B₂O₃, Na₂O, K₂O y KHF. (75)

Puede notarse que existe una relación directa entre la dispersión y el índice de refracción; ésto es, al aumentar la dispersión aumenta la refracción. Por lo que el análisis aquí referido es semejante al anterior en varios aspectos. Los valores de índice de refracción oscilan entre 1.45 y 1.96 que va de los vidrios FK al SF de la distribución n vs N. La región de menor refracción contiene SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O y K₂O. La región

media es aquélla que posee BaO, B₂O₃ y PbO en concentraciones inferiores al 20% en donde se encuentran los vidrio SK, BaK, BaLF, BaF y BaSF. La zona de mayor índice de refracción posee altas concentraciones de PbO y cobre a los LaK, LaF, LaSF y SF (21).

Además de estas propiedades, el vidrio deseado debe cumplir con las siguientes condiciones de producción: su viscosidad ha de permitir trabajarlo de manera sencilla según la intención; debe poseer un número pequeño de núcleos y una reducida velocidad de propagación de los núcleos formados. Dependiendo de la función y lugar de un dispositivo, el vidrio debe ser diseñado en términos de resistencia mecánica y en función de sus propiedades térmicas y químicas, así como también a la resistencia a la acción de disolventes.

A pesar de la situación tecnológica en la que el vidrio se encuentra actualmente, faltan muchos problemas por resolver. Por ejemplo, la influencia específica de cationes poco ensayados como es el caso de las tierras raras; la obtención de materiales refractarios que permitan trabajar algunas mezclas de manera adecuada. Falta seguir perfeccionando los métodos de agitación y tratamiento térmico; conocer más acerca de los períodos de fusión en la técnica tradicional. Quizás ésto hará posible obtener materiales con diferentes propiedades fisicoquímicas que se puedan utilizar para el diseño de componentes ópticos.

VI-CONCLUSIONES

Uno de los parámetros con los que se califica el nivel tecnológico de una sociedad es el desarrollo de su ciencia óptica y el vidrio es uno de los materiales básico para el desarrollo de la misma.

El logro de una industria óptica nacional con materiales manufacturados en México, es una tarea inaplazable. Representa la posibilidad de acceder a un mayor nivel de desarrollo en campos de necesidad urgente para nuestra sociedad como son la instrumentación en ciencias de la salud, ciencia básica y tecnología aplicada.

En México existe una marcada dependencia del exterior en cuanto al desarrollo de la óptica, lo que hace urgente generar el nivel de conocimientos necesarios para reducir esa dependencia.

Tradicionalmente el vidrio en México ha sido objeto de estudio de la ciencia de los materiales (posgrado), y en general ha correspondido a los físicos su desarrollo. Sin embargo, la relación que existe entre las propiedades ópticas y la concentración de óxidos inorgánicos presentada en el capítulo V del presente trabajo, inevitablemente conduce a los terrenos de la química que es donde mayor conocimiento se tiene del comportamientos de estos óxidos. Por lo que es imperioso abrir un espacio en nuestras escuelas para el estudio de los sólidos amorfos, en especial el vidrio.

El futuro es prometedor en muchos sentidos. El mercado latinoamericano es también incipiente, por lo que se vuelve un buen campo comercial por cultivar. La influencia de la óptica en ciencias como la biología y la medicina, incrementa el nivel de conocimientos y pone a disposición una innumerable cantidad de instrumentos, que proporcionan los criterios precisos que fundamentan la interpretación de resultados en problemas de salud y contaminación. En áreas como las comunicaciones y la computación, la óptica está marcando una línea divisoria en sus desarrollos, abriendo una nueva línea de investigación.

La posición del mercado nacional respecto del exterior debe

colocarnos en este momento, en una posición de aprendizaje de las tecnologías actuales; construyendo o allegándonos la infraestructura que asegure una pronta asimilación de esta antigua disciplina, que en nuestro país no ha recibido toda la atención que merece.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.-Malacara D., ICYT, 9, 130, 19 (1987).
- 2.-Folleto de presentación de los microscopios "Las nuevas pirámides" de Carl Zeiss, 1-8.
- 3.-Driscoll W. G. & Vaughan W., Handbook of optics, Mc Graw Hill, U.S.A. (1978) 2-1 - 2-70.
- 4.-Kirk R. E. & Othmer D. F., Enciclopedia de la tecnología química, Uthea, España, (1965) 533-60.
- 5.-Weidner T. R. & Sells L. R., Elementary Classical Physics II. Allyn & Bacon, Boston (1973). 100-150.
- 6.-Frish S. & Timoreva A., Curso de física general III Editorial Mir, Moscú, (1977) 163-69.
- 7.-Warner D. & Rawson, H., Property and Applications of glass, Elsevier, U.S.A. (1980) 156-77.
- 8.-Holmyard E. J., A history of technology.. Oxford at the clarendon press. London (1978) 358-73.
- 9.-Maxson S. J., The story of alchemy and early chemistry. Dover publications, New York, (1960) 1-40.
- 10.-Warren B. E., J. Appl, Phys. 8, 645-53 (1927).
- 11.-Kingslake and De Paolis. P. F, Nature London, 163, 413-14 (1949).
- 12.-Deeg E., Proc.VII th. Int. Congress. Glass. Brussels, paper I, 1.1-1.7 (1965).
- 13.-Sarton G., Ciencia antigua civilización moderna. Fondo de Cultura Económica., México, (1978) 48-113.
- 14.-Blanché R., El método experimental y la filosofía de la física, fondo de cultura económica, México, (1975) 61-69.
- 15.-Baker.L.R. Optics news. 15, 2, 13-17 (1989).

- 16.-Glazebrook R., A dictionary of applied physics. Elsevier , U.S.A., (1950) 134-37.
- 17.-Winnacker K. & Weirgatner E., Tecnología

- química, Gustavo Gili, España, (1954) 394-451.
- 18.-Jacker K., Una ventana hacia lo desconocido. libros del mirasol, Argentina (1960) 40-70.
 - 19.-Koyre A, Estudios de historia del pensamiento científico, siglo XXI, México, (1978) 87-94.
 - 20.-Atma Ram., Shanti Swarup Bhatnagar Memorial Lecture, XXVIII, 6, 530-65 (1961).
 - 21.-Optical glass manufacturig., At Schott & Gen, Jena. Item num. 9, File num. XXXII-22, 1-21 (1943).
 - 22.-Scott & genossen of Jena. Item num. 9, File num. XXXIII-69, 1-67 (1945)
 - 23.-Moritz H., Jenaer Runschau., 4, Oct, 104-105 (1957).
 - 24.-Day. A. L, J. Frank.Inst., 190, Oct, 466 (1920).
 - 25.-Zachariansen A. H., The Atomic Arrangement in glass., J.A.C.S., 54, Oct. 3841-51 (1932).
 - 26.-Tammann A., Z. Elektrochemie, 10, 532, (1904) citado por Salmang H. Fundamentos fisico-quimicos de la fabricación de vidrio, Aguilar, España (1962).
 - 27.-Salmang H., Fundamentos fisico-químicos de la fabricación de vidrio, Ediciones Aguilar, España, (1962) 1-100
 - 28.-Sun.K.H., Glass Industry, 27. 552 (1946).
 - 29.-Kingery W. D., Introduction to ceramics, John Wiley & Sons, U. S. A. (1960) 150-65.
 - 30.-Warren . B. E. & Biscoe, J., J. A. C. S., 21, 287 (1938)
 - 31.-Smekal,A., J. Soc. Glass Technol. 35, 411 (1951)
 - 32.-B. E. Warren., J. A. C. S, 18, 296 (1935)
 - 33.-Wade A. F., Elementos de cristalografía y mineralogía, Omega, España (1976) 29-51.
 - 34.-Brill. R. & C. Hermann., Ann. Phys. (5), 41, 233 (1942).
 - 35.-British Standard Institution. BS 952: Part 1, Glass. Glazing- Classification (1978) 1-4.
 - 36.-British Standard 2649: Part 4: Methods for the analysis

- of glass. Recommended procedure for the analysis of fluoride-opal glasses, BSI (1963) 1-6.
- 37.-American Society for Testing Materials., E 175-72 (1972) 123.
 - 38.-Needham G. H., Use and care of swift Collegiate 400, San José, California (1975) 1-11.
 - 39.-Jacobson R. E. Manual de fotografía., Omega, España (1981) 1-30.
 - 40.-Kreidl. N. J. & Weil. W.A., Glas Ind. 23, 355 (1942).
 - 41.-Jones G.O., Glass, Barnes & Noble, U. S. A. (1971) 1-15.
 - 42.-Stryroky W., J. Soc. Glass Technol., 32, 40 (1948).
 - 43.-Zschacke. E., Glastechn, Ber., 12, 227 (1934) citado por Salmang H., Fundamentos fisoco-químicos de la fabricación de vidrio, Aguilar, España (1962).
 - 44.-Ghering. L.G., J. A. C. S. ,27 , 373 (1944).
 - 45.-Bastick, R. E. & Gould . C. E., Journal Society Glass Technology, 33, 51-59 (1949).
 - 46.-Rodney W. S., J. Opt. Soc. Am., 45, 287 (1955).
 - 47.-Seddon, E., J. Soc . Glass. Technol. Vol.21, 281 (1937).
 - 48.-D. E Ferguson, O. C Dean & Douglas. D. A., The sol gel process for the preparation and remote fabrication of recycle fuels. Third United Nations International Conference on the Reaceful Uses of Atomic Energy. 11, 27, 237 (1964).
 - 49.-Oekstra. U.S. Pat. 2620314. Citado por Woodhead J. Journal de physique, 47, 2, c1-5 (1986).
 - 50.-Hass. P.A. Sol-gel and gel-sphere technology. Oak ridge national laboratory. Review, , 1, 1 (1984).
 - 51.-Woodhead J. L., Journal de physique, 47, 2, c1-5 (1986).
 - 52.-Woodhead J. L., Sol-gel process to ceramics. Particles using inorganic precursors. J. Materials Education, 6, 887 (1984)
 - 53.-Alexander. C. B. & Bugosh. J. (Du pont Co) U.S. Pat #2.294628. (1961). Citado por Woodhead J. L. Journal de physique, 47, 2, c1-5 (1986)

- 54.-Stringer, B., et al. Basic aspecty of the gel precipitation route to nuclear fuel, Radio Chemica Acta, 36, 31, 1-5 (1984).
- 55.-Carbon.R.V. The preparation of plutonia -urania fuels by a sol-gel process, Nov, 10, 3710-3714 (1969).
- 56.-Sumio Sakka & Kanichi Kamiya. Glasses from metal alcoholates, J. Non cristalline solids, 42, 403- 422 (1980).
- 57.-Zelinski. B. J. & Uhlmann. D. R., J.Phys. Chem. Solids., 45, 10, 1069-1090 (1984) .
- 58.-Lisa Klein. Sol-gel Glass technology update., The glass Industry, May, (1982).
- 59.-Partlow. D.P. & Yoldas. B. E., J. Non cryst. Solids, 46, 153 (1981).
- 60.-Bradley. D. C., Mehrotra. R. C. Metal oxides, Academic press, London (1978) 1-15.
- 61.-Sakka S., Treatise on materials science and technology, Herbert Hermann, New York, 22, (1982) 129.
- 62.-Zarzycki. J. et al. J. Mater. Sci. 17, 3371 (1982).
- 63.-Dummot. F., et al., J. Colloid Interface Sci., 55, 678 (1976).
- 64.-Iler Ralph. K. The chemistry of silica. Wiley Ed. New York (1979) 1-25.
- 65.-Brinker. C. J. and Scherer . G. W. Relationships between the sol to gel and gel to glass conversions. Proc. conf. cera. process. Gainesville.Florida. Ultraestructures processing of ceramics.Glasses and composites, Edited by L.L.Hench & D.R. Ulich for Wiley, New York (1984) 40-55.
- 66.-Rees. A.L. Chemistry of the defect state, Methuen, London (1954) 4-10.
- 67.-Stevels, J.M., J. Soc. Glass Technol., 30, 173 (1946).
- 68.-Dietzel. A. Z. Electrochem. 48, 9 (1942).
- 69.-Jebsen-Marwedel. H. Naturwiss, 17, 84 (1929). Citado por Salmang H. Fundamentos fisico-químicos en la fabricación de vidrio, Aguilar, España (1962)

- 70.-Tamman, G. Kristallisieren und Schmelzen, Liepzig, 1905, Aggregatzustande, Liepzig, 1932, Glastechn. Ber., 3, 73 (1925). Citado por Salmang H. Fundamentos fisico-químicos en la fabricación de vidrio, Aguilar, España (1962).
- 71.-Phase diagrams for ceramists. Journal of the American Ceramic Society, U.S.A. (1961) 5-10.
- 72.- Castellán W. G., Fisicoquímica. Fondo educativo interamericano, Puerto Rico (1971) 331-32.
- 73.-British Standard 2649: Methods for the analysis of glasses. Recommended procedure for the analysis of glass of the soda-lime-magnesia, silica type. BSI. Part I, 9-17 (1955)
- 74.-British standard 2649: Methods for the analysis of glass. Recommended procedure for the analysis of oxide potassium- oxide lead- oxide silica glasses. BSI, Part 3, 5-20 (1958)
- 75.-British Standard 2649. Recommended procedure for the analysis of sodio boric oxides-alumina- silica glasses of high silica and boric oxide content. BSI. Part 4, 5-21 (1963)
- 76.-Geilman. W., Glastechn. Ber. 28, 146-56 (1955). Citado por Holmyard E. J. A history of technology, Oxford at the clarendon press, London (1978).
- 77.-Turner. W. E. S., J. Soc. Glass. Tech. 38, 445-56 (1954).
- 78.-Newmann. B. and Kotyga, G. Z. Chem, 38, 776-80, 857-64 (1925).
- 79.-Matson F. R., Glass Ind., 30, 548 (1949)
- 80.-Luyet. B. J. Phys. Rev., 56, 1244 (1939).

- 81.-Donald F.Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons , U. S. A (1981).
- 82.-Paul. A., Chemistry of Glasses. Chapman and Hall.

London, (1982) 1-25.

83.-Levine I. N., Fisicoquímica, Mc Graw Hill
Latinoamericana, Colombia (1978) 212-13.