

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y  
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL SOBRE LA  
FORMACION Y CARACTERIZACION DE VIDRIOS  
OPTICOS DE ALTO INDICE DE REFRACCION  
DEL SISTEMA  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

TESIS  
DOCTOR EN CIENCIAS

Jesús Enrique Rivera Garibaldi

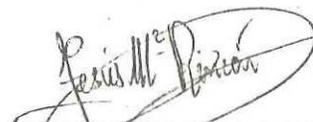
RESUMEN de la Tesis de Jesús Enrique Rivera Garibaldi presentada como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS EN FISICA APLICADA con opción en OPTICA. Ensenada, Baja California, México. Julio 1988.

ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL SOBRE LA FORMACION Y CARACTERIZACION DE VIDRIOS OPTICOS DE ALTO INDICE DE REFRACCION DEL SISTEMA  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Resumen aprobado por:



Dr. Luis Enrique Celaya S.  
Director de Tesis



Dr. Jesús M. Rincón L.  
Co-director de Tesis

Se estudia una nueva familia de vidrios ópticos a base de óxido de cadmio del tipo Flint con ventajas en el proceso de fabricación (Temp. fund.  $1250^\circ\text{C}$ ) con respecto a los existentes (Temp. fund.  $1450^\circ\text{C}$ ). Se define una metodología para caracterizar nuevos vidrios ópticos y un amplio trabajo experimental se ha llevado a cabo para determinar el área de formación de vidrio del ternario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  como una sección del cuaternario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . La tendencia a la devitrificación ha sido estudiada por Análisis Térmico Diferencial (ATD), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido (MET, MEB) y Microanálisis de Rayos X por dispersión de energías (MEB/ADEX).

Se hace una correlación entre la composición química, la microestructura y las principales propiedades ópticas (Índice de refracción, dispersión y transmisión espectral). Considerando los valores de índice de refracción ( $n_D=1.4924-1.9624$ ) y dispersión ( $\nu=20-50$ ) que se logran al variar el contenido de óxido de cadmio en estos vidrios, se definen las aplicaciones potenciales de estos materiales en óptica.

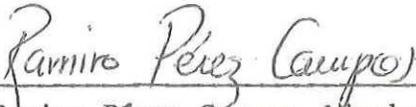
TESIS APROBADA PARA SU DEFENSA POR:



Dr. Luis Enrique Celaya Salcido, Director del Comité



Dr. Jesús María del Rincón López, Co-Director del Comité



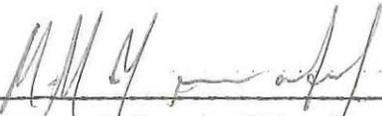
Dr. Ramiro Pérez Campos, Miembro del Comité



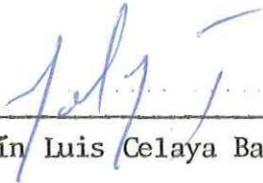
Dr. Robert Noble, Miembro del Comité



Dr. Mario Martínez García, Miembro del Comité



M.C. Manuel Yamada Shinoda, Jefe del Departamento de Optica



Dr. Martín Luis Celaya Barragán, Director de la División de Física Aplicada



M.C. Cuauhtémoc Nava Button, Director Académico

Tesis presentada en Julio 13, 1988

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE  
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

DIVISION DE FISICA APLICADA  
DEPARTAMENTO DE OPTICA

ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL SOBRE LA FORMACION Y CARACTERIZACION  
DE VIDRIOS OPTICOS DE ALTO INDICE DE REFRACCION DEL SISTEMA  
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el  
grado de DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

JESUS ENRIQUE RIVERA GARIBALDI

Ensenada, Baja California, Julio de 1988.

## DEDICATORIA

A mis padres y hermanos

A Zyanya, Mixely y mi compañera Carmen

A los investigadores del Departamento de Optica del CICESE y a los Dres. Luis Enrique Celaya S. y Jesús Ma. Rincón L. por la colaboración prestada en la dirección de este trabajo.

## AGRADECIMIENTOS

A mis directores de Tesis Dr. Luis Enrique Celaya S. y Dr. Jesús Ma. Rincón L. por los conocimientos y el apoyo que me brindaron en el desarrollo de este trabajo.

En forma especial a todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio de España (ICV) del CSIC y a los compañeros del Departamento de Óptica de la División de Física Aplicada del CICESE.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Asimismo, al Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España por el convenio de cooperación establecido con CONACYT.

A los miembros de mi Comité de Tesis Dr. Mario Martínez, Dr. Ramiro Pérez y Dr. Robert Noble por la revisión y crítica de este trabajo.

## CONTENIDO

	<u>Página</u>
I. INTRODUCCION	1
II. DESARROLLO DE VIDRIOS OPTICOS	5
II.1 Evolución de los vidrios ópticos (diagrama n - ) y ventajas que se han obtenido en el diseño de sistemas ópticos con el desarrollo de estos ma- teriales.	5
II.2 Vidrios y vitrocerámicos con contenido de cadmio.	7
III. PARTE EXPERIMENTAL: COMPOSICIONES FORMULADAS, FUSION Y MOLDEADO DE VIDRIOS Y VITROCERAMICOS DEL SISTEMA Na <sub>2</sub> O-CdO-SiO <sub>2</sub> .	9
III.1 Metodología utilizada para la preparación y carac- terización de muestras	9
III.2 Formulación de muestras	14
III.3 Proceso de fabricación a nivel laboratorio	17
IV. CARACTERIZACION FISICOQUIMICA: METODOS Y RESULTADOS	21
IV.1 Composición química y estructura	21
IV.1) Análisis químico	21
IV.2) Microscopía electrónica (SEM y TEM)	22
IV.3) Microanálisis (SEM, EDX)	22
IV.4) Difracción de rayos X (DRX)	26
IV.5) Espectroscopía infrarroja	33
IV.2 Propiedades ópticas	43
IV.2.1) Índice de refracción y dispersión	43
IV.2.2) Transmitancia espectral	46
IV.3 Propiedades tecnológicas	48
IV.3.1) Microdureza	48
IV.3.2) Densidad	49
IV.3.3) Análisis térmico diferencial (ATD)	51
IV.3.4) Microscopía óptica de alta temperatura ( -T)	51
V. RESULTADOS Y DISCUSION	55
V.1 Determinación del área de formación de vidrio en el ternario Na <sub>2</sub> O-CdO-SiO <sub>2</sub> como una sección del sistema cuaternario Na <sub>2</sub> O-CdO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .	55

## CONTENIDO (Continuación)

	<u>Página</u>
V.2 Vidrios y vitrocerámicos del campo primario de cristalización de la sílice en el diagrama $Al_2O_3-SiO_2$	60
V.3 Vidrios y vitrocerámicos del campo primario de cristalización de silicatos de cadmio.	64
V.4 Vidrios y vitrocerámicos ricos en $Na_2O$ : Campos de cristalización de silicatos de sodio y/o feldespatos de cadmio.	65
V.5 Efecto de los compuestos de cadmio $CdO$ , $CdCO_3$ , $Cd(NO_3)_2$ y $CdSO_4$ sobre la microestructura de vidrios y vitrocerámicos del sistema $Na_2O-CdO-Al_2O_3-SiO_2$ .	68
V.6 Variación de las propiedades ópticas en función de la composición química en vidrios ópticos del sistema $Na_2O-CdO-Al_2O_3-SiO_2$ .	74
V.7 Propiedades ópticas de los binarios $CdO-Na_2O-CdO-SiO_2$ .	78
V.8 Propiedades térmicas y mecánicas de interés tecnológico en los vidrios y vitrocerámicos del sistema $Na_2O-CdO-Al_2O_3-SiO_2$ .	82
VI. APLICACIONES.	88
VI.1 Vidrios ópticos de alto índice de refracción del sistema $Na_2O-CdO-Al_2O_3-SiO_2$ .	88
VI.2 Vitrocerámicos del sistema $Na_2O-CdO-Al_2O_3-SiO_2$ transmisores del lejano infrarrojo.	93
VI.3 Ventanas de radiación transmisoras del cercano infrarrojo y absorbedoras de radiación del espectro visible (black glass).	94
VII. CONCLUSIONES.	97
VII.1 Logros.	97
VII.2 Futuras líneas de investigación.	99
LITERATURA CITADA.	101
ANEXO.	105

## LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
1. Regiones de vidrios ópticos en el diagrama $n_D-v$ .	6
2. Localización en el diagrama $n_D-v$ de los vidrios obtenidos en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	7
3. Metodología utilizada para la preparación y caracterización de muestras.	10
4. Formulaciones experimentales realizadas en el diagrama triaxial $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	15
5. Velocidad de enfriamientos de las muestras elaboradas (L).	19
6. Itinerario típico realizado en la fabricación de muestras a nivel laboratorio (300 gr. Batch).	20
7. Muestras seleccionadas para realizar el análisis de fases cristalinas en materiales vítreos del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	27
8. Resultados DRX de los vidrios con alto contenido de $\text{SiO}_2$ del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ (Fase primaria de cristalización de la sílice).	28
9. Resultados DRX de los vidrios con alto contenido de $\text{CdO}$ del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ (Fase de cristalización de los metasilicatos de cadmio).	29
10. Resultados DRX de los vidrios con alto contenido de $\text{Na}_2\text{O}$ del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	30
11. Bandas de absorción correspondientes a diferentes cristalizaciones de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	39
12. Espectro infrarrojo de la muestra 3R del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	40
13. Espectro infrarrojo de la muestra 23R de vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	41
14. Espectro infrarrojo de la muestra 37R de vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	42
15. Refractómetro digital utilizado para medir el índice de	

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
refracción de las muestras de alto índice.	44
16. Muestras seleccionadas en el diagrama $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ para determinar la densidad (la flecha indica el desplazamiento de la composición teórica a la composición experimental).	49
17. Análisis térmico diferencial (ATD) para vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	52
18. Fotografías del proceso de calentamiento (25-1500°C) obtenidas por microscopía óptica de alta temperatura (muestra 15R).	54
19. Materiales obtenidos por enfriamiento rápido (moldeados) de las composiciones formuladas en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	56
20. Materiales obtenidos por enfriamiento lento (200°C/hr) de las composiciones formuladas en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	56
21. Análisis químicos de los materiales obtenidos en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ considerando los tres componentes principales. El área de formación de vidrio es indicada por la línea punteada.	57
22. Localización del área de formación de vidrio (líneas paralelas) en la sección ternaria $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ del sistema cuaternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Las líneas punteadas indican la posible área de formación de vidrios en el cuaternario.	59
23. a) Microfotografía del vidrio ópalo por MET (X18000 y X36000). b) Microfotografía del vidrio ópalo por MEB (X17000 y X25000).	61
24. a) Microfotografía del vidrio ópalo lixiviado con HF al 2% (X6400). b) Espectros MEB/AXDE promedio y dentro de las zonas lixiviadas.	62
25. a) Espectro MEB/AXDE obtenido en la matriz. b) Espectro MEB/AXDE obtenido en las gotas. Ambos espectros fueron obtenidos dentro del dominio.	63

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
26. a) Microfotografía muestra 30R (cristalizaciones de silicatos de sodio X720). b) Microfotografía MEB del vidrio ópalo 33L. c) Espectro MEB/AXDE obtenido en la matriz muestra 33L. d) Espectro MEB/AXDE obtenido en el cristal muestra 33L.	67
27. a) Microfotografía (MEB) vidrio 2R enfriado rápidamente (7200X). b) Difracción de rayos X (DRX) muestra 2R ( 60% SiO <sub>2</sub> ).	69
28. a) Microfotografía (MEB) de vidrio ópalo obtenido por enfriamiento lento (10,000X)(muestra 1L). b) Espectro MEB/AXDE Matriz. c) Espectro MEB/AXDE fases interconectadas.	70
29. a) Microfotografía MEB obtenida en el vitrocerámico 12L. Cristales prismáticos y alargados (aprox. 5-7 $\mu$ m). b) Espectro AXDE obtenido en el vitrocerámico 12L con la muestra recubierta con una película delgada de oro.	71
30. a) Espectro MEB/AXDE del vitrocerámico 12L sin recubrimiento de oro. b) Espectro promedio del vidrio original 12R (Véase la baja intensidad del pico de S (2.30 KeV).	72
31. Curvas de dispersión en vidrios del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .	75
32. Variación del índice de refracción, función del contenido de CdO, en vidrios del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .	76
33. Variación del número de Abbe en función del contenido de CdO en vidrios del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .	77
34. Localización de los vidrios del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> en el diagrama de vidrios ópticos.	77
35. Transmisión espectral en vidrios del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .	78
36. DRX de las muestras CS1 y CS5(L) del sistema CdO-SiO <sub>2</sub> .	80
37. Curvas de dispersión de vidrios con alto contenido de óxido de cadmio del sistema CdO-SiO <sub>2</sub> .	80

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
38. Variación del índice de refracción en función del contenido de cadmio en vidrios del sistema CdO-SiO <sub>2</sub> .	81
39. Trasmisión espectral en vidrios del sistema CdO-SiO <sub>2</sub> .	81
40. Variación de la viscosidad en función de la temperatura para vidrios de la zona inferior del área de formación de vidrio del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .	86
41. Variación de la viscosidad en función de la temperatura para vidrios de la zona central del área de formación de vidrio del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .	86
42. Variación de la viscosidad en función de la temperatura para vidrios de la zona superior del área de formación de vidrio del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .	87
43. Variación de la microdureza Vickers (Hv, Kp/mm <sup>2</sup> ) en función del contenido de CdO en los vidrios del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .	87
44. Doblete acromático para corrección de la aberración cromática longitudinal.	91
45. Diseño de una lente de cámara para cine usando vidrios ópticos de alto índice de refracción. a) Diseño utilizando vidrios de bajo índice de refracción b) Diseño utilizando vidrios de alto índice de refracción	92
46. Trasmisión espectral de vitrocerámicos (diferentes tiempos de tratamientos térmicos) obtenidos a partir de la muestra 7R del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .	93
47. Aplicaciones típicas de vidrios negros en instrumentación óptica.	95
48. Transmitancia espectral de diversos filtros de vidrio negro obtenidos en vidrios de silicatos de cadmio.	96

## LISTA DE TABLAS

<u>Tabla</u>	<u>Página</u>
I. Formulaciones experimentales realizadas en el sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-.	16
II. Formulaciones experimentales realizadas en el sistema CdO-SiO <sub>2</sub> .	16
III. Composición química teórica de los vidrios y vitrocerámicos fabricados en el sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-SiO <sub>2</sub> .	18
IV. Análisis químico de vidrios formulados en el sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-SiO <sub>2</sub> en crisoles silicoaluminosos.	21
V. Estudios de microscopía electrónica (MEB y TEM) (MEB/EDX) para muestras del campo primario de cristalización de la sílice.	23
VI. Estudios de microscopía electrónica (MEB y TEM) y microanálisis EDX para muestras del campo primario de cristalización de los silicatos de cadmio.	24
VII. Estudios de microscopía electrónica de vidrios ricos en sodio.	25
VIII. Estudios DRX para vidrios del sistema CdO-SiO <sub>2</sub> a diferentes temperaturas.	31
IX. Estudios DRX para vidrios del sistema CdO-Na <sub>2</sub> O a diferentes temperaturas.	32
X. Vibraciones características de los vidrios del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-SiO <sub>2</sub> .	38
XI. Índice de refracción y dispersión en vidrios del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-SiO <sub>2</sub> .	45
XII. Índice de refracción y dispersión en vidrios del sistema CdO-SiO <sub>2</sub> .	46
XIII. Transmitancia espectral en vidrios del sistema Na <sub>2</sub> O-CdO-SiO <sub>2</sub> .	47
XIV. Transmitancia espectral en vidrios del sistema CdO-SiO <sub>2</sub> .	47

LISTA DE TABLAS (Continuación)

<u>Tabla</u>	<u>Página</u>
XV. Dureza Vickers de vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	48
XVI. Densidad ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ ) para diferentes composiciones de vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	50
XVII. Viscosidad estandar (poises) de los puntos característicos de los vidrios en general.	53
XVIII. Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) de los diferentes puntos característicos ( $\log$ poises) para diversas muestras de vidrio del sistema $\text{NaO}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .	54
XIX. Formulaciones teóricas del binario $\text{CdO}-\text{SiO}_2$ fundidas en crisoles silicoaluminosos para delimitar la zona de formación de vidrio.	59
XX. Microanálisis (MEB/EDX) cuantitativos del vidrio 12R y su correspondiente vitrocerámico 12L; (composición formulada es 20% $\text{Na}_2\text{O}$ , 40% $\text{CdO}$ y 40% peso $\text{SiO}_2$ ).	73
XXI. Longitudes de onda seleccionadas para medir el índice de refracción.	74
XXII. Propiedades de los vidrios Flint a base de ( $\text{PbO}$ ) y ( $\text{CdO}$ ) de los sistemas $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ y $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ respectivamente.	89
XXIII. Aplicaciones típicas de los vidrios ópticos tipo Flint.	90
XXIV. Iones responsables de la coloración negra en vidrios de silicatos de cadmio.	95

ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL SOBRE LA FORMACION Y CARACTERIZACION DE  
VIDRIOS OPTICOS DE ALTO INDICE DE REFRACCION DEL SISTEMA  
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

I. INTRODUCCION

Las direcciones actuales de la investigación en vidrios ópticos están encaminadas al desarrollo de procesos de fabricación de baja temperatura, nuevos materiales y composiciones (Ulrich, 1984).

El objetivo de la presente Tesis Doctoral es desarrollar una nueva familia de vidrios ópticos a base de óxido de cadmio del tipo Flint, con ventajas en el proceso de fabricación con respecto a los ya existentes, haciéndose una correlación entre la composición química, la microestructura y las propiedades ópticas. Estas investigaciones están enmarcadas dentro del Proyecto de Colaboración Científica entre el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (CSIC) y el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE)(México).

En el primer capítulo se hace una descripción de la evolución de los vidrios ópticos en base al diagrama  $n_D - D$  y el desarrollo que han ocasionado estos materiales en el diseño de instrumentación y elementos ópticos. Además, se presenta una revisión bibliográfica de los trabajos realizados por otros autores en la obtención y caracterización de vidrios y vitrocerámicos con contenidos de cadmio.

En el Segundo Capítulo se describe la metodología utilizada para la fabricación y caracterización de las muestras. Se presentan las composiciones químicas teóricas de los vidrios estudiados en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  y en los binarios  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}$ , haciéndose una breve descripción del proceso de fabricación de muestras a nivel laboratorio.

En el Capítulo III se presentan los diversos métodos de caracterización utilizados. En la primera parte se describen los métodos y resultados obtenidos en la caracterización química y estructural. La composición química de los vidrios obtenidos se realizó por espectrofotometría de flama, absorción atómica y análisis gravimétrico. La caracterización estructural se realizó utilizando diversas técnicas como son microscopía electrónica de transmisión, de barrido, y microanálisis de rayos X por dispersión de energías (MET, MEB, MEB/AXDE), difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (IR) y estudios preliminares de análisis químico por espectroscopía de electrones (AQEE=ESCA), resonancia magnética nuclear (RMN) y resonancia paramagnética electrónica (RPE).

En la segunda parte se presentan los métodos y resultados obtenidos al llevar a cabo la caracterización óptica de los vidrios y vitrocerámicos fabricados, haciendo énfasis en las propiedades de índice de refracción, dispersión y transmitancia espectral.

En la tercera parte se describen los métodos y los resultados obtenidos por microdureza, densidad y variaciones de viscosidad en función de la temperatura por microscopía óptica de calefacción y análisis térmico diferencial (MOC y ATD), que son propiedades físicas de gran interés

tecnológico.

En el Capítulo IV se hace una discusión de los resultados obtenidos, tomando como base las publicaciones realizadas durante el desarrollo de la tesis. Inicialmente se determinó el área de formación de vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  como una sección del cuaternario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Una amplia zona de vidrios transparentes y opales ha sido encontrada cerca del vértice del  $\text{SiO}_2$ ; sin embargo, en este sistema se pueden obtener vitrocerámicos por enfriamiento lento del fundido. Los análisis químicos de los vidrios y los resultados del microanálisis (MEB/AXDE) se dan y comparan para vidrios localizados en el centro del área de formación de vidrio del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Los vidrios obtenidos fueron caracterizados microestructuralmente por MET y MEB, microanálisis AXDE y, definiendo las principales fases cristalinas, que se forman por devitrificación de los mismos. Por otro lado, se estudió el efecto de los compuestos de cadmio  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{CdSO}_4$  sobre la microestructura de los vidrios y vitrocerámicos obtenidos, así como los diferentes tipos de inmiscibilidad líquido-líquido que se presentan al variar la composición química e historia térmica de las muestras.

Las muestras de mayor homogeneidad se seleccionaron para determinar las propiedades ópticas en los vidrios del sistema  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Se presentan mediciones de la variación del índice de refracción en función del contenido de óxido de cadmio, así como la variación del índice de refracción y transmisión espectral en función de la

longitud de onda en el rango de 0.4 a 0.7 nm y 0.2-2.6 nm respectivamente.

Utilizando microscopía óptica de alta temperatura se determinó la variación de la viscosidad en función de la temperatura para vidrios del sistema en estudio. Las temperaturas de recocido, moldeado y temperatura crítica que favorece la tendencia a la devitrificación. Además, se presenta la variación de la microdureza Vickers en función del contenido de óxido de cadmio para los vidrios con aplicaciones potenciales en la industria óptica.

En el Capítulo V se presentan tres aplicaciones de los vidrios y vitrocerámicos obtenidos. Primeramente se discuten las aplicaciones típicas de los vidrios de cadmio tipo Flint, posteriormente se presentan los resultados obtenidos en la fabricación de ventanas de radiación absorbentes del espectro visible y transmisores del cercano infrarrojo (black glass) con aplicaciones en dispositivos de polarización de alta energía y finalmente, se discuten los efectos de controlar la separación de fases y generación de cristalizaciones en los vitrocerámicos sobre la transmisión en el lejano infrarrojo.

A manera de conclusión en el Capítulo VI se presenta una descripción de los logros obtenidos y las futuras líneas de investigación a las que dará origen el presente trabajo.

## II. DESARROLLO DE VIDRIOS OPTICOS.

### II.1 Evolución de los vidrios ópticos (diagrama n - ) y ventajas que se han obtenido en el diseño de sistemas ópticos con el desarrollo de estos materiales.

El desarrollo de la industria de los instrumentos ópticos ocasiona en el siglo XIX un gran avance en la investigación científica del vidrio (Fernández, 1985). En este sentido la contribución mas valiosa se debió a Otto Schott, con quien puede decirse que empieza en Alemania la moderna era científica de este material.

Las sistemáticas investigaciones de Schott en colaboración con Ernest Abbe permitieron obtener una gran diversidad de nuevos vidrios y establecer la variación de sus propiedades en función de la composición química (Masikant, 1985).

La investigación básica y aplicada realizada sobre vidrios ópticos puede resumirse analizando la carta de vidrios ópticos realizada por Sun y Sheppard. La parte clara de la Fig. 1, representa los vidrios desarrollados hasta 1934. Nótese el gran desarrollo que han tenido estos materiales de 1934 a la fecha.

La obtención de estos nuevos vidrios ha permitido diseñar elementos ópticos con las siguientes características:

- 1) Reducción de la curvatura de Petzval y obtener mejor corrección de

campo.

- 2) Aumentar la resolución de lentes.
- 3) Reducción de la complejidad de los sistemas ópticos.
- 4) Producir elementos ópticos acromáticos y apocromáticos.
- 5) Reducción de aberraciones de tercer orden en los sistemas ópticos.
- 6) Producir elementos ópticos para diferentes zonas del espectro dependiendo de la aplicación, etc.

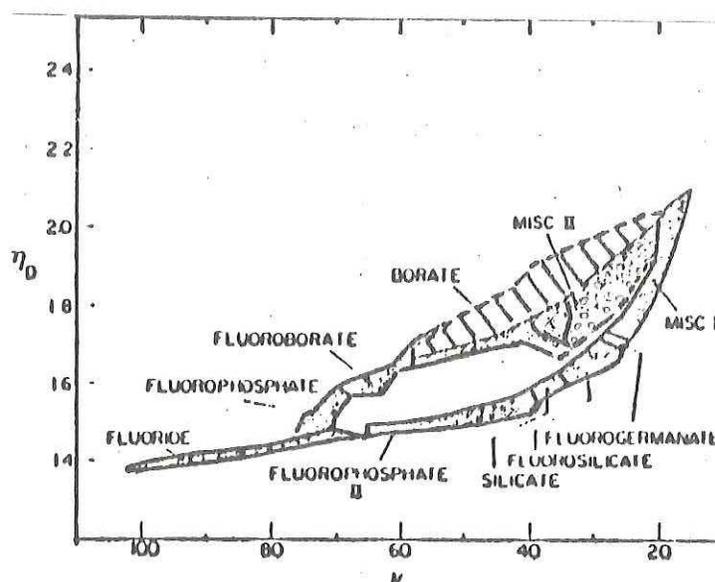


FIG. 1. Regiones de vidrio óptico en el diagrama  $n_D-v$ .

Los vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  que han sido estudiados en el presente trabajo están ubicados en la zona oscura marcada en la Fig. 2 del diagrama de vidrios ópticos. Debido a las variaciones del índice de refracción al modificar el contenido de óxido de cadmio en estos vidrios, es posible producir sistemas ópticos menos complejos con aplicaciones en el visible y cercano infrarrojo. Asimismo, al estudiar los vidrio opales obtenidos por tratamientos térmicos de los vidrios originales, se han

formulados muestras con alto contenido de óxido de cadmio (60-95% CdO) que transmiten el lejano infrarrojo.

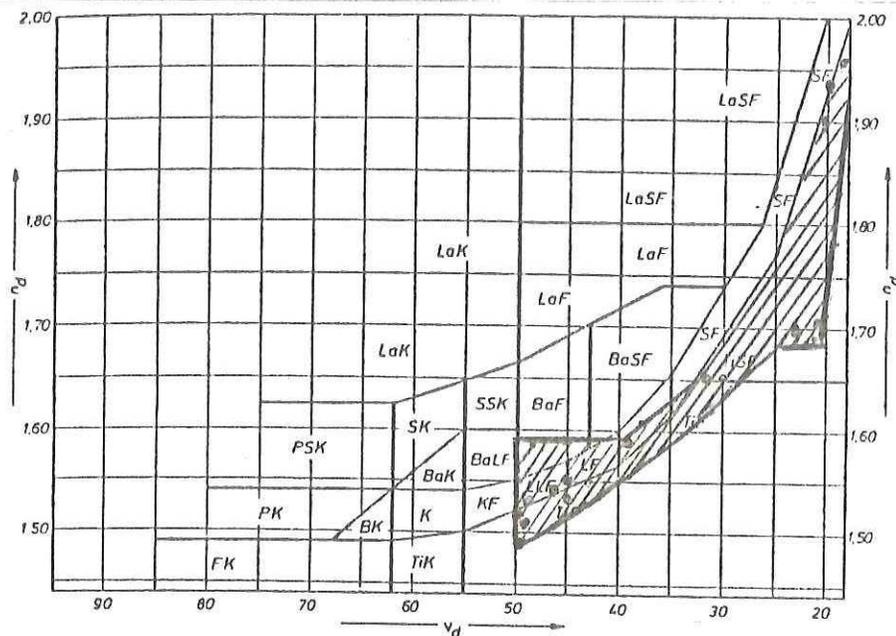


Fig. 2 Localización en el diagrama  $n_p - \nu$  de los vidrios obtenidos en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

## II.2 Vidrios y vitrocerámicos con contenido de óxido de cadmio.

En particular los vidrios y materiales vitrocerámicos que contienen óxido de cadmio han sido poco estudiados. Izumitani y Asahara (1968) han estudiado la influencia del  $\text{TiO}_2$  en el fenómeno de separación de fases del sistema binario  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$ .

Melnick y Col (1951) han estudiado la zona de formación del vidrio en el sistema  $\text{SiO}_2-\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$ . Estos ensayos se hicieron usando pequeñas cantidades de  $\text{F}_2\text{Ca}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como fundente y homogenizante respectivamente. (Estudios para aplicaciones en la industria nuclear). Meiling (1973)

logra vidrios fotocromicos útiles con pequeñas cantidades adicionales de cobre con el sistema  $\text{SiO}_2\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$ . Los mecanismos de obscurecimiento de estos vidrios aún no son bien conocidos.

Caslavska y col. (1983) han estudiado el sistema  $\text{GeO}_2\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$  ocupándose especialmente de la separación de fases que tiene lugar en el sistema. Vidrios del sistema  $\text{PbO-CdO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-Gd}_2\text{O}_3\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO-B}_2\text{O}_3$  han sido utilizados como fase dispersa en los componentes metálicos de control de reactores nucleares (Drield and Hensler, 1958).

Matecki y col. (1983) han estudiado la formación de vidrio en sistemas que involucran  $\text{CdF}_2$  y  $\text{CdCl}_2$  en los siguientes ternarios:  $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2\text{-ZnF}_2$ ,  $\text{CdCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-KCl}$  y  $\text{CdCl}_2\text{-CdF}_2\text{-BaF}_2$ . Estos vidrios de haluros de cadmio poseen aplicaciones potenciales para el infrarrojo, aunque tienen la desventaja de su alto grado hidrosκόpico.

En cuanto a materiales vitrocerámicos, existen también varios sistemas estudiados. McMillan y Hodgson (1964) han estudiado vidrios del sistema  $\text{CdO-In}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  y  $\text{CdO-In}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  como materiales útiles para la absorción de neutrones lentos para la industria nuclear.

Janakirama (1962) ha estudiado el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$ , haciendo énfasis en la separación de fases.

Por último, Rincón(1982) estudió el sistema  $\text{SiO}_2\text{-CdO-Li}_2\text{O}$  para obtener materiales vitrocerámicos con posibilidades de uso en la industria nuclear.

### III. PARTE EXPERIMENTAL: COMPOSICIONES FORMULADAS, FUSION Y MOLDEADO DE VIDRIOS Y VITROCERAMICOS DEL SISTEMA $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

#### III.1 Metodología utilizada para la preparación y caracterización de muestras vítreas.

La metodología desarrollada para llevar a cabo el estudio de una nueva familia de vidrios ópticos se muestra en la Fig. 3.

Primeramente se selecciona el sistema que se pretende estudiar y se realizan las formulaciones en el diagrama binario, ternario, etc. según sea el caso. Las formulaciones teóricas se hacen de acuerdo al tipo de estudio que se pretenda realizar. Por ejemplo, si se pretende hacer un barrido de composiciones para determinar la zona de formación de vidrio, las muestras se formulan con variaciones grandes en su composición, pero si se requiere un estudio de predicción de propiedades ópticas en función de la composición química, las formulaciones deben hacerse en una zona específica del diagrama ternario para que los modelos teóricos se cumplan y por lo tanto las formulaciones tienen pequeñas variaciones en composición química.

Para la fabricación de las muestras a nivel de laboratorio, se recomienda que se realicen en un horno eléctrico con atmósfera controlada, con una historia térmica predeterminada en crisoles de platino, para evitar en lo posible las variaciones en las composiciones formuladas. El tipo de materias primas seleccionadas deber ser de alta pureza (grado reactivo) y debe cuidarse la forma en que se alimentan los diversos compuestos de cada elemento que interviene en la fusión (carbonatos, sulfatos, nitratos,

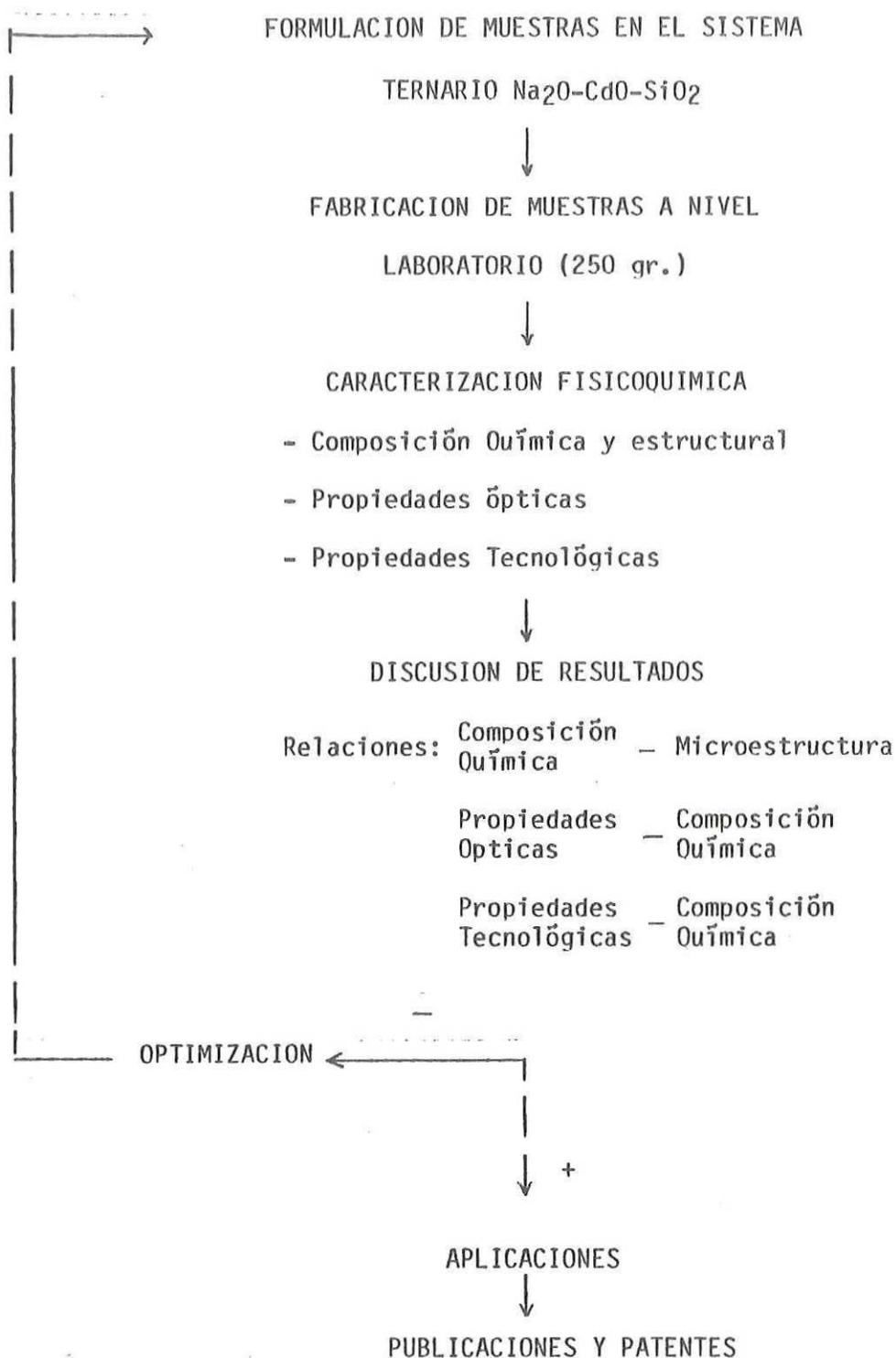


FIGURA 3. Metodología utilizada para la preparación y caracterización de muestras.

óxidos). La granulometría y los compuestos afinantes, así como la homogenización de la mezcla de materias primas y del fundido son de suma importancia para obtener muestras homogéneas.

La caracterización físicoquímica de las muestras resulta esencial para interpretar el comportamiento del vidrio y poder mejorarlo. Disponer de una caracterización estructural completa requiere conocer múltiples y variados aspectos, como son el tipo de elementos que constituyen el vidrio, su estado de oxidación, la naturaleza y la intensidad de su enlace, su índice de coordinación, el grado de orientación reticular, la posible existencia de heterogeneidades y su composición, el nivel de homogeneidad química y la distribución de los distintos componentes, el estado de la superficie y sus posibles alteraciones, etc. Evidentemente no existe un método único, que pueda aportar esta serie de datos, por lo que hay que recurrir a un conjunto de técnicas instrumentales que permitan obtener los conocimientos requeridos.

La composición química de las muestras se puede obtener por diversas técnicas analíticas (gravimetría, absorción atómica y fotometría de flama). La técnica instrumental más empleada en la investigación cristaloquímica es la difracción de rayos X (DRX). No obstante que los vidrios carecen de una ordenación estructural de largo alcance, esta técnica en el estudio del estado vítreo es de gran utilidad (Krömer, 1973)(Zarzycki, 1974).

La espectroscopía de absorción óptica en sus distintas modalidades (UV,VIS, IR) permite determinar la frecuencia y la intensidad de la radiación luminosa absorbida por el vidrio cuando éste es irradiado dentro

de un determinado intervalo espectral. La información que suministra esta técnica al analizar las bandas registradas es sobre los tipos de agrupamientos presentes y la intensidad de sus enlaces (Bates, 1961).

La resonancia magnética nuclear (RMN) tiene como fundamento la introducción de una serie de niveles de energía igualmente espaciados entre sí, por interacción de un fuerte campo magnético con un dipolo magnético nuclear. Esta técnica se utiliza principalmente para determinar el número de coordinación del elemento formador de vidrio (Pople, 1959). Para determinar el estado de oxidación de iones de transición, para establecer su índice de coordinación y para verificar las posibles deformaciones existentes en los agrupamientos, es común utilizar la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE) (Karapetjan, 1966).

En los últimos años se han desarrollado otras técnicas que han hecho posible el estudio no destructivo de pequeñas zonas de la superficie del vidrio y de otros materiales (Fox, 1981).

En la microscopía electrónica de barrido (MEB) se dirige sobre la superficie de la muestra un haz de electrones primarios, análogo al utilizado en la microscopía electrónica de transmisión (MET). Por la interacción de estos electrones con el material se emiten electrones secundarios que son recogidos por un fotomultiplicador para formar sobre un tubo de rayos catódicos la imagen de la superficie (20-30 nm de profundidad). La información visual de la superficie puede complementarse acoplado al microscopio un detector de rayos X que realiza simultáneamente un análisis químico de la zona observada. La detección de los rayos X

emitidos se puede hacer con un detector de dispersión de longitud de onda o con un detector de estado sólido (cristal de Si(Li) que dispersa la energía (AXDE). La profundidad de escape de los rayos X es del orden de unos 1000nm y el área de observación del microanalizador puede reducirse hasta 100nm (González Peña, 1969).

La espectroscopía electrónica Auger se basa en que cuando se excita un átomo (con un haz de electrones de alta energía) éste libera un electrón de alguno de sus niveles electrónicos internos, por lo cual queda ionizado dando lugar a un hueco electrónico. En seguida, el átomo tiende a recuperar su estado base haciendo que un segundo electrón proveniente de alguno de sus niveles electrónicos superiores ocupe dicho hueco. En esta transición se libera cierta cantidad de energía que al ser capturada por un tercer electrón del mismo átomo, adquiere la energía cinética suficiente como para ser emitido al vacío y ser detectado como electrón Auger. Como la profundidad de la que escapan los electrones Auger es de aproximadamente solo 1nm, se puede obtener la composición química de las capas superficiales (Palmberg, 1972). Similarmente, con la espectroscopía fotoelectrónica inducida por rayos X (AQEE) con fundamento análogo a la técnica anterior se pueden obtener espectros para distinguir oxígenos puentes de los no puentes (Brückner , 1966). La profundidad de análisis es de alrededor de 1 a 2nm.

Además de estas técnicas anteriormente mencionadas existen otras mas específicas de las que pueden obtenerse importantes conclusiones estructurales del estado vítreo.

En particular para el presente trabajo, son de primordial interés las propiedades ópticas de los vidrios obtenidos (transmitancia espectral, índice de refracción y dispersión). La transmitancia espectral se determinó en un espectrofotómetro y las mediciones de índice y dispersión se realizaron por diversos métodos, como son el refractómetro de Abbe, método de mínima desviación y refractómetro digital (Smith, 1966) (Fanderlik, 1983).

Por otro lado, se determinaron las propiedades de interés tecnológico como son microdureza, densidad y las variaciones de viscosidad con la temperatura para las muestras con mayor potencial de aplicaciones.

Los resultados obtenidos por las diversas técnicas empleadas, son las que permiten conocer las variaciones de las propiedades en función de la composición y poder optimizar las formulaciones iniciales.

### III.2. Formulación de muestras.

Dado que el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  presenta propiedades muy interesantes como vidrio óptico (en trabajos anteriores habíamos encontrado una variación lineal del índice de refracción con respecto al contenido de óxido de cadmio), se ha procedido a estudiar las zonas potencialmente útiles para la obtención de vidrio óptico.

Se han formulado 37 mezclas experimentales con el objetivo de determinar la zona de formación de vidrio del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  cuya composición química teórica se ilustra en la Fig. 4.

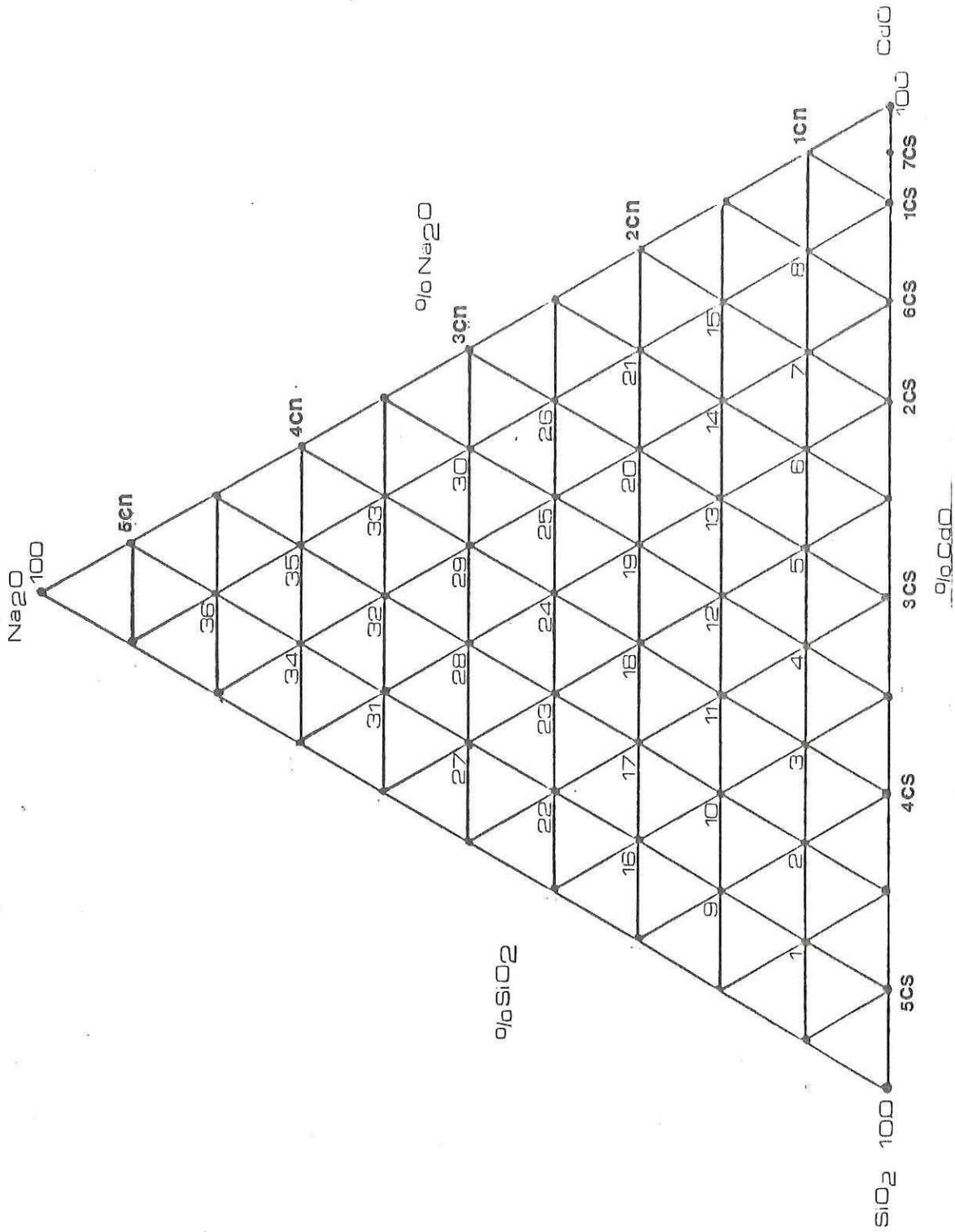


FIG. 4. Formulaciones experimentales realizadas en el diagrama triaxial.

TABLA I.- Formulaciones experimentales realizadas en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}$ .

Muestra No.	Composición Química		% Peso
	CdO	$\text{Na}_2\text{O}$	
1CN	90	10	
2CN	70	30	
3CN	50	50	
4CN	30	70	
5CN	10	90	

TABLA II.- Formulaciones experimentales realizadas en el sistema  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Muestra No.	Composición Química		% Peso
	CdO	$\text{SiO}_2$	
1 CS	90	10	
2 CS	70	30	
3 CS	50	50	
4 CS	30	70	
5 CS	10	90	
6 CS	80	20	
7 CS	95	5	

Para poder proponer el diagrama de fases del sistema indicado anteriormente, era necesario estudiar los binarios  $\text{CdO-Na}_2\text{O}$  y  $\text{CdO-SiO}_2$  cuyas composiciones formuladas se ilustran en las Tablas 1 y 2. Los resultados obtenidos, aunados con los conocimientos existentes sobre el binario  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  (Morey, 1954) nos permitiría definir el diagrama de fases e iniciar una investigación a fondo del óxido de cadmio como compuesto formador de vidrio.

### III.3. Proceso de fabricación de muestras a nivel laboratorio.

Dada la toxicidad de los compuestos de cadmio, la fabricación de vidrios y vitrocerámicos con altos porcentajes de cadmio, requiere de instalaciones y equipos de seguridad especiales por la volatilidad de estos compuestos a altas temperaturas.

La administración por cualquier vía de dosis equivalentes a 10 gr por cada 100 gr de alimento ocasiona leves inhibiciones enzimáticas, al incrementarse la dosis a 20 gr por cada 100 gr. de alimento empiezan a provocarse anomalías en la síntesis de los glóbulos rojos en las células y ambos efectos ocasionan trastornos a las células cerebrales que pueden llegar a ser permanentes (Stanford, 1987).

Con las precauciones requeridas dada la toxicidad de estos materiales, se fabricaron las composiciones formuladas con materias primas grado reactivo pulverizadas a 60 mallas en un mortero de ágata. Los diferentes compuestos utilizados para la fabricación de las muestras se ilustran en la Tabla III, alimentándose las concentraciones de cadmio en diversos

Tabla III.- Composición química teórica de los vidrios y vitrocerámicos fabricados en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Concentración % Peso

Muestra No.	$\text{SiO}_2$	$\text{CdO}$				$\text{Na}_2\text{O}$
		$\text{CdO}$	$\text{CdCO}_3$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CdSO}_4$	
1	80		6	4		10
2	70		12	8		10
3	60		18	12		10
4	50		24	16		10
5	40		30	20		10
6	30		36	24		10
7	20		8		62	10
8	10		10		70	10
9	70	10				20
10	60	20				20
11	50		7.5		22.5	20
12	40			20	40	20
13	30	50				20
14	20					20
15	10	70				20
16	60	10				30
17	50	20				30
18	40	7.5			22.5	30
19	30	40				30
20	20	50				30
21	10	60				30
22	50	10				40
23	40	20				40
24	30	30				40
25	20	40				40
26	10	50				40
27	40	10				50
28	30	20				50
29	20	30				50
30	10	40				50
31	30	10				60
32	20	20				60
33	10	30				60
34	20	10				70
35	10	20				70
36	10	10				80
37	5	90				5

compuestos (óxido, carbonato, nitrato y sulfato) con el fin de estudiar la contribución de éstos sobre las propiedades de las muestras. Además se agregaron concentraciones constantes de óxido de Arsénico ( $As_2O_3$ ) y antimonio ( $Sb_2O_3$ ) como agentes afinantes.

La mezcla de materias primas fueron homogenizadas durante 15 min. en un molino de bolas cerámicas y fundidas en un horno eléctrico de resistencias de superkantal a  $1450^{\circ}C$  en crisoles silico-aluminosos fabricados en el CICESE (Celaya, L.E. y Rivera E., 1986). Las muestras fueron homogenizadas a esta temperatura con una varilla de alta alumina (44 rpm) para evitar gradientes de concentración. Posteriormente, una parte del fundido se moldeó (R) sobre placas de bronce precalentadas a  $300^{\circ}C$  y el resto fué enfriado lentamente a una velocidad de  $200^{\circ}C/hr.$  (L). (Ver Fig 5)

En la Fig. 6 se muestra el itinerario térmico con el cual se llevó a cabo la fabricación de las muestras.

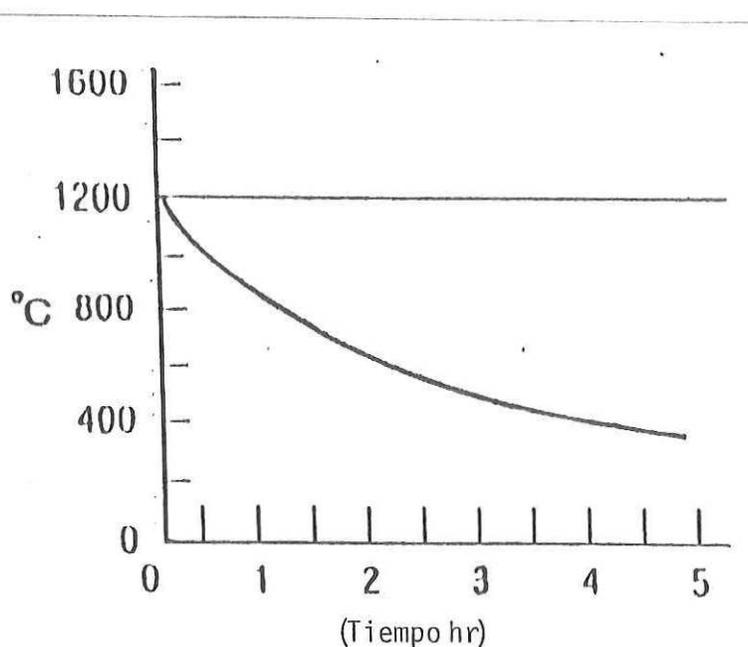


FIGURA 5. Velocidad de enfriamiento de las muestras elaboradas (L).

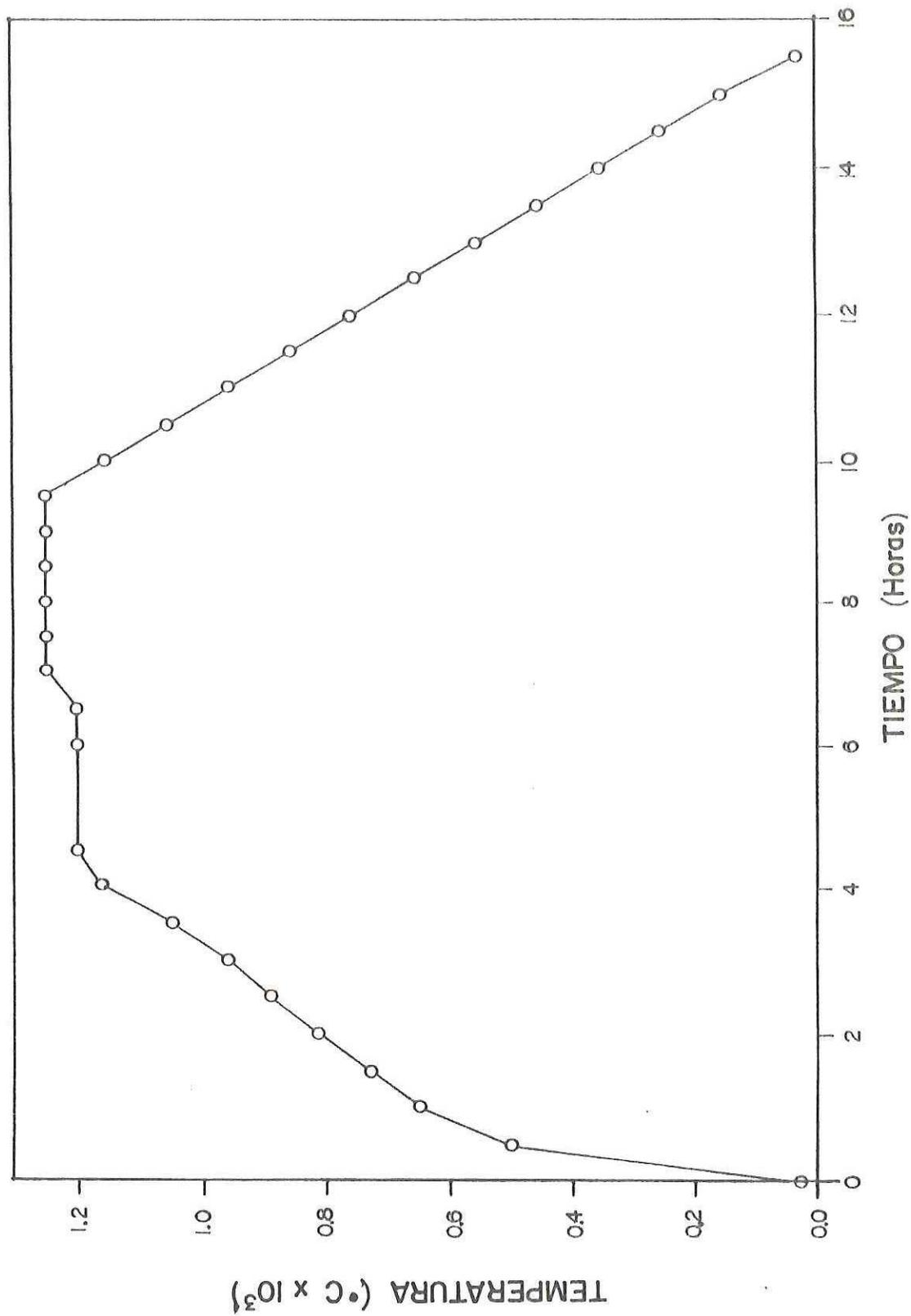


FIG. 6. Itinerario típico realizado en la fabricación de muestras a nivel laboratorio (300 gr. mezcla).

#### IV. CARACTERIZACION FISICOQUIMICA: METODOS Y RESULTADOS.

##### IV.1 Composición química y estructura.

##### IV.1.1 Análisis químico.

Se han realizados análisis químicos en las muestras 3R, 7R, 12R, 15R, 17R, 19R, 23R, 30R, 34R, 36R y 37R. El análisis de óxido de Cadmio (CdO) se realizó por espectroscopía de absorción atómica (Perkin Elmer 5000), el óxido de Sodio fue determinado por fotometría de flama (Eppendorf) y el óxido de Silicio fue determinado por métodos gravimétricos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV.

Tabla IV. Análisis Químico de vidrios formulados en el sistema Na<sub>2</sub>O-CdO-SiO<sub>2</sub> en crisoles silicoaluminosos.

%oxide	Na <sub>2</sub> O	CdO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
3R	6.92	27.38	61.90	2.49	0.32
7R	5.23	47.66	36.48	10.06	0.56
12R	8.34	32.87	51.91	6.51	0.36
15R	13.06	32.41	35.35	18.28	0.90
17R	27.30	16.78	53.35	2.26	0.32
19R	22.30	20.36	44.61	11.93	0.80
23R	27.14	20.75	44.86	6.78	0.46
30R	19.35	32.20	32.01	15.62	0.81
34R	33.53	12.41	41.08	12.47	0.53
36R	35.62	6.51	38.25	18.80	0.82
37R	1.97	64.38	21.18	12.05	0.42

#### **IV.1.2. y IV.1.3) Microscopía Electrónica (MEB y MET) y Microanálisis (MEB/AXDE).**

##### **Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).**

Se han llevado a cabo observaciones microestructurales por MET en los vidrios originales con objeto de localizar la presencia de inmiscibilidad líquida o separación de fases. Para ello se ha usado un MET Jeol 100-B con un voltaje de aceleración de 100 kV sobre muestras obtenidas por réplica directa de carbón, (Doherty y Leombruno, 1966) en la superficie de fractura fresca y atacada con HF 2% durante 15 s.

##### **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).**

Se ha usado esta técnica para la observación microestructural de los materiales parcialmente o totalmente cristalizados. El MEB utilizado ha sido un equipo Etec-Corp bajo una tensión de aceleración de 20 kV. Las observaciones se han realizado sobre superficies pulidas y atacadas con HF al 2% y luego recubiertas con una capa de oro para hacer conductora la superficie a los electrones. La deposición de oro se ha realizado por el procedimiento de "sputtering" con un equipo Emscope SC-500 bajo una tensión de 20 mA y un tiempo de 1 1/2 minutos.

##### **Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos X (MEB/AXDE).**

Se han realizado microanálisis en todos los materiales obtenidos. Para ello, se ha usado un detector de Si (Li) de rayos X por dispersión de

Tabla V. Microscopía electrónica (MEB y MET) (MEB y AXDE) de las muestras del campo primario de cristalización de la sílice.

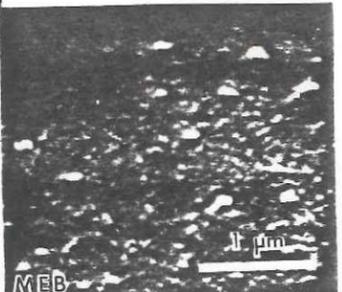
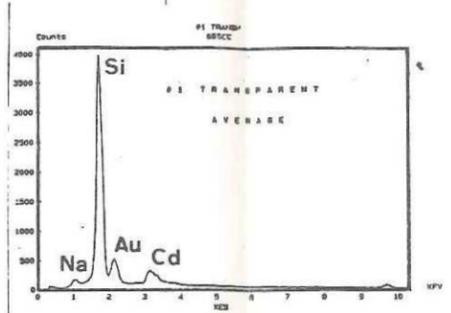
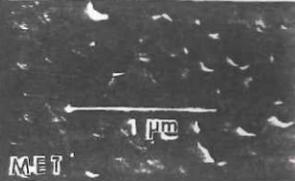
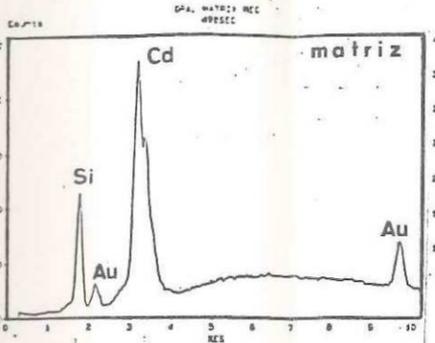
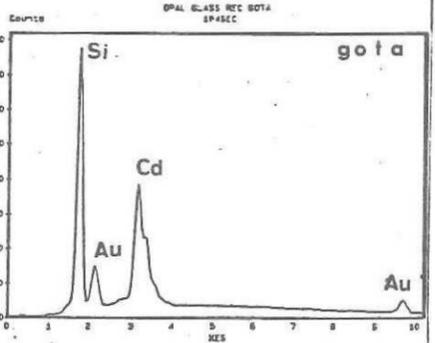
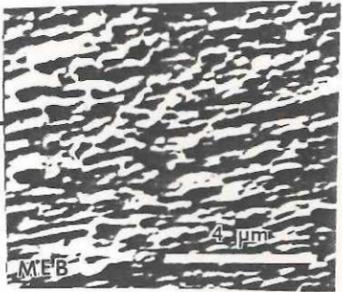
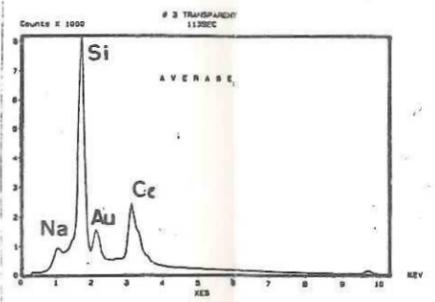
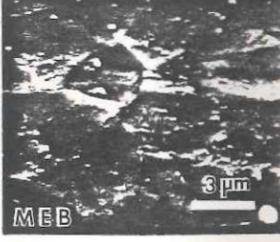
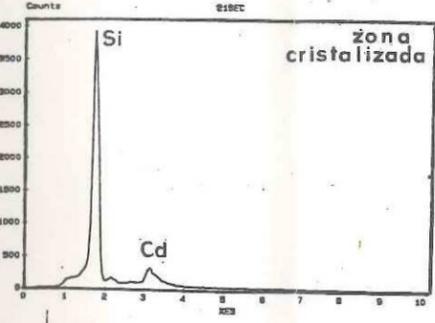
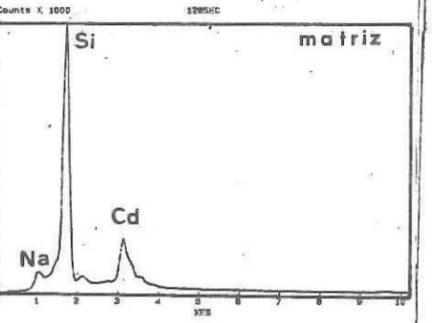
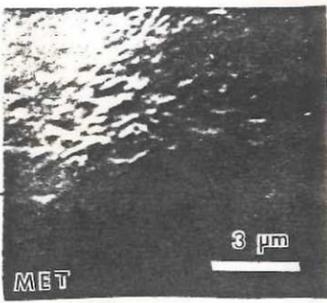
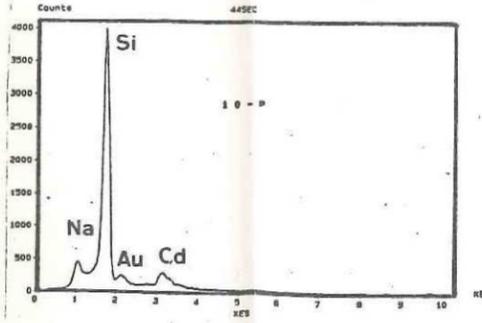
Enfriamiento rápido			Enfriamiento lento		
Muestra No.	Observaciones	Microfotografía y espectros EDX	Muestra No.	Observaciones	Microfotografía y espectros EDX
1R	Vidrio transparente con buen grado de homogeneidad y algunas zonas con ligeras cristalizaciones de cristobalita.	 	1L	Vidrio ópalo que presenta un alto grado de separación de fases. Con cristales en sílice y las fases separadas con pequeñas cantidades de cadmio.	  
3R	Vidrio transparente con abundante zona amorfa. Presenta separación de fases y cristalizaciones de cristobalita superficiales.	 	3L	Vidrio transparente que presenta cristalizaciones de cristobalita. La zona amorfa es más rica en cadmio y sodio que las zonas cristalizadas.	  
10R	Solo se ven líneas de fractura. El vidrio es homogéneo y libre de coloraciones.	 	10L	Sin variaciones respecto a la muestra enfriada rápidamente.	

Tabla VI. Microscopía Electrónica (MEB y MET) y Microanálisis AXDE para muestras del campo primario de cristalización de los silicatos de cadmio.

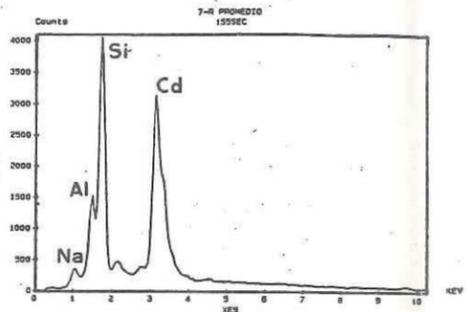
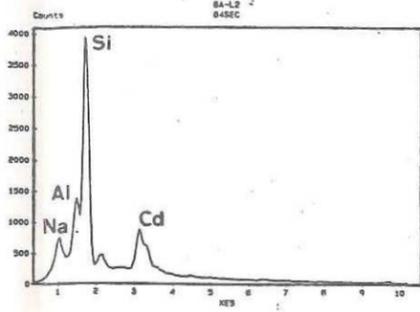
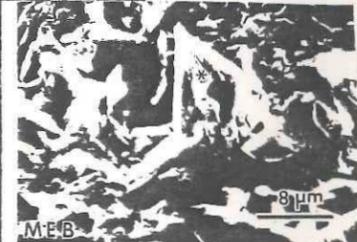
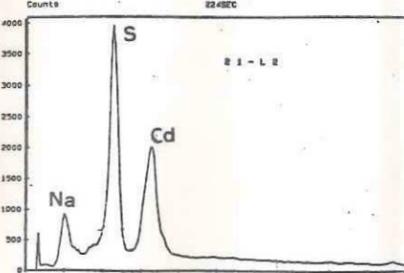
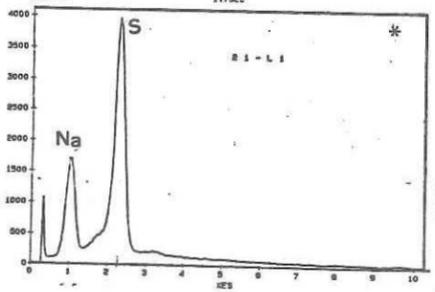
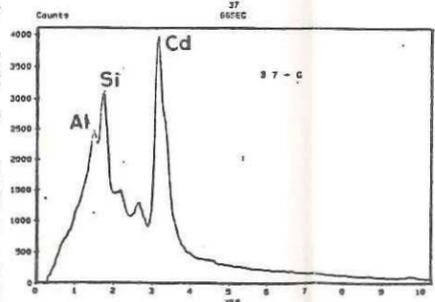
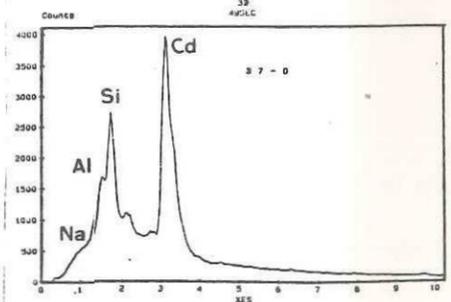
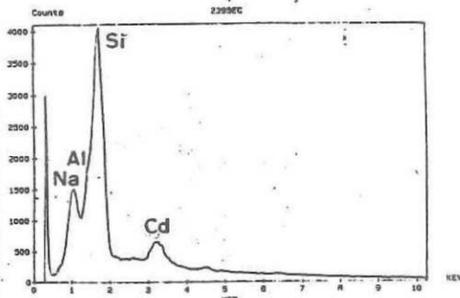
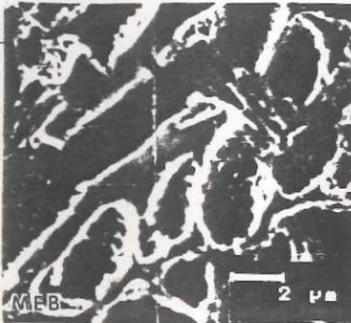
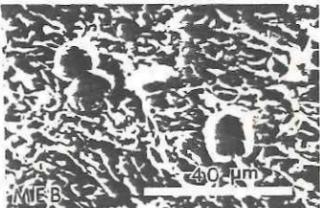
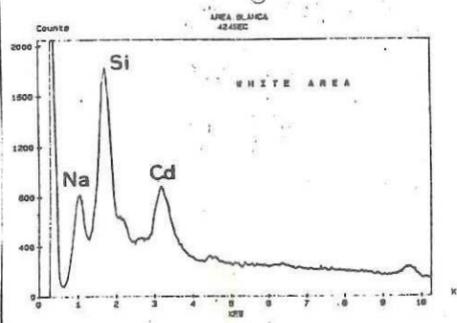
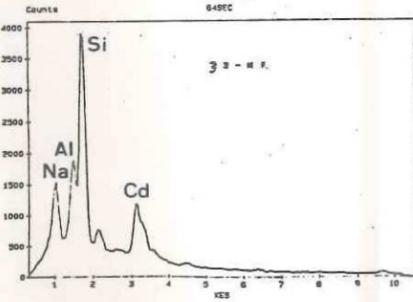
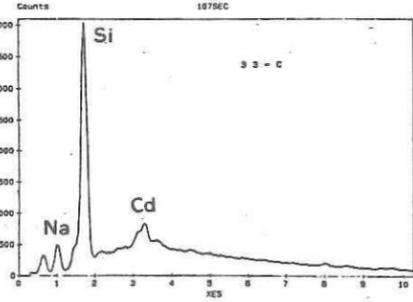
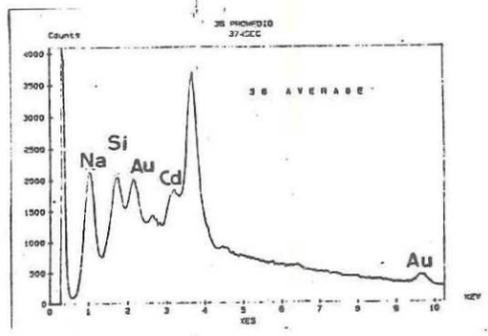
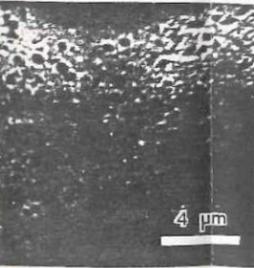
Enfriamiento rápido		Enfriamiento lento	
Muestra No.	Observaciones   Microfotografía y espectros EDX	Muestra No.	Observaciones   Microfotografía y espectros EDX
6R	<p>Vidrio transparente exento de heterogeneidades con pequeñas cantidades de Al.</p> 	6L	<p>Vidrio ópalo con ligeras cristalizaciones de Si. Las zonas de diferente composición química debido a la separación de fases, provoca un ataque selectivo HF al 2% generando zonas con diferentes concentraciones Cd.</p>  
21R	<p>Vidrio opaco con gran cantidad de cristalizaciones, unas pequeñas en la matriz y otras grandes en forma de hoja. Las cristalizaciones son ricas en cadmio y silicio. El espectro de la matriz cristalina presenta las mismas cantidades de Si y Cd pero mayor cantidad de Na y Al.</p> 	21L	<p>La muestra es opaca con alto contenido de cristalizaciones. Las cristalizaciones triangulares contienen Na y S. existiendo además pequeños cristales que no poseen forma geométrica definida y son pobres en Na y ricos en Cd.</p>   
37R	<p>Vidrio transparente de color ámbar. Se observan zonas claras y oscuras, lo que indica que el vidrio no es homogéneo. Las zonas claras son más ricas en Si, Al y Na permaneciendo constante el contenido de Cd en ambas zonas.</p>   	37L	<p>No se obtuvieron muestras por problemas técnicos.</p>

Tabla VII.

Microscopía Electrónica de vidrios ricos en Sodio.

Enfriamiento rápido		Enfriamiento lento.	
Muestra No.	Observaciones Microfotografía y espectros EDX	Muestra No.	Observaciones Microfotografía y espectros EDX
30R	<p>Vidrio transparente rico en cristalizaciones de silicato de sodio que poseen simetría regular.</p>  	30L	<p>Vidrio ópalo con fuerte grado de separación de fases, presenta cristalizaciones en forma de aguja. La matriz presenta mayores concentraciones de Na, Al y Cd que los cristales observados.</p>  
33R	<p>Vidrio transparente semejante a la muestra 30R.</p>  	33L	<p>Vidrio ópalo semejante a la muestra 30L.</p>  
36R	<p>Presenta cristalizaciones en forma de película delgada. Las cristalizaciones son en forma de listón y el espectro promedio muestra altos contenidos de Na, Si y Cd.</p>  	36L	<p>Vidrio ópalo con fuerte grado de separación de fases con las mismas cristalizaciones en forma de aguja. Es altamente hidrocópico.</p>  

energías AXDE Kevex con un multicanal y microordenador 7077. Este equipo lleva incorporado como periféricos un "plotter" Hewlett-Packard tipo 7475-A y un teletipo Kevex mod. 43.

Los cálculos de análisis semicuantitativo se han realizado con el programa Quantex de la firma Kevex. Este programa elaborado por Colby tiene en cuenta las correcciones ZAF de número atómico, absorción y fluorescencia. Sin usar patrones puede usarse el subprograma APP que considera las correcciones ZAF sobre los picos sintetizados y deconvolucionados de emisión de cada elemento presente en la muestra.

Los resultados obtenidos se pueden resumir en las tablas V, VI y VII en donde se presentan las microfotografías (MEB/MET) y espectros (MEB/AXDE) de las muestras situadas en los campos primarios de cristalización de la sílice, cadmio y sodio respectivamente. Por otro lado, en el siguiente capítulo se presentan también microfotografías del cambio microestructural ocasionado al variar la forma en que se alimenta el óxido de cadmio a la mezcla de materias primas.

#### **IV.1.4) Difracción de Rayos X (DRX).**

El análisis de las fases cristalinas presentes en estos vidrios, se ha llevado a cabo por el método del polvo. Para ello se ha usado un difractómetro PHILLIPS con contador GEIGER-MULLER usando radiación  $K\alpha$  de Cu y registro gráfico con unas condiciones de 40 KV y 20 mA. La velocidad de barrido ha sido de  $2^\circ/\text{min}$ .

Para detectar la evolución de las principales fases cristalinas formadas en los vidrios moldeados (enfriamiento rápido) y los vidrios enfriados lentamente (200 °C/hr.) se ha realizado un análisis por DRX en las muestras indicadas en la Fig. 7.

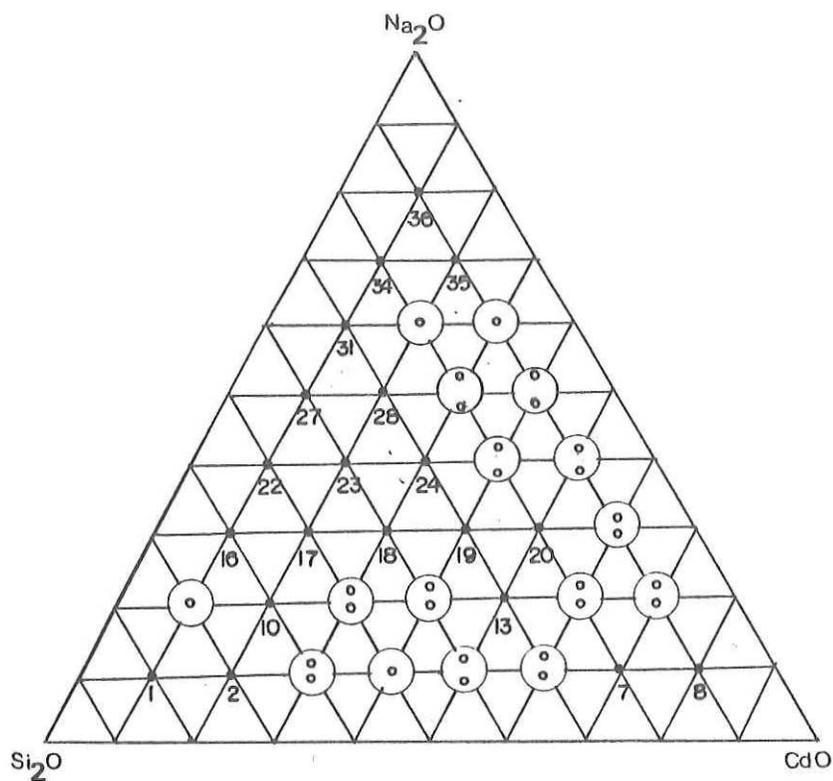


FIGURA 7. Muestras seleccionadas para realizar el análisis de fases cristalinas en los materiales vítreos del sistema Na<sub>2</sub>O-CdO-SiO<sub>2</sub>.

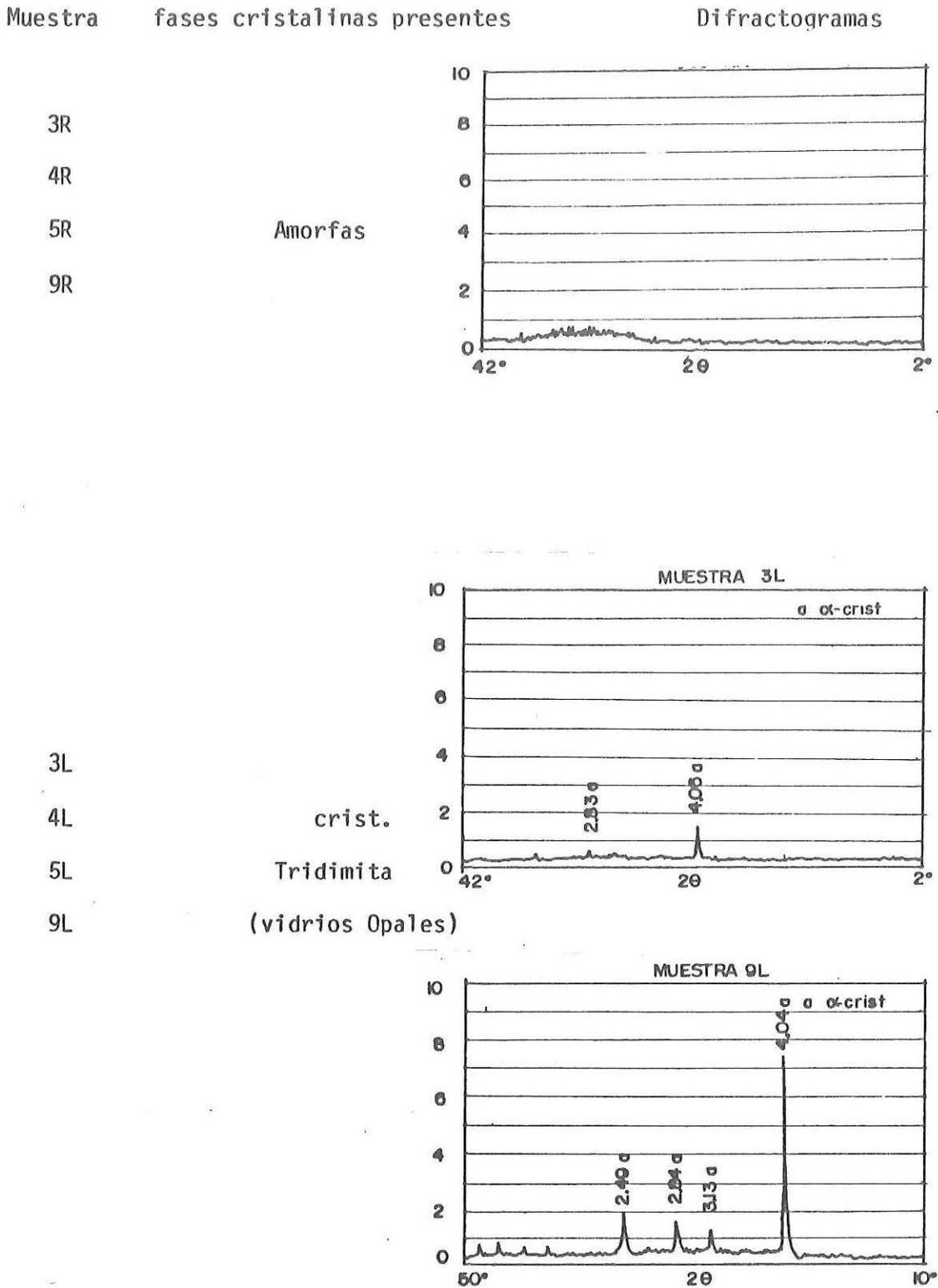


FIGURA 8. Resultados DRX de los vidrios con alto contenido de SiO<sub>2</sub> del sistema Na<sub>2</sub>O-CdO-SiO<sub>2</sub> (Fase primaria de cristalización de la sílice).

Muestra      fases cristalinas presentes      Difractogramas

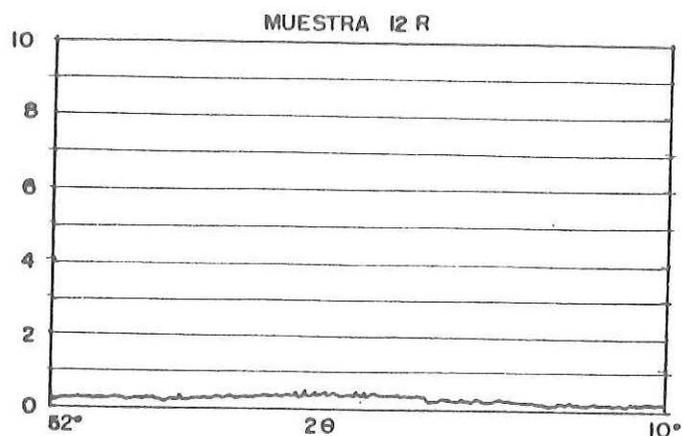
7R

11R

12R

14R

Amorfas



7L

11L

12L

14L

Compuestos de Azufre

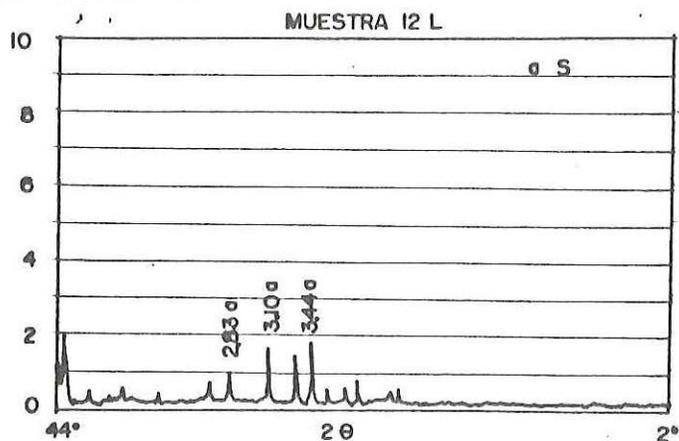
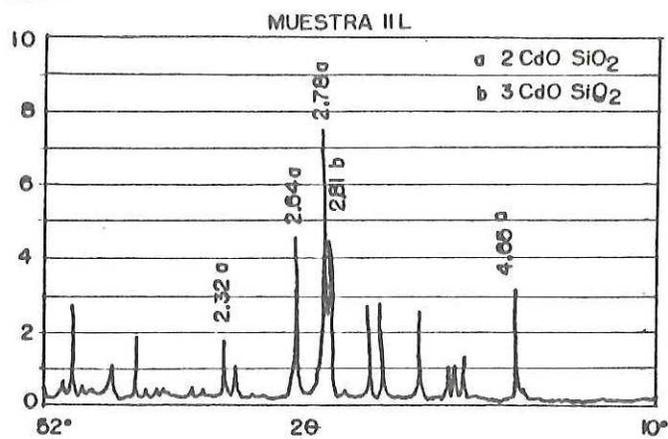
Cd<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>

FIGURA 9. Resultado DRX de los vidrios con alto contenido de CdO del sistema Na<sub>2</sub>O-CdO-SiO<sub>2</sub> (Fase de cristalización de los metasilicatos de Cadmio).

Muestra fases cristalinas presentes

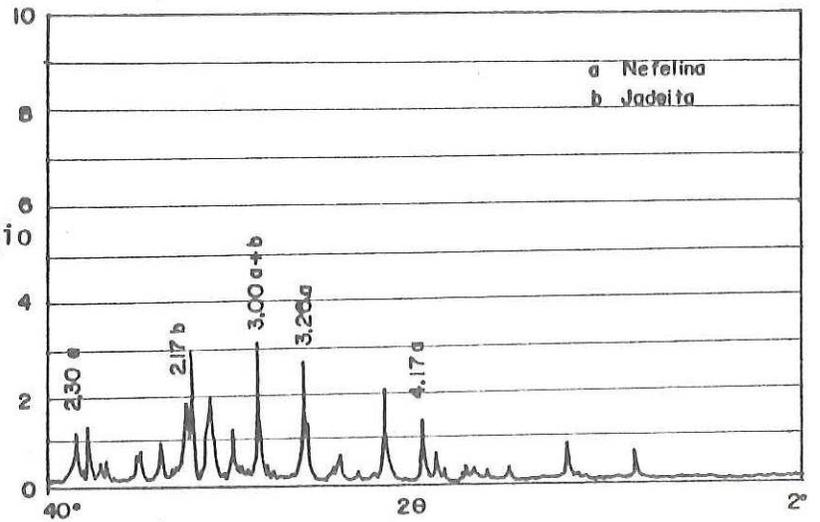
Difractogramas

29R

30R

32R

33R

Amorfos  
silicato de sodio

29L

30L

32L

33L

silicatos de sodio  
silicatos de sodio  
y aluminio  
metasilicatos de  
cadmio  
aluminosilicatos de  
sodio  
aluminosilicatos de  
potasio

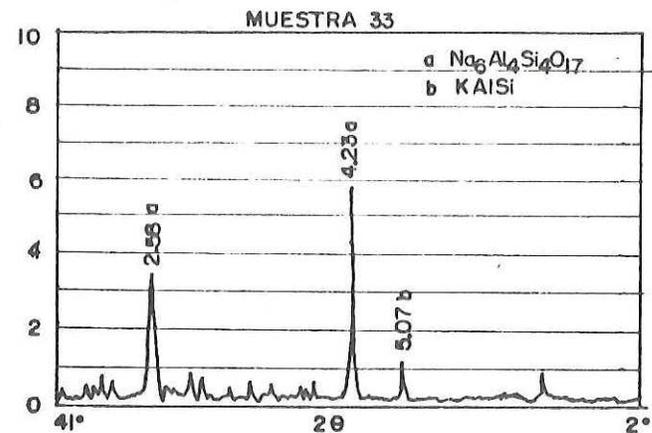
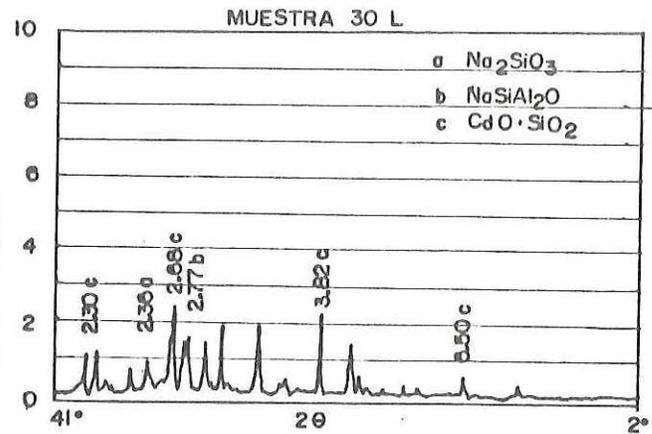


FIGURA 10. Resultado DRX de los vidrios con alto contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Tabla VIII. Estudios DRX para vidrios del sistema CdO-SiO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

B I N A R I O CdO-SiO<sub>2</sub>

MUESTRAS	TEMP. °C		FASES CRISTALINAS PRESENTES
CS No. 1	1100	CdSiO <sub>3</sub> + Cd <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	CdSiO <sub>4</sub> es muy escaso, picos de menor intensidad.
	L	Amorfo	
CS No. 2	1100	Cd <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> + CdSiO <sub>3</sub>	Los picos de mayor intensidad son de Cd <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> .
	L	Cd <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> + CdSiO <sub>3</sub>	Los picos de mayor intensidad son de Cd <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> pero más intensos que los observados en la muestra a 1100°C.
CS No. 3	1100	Crist. + CdSiO <sub>3</sub>	Son predominantes los picos de CdSiO <sub>3</sub> .
	1350	cristobalita	Desaparecen los picos de CdSiO <sub>3</sub> .
	1450	Crist. + CdSiO <sub>3</sub>	Los picos crist. son predominantes pero de menor intensidad existen los de CdSiO <sub>3</sub> y van decreciendo.
	L	CdSiO <sub>3</sub> + crist.	Los picos de mayor intensidad son los de CdSiO <sub>3</sub> y escasos de cristobalita aún existen.
CS No. 4	1100	crist. CdSiO <sub>3</sub>	Predominan las cristalizaciones de cristobalita.
	1350	Crist. CdSiO <sub>3</sub>	Predominan los picos de cristobalita cobran mayor intensidad los CdSiO <sub>3</sub> .
	1450	CdSiO <sub>3</sub> crist.	Predominan los picos CdSiO <sub>3</sub> y son más fuertes que los anteriores.
	L	CdSiO <sub>3</sub> + Crist.	Predominan los picos CdSiO <sub>3</sub> y son más fuertes que los anteriores.
CS No. 5	L	Cristobalita	No existen silicatos de Cadmio cristalizados.

Tabla IX. Estudios DRX para vidrios del sistema CdO-Na<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas.

B I N A R I O CdO-Na<sub>2</sub>O

MUESTRAS	TEMP. °C		FASES CRISTALINAS PRESENTES
CN No. 1	1350	Amorfo	No existen cristalizaciones sólo hay picos de compuestos de Cadmio y Sodio.
CN No. 2	1100	CdO	Sólo aparecen cristalizaciones de óxido de cadmio.
	1350	Na <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>17</sub>	Los compuestos de silicato de aluminio y sodio, poseen los picos de menor intensidad.
	1450	Na <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>17</sub>	
	L	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
CN No. 3	1350	NaAlSiO <sub>4</sub>	Picos de mayor intensidad.
	140	NaAlSiO <sub>4</sub>	
	L	CdO + NaAlSiO <sub>4</sub>	Cantidades similares de ambas cristalizaciones.
	ROJO		
	L	NaAlSiO <sub>4</sub>	Son picos de más baja intensidad que en las muestras anteriores de este grupo.
CN No. 4	1100	CdO + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	CdO está en mayor cantidad.
	1350	NaAlSiO <sub>4</sub>	Picos de alta intensidad.
	L	crystalita Na <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	crystalita está en pequeñas cantidades, predominando los picos más intensos de Na <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> .
CN No. 5	1100		
	1350	Todas con com- pletamente a--	No existen picos característicos de alguna cristalización.
	1450		
	L		

Los difractogramas obtenidos se pueden resumir en las Figs. 8, 9 y 10 en donde se observan evidencias del estado amorfo de las muestras moldeadas (enfriamiento rápido) y las cristalizaciones presentes (Rivera, 1987) en los vidrios opales y vitrocerámicos obtenidos por enfriamiento lento.

Por otro lado, los estudios de DRX para los binarios  $\text{CdO-SiO}_2$  y  $\text{CdO-Na}_2\text{O}$  se llevaron a cabo para las composiciones mostradas en las Tablas I y II. Durante la fusión de cada una de estas composiciones, se tomaron muestras a diferentes temperaturas ( $1100^\circ\text{C}$ ,  $1350^\circ\text{C}$  y  $1450^\circ\text{C}$ ) y parte del fundido se dejó enfriar lentamente ( $200^\circ\text{C/hr}$ ) para obtener una cuarta muestra. Este muestreo se realizó con la finalidad de estudiar la evolución de las fases cristalinas en función de la temperatura y poder establecer las isothermas del diagrama de fases.

La lectura de los picos característicos de las fases cristalinas presentes en los difractogramas (DRX) para ambos binarios se muestran en las Tablas VIII y IX.

#### **IV.1.5) Espectroscopía de Infrarrojo.**

Los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro infrarrojo PERKIN-ELMER 580 B, acoplado a una estación de datos PERKIN-ELMER 3,600 que a su vez presenta una configuración serial de un microordenador OLIVETTI P60 66.

Cada una de las muestras de vidrio se han pulverizado (aprox. 0.25 gr)

y mezclado con sal de Bromuro de Potasio Anhidro (aprox. 300 mgr.); esta mezcla se transfiere a un troquel con cámara de vacío que permite eliminar el aire ocluido entre granos y obtener una probeta transparente comprimida entre 500-1,000 kg/cm<sup>2</sup>.

Hasta la fecha no existe un campo teórico suficientemente elaborado de la espectroscopía infrarroja de los vidrios inorgánicos puesto que, debido a la naturaleza del estado vítreo es difícil explicar, con los métodos propios del análisis del espectro de redes cristalinas ordenadas o periódicas, el desorden de la red vítreo, o "retículo al azar", de los vidrios.

Existen dos teorías para la interpretación del espectro infrarrojo de los cristales: la de Born, denominada "Teoría de la red dinámica" y la de Raman que supone que las amplitudes de las vibraciones de átomos equivalentes en diferentes celdas son las mismas e idénticas en fase o en oposición de fase en las sucesivas celdas a lo largo de los tres ejes de la red.

En la región del espectro IR comprendida entre 2,000 y 4,000 cm<sup>-1</sup>, que es la de mayor interés, la sílice vítreo solo presenta tres bandas fundamentales de vibración, localizadas entre 1100, 800 y 470 cm<sup>-1</sup> que corresponden a la tensión asimétrica  $\leftarrow\text{SiO}\leftarrow\text{Si}$ , tensión simétrica  $\leftarrow\text{SiOSi}\rightarrow$  y flexión (SiOSi - OSiO), respectivamente.

Además de estas tres bandas, el cuarzo presenta otras dos de una relativa intensidad a unos 1170 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a la tensión

asimétrica  $\leftarrow\text{SiO}\leftarrow$  y a la simétrica  $\leftarrow\text{SiOSi}\rightarrow$ . Estas dos bandas se encuentran también en los vidrios con alto contenido de  $\text{SiO}_2$ , lo que indica que existe una ordenación de corto alcance preorientada hacia la formación de esta fase cristalina.

Si el cuarzo tiene un cierto grado de cristalinidad, la banda de  $800\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la tensión simétrica  $\leftarrow\text{SiOSi}\rightarrow$ , se desdobra en dos, localizadas hacia los  $790$  y  $770\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. La dependencia de la intensidad relativa de las bandas que componen dicho doblete, con el tamaño de partícula del cuarzo, observando que la banda a  $790\text{ cm}^{-1}$  es mucho más intensa cuanto menor es el tamaño de la partícula, llegando casi a desaparecer cuando se trabaja con partículas superiores a  $12\text{ }\mu\text{m}$ .

Cuando por efecto del tratamiento térmico, o por otras razones, en los vidrios de silicato se producen devitrificaciones de cuarzo o preorientaciones hacia dicha fase, se detecta el desdoblamiento de la banda de  $800\text{ cm}^{-1}$  en las dos antes descritas. De forma análoga, se encuentra una banda de absorción IR sobre los  $620\text{ cm}^{-1}$  siempre que se producen devitrificaciones de cristobalita o tridimita.

Por otro lado, se ha verificado que en los vidrios de silicato, las bandas correspondientes a las tensiones de enlace, ésto es, las de  $1100$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, aparecen a menores frecuencias cuanto mayor es la relación  $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ , lo que se explica por la disminución de la constante de fuerza del enlace ( $\text{Si-O}$ ). Sin embargo, la frecuencia de la banda de  $464\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las variaciones del ángulo ( $\text{Si-O-Si}$ ), se mantiene constante e independientemente de la relación  $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$  existente en el

vidrio.

En estos vidrios se detecta una nueva banda de vibración a la frecuencia de  $960\text{ cm}^{-1}$  que es atribuible a vibraciones (Si-O) en las que el oxígeno es un "oxígeno no puente". Otros autores asignan esta última banda a vibración (Si-O) a otro tipo de tetraedros algo diferentes de los que forman la estructura del cuarzo, que están deformados por encontrarse en zonas más enriquecidas en alcalinos.

A pesar de que aparentemente no existe acuerdo en la asignación de esta banda, si se analiza el problema con cuidado, podemos concluir que ambas explicaciones están en concordancia, ya que tanto la existencia de "oxígenos no puentes" como postulan diversos autores, como las de tetraedros más o menos distorsionados deben ser debidos a enriquecimientos en alcalinos, por lo que la presencia de la banda de  $960\text{ cm}^{-1}$  indica, en definitiva, la existencia en el vidrio de zonas más enriquecidas en óxido alcalino.

En cualquier caso, hay que tener en cuenta esta banda sólo cuando los contenidos de óxido alcalino son altos. De acuerdo con Simón (1953), en los silicatos alcalinos comienza a aparecer la banda a la frecuencia aproximada de  $950\text{ cm}^{-1}$  en los vidrios con contenido de óxido alcalino superiores al 25% molar, por lo que, en los vidrios objeto de este trabajo es previsible que se encuentre dicha banda de vibración.

Por otro lado, debemos considerar las bandas características de vibración de alúmina, ya que existe una contribución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  proveniente

de las paredes del crisol de fundición. Hanna (1964) observa las diferentes bandas de absorción correspondientes a los diferentes números de coordinación de la alúmina (alúmina con coordinación octaédrica  $AlO_6$  tetraedras  $AlO_4$ ) que poseen una serie de bandas intensas a  $650\text{ cm}^{-1}$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (ver Fig. 11).

Para analizar las variaciones estructurales del retículo vítreo en función de la composición química se seleccionaron las muestras 3R, 23R y 37R por localizarse en zonas de alto contenido de  $SiO_2$ ,  $Na_2O$  y  $CdO$  respectivamente.

En las Figs. 12, 13 y 14 se muestran los espectros obtenidos y en la Tabla X se describen las vibraciones características para cada una de las bandas de absorción presentes.

La muestra 3R presenta fuertes vibraciones a  $1040$ ,  $780$  y  $480\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los enlaces  $SiO-Si$ ,  $SiO$  y  $SiOSi-OSiO$  respectivamente, que es debido al alto contenido de óxido de silicio presente en su composición química.

A medida que nos desplazamos a composiciones con mayores concentraciones de óxido de sodio en el límite de la zona de formación de vidrios (muestra 23R) se observa que las vibraciones correspondientes a los enlaces de silicio disminuyen y aparecen bandas características de vibración de  $\alpha-Al_2O_3$  y  $\beta-Al_2O_3$  que son debidas a la incorporación de alúmina proveniente de la acción corrosiva de estas composiciones a las paredes del crisol sílico-aluminoso.

Tabla X. Vibraciones características de los vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

No. de onda $\text{cm}^{-1}$	Asignación de la banda
3450 - 3410	Tensión de enlace O-H en $\text{H}_2\text{O}$
1640 - 1600	Flexión de enlace O-H en $\text{H}_2\text{O}$
900 - 950	Vibración del grupo $\text{AlO}_6 + \text{AlO}_4$
650	Vibración del grupo $\text{AlO}_6$
480	Flexión de enlace $\text{SiOSi} - \text{OSiO}$
1020 - 1100	Tensión asimétrica $\text{SiO}-\text{Si}$
1450	Vibración del grupo $\text{CO}_3$

Por otro lado, si el desplazamiento es a composiciones con altas concentraciones de óxido de cadmio en el límite de la zona de formación de vidrios (muestra 37R) desaparecen las vibraciones de las bandas correspondientes a los enlaces de silicio y se atenúan las correspondientes a los enlaces  $\text{AlO}_6 + \text{AlO}_4$ .

En general, vemos que las composiciones ricas en óxido de silicio presentan mayor número de bandas fuertes de vibración que implican determinado grado de ordenamiento del retículo vítreo; contrariamente a menores concentraciones de óxido de silicio, las bandas de vibraciones se ensanchan o aplanan porque aumenta el desorden de la red.

Por otro lado, a medida que se incrementa el óxido de cadmio en los

vidrios y disminuye el óxido de silicio se observa que el óxido de aluminio proveniente de los crisoles actúa posiblemente como formador de red; ya que las vibraciones de los enlaces de Si desaparecen.

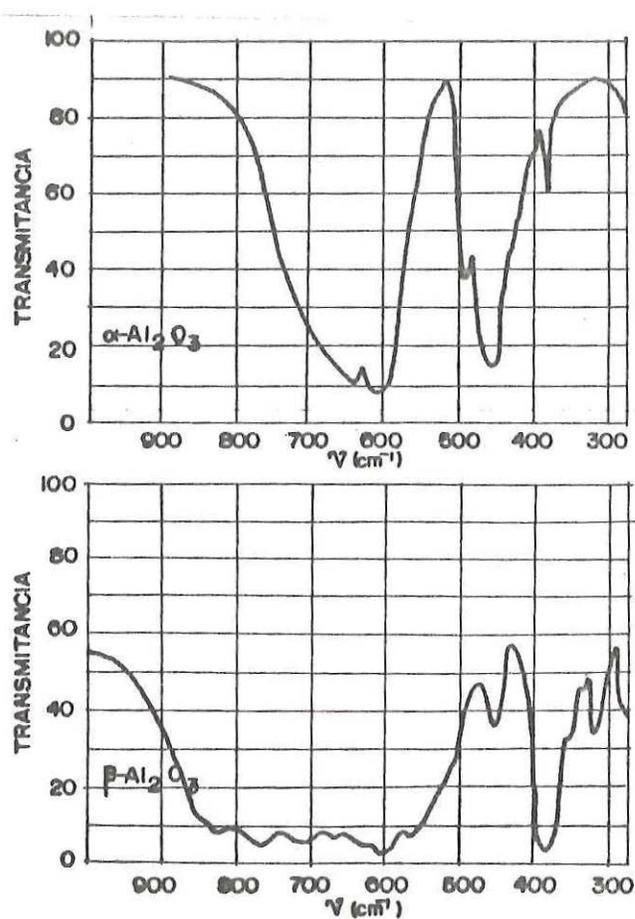


FIGURA 11. Bandas de absorción correspondientes a diferentes cristalizaciones Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Simón J., 1953).

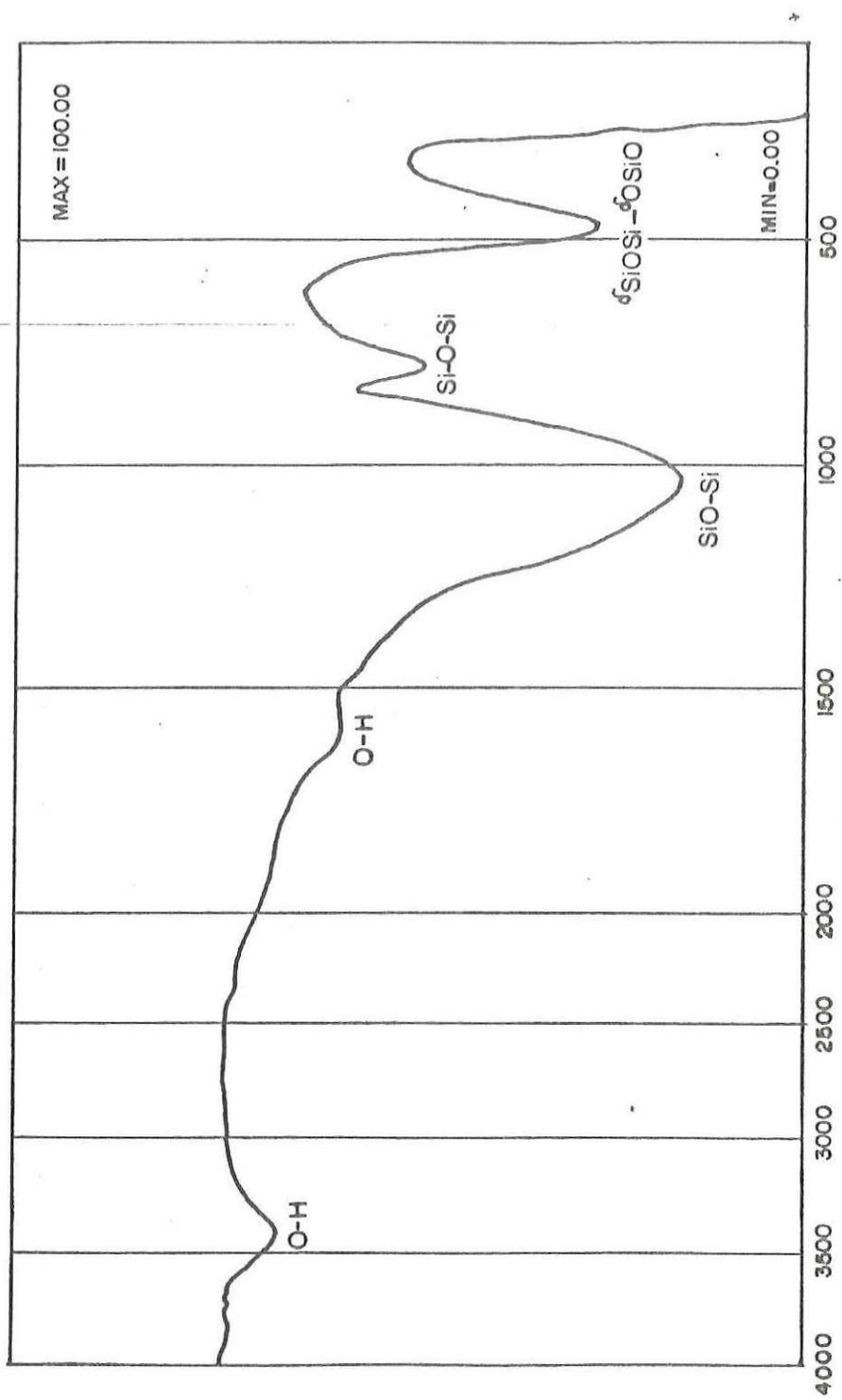


FIGURA 12.- Espectro infrarrojo de la muestra 3R del sistema Na<sub>2</sub>O-CdO-SiO<sub>2</sub>

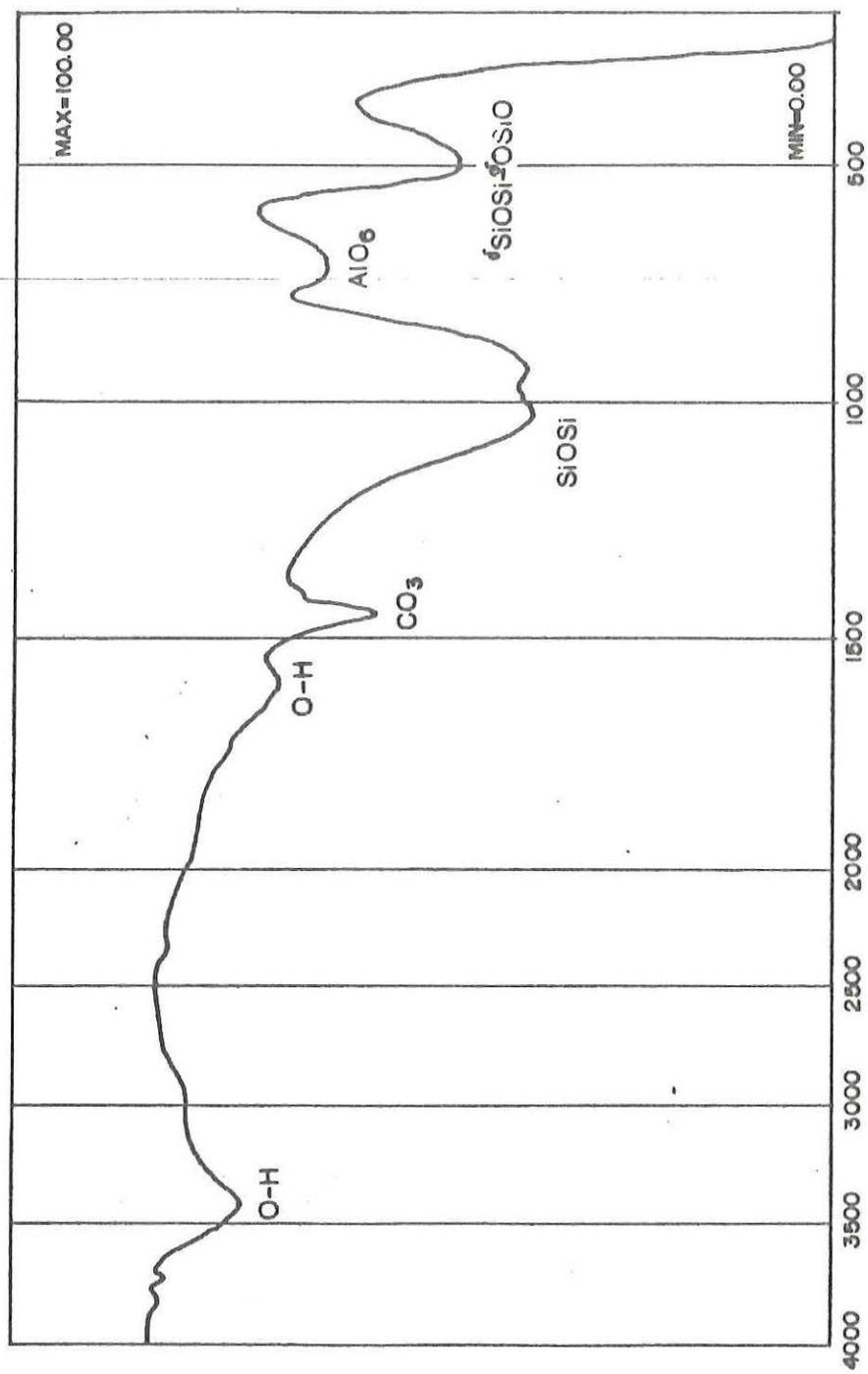


FIGURA 13.- Espectro infrarrojo de la muestra 23R de vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$

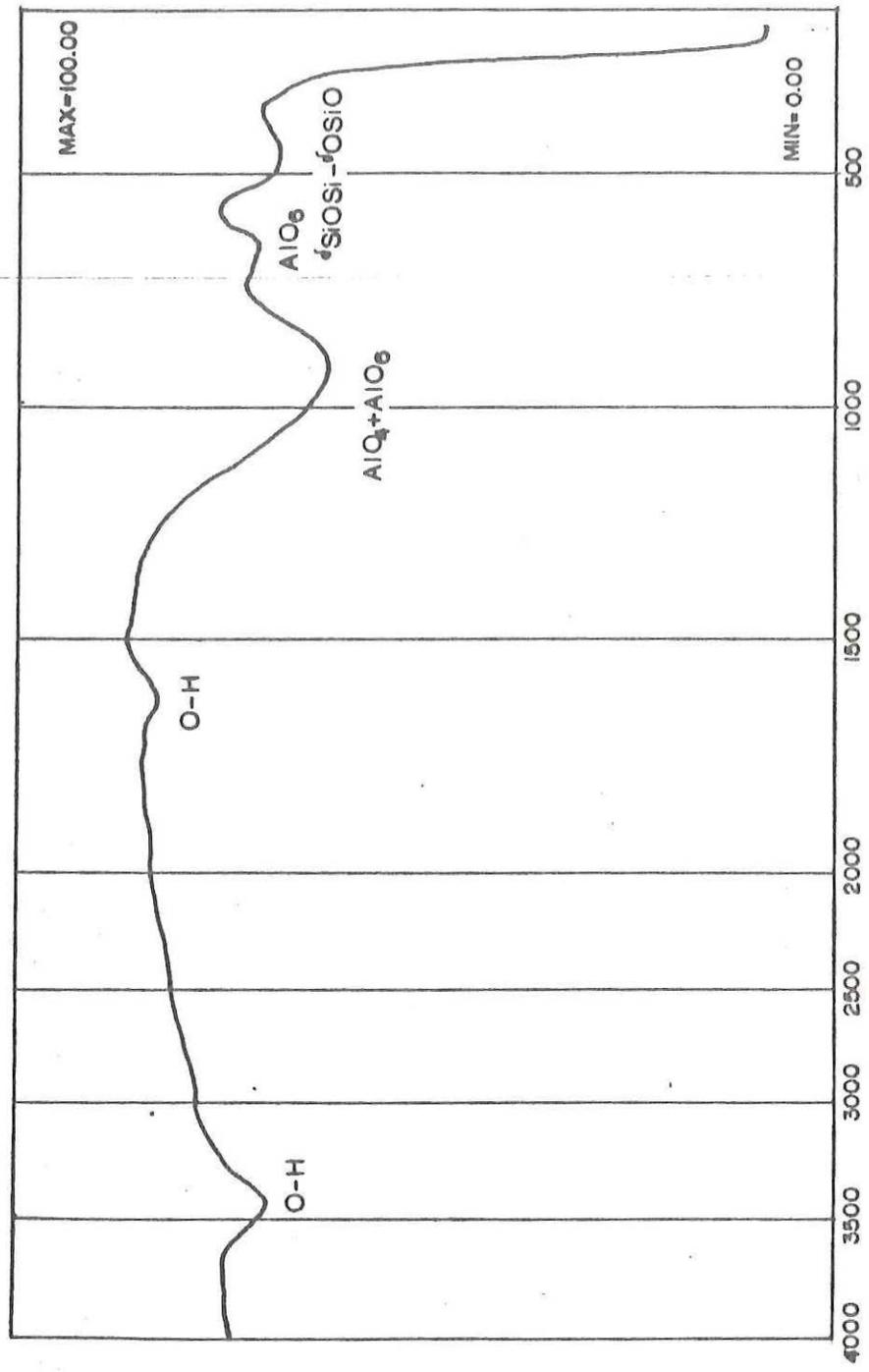


FIGURA 14.- Espectro infrarrojo de la muestra 37R de vidrios del sistema Na<sub>2</sub>O-CdO-SiO<sub>2</sub>

## IV.2) Propiedades Ópticas.

### IV.2.1.) Índice de refracción y dispersión.

Para determinar el índice de refracción de los vidrios obtenidos en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  y  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$  se fabricaron placas de 10 x 10 x 4mm. las cuales fueron pulidas con técnicas ópticas convencionales a una planicidad de  $\lambda/2$ . Las placas obtenidas fueron recocidas a 550°C/12 hrs. para eliminar esfuerzos.

Los métodos utilizados para medir el índice de refracción fueron:

- Refractómetro de Abbe (Bausch an Lomb, 1975).- Las mediciones del índice de refracción de las muestras con valores menores de 1.7 se realizaron en un refractómetro de Abbe marca Bausch & Lomb. Este dispositivo trabaja con luz blanca centrada a la longitud de onda de la línea D del sodio (589.3 nm) y basa su funcionamiento en la medición del ángulo crítico entre la muestra y un prisma de alto índice de refracción. Como el índice de refracción y el ángulo crítico varían con la longitud de onda, se utilizan prismas Amici para dispersar los otros colores. La posición de estos prismas se controla con la escala compensadora y esto permite obtener el valor de la dispersión de la muestra. La precisión de este dispositivo es  $\pm 0.0001$ .

- Refractómetro Digital.- Los vidrios con índices de refracción mayor que 1.7, fueron medidos con una precisión a la cuarta cifra decimal en el rango de longitudes de onda de 0.4 a 0.7 nm utilizando un sistema optoelectrónico llamado refractómetro digital (Collet, 1987) (ver Fig. 15)

que consiste de un elipsómetro Gaeter con autocolimador, cuya precisión es de 1" de arco, un monocromador Bausch & Lomb con fuente de wolframio, detector Oriel 7077 con fuente de voltaje estabilizada.

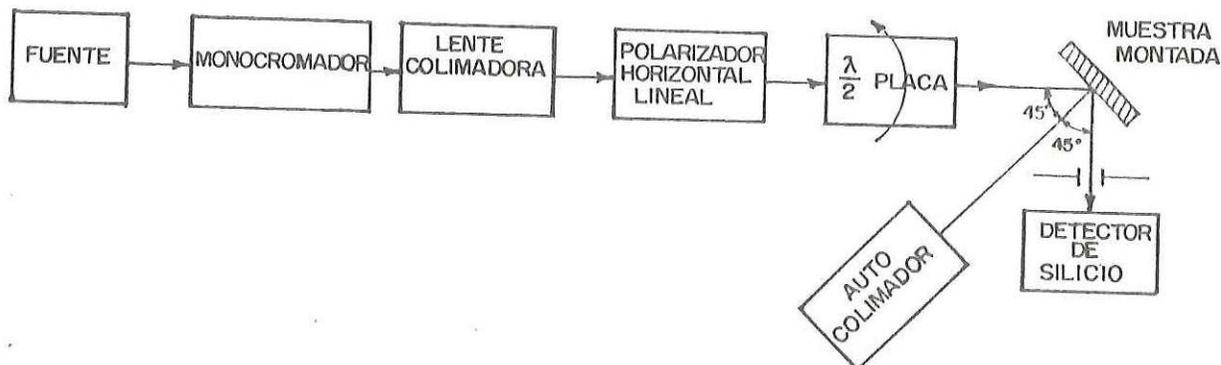


FIGURA 15.- Refractómetro digital utilizado para medir el índice de refracción de las muestras de alto índice.

Los valores obtenidos del índice de refracción ( $n_p$ ) y dispersión ( $n_F - n_C$ ) para los vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ , utilizando los métodos descritos anteriormente se muestran en la Tabla XI.

Estos parámetros no se determinaron en los vidrios con composiciones teóricas superiores al 40% de  $\text{Na}_2\text{O}$  por ser altamente hidrocópicos (en condiciones ambientales se les forma una película superficial de color blanco).

Utilizando los mismos métodos de caracterización en el rango de longitudes de onda de 0.4 - 0.7 nm, se determinó el índice de refracción de las muestras 1CS, 4CS, 6CS y 7CS del binario  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Tabla XI. Índice de refracción y dispersión en vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$

Muestra No.	Índice de Refracción ( $n_D$ ) $\lambda = 587 \text{ nm.}$ línea D del sodio	Número de Abbe( $v$ ) $v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$	Dispersión ( $n_F - n_C$ ) $n_F = \lambda = 486 \text{ nm.}$ $n_C = \lambda = 656 \text{ nm.}$
1	1.4975	50.30	$9.89 \times 10^{-3}$
2	1.5293	49.10	.010780
3	1.5410	47.70	.01134
4	1.5846	46.40	.011661
5	1.6546	30.40	.021532
6	1.6837	21.89	.031233
7	1.8834	21.59	.040917
8	1.9466	20.88	.045320
37	1.9624	20.05	.0480
9	1.4990	49.10	.01016
10	1.5350	45.18	.01184
11	1.5559	43.20	.01286
12	1.5855	38.90	.01505
13	1.6547	30.18	.02169
14	1.7030	23.09	.03044
15	1.8943	20.18	.04431
16	1.5185	49.10	.01056
17	1.5405	49.05	.011019
18	1.5575	47.72	.01168
19	1.5584	45.12	.01237
20	1.6590	32.18	.02049
21	1.7110	21.45	.03314
22	1.5360	47.95	.01117
23	1.5470	46.70	.01171

Los resultados se muestran en la Tabla XII.

Tabla XII.- Índice de refracción y dispersión en vidrios del sistema CdO-SiO<sub>2</sub>.

Muestra No.	Índice de Refracción ( $n_D$ ) $\lambda = 587$ nm. línea D sodio	Número de Abbe( $v$ ) $v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$	Dispersión ( $n_F - n_C$ ) $n_F = \lambda = 487$ nm. $n_C = \lambda = 656$ nm.
4 CS	1.5293	49.30	.01073
6 CS	1.7824	26.50	.02952
1 CS	1.8410	23.18	.03628
7 CS	1.8824	21	.042019

#### IV.2.2.) Transmistencia Espectral.

La transmitancia espectral fué medida en el rango de longitudes de onda de 0.2 - 2.6  $\mu$ m usando un espectrofotómetro modelo 330 Perkin Elmer.

Las muestras utilizadas fueron placas de 4mm de espesor pulidas a una planicidad de  $\lambda/2$ . Las composiciones seleccionadas y los resultados obtenidos para los sistemas Na<sub>2</sub>O-CdO-SiO<sub>2</sub> y CdO-SiO<sub>2</sub> se muestran en las tablas 13 y 14 respectivamente.

Tabla XIII. Transmitancia espectral en vidrio del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Muestra No.	% Transmisión a diferentes longitudes de onda ( $\lambda$ nm).					
	400	600	800	1200	1800	2600
2R	76	82	83	85	85	85
3R	54	67	70	60	62	62
5R	20	72	74	68	72	72
9R	48	51	52	57	56	56
10R	80	85	85	77	76	76
11R	60	75	73	78	83	83
13R	10	58	58	41	47	49
16R	76	76	67	72	81	81
17R	63	75	71	87	95	95
18R	30	64	53	58	71	71
19R	30	62	52	63	73	73
22R	80	86	82	94	97	97
23R	58	73	74	63	65	65

Tabla XIV. Transmisión espectral en vidrios del sistema  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Muestra No.	% Transmisión a diferentes longitudes de onda ( $\lambda$ nm).					
	400	600	800	1200	1800	2600
3CS	56	78	75	76	78	82
4CS	54	62	65	75	78	80
5CS	22	57	66	64	72	78

### IV.3) Propiedades Tecnológicas.

#### IV.3.1.) Microdureza.

Para los ensayos de dureza (Robredo y col., 1970), se utilizó un microdurómetro Elliots tipo GKN Micro Hardness Tester. Las cargas aplicadas han sido de 100 y 200 gr.; la duración del mantenimiento de la carga fué de 15 s, en serie de 5 huellas por muestra. El indenta-dor es de diamante con punta piramidal de secciones cuadradas ( $136^\circ$ ).

Para estos ensayos se seleccionaron las muestra 5R, 6R, 8R, 9R, 13R y 15R, dado que todas ellas están dentro de la zona de formación de vidrios.

Los valores obtenidos para cada una de las muestras se ilustran en la Tabla XV.

Tabla XV. Dureza Vickers de vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Muestra No.	% CdO	DUREZA VICKERS $\text{Kp/mm}^2$	MOHS	$\frac{1}{2}$ $K_{\text{IC}}$ $\text{MPa}^{1/2}$
5R	50	532.7	5.67	1.01
6R	60	503.3	5.56	0.67
8R	80	438.9	5.54	0.57
9R	10	510.4	5.59	0.71
13R	50	482.4	5.49	1.40
15R	70	496.3	5.31	0.68

### IV.3.2.) Densidad.

La densidad se determinó por el método de la balanza hidrostática sobre probetas de vidrios. Las muestras seleccionadas se indican en la Fig. 16. Las flechas indican el desplazamiento de la composición teórica a la composición experimental.

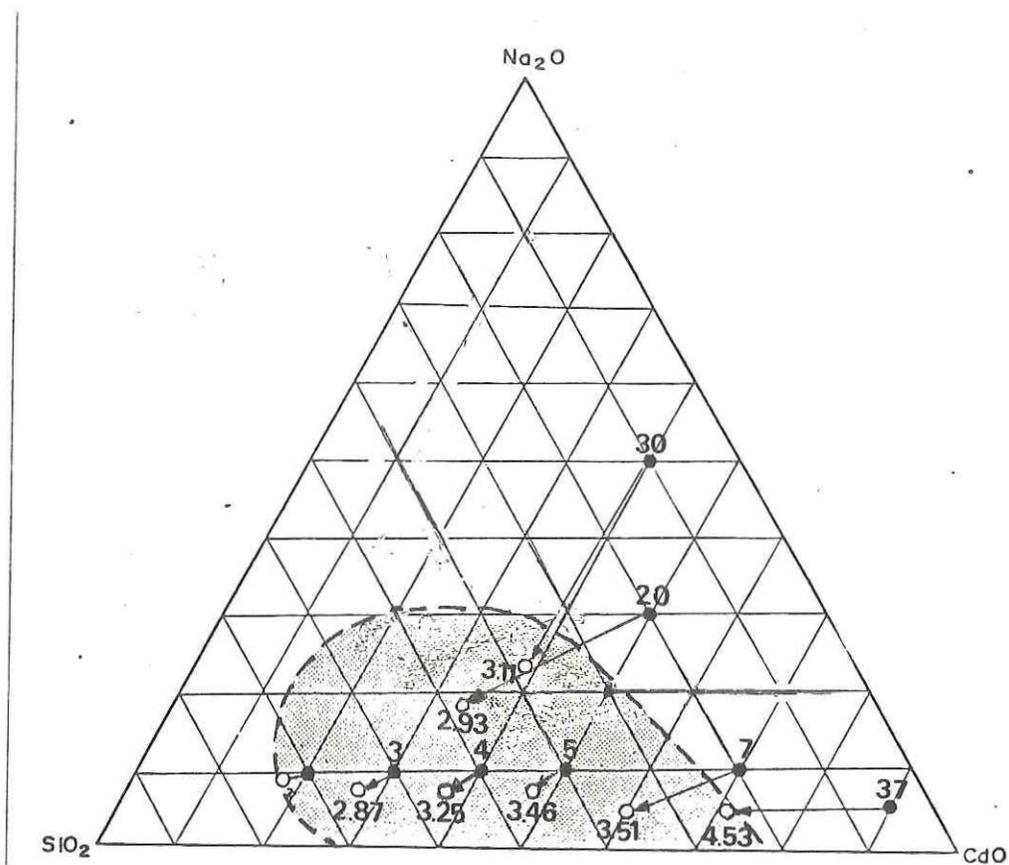


Fig. 16. Muestras seleccionadas en el diagrama Na<sub>2</sub>O-CdO-SiO<sub>2</sub> para determinar la densidad (La flecha indica el desplazamiento de la composición teórica a la composición experimental).

Los resultados de las muestras seleccionadas se resumen en la Tabla XVI.

Tabla XVI. Densidad ( $\rho$ ) para diferentes composiciones de vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Muestra No.	Densidad ( $\rho$ ) $\text{g/cm}^3$
	Experimental (Método de Arquímedes)
3	2.868
4	3.254
5	3.462
7	3.511
8	3.571
13	3.249
20	2.930
26	3.150
30	3.117
37	4.535

#### IV.3.3.) Análisis Térmico Diferencial (ATD).

La técnica de análisis térmico diferencial (ATD)(Sholze, 1969), ha sido utilizada para determinar los cambios físico-químicos que ocurren en la masa vítrea en función de la temperatura (25 - 1,300°C).

Los puntos característicos de cualquier sistema de vidrio son:

Tr	Temperatura de recocido	(log $\eta$ 13.00)
Tg	Temperatura de transformación	(log $\eta$ 13.3)
Td	Temperatura de deformación	(log $\eta$ 11.00)
Ttdv	Temperatura de tendencia a la devitrificación	
Tdv	Temperatura de devitrificación	

Para definir estos parámetros característicos las pruebas de ATD se realizaron en un equipo METTLER modelo TAZ empleando crisoles de platino en un horno BT en atmósfera de aire seco, con un flujo de 7 lts/hrs., siendo la velocidad de calentamiento de 10°C/min. y la temperatura final de 1,300°C. La sensibilidad ha sido de 200 mV en toda la escala.

Las muestras 4R, 4L, 6R, 6L, 7R y 7L se seleccionaron para este análisis, obteniéndose las gráficas mostradas en la Fig. 17.

#### IV.3.4.) Microscopía Óptica de Alta Temperatura.

Se utilizó un equipo de la firma LEITZ, para determinar los puntos de sinterización, reblandecimiento, conformado y fluidez. Las muestras de vidrio fueron pulverizadas hasta 0.063 mm y preparadas en pastillas cúbicas

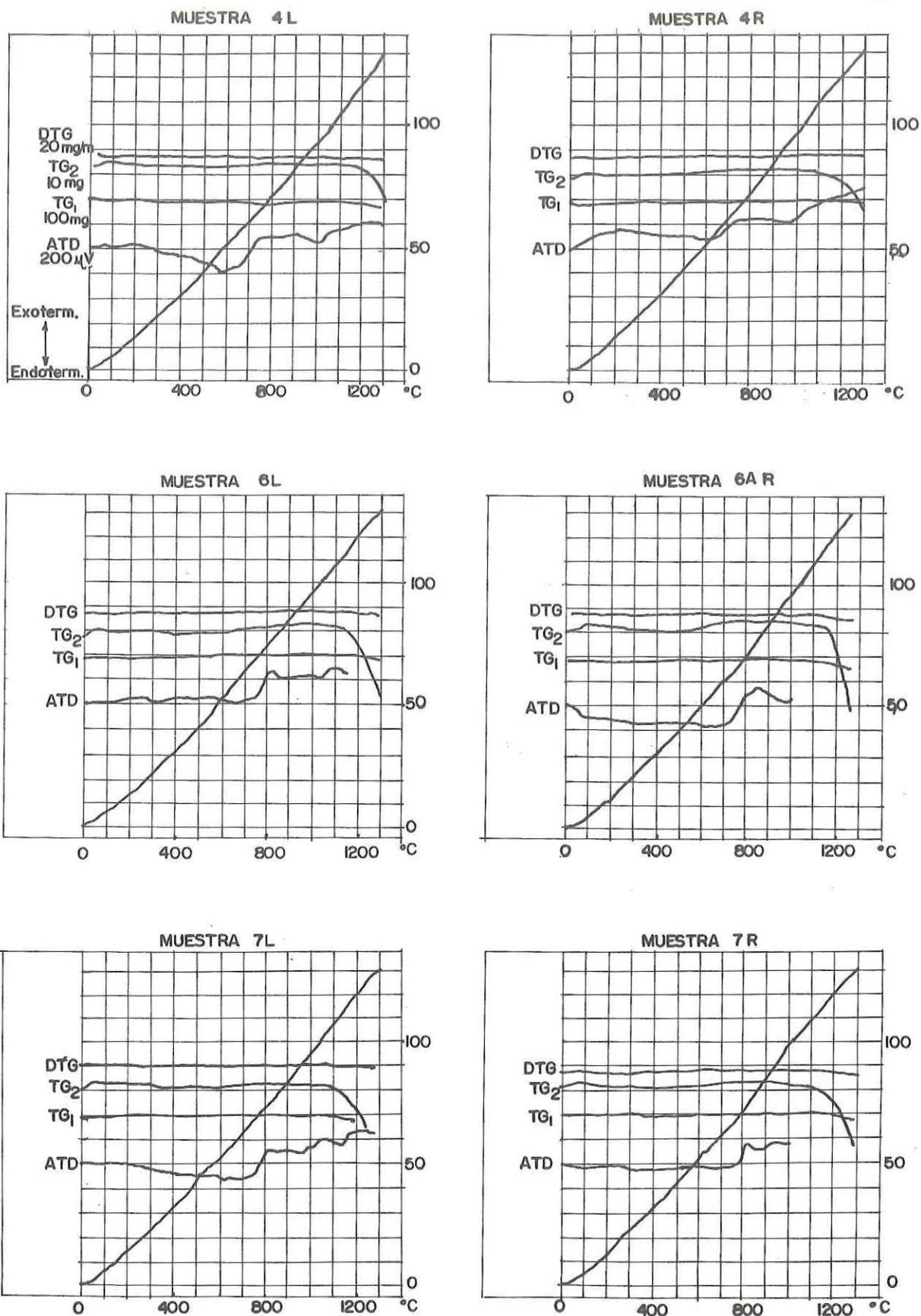


FIGURA 17. Análisis Térmico Diferencial (ATD) para vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

de 2 x 2 x 3 mm. La velocidad de calentamiento es de 10°C/min. entre 25° y 1500°C. Las variaciones de la forma de la muestra durante el calentamiento se observan directamente a través del sistema óptico cuya amplificación total es de X10, acoplado a una cámara fotográfica.

El estudio de microscopía óptica de calefacción (Sholze, 1962) se realizó sobre muestras seleccionadas en la parte inferior, central y superior de la zona de formación de vidrio.

Los valores de las viscosidades para los diferentes puntos característicos de los vidrios en general se muestran en la Tabla XVII. Tomando como base estos valores y los datos experimentales obtenidos en la observación de las muestras, (Fig. 18), se han obtenido los resultados mostrados en la Tabla XVIII.

Tabla XVII. Viscosidad estandar (poises) de los puntos característicos de los vidrios en general.

PUNTO CARACTERISTICO	VISCOSIDAD ESTANDAR (POISES)
SINTERIZACION	10 <sup>10</sup>
REBLANDECIMIENTO	10 <sup>6.0</sup>
CONFORMADO	10 <sup>4.5</sup>
FLUIDEZ	10 <sup>4.2</sup>

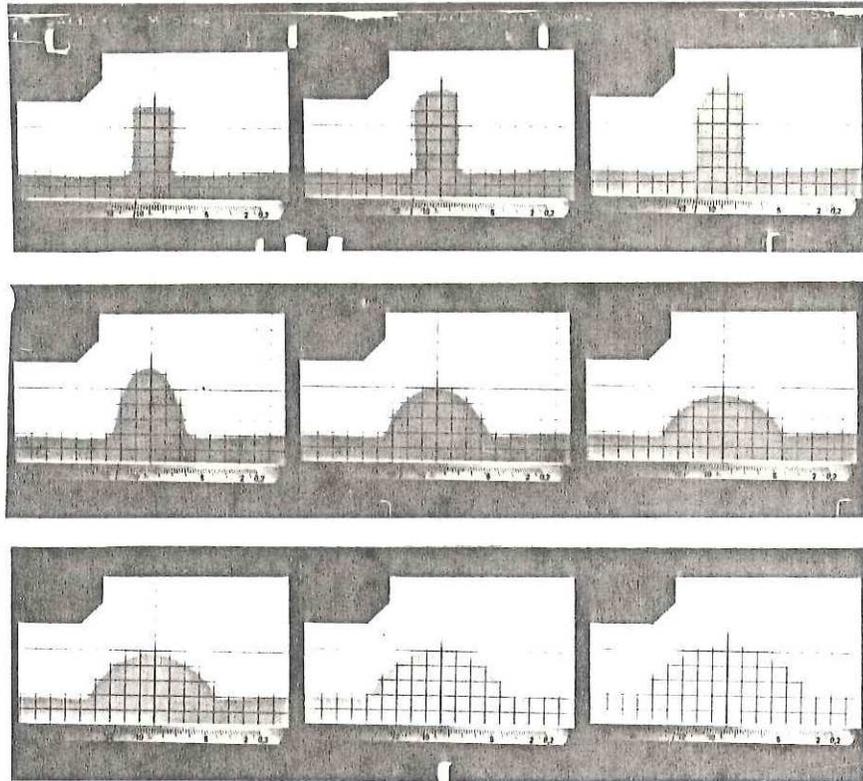


Fig. 18. Fotografías del proceso de calentamiento (25-1500°C) obtenidas por microscopía óptica de alta temperatura (muestra 15R).

Tabla XVIII. Temperaturas (°C) de los diferentes puntos característicos ( $\log \eta$  poises) para diversas muestras de vidrio del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

log $\eta$ (poises) Puntos Característicos	Temperatura °C						
	muestras						
	Zona Inferior		Zona Central			Zona Superior	
	5R	6R	10R	13R	15R	23R	37R
10	600	700	700	560	880	620	740
6.0	920	960	940	680	1060	680	800
4.5	940	1020	1060	800	1100	780	950
4.2	1050	1100	1260	1000	1240	1020	1030

## V. RESULTADOS Y DISCUSION.

### V.1) Determinación del área de formación de vidrio en el ternario

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  como una sección del sistema cuaternario

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Las muestras de vidrio obtenidas del amplio rango de composiciones (37 corridas experimentales) formuladas en el diagrama  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ , se ilustran en las Figs. 19 y 20. Nótese el límite de formación de vidrio reportado por Melnik en el sistema  $\text{SiO}_2-\text{CdO}$ .

Los análisis químicos completos de algunos de estos vidrios (Ver Tabla IV) obtenidos por enfriamiento rápido, indican que existe una gran desviación de las composiciones teóricas formuladas. Existen bajos contenidos de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CdO}$  y consecuentemente altas concentraciones de  $\text{SiO}_2$  en todos los productos y en términos generales importantes adiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . También se han detectado pequeñas contaminaciones de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en un rango de 0.26-0.53 % peso;  $\text{MgO}$  en el rango de 0.07-0.12 % peso;  $\text{CaO}$  en el rango de 0.24-0.38 % peso. Los contaminantes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el incremento de  $\text{SiO}_2$  pueden provenir de los crisoles sílicoaluminosos usados durante la fusión de la mezcla de materias primas iniciales. La contaminación de  $\text{K}_2\text{O}$  se incorpora al mismo tiempo que la alúmina, indicando que existen diferentes grados de corrosión sobre las paredes del crisol por las diferentes composiciones de  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ . Por otro lado, puede decirse que la disminución de la concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CdO}$  es debido a la alta volatilización de estos elementos. El mismo efecto ha sido observado en fusiones de vidrios similares en el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  (Rincón y

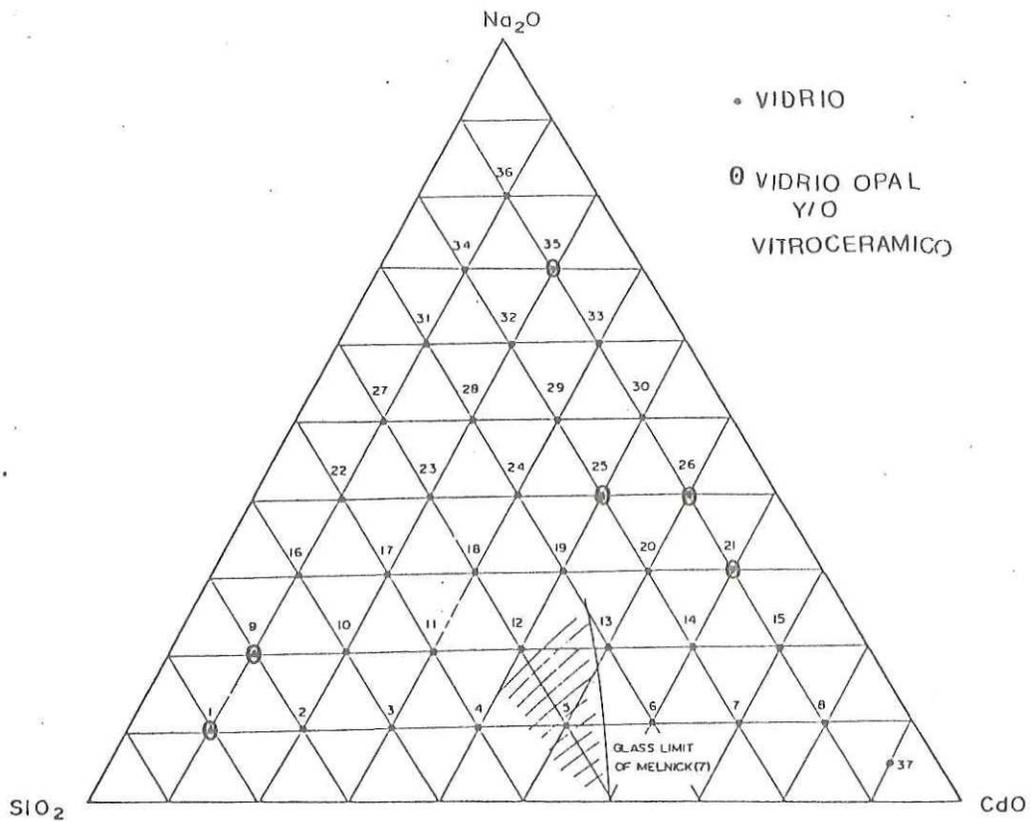


Fig. 19. Materiales obtenidos por enfriamiento rápido (moldeados) de las composiciones formuladas en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

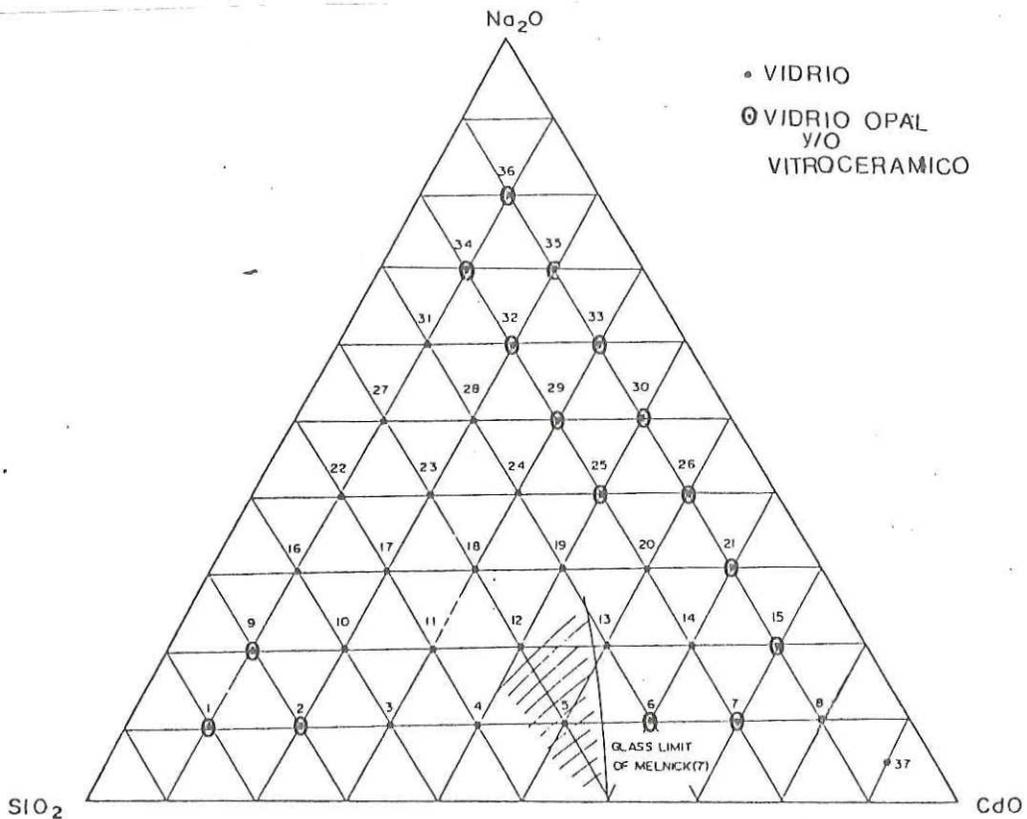


Fig. 20. Materiales obtenidos por enfriamiento lento ( $200^\circ\text{C}/\text{Hr}$ ) de las composiciones formuladas en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

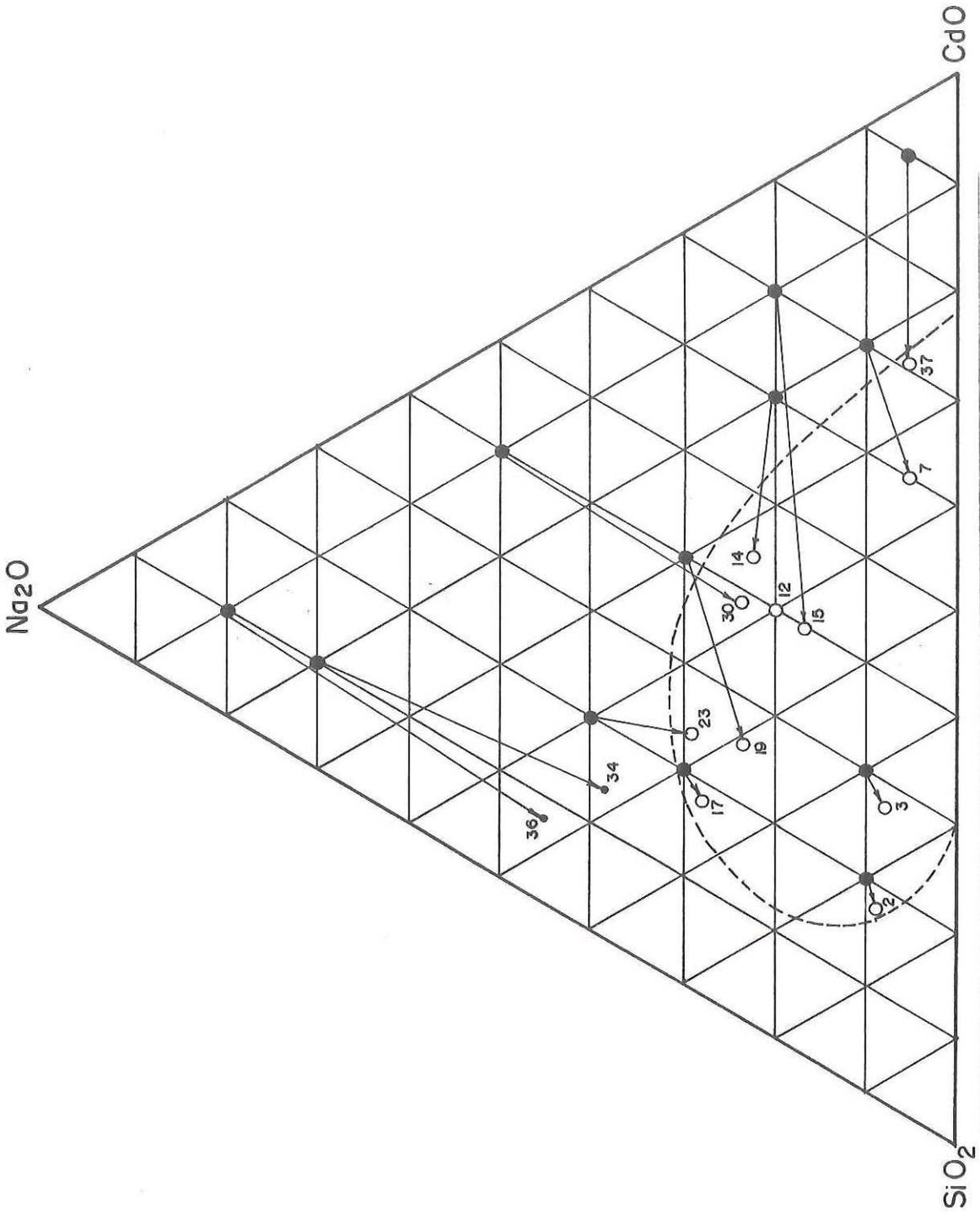


FIG. 21 Análisis químicos de los materiales obtenidos en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  considerando los tres componentes principales. El área de formación de vidrio es indicada por la línea punteada.

col, 1979).

Si consideramos sólo los contenidos de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CdO}$  y  $\text{SiO}_2$  obtenidos por los análisis químicos, la Fig. 21 muestra las composiciones reales de los vidrios indicados en la Fig. 19.

Las composiciones en las que se obtienen vidrios transparentes, están indicadas con un círculo blanco y el área de formación de vidrio de esta sección del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  con línea punteada. Puede verse que las composiciones finales de los vidrios muestran un gran desplazamiento con respecto a los vidrios originales. La zona de formación de vidrio está desviada al vértice del  $\text{SiO}_2$ . Considerando que los diferentes contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  encontrados en el área de formación de vidrio cubren un rango entre 2.25 y 18.25% peso, el área de formación de vidrio del sistema cuaternario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  es de la forma indicada en la Fig. 22. Para delimitar la extensión del área de formación de vidrio en el sistema binario  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$  se determinó experimentalmente el contenido mínimo requerido de  $\text{SiO}_2$  para formar vidrio. Los resultados experimentales muestran que se pueden fabricar vidrios con un contenido del 97%  $\text{CdO}$  (formulación teórica), observándose una temperatura de formación de  $1100^\circ\text{C}$  y que las concentraciones superiores al 95%  $\text{CdO}$  forman vidrios altamente tensionados (Ver Tabla XIX). Asumiendo volatizaciones similares del  $\text{CdO}$  y que la muestra 37 contiene el 64.12 % peso  $\text{CdO}$ , puede asegurarse que el límite de formación de vidrio dado por Melnick (1951) para el sistema  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$  se incrementa a valores mas altos de  $\text{CdO}$  favorecidos por la adición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de las paredes del crisol.

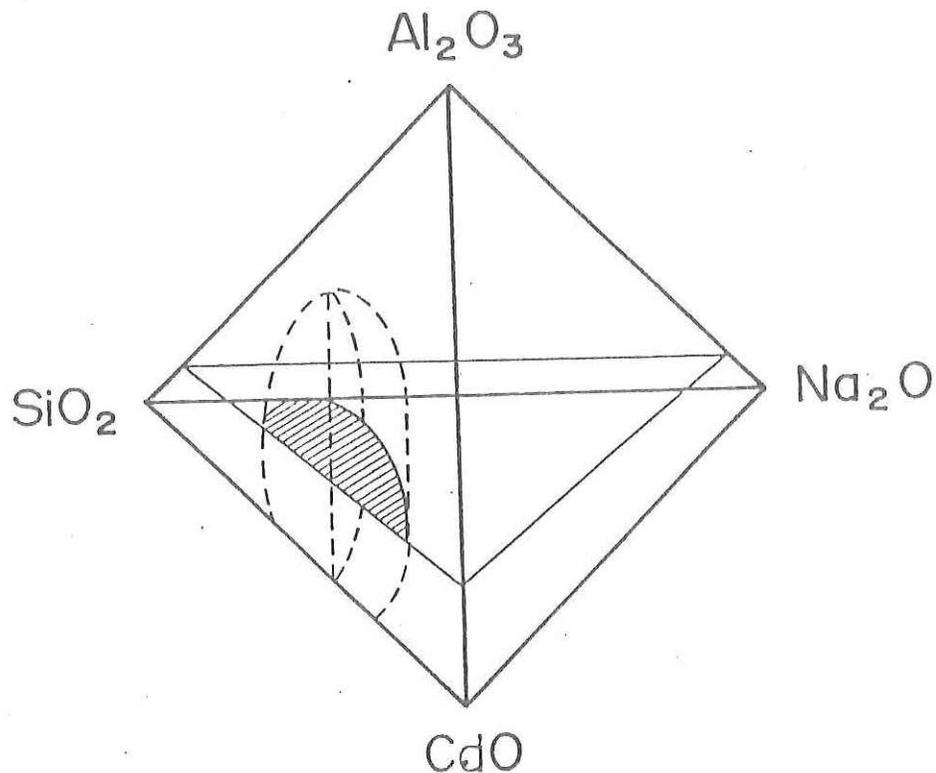


FIGURA 22. Localización del área de formación de vidrio (líneas paralelas) en la sección ternaria  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  del sistema cuaternario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Las líneas punteadas indican la posible área de formación de vidrios en el cuaternario.

Tabla XIX. Formulaciones teóricas del binario  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$  fundidas en crisoles silico-aluminosos para delimitar la zona de formación de vidrio.

Composición Química % Peso		MATERIAL OBTENIDO
CdO	SiO <sub>2</sub>	
80	20	vidrio
85	15	vidrio
90	10	vidrio
95	5	vidrio
97	3	vidrio
98	2	infundido

## V.2.) Vidrios y vitrocerámicos del campo primario de cristalización de la sílice en el diagrama $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

El análisis químico de los vidrios y vitrocerámicos del campo primario de cristalización de la sílice indica que la volatilización del cadmio, no es relevante, teniendo una mayor volatilización de  $\text{Na}_2\text{O}$  y un incremento de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  provenientes de las paredes del crisol que se han incorporado a la matriz del vidrio.

Los difractogramas obtenidos por DRX (ver Fig. 8) proporcionan evidencias de que las muestras con enfriamiento rápido son amorfas, las cuales presentan devitrificaciones de cristalizaciones de sílice en forma de cristobalita y tridimita al ser sometidas a un enfriamiento lento ( $200^\circ\text{C}/\text{hr.}$ ).

Las observaciones al microscopio de transmisión por réplica nos muestran una separación de fases en gotitas muy desarrolladas con un radio medio real ( $\bar{r}$ ) de 73 nm medido con el método de Fullman utilizando un microdensitómetro para medir el valor medio de los diámetros aparentes recíprocos de las gotas. Esta separación de fases tan grande es confirmada por las observaciones de microscopía electrónica de barrido (ver Fig. 23) y es debida a que el CdO tiene una intensidad de campo iónico ( $Z/r^2$ ) muy grande, similar al BaO y PbO (Rincón y Durán, 1982).

La diferencia de concentración entre las gotas y la matriz no puede ser detectado por falta de resolución analítica del sistema MEB/AXDE. Sin embargo, la muestra al atacarse con HF al 2%, presenta una lixiviación

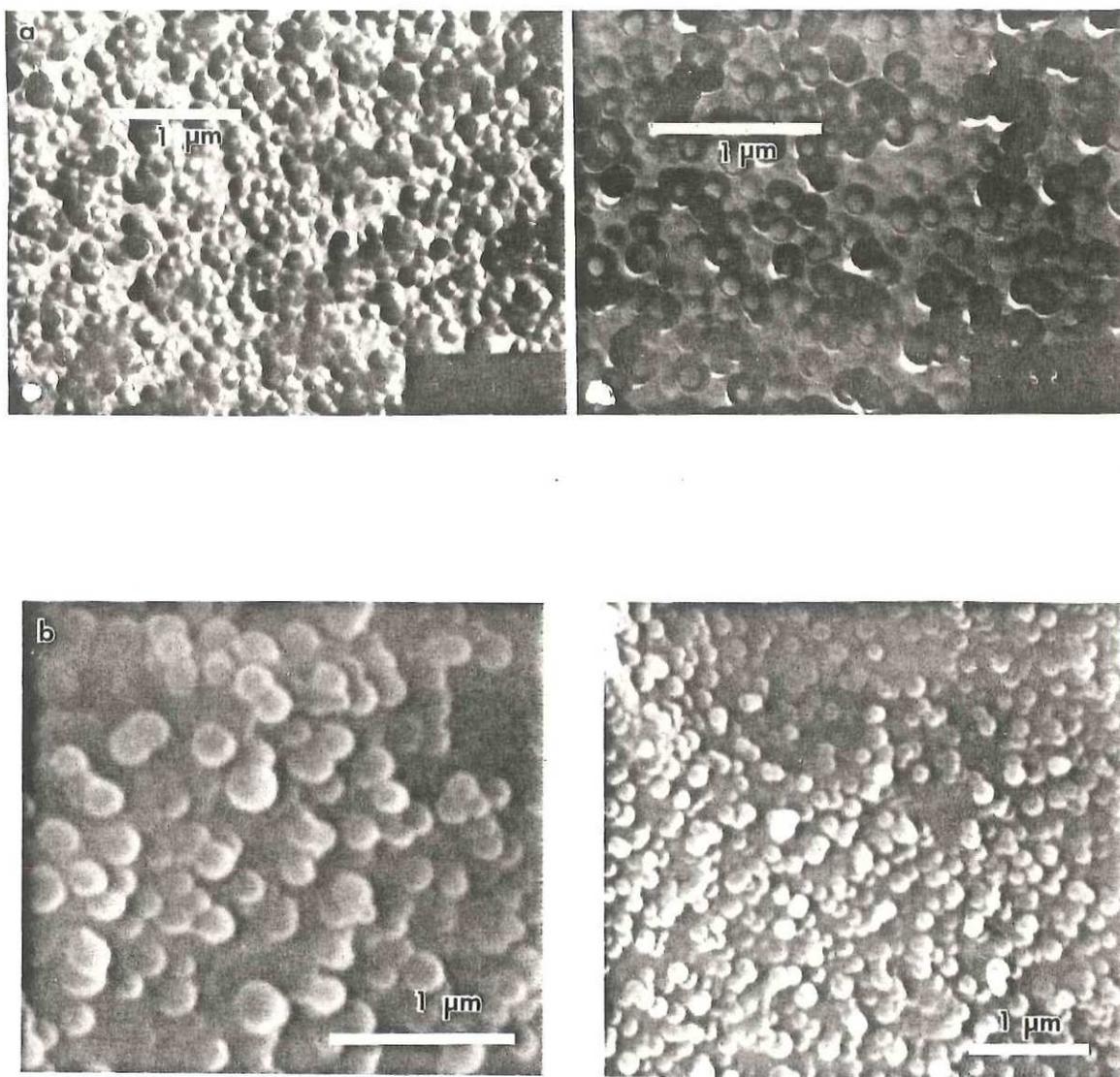


FIG. 23. a) Microfotografía del vidrio opal por MET (X 18000 y X 23000)  
b) Microfotografía del vidrio opal por MEB (X 17000 y X 25000)

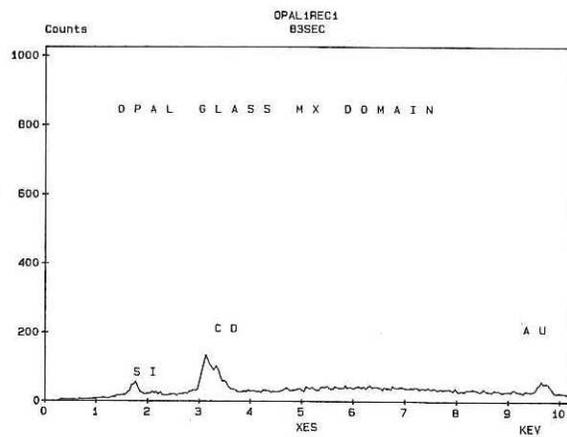
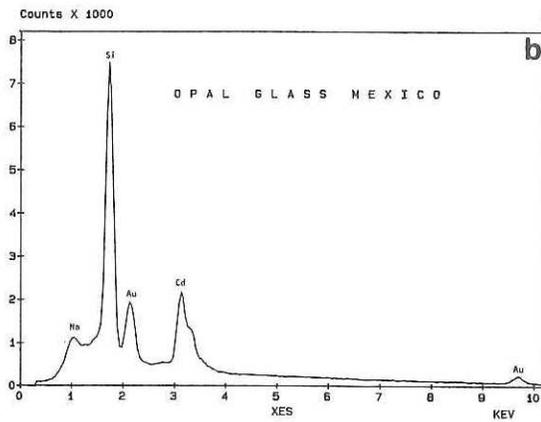
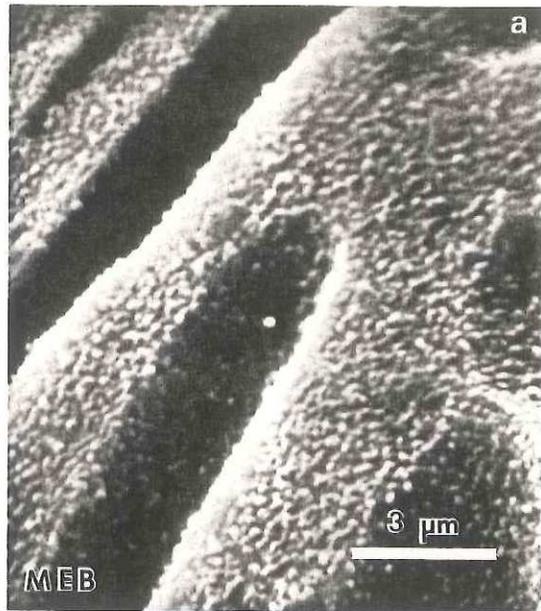


FIG. 24. a) Microfotografía del vidrio opal lixiviado con HF al 2% (X 6400)

b) Espectros MEB/AXDE promedio y dentro de las zonas lixiviadas.

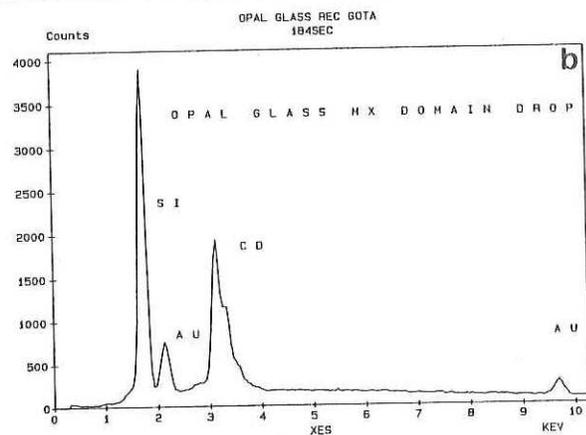
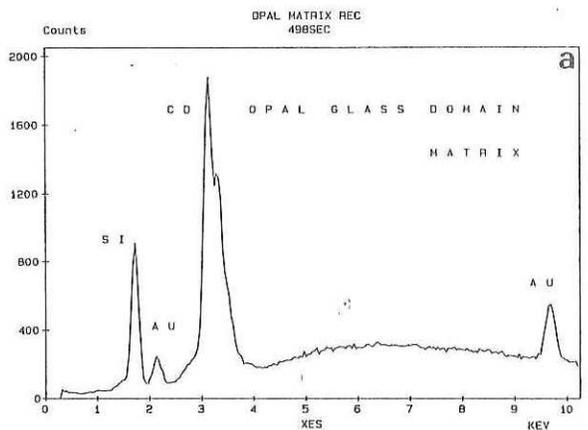


FIG. 25. a) Espectro (MEB/AXDE) obtenido en la matriz

b) Espectro (MEB/AXDE) obtenido en las gotas.  
Ambos espectros fueron obtenidos dentro del dominio.

preferencial de sodio y sílice, dando lugar a recintos o zonas de ataque como se ilustran en la Fig. 24. Dentro de los dominios es posible detectar los cambios de concentración entre las gotas y la matriz, debido a que la lixiviación remueve algunas de las gotas ricas en sílice, generando zonas mas grandes para el análisis. Analizando las gotas y la matriz dentro del dominio, se puede apreciar una diferencia de concentración entre ambas fases vítreas, indicada en los espectros de la Fig. 25 que muestran un enriquecimiento de cadmio en la matriz y de sílice en las gotas.

Es de preveer que este tipo de vidrios presenta una amplia zona de inmiscibilidad líquido-líquido que se está estudiando actualmente por MET y MEB. Asimismo, en un futuro próximo se harán determinaciones por microscopía electrónica analítica con un mayor poder de resolución (MET/AXDE) con objeto de determinar la participación de los elementos presentes en la muestra en sus diferentes fases separadas.

### **V.3.) Vidrios y vitrocerámicos del campo primario de cristalización de los silicatos de Cadmio.**

Los resultados analíticos de los vidrios y vitrocerámicos del campo primario de cristalizaciones de los silicatos de cadmio, indican que existen una disminución considerable en las concentraciones de  $CdO$  y  $Na_2O$  que es debida a la alta volatización de estos elementos cuando se utilizan en concentraciones elevadas, ocasionando un aumento en las concentraciones de sílice e importantes adiciones de  $Al_2O_3$  provenientes del efecto corrosivo del vidrio sobre las paredes del crisol silicoaluminoso.

Los difractogramas obtenidos por DRX (Ver Fig. 9) muestran evidencias de que los vidrios con enfriamiento rápido son generalmente amorfos, presentando devitrificaciones de silicatos de cadmio ( $\text{CdSiO}_3$ ,  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$ ) al ser sometidos a un enfriamiento lento ( $200^\circ\text{C/hr}$ ). Cabe mencionar que cuando el  $\text{CdO}$  es alimentado a la mezcla de materias primas como  $\text{CdSO}_4$ , además de las cristalizaciones de silicatos de cadmio aparecen cristalizaciones de compuestos de azufre.

Las observaciones al microscopio electrónico nos muestran la existencia de vidrios opales con ligeras cristalizaciones de sílice, con zonas de diferentes composiciones químicas debido a la separación de fases, las cuales son atacadas selectivamente por el HF al 2%, generando regiones con diferentes concentraciones de cadmio. Un análisis más detallado de las cristalizaciones presentes en esta zona del diagrama triaxial, se hace en el inciso 5.e) dado que las muestras de altas concentraciones de cadmio fueron fabricadas con diferentes compuestos de cadmio, con la finalidad de estudiar el efectos de éstos sobre la microestructura de los vidrios y vitrocerámicos obtenidos.

#### **V.4.) Vidrios y vitrocerámicos ricos en $\text{Na}_2\text{O}$ : Campos de cristalización de los silicatos de sodio y/o feldespatos de cadmio.**

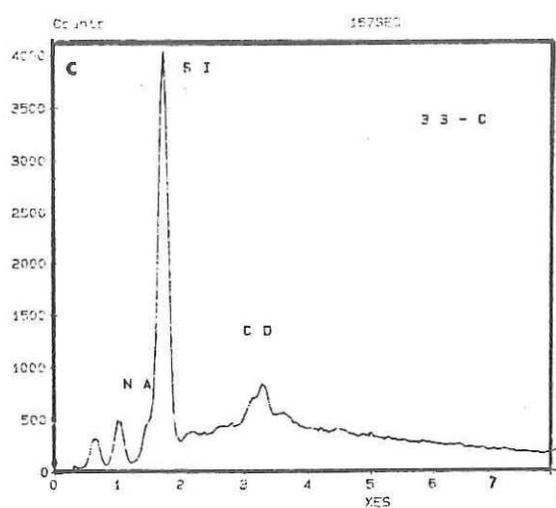
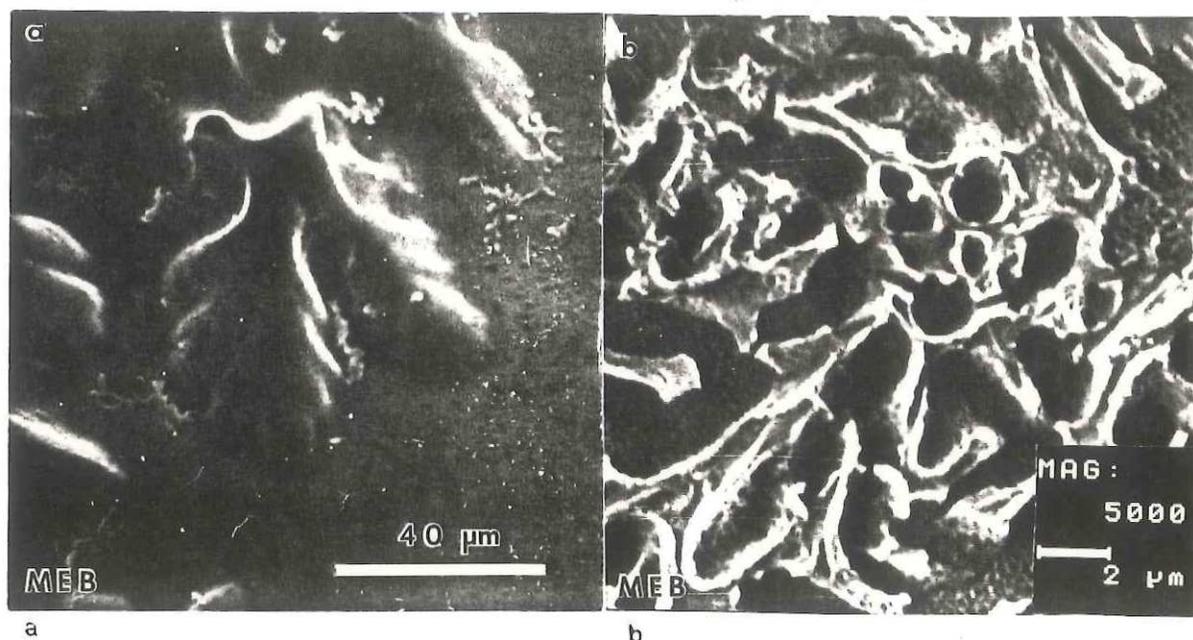
Los análisis químicos de los vidrios y vitrocerámicos formulados con altas concentraciones de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) indican que existe una mayor volatilización de  $\text{Na}_2\text{O}$  comparada con el  $\text{CdO}$ . La disminución de la concentración de estos óxidos provoca que la concentración de  $\text{SiO}_2$  sea mayor que las formuladas inicialmente, notándose además fuertes adiciones

de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$  provenientes de las paredes del crisol.

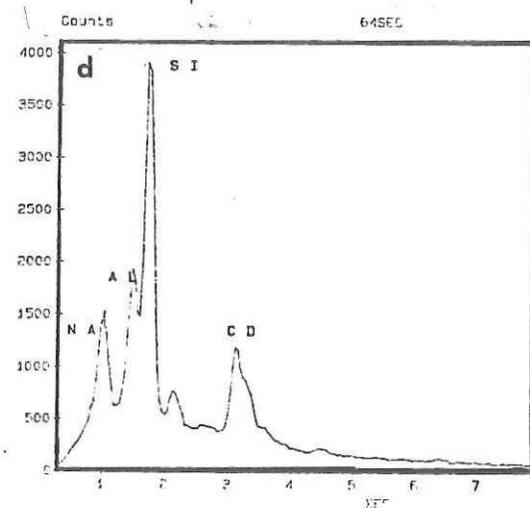
Los resultados de DRX de los vidrios enfriados rápidamente, muestran evidencias de que en la mayoría de las muestras existen devitrificaciones con cristalizaciones de silicatos de sodio (ver Fig. 10). Por otro lado, en las muestras enfriadas lentamente se presentan diversos tipos de cristalizaciones de compuestos de cadmio y sodio ( $\text{Na}_2\text{CdO}_2$ ), silicatos de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) y metasilicatos de cadmio ( $\text{CdO SiO}_2$ ), pero a medida que aumenta la concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  predominan las devitrificaciones con cristalizaciones de aluminosilicatos de sodio y potasio ( $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$ ,  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ).

Las observaciones por microscopía electrónica (MET) de las muestras enfriadas rápidamente confirman la existencia de cristalizaciones de silicato de sodio (Fig. 26a). Los espectros MEB/AXDE de las muestras enfriadas lentamente indican que la matriz y los cristales presentan iguales concentraciones de sílice, incorporando la matriz altos contenidos de alúmina y mayores proporciones de cadmio y sodio que los cristales (Fig. 26b, c y d).

Como era de esperar, este tipo de vidrios son altamente hidrocópicos, observándose por microscopía electrónica figuras de corrosión provocadas por humedad atmosférica. Esta propiedad prácticamente inutiliza estos vidrios para aplicaciones ópticas.



c)



d)

FIG. 26. a) Microfotografía muestra 30R (cristalización de silicatos de sodio X720)

b) Microfotografía MEB del vidrio opal 33L.

c) Espectro MEB/AXDE obtenido en la matriz muestra 33L.

d) Espectro MEB/AXDE obtenido en el cristal muestra 33L.

### V.5.) Efecto de los Compuestos de Cadmio ( $\text{CdO}$ , $\text{CdCO}_3$ , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{CdSO}_4$ ) sobre la Microestructura de Vidrios y Vitrocerámicos del Sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Para estudiar el efecto de los compuestos de cadmio sobre la microestructura se formularon una serie de muestras en la zona de formación de vidrio del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ , en los cuales el contenido de cadmio (ver Tabla III) se introdujo en la mezcla de materias primas en diversas formas: óxido, carbonato, nitrato y sulfato de cadmio.

Los resultados de (MEB/AXDE) muestran que si el cadmio es introducido como óxido, carbonato o nitrato, las muestras enfriadas rápidamente (R) son vidrios transparentes y homogéneos con escasas cristalizaciones de cristobalita en las composiciones con altos contenidos de  $\text{SiO}_2$  (60% peso) (ver Fig. 27). Las muestras obtenidas por enfriamiento lento son vidrios opales con alto grado de separación de fases del tipo espinodal, en donde la matriz vítrea es rica en cadmio y las fases interconectadas en silicio (ver Fig. 28).

Cuando el cadmio es introducido a la mezcla de materias primas como sulfato ( $\text{CdSO}_4$ ) las muestras con enfriamiento rápido son vidrios transparentes y homogéneas con escasas zonas de cristalizaciones en las composiciones con altos contenidos de óxido de cadmio (60% peso  $\text{CdO}$ ) y una mayor tendencia a la separación de fases en las muestras fabricadas con concentraciones superiores al 10% peso de óxido de sodio. Esto último es debido a la formación de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durante la fusión, el cual es inmisible en la fase vítrea (Martínez Palazón, 1973). Las muestras enfriadas

lentamente ( $200^{\circ}\text{C/hr}$ ) con concentraciones menores del 10% de  $\text{Na}_2\text{O}$  son vidrios opalos y a medida que se aumenta el contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  (Muestras 11L, 12L, 14L, 19L) se forman vitrocerámicos. En la Fig. 29a se muestra la microestructura MEB de los cristales precipitados. Son cristales alargados y prismáticos (aprox. 5-7  $\mu\text{m}$ ) orientados aleatoriamente. La Fig. 29b muestra el espectro de rayos X obtenidos  $\theta = 45^{\circ}$ . Los picos principales detectados están en las energías del Na(1.10 keV), S(2.30 keV) y Cd(3.30 keV). Estos espectros se obtuvieron recubriendo las muestras con una película delgada de oro para facilitar la observación. Para verificar si el pico de S(2.30 KeV) es afectado por el depósito de oro colocado sobre las muestras, se obtuvo el espectro de la muestra sin recubrimiento (12L) (Ver Fig. 30a) y el espectro promedio de la muestra de vidrio original (12R).

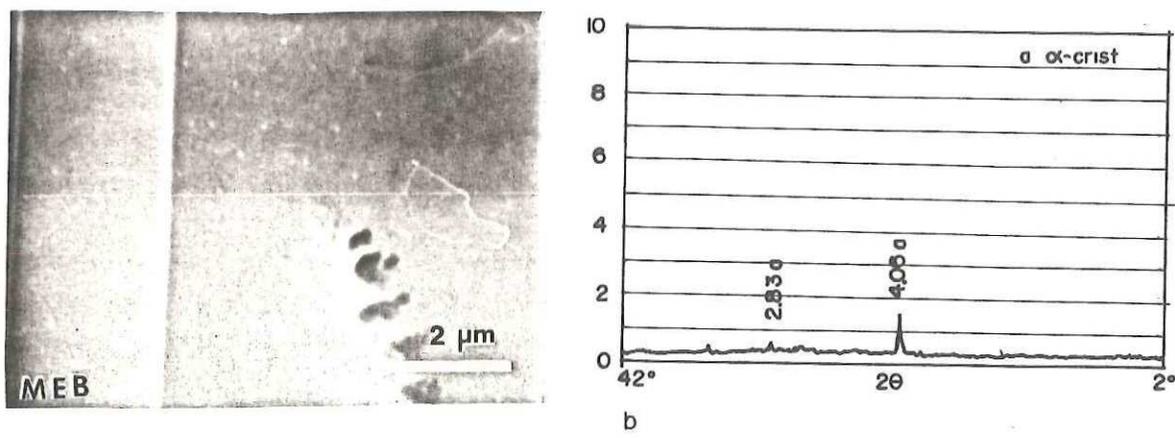


FIGURA 27. a) Microfotografía (MEB) vidrio 2R enfriado rápidamente (7200X)  
b) Difracción de rayos X (DRX), muestra 2R ( 60%  $\text{SiO}_2$ ).

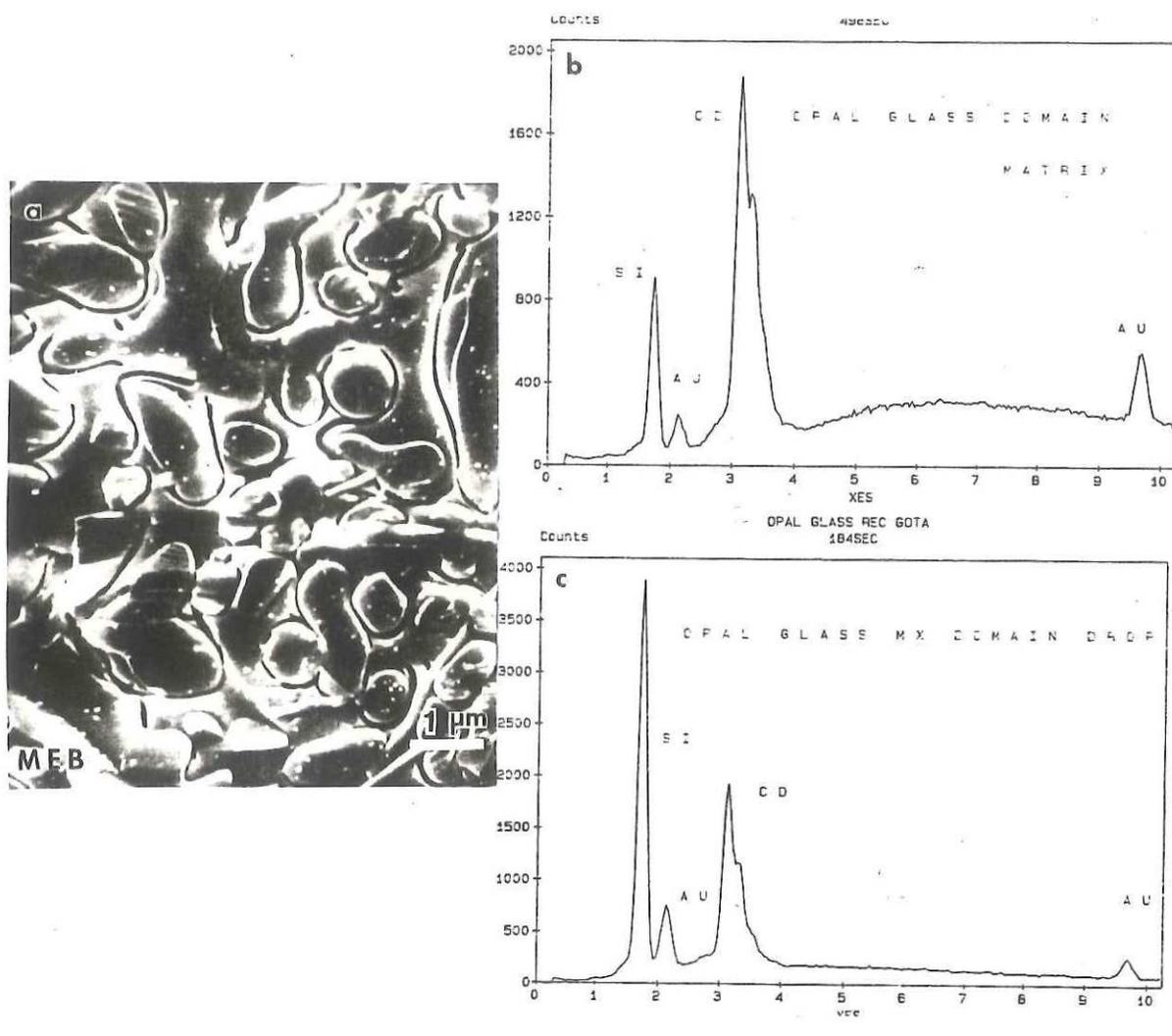


FIG. 28. a) Microfotografía (MEB) de vidrio ópalo obtenido por enfriamiento lento (10000X)(muestra 1L).  
 b) Espectro MEB/AXDE matriz.  
 c) Espectro MEB/AXDE fases interconectadas.

Los resultados cuantitativos EDX mostrados en la Tabla XX muestran que existe una gran cantidad de azufre en la matriz y en los cristales de los vitrocerámicos. El vidrio original incorpora altas concentraciones de  $Al_2O_3$  provenientes de las paredes del crisol silico-aluminoso, viniendo a ser el  $SO_3$  menor que el obtenido por análisis químico (aprox. 25% peso). Sin embargo, el contenido de azufre en el vitrocerámico obtenido por enfriamiento lento es el doble que el obtenido por análisis químico y el

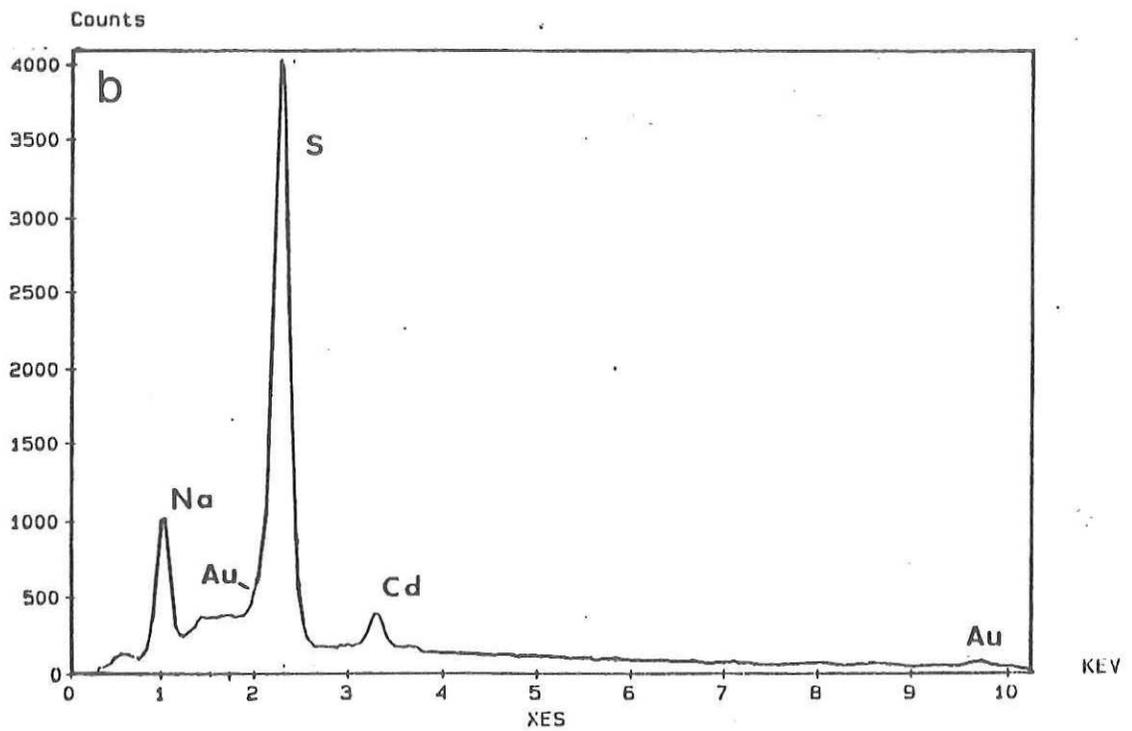
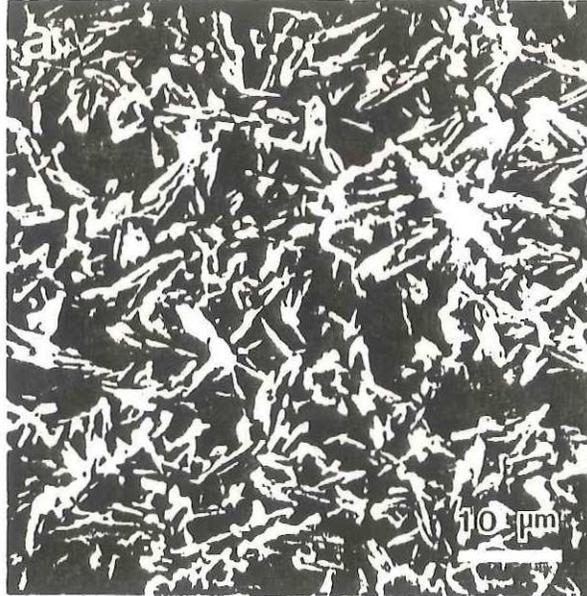


FIG. 29. a) Microfotografía MEB obtenida en el vitrocerámico 12L. Cristales prismáticos y alargados (aprox. 5-7  $\mu$ m).  
b) Espectro AXDE obtenido en el vitrocerámico 12L con la muestra recubierta con una película delgada de oro.

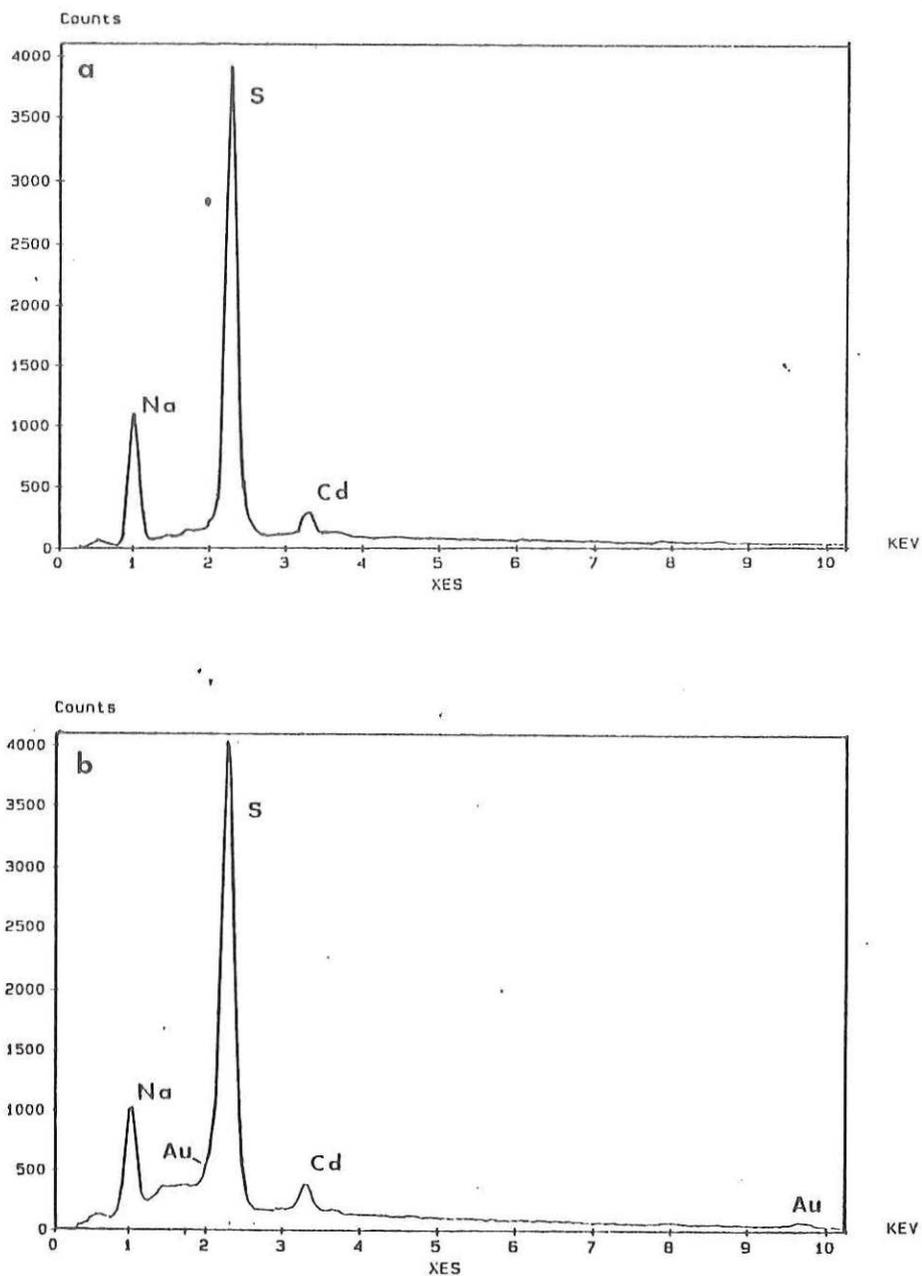


FIG. 30. a) Espectro MEB/AXDE del vitrocerámico 12L sin recubrimiento de oro.  
b) Espectro promedio del vidrio original 12R. Véase la baja intensidad del pico de S(2.30KeV).

contenido de sílice y alúmina en los análisis AXDE de los productos cristalinos es nulo.

La más simple discusión de estos análisis pone de manifiesto que los cristales de estos vitrocerámicos (12L) corresponden a un sulfato doble de cadmio y sodio con fórmula posible  $CdSO_4 \cdot 3 Na_2SO_4$ . Sin embargo, es difícil explicar la relación  $CdO/SO_3$  que muestra un valor inverso al esperado por la introducción de  $CdSO_4$  en la formulación del vidrio original, indicando que existen altas volatizaciones de  $CdO$  con respecto al  $SO_3$ . Sin embargo, se requieren estudios complementarios para explicar la existencia de picos

Tabla XX. Microanálisis (MEB/AXDE) cuantitativos del vidrio 12R y su correspondiente vitrocerámico 12L; (Composición formulada es 20%  $Na_2O$ , 40%  $CdO$  y 40% Peso  $SiO_2$ ).

% Peso					
Oxido	$Na_2O$	$CdO$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$SO_3$
Material					
Vidrio Original	17.56	15.01	28.11	24.83	14.49
Cristales del Vitrocerámico	27.03	22.90	-----	-----	50.07

tan pequeños de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  encontrados en la muestra, lo cual podría estar relacionado con un efecto de canalización de rayos X (Spence y col., 1983) recientemente investigados.

**V.6.) Variación de las propiedades ópticas en función de la composición química en vidrios ópticos del sistema  $Na_2O-CdO-Al_2O_3-SiO_2$ .**

La variación de las propiedades ópticas en función de la composición química se determinó utilizando muestras de alta homogeneidad.

El índice de refracción se midió a las diferentes longitudes de onda indicadas en la Tabla XXI. Los resultados permitieron obtener las curvas de dispersión de las muestras 1R, 3R, 5R, 7R y 37R mostradas en la Fig. 31.

Tabla XXI. Longitudes de onda seleccionadas para medir el índice de refracción.

Longitud de onda ( $\lambda$ )	Designación	Línea espectral	Elemento
656	C	línea roja hidrógeno	H
589.3	D	línea amarilla sodio	Na
486	F	línea azul hidrógeno	H

La variación de la dispersión en función de la composición química de las diferentes muestras, indica que existen mayores variaciones del índice de refracción en función de la longitud de onda en las muestras que contienen altas concentraciones de  $CdO$ . Este comportamiento es análogo a otras familias de vidrios ópticos de alto índice de refracción formulados con óxidos de alto peso molecular. Nótese

que las curvas de dispersión de las muestras con alto contenido de cadmio son muy similares a los vidrios comerciales tipo Flint Denso (SF Schott Optical glass). Este tipo de vidrios con alto índice de refracción y altas dispersiones son ampliamente utilizadas en la fabricación de elementos (Bennet S., 1983) ópticos acromáticos.

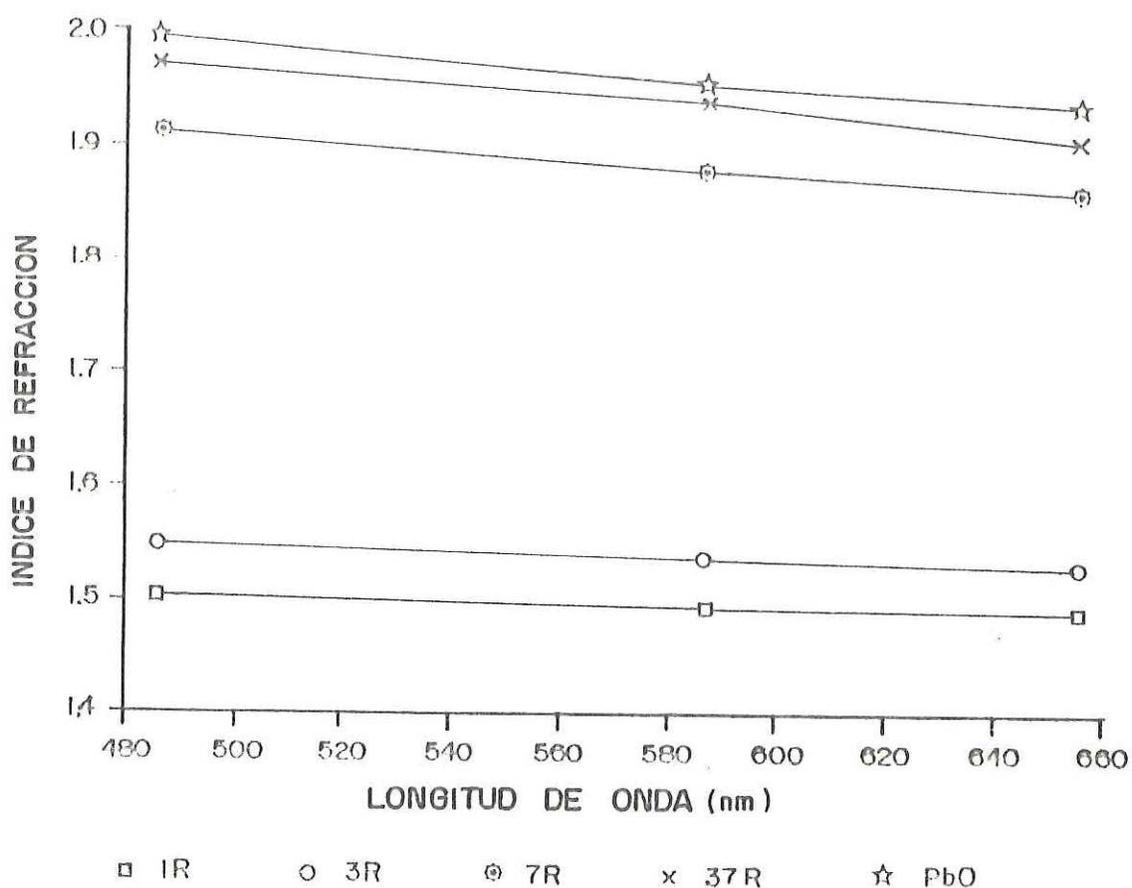


Fig. 31. Curvas de dispersión en vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

En la Fig. 32 se indica la variación del índice de refracción en función del contenido de óxido de cadmio, existiendo una variación aproximadamente lineal en el rango de 10-95% peso de CdO.

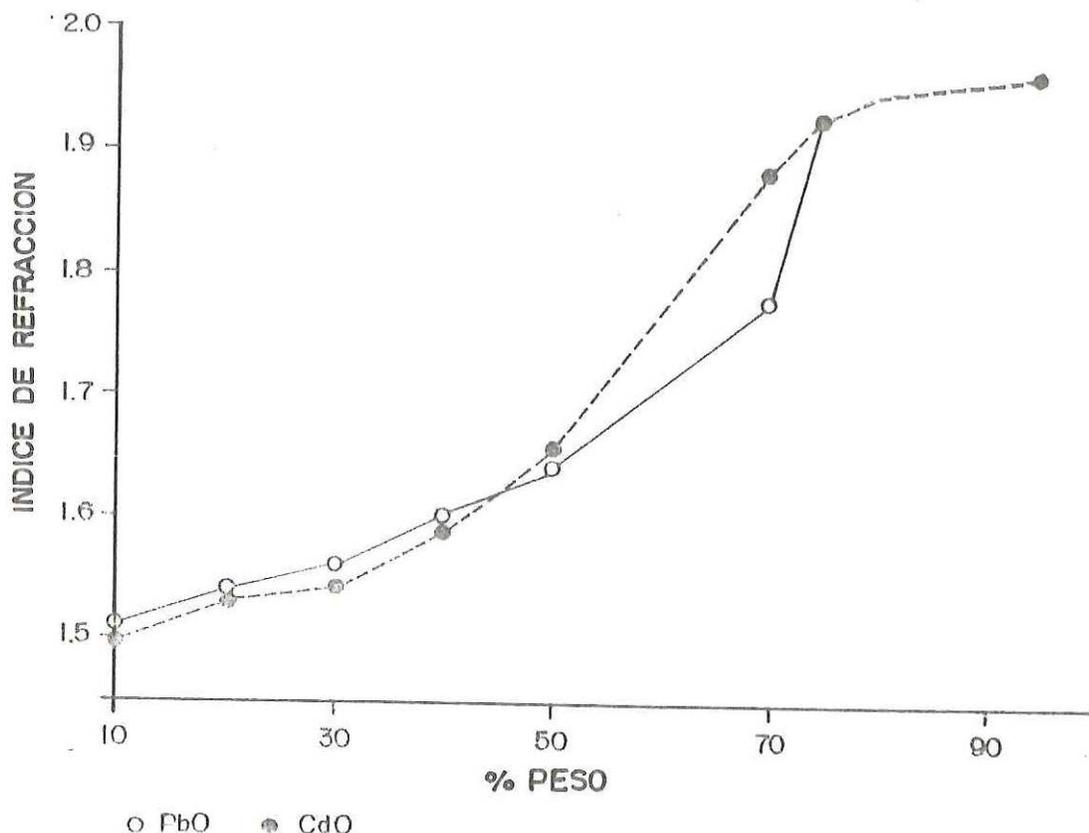


Fig. 32. Variación del índice de refracción, función del contenido de CdO, en vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Los vidrios obtenidos presentan una variación de los valores del índice de refracción ( $n_D$ ) en el rango de 1.4975-1.9624. Por otro lado las variaciones del número de Abbe en función del contenido de cadmio son ilustrados en la Fig. 33, observándose un rango de variación entre  $\nu = 50.3-20.05$  que es muy similar a los vidrios de alto índice de refracción a base de PbO .

Las variaciones de las propiedades ópticas descritas anteriormente nos permiten definir una nueva familia de vidrios ópticos del Tipo Flint en el diagrama ( $n_D - \nu$ ) de vidrios ópticos (Ver Fig. 34) cuya transmisión espectral se ilustra en la Fig. 35. Los vidrios formulados con concentraciones mayores del 50% peso de óxido de cadmio son mejores



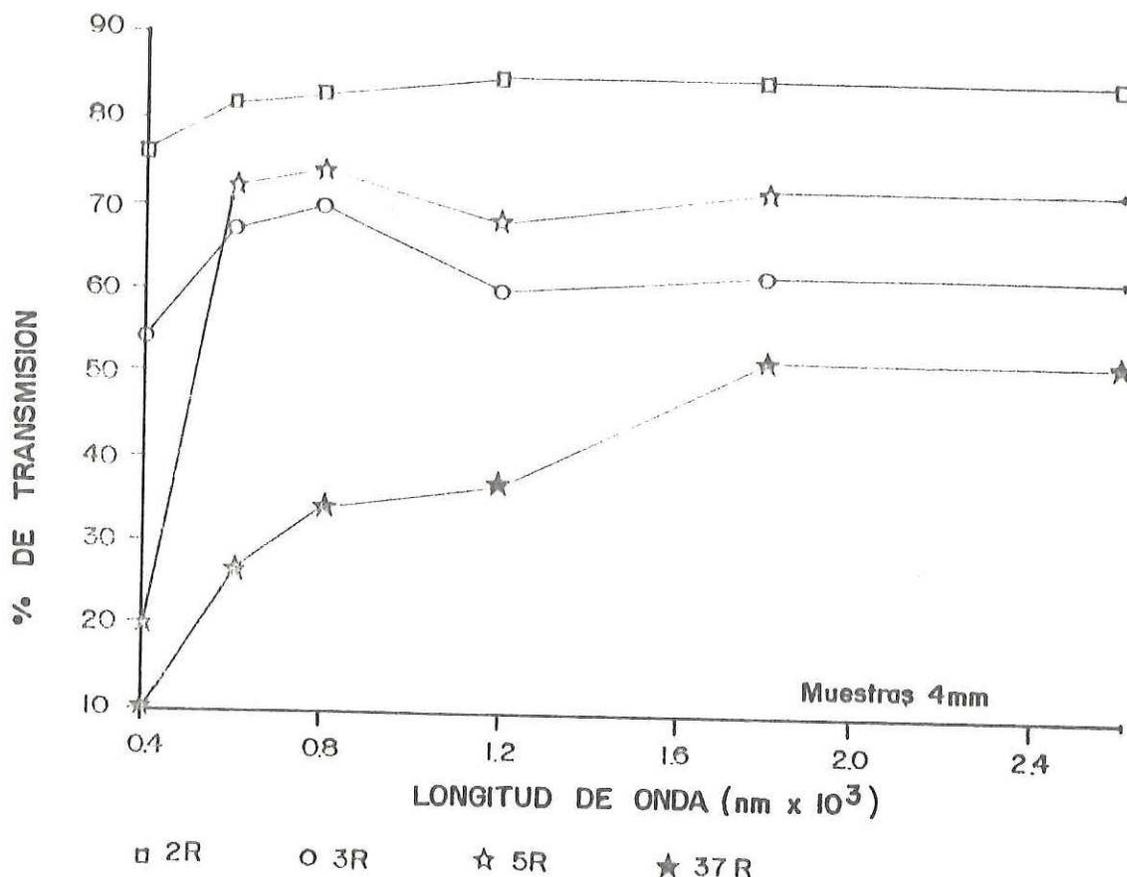


FIG. 35. Transmisión espectral en vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

#### V.7.) Propiedades ópticas de vidrios del sistema $\text{CdO}-\text{Na}_2\text{O}$ y $\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Las composiciones formuladas en el binario  $\text{CdO}-\text{Na}_2\text{O}$  y fundidas en crisoles silico-aluminosos dieron infundidos en su mayoría a excepción de los vidrios obtenidos con concentraciones menores de 20%  $\text{Na}_2\text{O}$ , en donde se obtienen vidrios altamente hidrocópicos. Debido a la naturaleza de las muestras obtenidas, estos materiales no fueron caracterizados ópticamente.

El rango de formación de vidrios del sistema  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$  está reportado

hasta composiciones con el 44% mol (62% peso) de óxido de cadmio (Ceramic Source, 1987).

En el presente trabajo se reportan las variaciones del índice de refracción en función del contenido de óxido de cadmio para cuatro muestras de vidrios del sistema  $\text{CdO-SiO}_2$  con altos contenidos de cadmio (52-80% mol), así como las variaciones del índice de refracción y transmitancia espectral en función de la longitud de onda en el rango 0.4 - 0.7  $\mu\text{m}$  y de .2-2.6  $\mu\text{m}$  respectivamente.

En los difractogramas de las muestras 2CS y 5 CS mostradas en la Fig. 36 se observa que estos vidrios presentan poca tendencia a la devitrificación cuando son moldeados a  $1100^\circ\text{C}$ , presentando cristalizaciones de metasilicatos de cadmio (Dent Glasser, 1964) y se vuelven completamente amorfos al ser sometidos a un enfriamiento lento ( $100^\circ\text{C/hr}$ ).

Para conocer los tipos de enlace existentes entre los iones formadores de la red vítrea y poder determinar la función del óxido de cadmio en estos materiales actualmente se están haciendo estudios (AOEE, RPE y RMN).

Las curvas de dispersión de los vidrios 1CS, 3CS, 4CS y 5CS (Fig. 37) fueron determinados por la medición del índice de refracción a tres longitudes de onda (486, 587 y 658 nm) y ajustadas por la Ec. de Cauchy (López, 1983).

En general, en la mayoría de los vidrios ópticos al aumentar el valor del índice de refracción ( $n_D$ ), se incrementa la dispersión ( $n_F - n_C$ ) y se

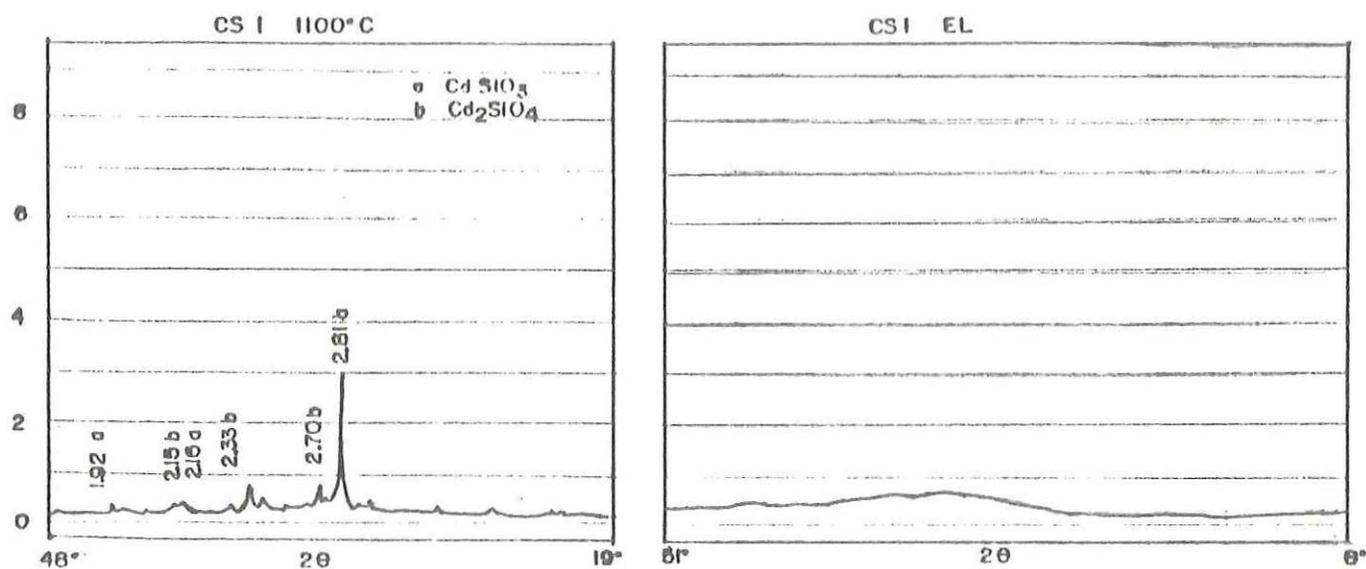


FIGURA 36. DRX de las muestras CS1 y CS5(L) del sistema  $CdO-SiO_2$

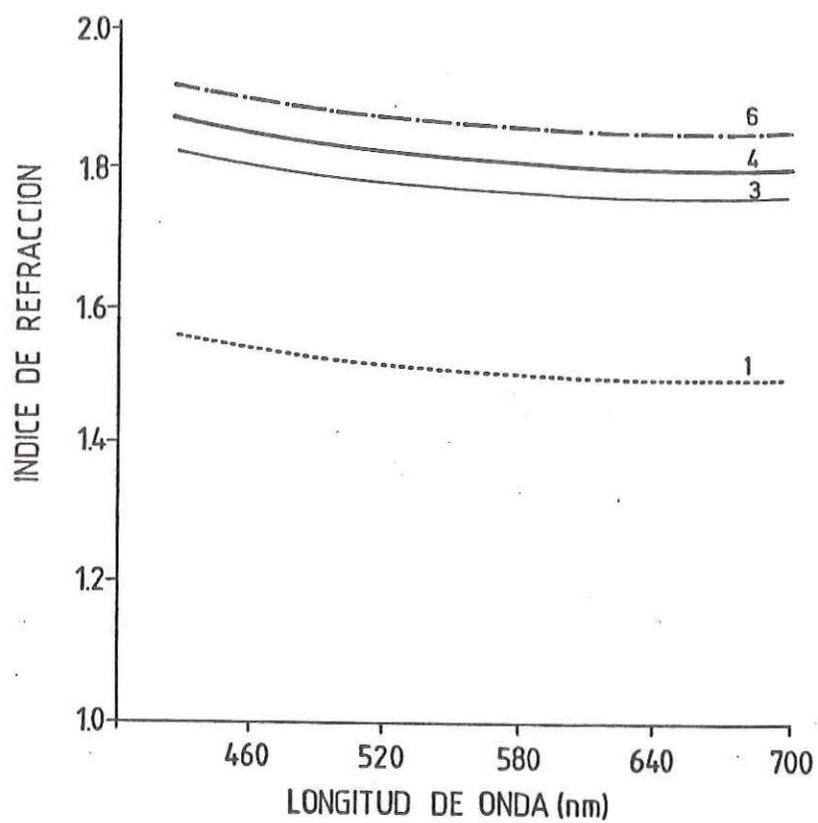


FIGURA 37. Curvas de dispersión de vidrios con alto contenido de óxido de cadmio del sistema  $CdO-SiO_2$

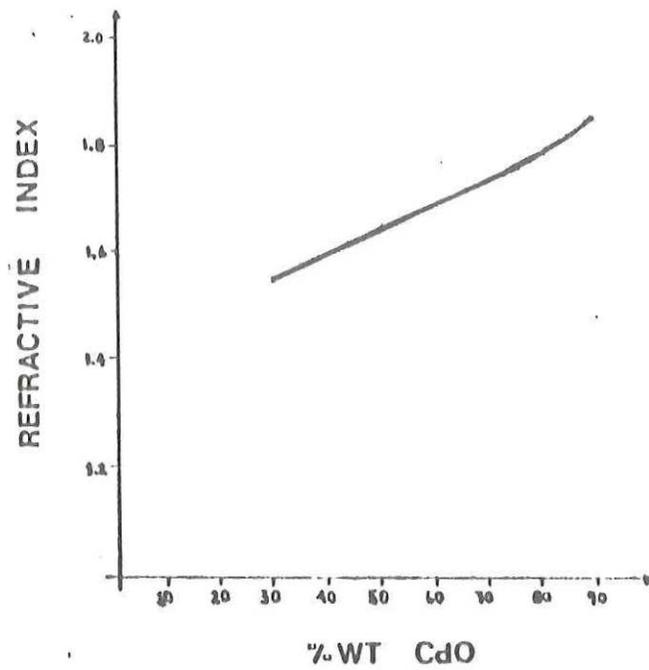


FIGURA 38. Variación del índice de refracción en función del contenido de cadmio en vidrios del sistema CdO-SiO<sub>2</sub>

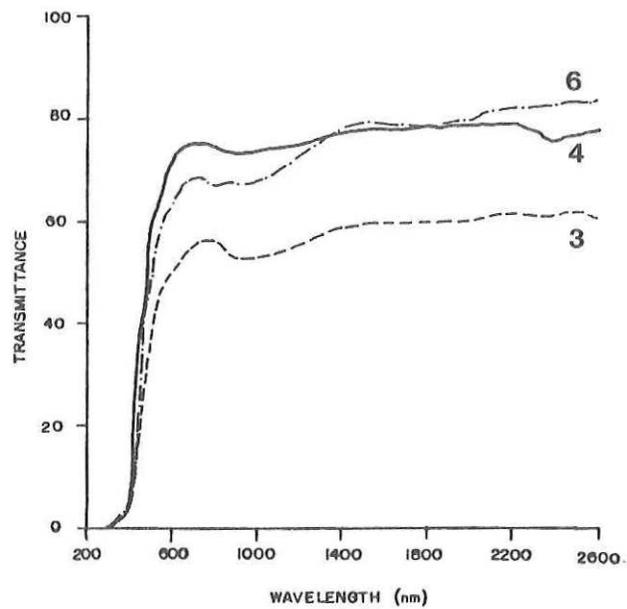


FIGURA 39. Transmisión espectral en vidrios del sistema CdO-SiO<sub>2</sub>

tienen valores bajos del número de Abbe (Babcock, 1977). Sin embargo, los vidrios de alto índice de refracción, generalmente presentan altas dispersiones en el visible ( $\nu = 10.5$ ). Analizando las curvas obtenidas para los vidrios del sistema CdO-SiO<sub>2</sub> (Fig. 37) se observan altos índices de refracción y relativa baja dispersión ( $\nu = 21$ ) comparándolas con otros vidrios de óxido fabricados con iones de alto peso molecular; presentando aplicaciones potenciales en sistemas ópticos que requieran altos índices de refracción y baja cromaticidad. Por otro lado, en la Fig. 38 se muestra la variación del índice de refracción al aumentar el contenido de óxido de cadmio, existiendo una variación lineal en el rango de 30-80% peso de CdO y una ligera desviación a concentraciones mayores.

Los vidrios obtenidos presentan variaciones del índice de refracción entre 1.54 y 1.88, lo que permite obtener una gama de vidrios ópticos con índices que varían este rango, que es grande comparado con otros sistemas vítreos.

En la Fig. 39 se presenta la transmitancia espectral de los vidrios CS3 y CS4 notándose un grado de transparencia adecuada y una disminución de la misma conforme aumenta el índice de refracción.

#### **V.8.) Propiedades térmicas y mecánicas de interés tecnológico en los vidrios y vitrocerámicos del sistema Na<sub>2</sub>O-CdO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.**

La utilización de estos materiales en la industria óptica o nuclear requiere la fabricación de piezas de diversos tamaños y formas que son logradas al someter los vidrios y vitrocerámicos a diversos procesos de

moldeado (Tooley, 1974) a altas temperaturas. En el presente trabajo se reporta la variación de la viscosidad en función de la temperatura para vidrios y vitrocerámicos del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , así como las temperaturas de recocido, moldeado y temperatura crítica que favorece la tendencia a la devitrificación (ATD).

La fabricación de elementos ópticos (lentes, ventanas de radiación, prismas, etc.) requieren de procesos de corte, esmerilado y pulido mediante técnicas de abrasión. Se estudia también la microdureza Vickers de estos materiales en función del contenido de óxido de cadmio.

Los resultados de microscopía óptica de alta temperatura se muestran en la Tabla XVIII. Para graficar estos datos es necesario considerar los valores de viscosidad en los diferentes puntos característicos. Las gráficas obtenidas (Figs. 40, 41 y 42) muestran que los vidrios con mayor contenido de óxido de cadmio poseen mayor viscosidad para una misma temperatura. Este comportamiento anómalo es debido a que la concentración del óxido alcalino modificador (CdO) excede del 40% en mol (Yun, 1947). La explicación de este hecho reside en que, cuando la red se halla fragmentada por efecto de una elevada proporción de iones modificadores, prevalecen los enlaces Cd-O sobre los Si-O dando lugar a una reconstitución del retículo y a un aumento de viscosidad. Asimismo, analizando estas gráficas se observa que la amplitud del intervalo térmico de moldeabilidad delimitado entre las temperaturas de reblandecimiento y fluidez ( $10^{4.2} - 10^6$  poises) es mayor para la composición con bajo contenido de óxido de cadmio.

Los estudios de ATD realizados sobre los vidrios 4R, 6R y 7R, muestran

que en todas las curvas obtenidas (ver Fig. 17) no existen picos exotérmicos, ni endotérmicos fuertes, lo que implica que las muestras posean una fase vítrea abundante y estable.

En las muestras con tratamiento térmico ( 4R, 6R y 7R) se observa que la altura del pico exotérmico es menor comparado con las muestras originales, esto es debido a la tendencia a la devitrificación es mayor en las muestras vírgenes.

La temperatura de recocido ( $T_r$ ) para este tipo de vidrios oscila dependiendo de la composición entre 525 - 600°C.

La temperatura de transformación ( $T_g$ ) oscila entre 540 - 625°C.

La temperatura de deformación ( $T_d$ ) oscila entre 570 - 710°C.

La temperatura de devitrificación o sea la temperatura que indica la formación de una nueva fase cristalina oscila entre 750 - 820°C, dependiendo de la composición química de la muestra.

La importancia de estos datos radica en que se conocen las temperaturas de relajación de tensiones ( $T_r$ ), la temperatura de moldeo (900°C) y las temperaturas de formación de nuevas fases cristalinas o sea la temperatura crítica de la formación de vitrocerámicos ( $T_{dv}$ ) las cuales son de gran interés tecnológico.

Los estudios de microdureza se realizaron en las muestras 4R, 6R, 9R,

13R y 15R. Como era de esperarse, al incrementar la proporción de óxidos modificadores ( $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CdO}$ ) en el vidrio, la microdureza disminuye como consecuencia de las discontinuidades reticulares que éstos provocan al introducirse cationes con mayor polarizabilidad. En la Fig. 43 se muestra la variación de la microdureza en función del contenido de óxido de cadmio en los vidrios de nuestro sistema, así como la microdureza de un vidrio óptico comercial Flint como patrón de comparación. Por último, nótese que los vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  poseen mayor microdureza.

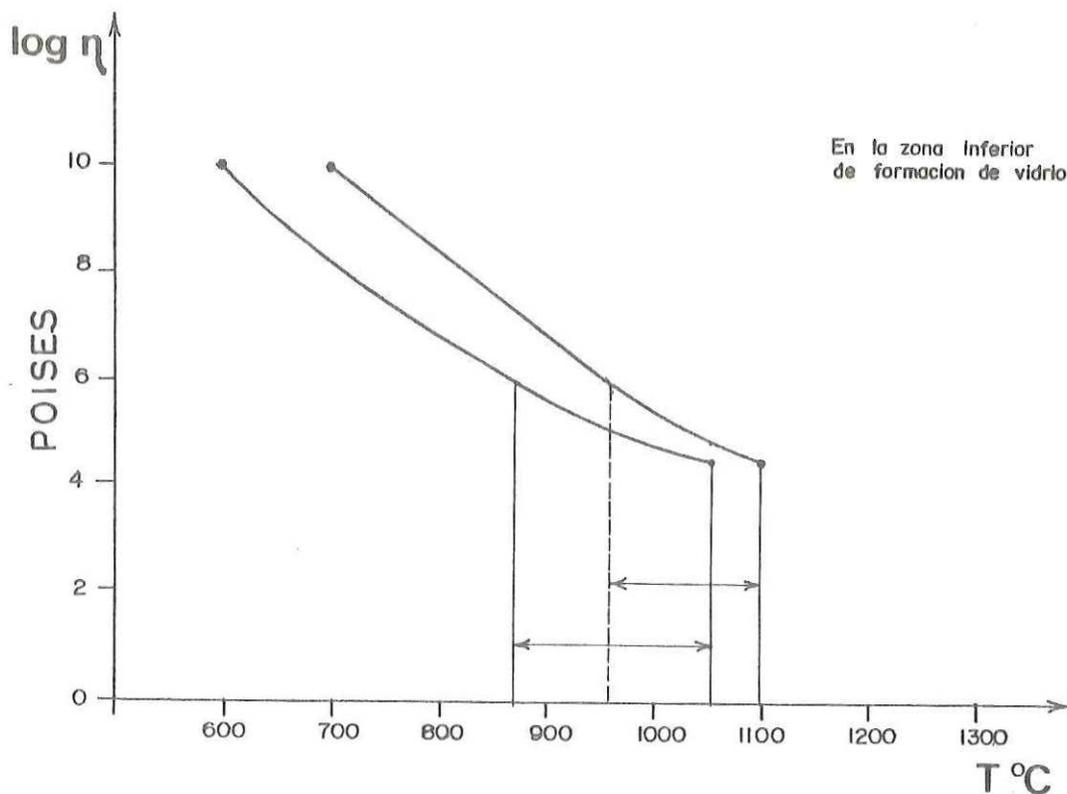


FIGURA 40. Variación de la viscosidad en función de la temperatura para vidrios de la zona inferior del área de formación de vidrio del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

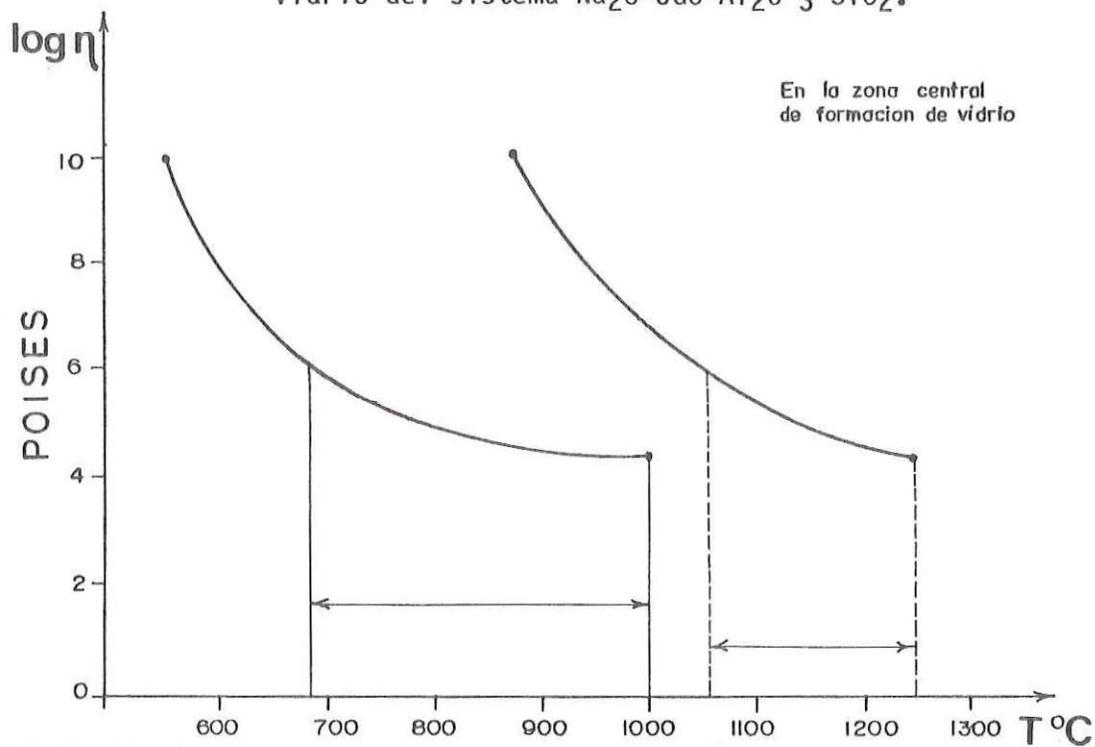


FIGURA 41. Variaciones de la viscosidad en función de la temperatura para vidrios de la zona central del área de formación de vidrio del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

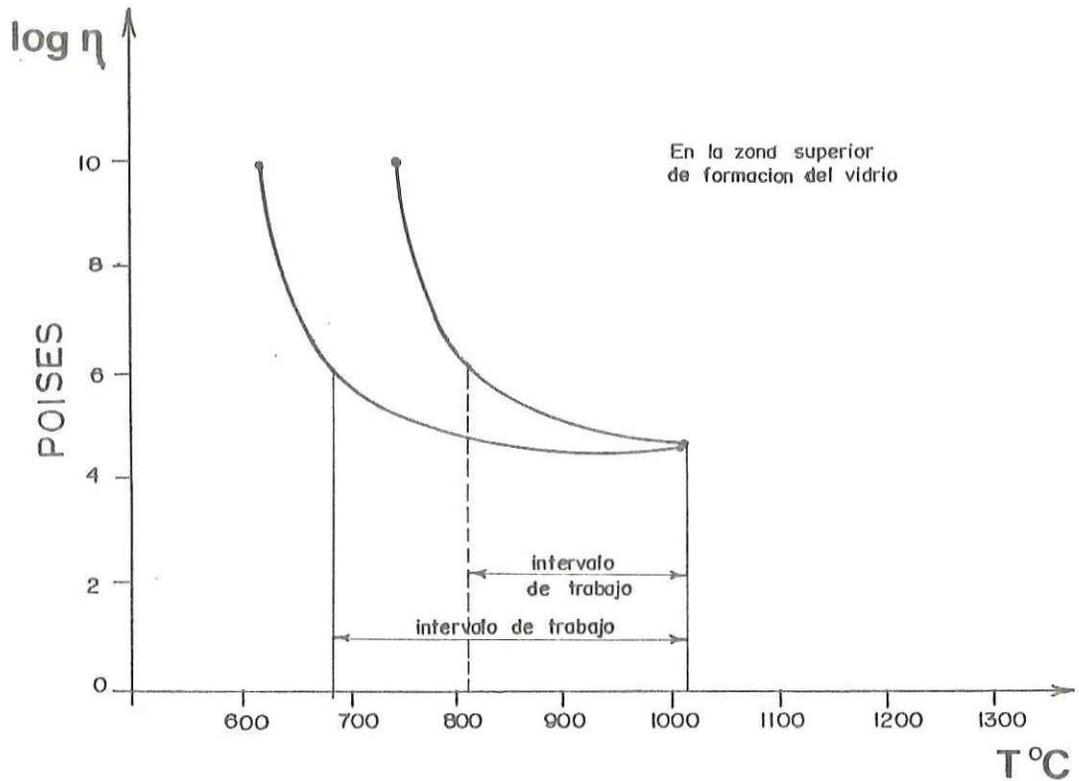


FIGURA 42. Variaciones de la viscosidad en función de la temperatura para vidrios de la zona superior del área de formación de vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

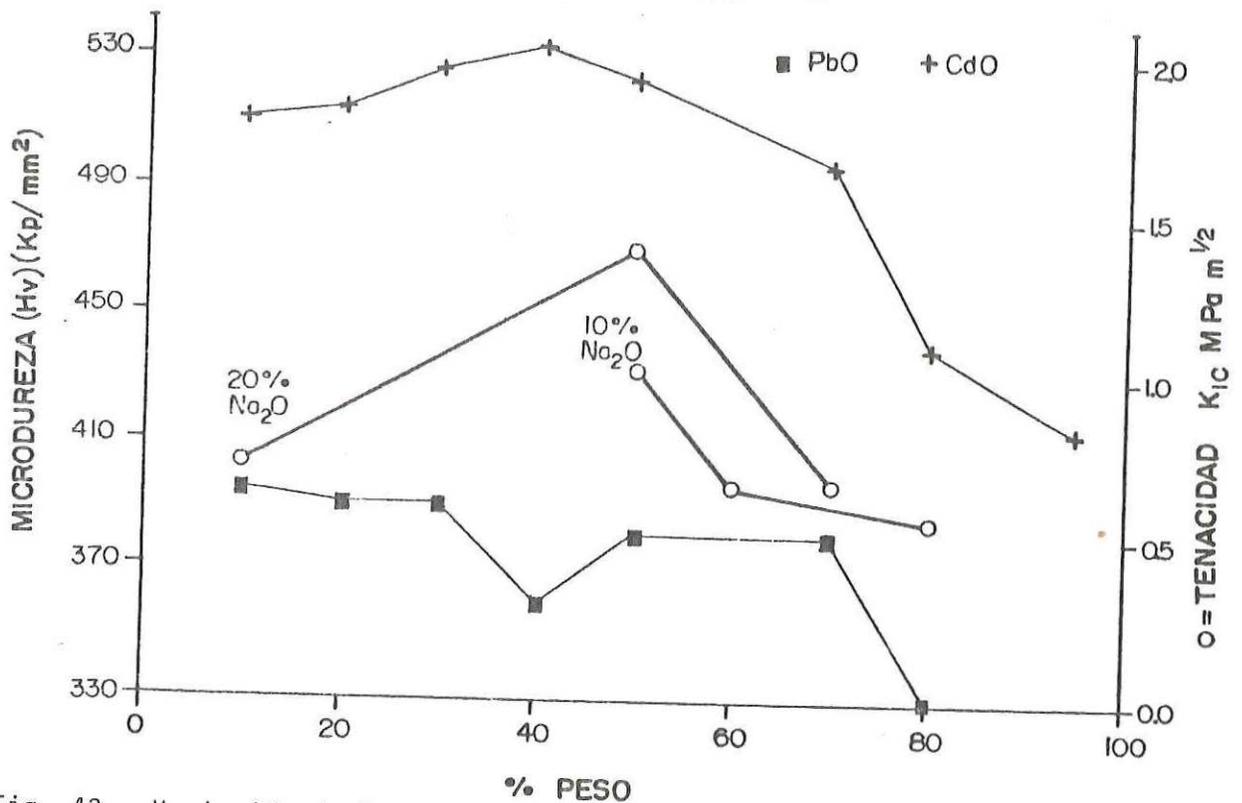


Fig. 43. Variación de la microdureza Vickers ( $H_v$  en  $\text{kp}/\text{mm}^2$ ) en función del contenido de  $\text{CdO}$  en los vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

## VI. APLICACIONES

### VI.1.) Vidrios ópticos de alto índice de refracción del sistema

#### $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

De acuerdo a las clasificaciones existentes en el diagrama de vidrios ópticos ( $n_D - \nu$ ) los vidrios de diferentes composiciones obtenidos en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  forman una nueva familia de vidrios ópticos del Tipo Flint.

El óxido de cadmio ( $\text{CdO}$ ) en este sistema modifica las propiedades ópticas (índice de refracción, dispersión y transmisión) de manera similar al óxido de plomo ( $\text{PbO}$ ) en los vidrios Flint del sistema  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ . En la Tabla XXII se presenta una comparación de la variación de las propiedades ópticas en función del contenido del óxido de alto peso molecular, además de las propiedades de mayor interés tecnológico. Nótese la gran similitud en las propiedades ópticas y mejores propiedades de dureza y densidad de los vidrios de silicatos de cadmio.

Las diversas aplicaciones de los diferentes tipos de vidrios ópticos se resumen en la Tabla XXIII. Se describen algunos ejemplos de los usos potenciales que tienen los diversos tipos de vidrio Flint:

Fabricación de lentes plano convexas.- Los vidrios obtenidos del tipo CdSSF al igual que los vidrios SSF pueden ser ampliamente usados en la fabricación de lentes plano convexas al sustituir un vidrio de índice de refracción de aproximadamente 2.00 por uno de índice de 1.70, en un

Tabla XXII Propiedades de los vidrios Flint a base de (PbO) y (CdO) de los sistemas K2O-PbO-SiO2 y Na2O-CdO-Al2O3-SiO2 respectivamente.

K2O-PbO-SiO2										Formulación Teórica											
Vidrios de Plomo										Na2O-CdO-SiO2											
Vidrios de Cadmio										Vidrios de Cadmio											
% Peso										% Peso											
Vidrio	K2O		PbO		SiO2		$n_D$	$\gamma$	$\rho$	Hk	Tipo	Na2O		CdO		SiO2		$n_D$	$\gamma$	$\rho$	Hk**
Tipo									gr/cm <sup>3</sup>	Kp/mm <sup>2</sup>	Vidrio										
LLF	13.90	22.50	66.60	1.549	50	2.94	390	CdLLF	10	10	80	1.4975	50.3	2.48	510						
LF	8	33	54	1.571	43.7	3.16	390	CdLF	10	40	50	1.5846	46.4	3.25	526						
F	8.5	45	46	1.613	37.4	3.55	360	CdF	10	50	40	1.6546	30.4	3.46	532						
SF	2.5	69	28	1.754	26.04	4.62	380	CdSF	10	70	20	1.8834	21.59	3.51	496						
SSF	1.5	71	27.3	1.778	27.85	4.92	330	CdSSF	10	80	10	1.9463	20.88	3.57	438						
-	-	72	18	1.9170	20.5	5.95	270		2.5	95	2.5	1.9624	20.05	4.53	412						

\* gr/cm<sup>3</sup>

\*\* Kp/mm<sup>2</sup>

Tabla XXIII. Aplicaciones típicas de los vidrios ópticos tipo Flint.

Tipo de Vidrio	Bajo índice de refracción	Alto número de Abbe	Usos
Flint Crown (FK54 Schott)	1.4370	90.70	*Instrumentación óptica en general (uso común)
Crown	1.5117	64.2	
Crown Denso	1.607	56.60	
	Altos índices de refracción	Bajo número de Abbe	
Flint	1.620	36.4	*Fabricación de lentes plano convexos
Flint Denso	1.74	28.2	*Dobletes acromáticos
Flint Super Denso	1.9170	20.50	*Fabricación de lentes de cámara de cine de alta apertura
Cadmio Flint	1.6546	30.40	*Diseño de tripletes utilizados en lectoras de microfilms
Cadmio Flint Denso	1.8834	21.59	*Filtros de radiación
Cadmio Flint Super Denso	1.9624	20.05	*Fibras Ópticas
	Altos índices de refracción	Altos números de Abbe	Verde-Rojo Rojo-Azul
Vidrios de Tierras raras			Sistemas Apocromáticos, que corrigen la aberración cromática para 3 colores.
LaF	1.720	50.40	*Telefotos de cámaras de alta resolución
LaK	1.79	50.15	*Objetivos de microscopios ópticos

elemento de este tipo, la curva de la superficie convexa puede reducirse en un 75% en el formado y mantener la misma potencia de la lente, logrando con ésto una reducción en la aberración esférica primaria del 80%.

Fabricación de dobletes acromáticos.- Un doblete acromático es la combinación de elementos positivos y negativos de diferente índice de refracción y dispersión. Estos elementos están diseñados para que cancelen la aberración cromática. Los dobletes acromáticos positivos son usualmente compuestos de un elemento positivo de bajo índice de refracción (baja dispersión) y un elemento negativo de alto índice de refracción (alta dispersión). En la Fig. 44 se ilustra el diseño típico de un doblete acromático.

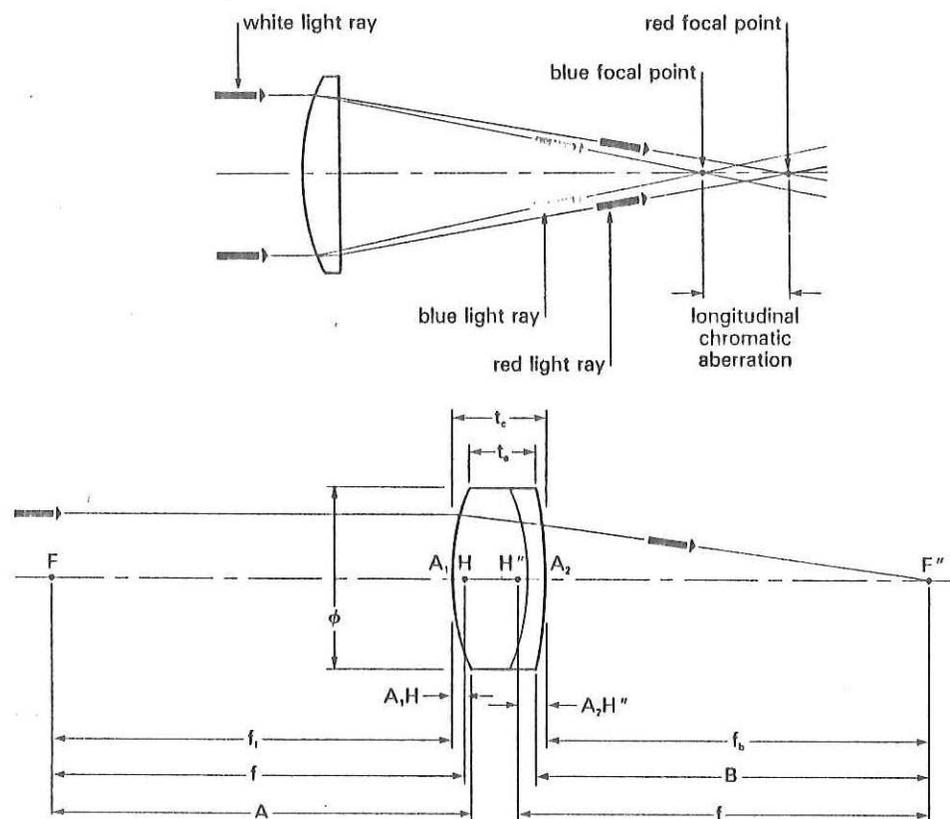
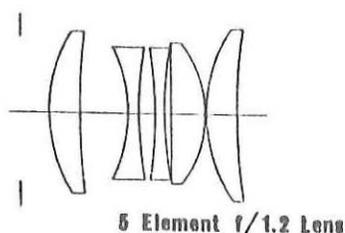


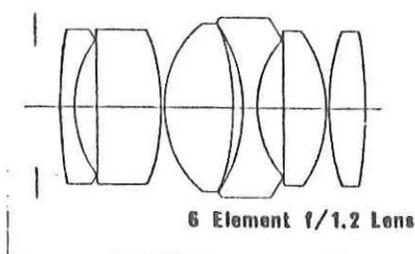
Fig. 44. Doblete acromático para corrección de la aberración cromática longitudinal.

Fabricación de lentes para cámaras compactas de cine.- En la Fig. 45 se muestra el diseño de una lente de cámara para cine utilizando vidrios ópticos de alto índice de refracción y es comparada con otro diseño que utiliza vidrios de bajo índice de refracción. Ambos lentes tienen una abertura relativa  $f/1.2$  y son de calidad comparable. El uso de vidrios de alto índice de refracción (SSF, CdSSF, LaSF, etc.) reduce el número de elementos, lo cual acorta la longitud de la lente de 27mm a 15.6mm.



Vidrio	$n_D$	$v$
LASF	1.9605	34.9
EK911	2.1024	19.4
EK911	2.1024	19.4
LASF	1.9605	34.9
LASF	1.8806	41.0

a) Lens Design Dept. Kodak Corp. Dr. P. Ruben



Vidrio	$n_D$	$v$
EK110	1.6968	56.2
EK220	1.7340	51.0
EK110	1.6968	56.2
EDF-4	1.7506	27.8
EK-210	1.7340	51.0
EK-210	1.7340	51.0

b) Lens Design Dept. Kodak Corp. Dr. W. Price

FIG. 45. Diseño de una lente de cámara para cine usando vidrios ópticos de alto índice de refracción.

- a) Diseño utilizando vidrios de alto índice de refracción.  
 b) Diseño utilizando vidrios de bajo índice de refracción.

## VI.2.) Vitrocerámicos del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ transmisores del lejano infrarrojo.

Las muestras del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , fabricadas utilizando el cadmio como  $\text{CdSO}_4$ , fueron sometidas a diferentes tiempos de tratamientos térmicos a la temperatura de devitrificación ( $T_{dv}$ ) determinada por ATD con el objetivo de estudiar la evolución de la separación de fases en función del tiempo de tratamiento térmico.

Los vitrocerámicos obtenidos con diferente grado de opalescencia, fueron estudiados para conocer su transmisión espectral en el lejano IR (2500-25000nm), logrando transmisiones hasta de un 40% en el rango de 2500-14000nm utilizando muestras de 5mm de espesor (ver Fig. 46).

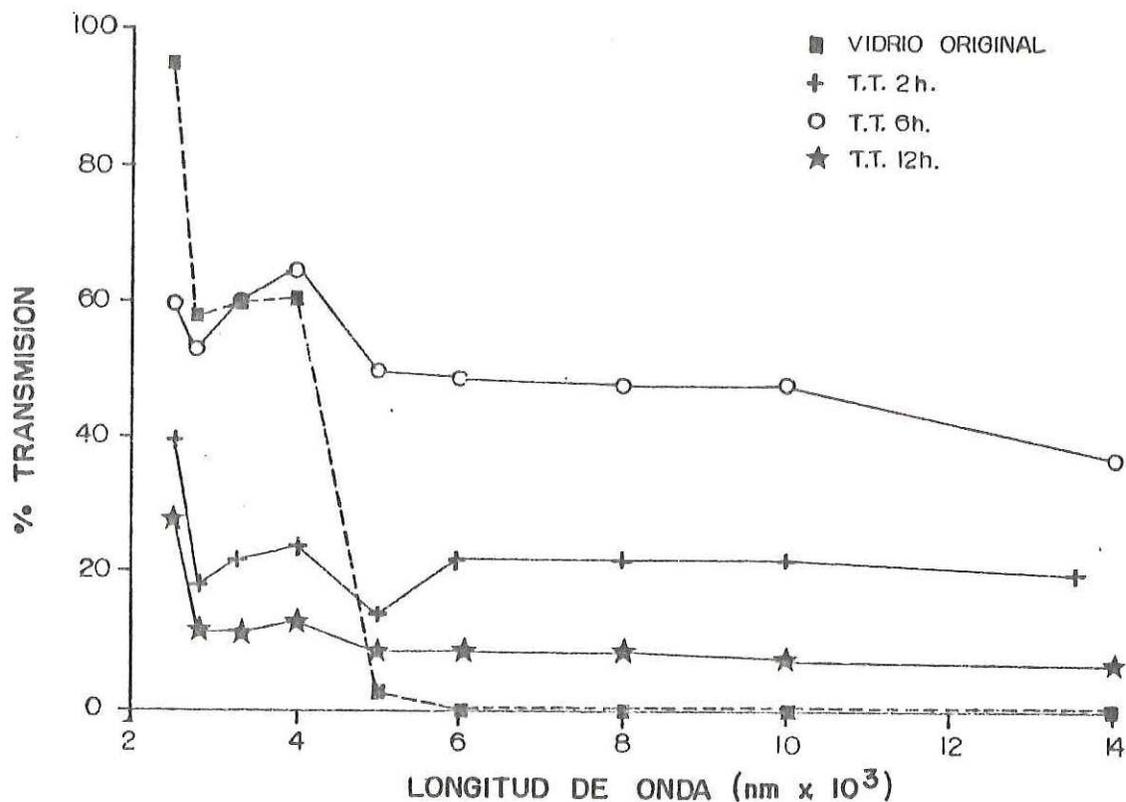


Fig. 46. Transmisión espectral de vitrocerámicos (diferentes tiempos de tratamientos térmicos) obtenidos a partir de la muestra 7R del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Se ha observado por MET y MEB que este tipo de materiales presenta un alto grado de inmiscibilidad líquida o separación de fases que evoluciona con el tiempo de tratamiento térmico a que se somete el vidrio original. Esta separación de fases debe ser la responsable del aumento de la transmisión infrarroja con el tiempo de tratamiento térmico. Actualmente se está llevando a cabo un estudio por MET, MEB y microanálisis para determinar la relación entre la composición química de las fases separadas y la transmisión infrarroja.

### **VI.3.) Ventanas de radiación transmisoras del cercano infrarrojo y absorbedoras de radiación del espectro visible. (Black Glass).**

Diversa instrumentación óptica (alineadores láser, autocolimadores, dispositivos de polarización de alta energía, etc.) utilizan placas de vidrio negro de 2mm de espesor como ventanas de radiación transmisoras del cercano infrarrojo y absorbedoras del espectro visible. Estos vidrios se utilizan en dispositivos ópticos diseñados para aplicaciones de alta energía en los que los recubrimientos y adhesivos convencionales no resisten las altas temperaturas (Fig. 47).

Los vidrios comerciales CGW8463 (Corning glass), RG1000 (Schott glass), presentan estas características pero su costo es muy elevado, porque los vidrios de matrices convencionales (Crown, Flint, Borosilicatos, etc.) requieren de tres o más iones colorantes para lograr estas transmisiones.

Para simplificar la formulación de estos vidrios especiales se decidió

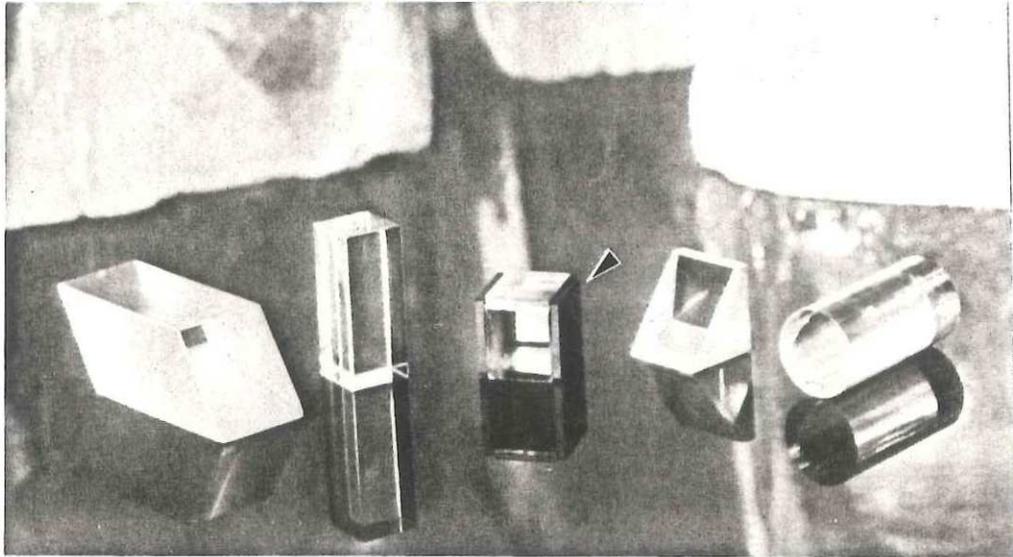


Fig. 47. Aplicaciones típicas de vidrios negros en instrumentación óptica.

estudiar nuevas matrices vítreas para obtener estas propiedades con adición como máximo de dos iones colorantes. (Ver Tabla XXIV).

Las matrices e iones colorantes estudiados se muestran en la Tabla XXIV.

Tabla XXIV. Iones responsables de la coloración negra en vidrios de silicatos de cadmio.

Muestra	Matriz Vítreas	Ion colorante
CSC901025	CdO-SiO <sub>2</sub>	Cu <sup>o</sup>
CSC901050	CdO-SiO <sub>2</sub>	Cu <sup>o</sup>
CSC901075	CdO-SiO <sub>2</sub>	Cu <sup>o</sup>
CSC901010	CdO-SiO <sub>2</sub>	Cu <sup>o</sup>
CSZ901010	CdO-ZnO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	Cu <sup>o</sup> , Mn <sup>o</sup>
CSCS76959548	CdO-SiO <sub>2</sub>	Cu <sup>o</sup> , Se <sup>o</sup>

Las curvas de transmisión espectral obtenidas en cada una de estas formulaciones se muestran en la Fig. 48. Observar que la muestra que presenta mayor ancho espectral de absorción es la CSCS76959548, la cual fué enviada para su evaluación a los laboratorios de Melles Griot Corp. y aceptada para utilizarse en dispositivos de polarización de alta energía.

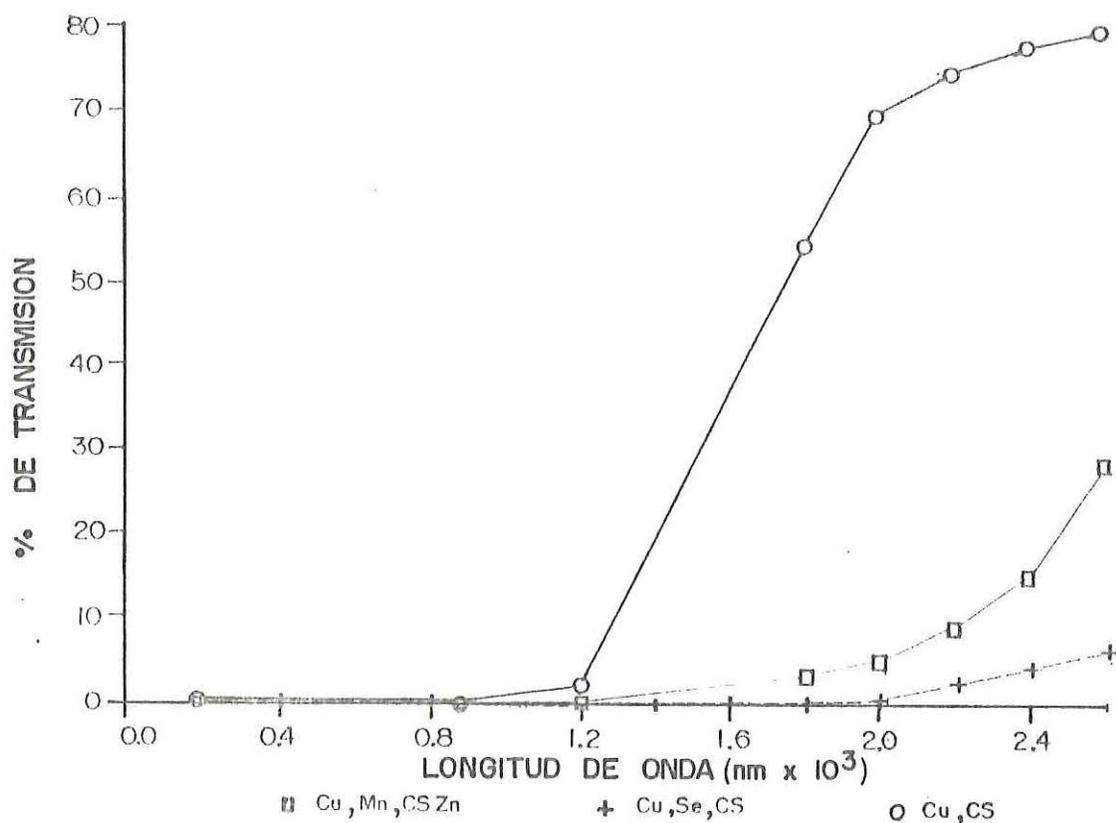
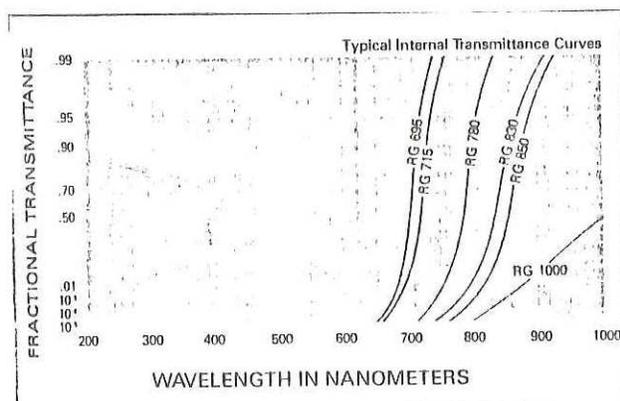


Fig. 48. Transmiancia espectral de diversos filtros de vidrio negro obtenidos en vidrios de silicatos de cadmio.

## VI CONCLUSIONES.

### VII.1) Logros.

- Se obtuvo una nueva familia de vidrios ópticos a base de óxido de cadmio del tipo Flint con ventajas en el proceso de fabricación con respecto a las ya existentes. Menor temperatura de fusión (1250°C) .

- Se determinó el área de formación de vidrio del ternario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  como una sección del sistema cuaternario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , encontrándose que las composiciones sufren un desplazamiento hacia el vértice del  $\text{SiO}_2$  debido a las altas volatizaciones del óxido de sodio y óxido de cadmio.

- Se determinaron las condiciones de fabricación para los vidrios y vitrocerámicos del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

- Las muestras obtenidas en la zona de formación del vidrio presentan baja tendencia a la devitrificación cuando son moldeados a altas temperaturas (1250°C) y aparecen cristalizaciones diversas (dependiendo de la composición química) cuando son enfriadas lentamente (200°C/hr) ó sometidas a tratamientos térmicos posteriores.

- Se determinaron las cristalizaciones de los campos primarios de cristalización de la sílice (cristobalita y tridimita), cadmio (silicatos de cadmio:  $\text{CdSiO}_3$ ,  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$ ) y sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CdO}_2$ ,  $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$ ). Así como el efecto sobre la microestructura de los vidrios y

vitrocerámicos al introducir sulfatos ( $\text{CdSO}_4$ ), encontrándose que se favorece la formación de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para muestras ricas en  $\text{Na}_2\text{O}$  (10% peso) y cristalizaciones de sulfatos dobles de sodio y cadmio con fórmula posible  $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$  para muestras ricas en  $\text{CdO}$  y con contenidos bajos de  $\text{Na}_2\text{O}$  (10% peso), lo cual indica mayor volatilización del  $\text{CdO}$  con respecto al  $\text{Na}_2\text{O}$ .

- Se logró definir la variación de las propiedades ópticas en función de la composición química en los vidrios ópticos obtenidos, encontrándose una variación lineal del índice de refracción en función del contenido de óxido de cadmio (intervalo 1.4975-1.9624) y valores del número de Abbe desde 20.5 hasta 50.0, lo cual define perfectamente estos vidrios en el diagrama  $(n_D - \nu)$  de vidrios ópticos.

- Se determinaron las propiedades térmicas y mecánicas de interés tecnológico en los vidrios con composiciones químicas que presentan mayor potencial de aplicaciones en óptica, encontrándose que los vidrios de silicatos de cadmio poseen menor densidad y mayor dureza que los vidrios Flint e intervalos de trabajo similares.

- Se definieron tres aplicaciones potenciales de estos materiales. Las muestras de vidrio negro fueron evaluadas y aceptadas por una compañía extranjera (Melles Griot) para su utilización en dispositivos de polarización de alta energía.

## VII.2. Futuras líneas de investigación.

- Dado que en este trabajo se ha detectado que el óxido de cadmio ocasiona grandes variaciones en las propiedades ópticas de los vidrios y que en el CICESE se cuenta con la infraestructura para fabricar a nivel laboratorio este tipo de materiales, se iniciarán estudios para definir la zona de formación de vidrios del sistema  $\text{CdO-ZnO-SiO}_2$ , con el objetivo de fabricar vitrocerámicos con abundante cristalizaciones de  $\text{CdS}$  y  $\text{ZnS}$  que optimizarían las transmisiones en el lejano infrarrojo encontradas en los vitrocerámicos del sistema  $\text{Na}_2\text{O-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  fabricadas con  $\text{CdSO}_4$ . Además, se obtendría una nueva familia de vidrios ópticos a base de óxido de cadmio. (Tesis Maestría Departamento Optica, CICESE).

- Terminar el estudio de análisis mediante AOEE (ESCA/XPS) de las muestras de los vidrios de silicatos de cadmio para proponer "modelos estructurales", dado que solamente se estudió una muestra del  $95\%\text{CdO}.2.5\%\text{SiO}_2. 2.5\%\text{NaO}$  (% peso teórico) y los resultados no permiten definir como actúa el cadmio en la red vítrea. Este estudio se pretende desarrollar entre el ICV-CICESE-IFUNAM.

- Optimizar la transmisión espectral de los vidrios obtenidos en el sistema  $\text{Na}_2\text{O-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  y  $\text{CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Para ello, es necesario realizar pruebas de fabricación de muestras en crisoles de platino y oro con materiales de alta pureza y agentes químicos decolorantes.

- Realizar estudios sobre estas matrices vítreas novedosas para obtener vidrios fotocromicos, dado que Meiling ha reportado que los vidrios

de cadmio son altamente sensibles a los agentes dopantes ( $\text{Cu}^{\circ}$ ,  $\text{Ag}^{\circ}$ ) y presentan un alto grado de separación de fases, lo cual es indispensable para que se generen centros de formación de cristales fotosensibles.

- Realizar estudios en crisoles de platino de los binarios  $\text{CdO-Na}_2\text{O}$  y  $\text{CdO-SiO}_2$  para caracterizar las muestras por diversas técnicas que nos permitan establecer el diagrama de fases del sistema  $\text{Na}_2\text{O-CdO-SiO}_2$  que era uno de los objetivos de la tesis, pero debido a las altas adiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  proveniente de los crisoles sílicoaluminosos utilizados, no fue posible.

- Estudiar las cristalizaciones que se obtienen en los vitrocerámicos fabricados con  $\text{CdSO}_4$ , dado que se observan efectos de detección AXDE no reportadas. Los estudios actuales indican que podrían deberse a un efecto de canalización de Rayos X a través de los cristales tubulares de  $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$  encontrados en estos materiales; sin embargo, se requiere un estudio mas profundo para determinar estos defectos. (Trabajo que actualmente se está llevando a cabo entre ICV-CICESE).

- Estudios de luminiscencia en vidrios del sistema  $\text{CdO-SiO}_2$  dopados con óxido de neodimio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) con aplicaciones potenciales como vidrio láser. Trabajo de cooperación CIFUS-CICESE. Se realizaron los primeros estudios de luminiscencia con muestras dopadas con 1%, 2%, 3% y 5% de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , encontrándose que debido al tipo de agentes afinantes adicionados en la matriz ( $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) se favorece el fenómeno de luminiscencia del tipo no radiativo que es el mas eficiente para lograr el efecto láseres en vidrios.

## LITERATURA CITADA

- Babcock C.L. "Silicate glass technology methods", Ed. Wiley, New York, (1977).
- Bates T. "Ligand field theory and absorption spectra of transition metal ions in glasses", Pub. Mackenzie J.D. "Modern aspects of the vitreous state", Vol. 2, pp. 195-254, Ed. Butterworths, London, 1961.
- Bausch and Lomb "Manual del Refractómetro de Abbe", USA 1974.
- Bennett Sherman "Achromatic lenses on color correction", Functional Photography, Jan/Feb 1983, pp. 16-33, USA.
- Blair G.E., Edgar Greco, D. Dejager and J. Wylot "New high index optical glass", SPIE Vol. 279, Emerging Optical Materials (1981).
- Born "Absorption and spectrophotometric analysis of optical glass" Vol. 40, No. 2, Optical Technology E.U.A.
- Brückner R., Chun H.U. et al. "ESCA" Glastechn, Ber, 39 (1966) 6 283-293.
- Caslavska V. et al. "Two liquid phase structure of photoconducting oxide glasses", Journal Materials Science 3 (1968) 4, 440-445.
- Celaya L.E., E. Rivera "Reporte proyecto de riesgo compartido sobre el desarrollo de la tecnología de vidrio oftálmico" CICESE, México 1985.
- "Ceramic Source". American Ceramic Society 1987 USA.
- Colby J.M. "Quantitative microprobe analysis in advances in X-Ray analysis", Plenum Press, New York 1968.
- Collet E. "Digital Refractometry" Optics Communications Vol. 63, No. 4 1987.
- Dent Glasser L.S. and F.P. Glasser "The preparations and crystal data of the cadmium silicates  $CdSiO_3$ ,  $Cd_2SiO_4$  and  $Cd_3SiO_5$ ", Inorganic Chemistry Vol. 3, No. 9, Sep. 1964.
- Doherty P.E. y Leombruno "Transmission Electron Microscopy of glass-ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 47 (8) 368-370 (1964).
- Dreidl N.J. and J.R. Hensler "Special glass for nuclear engineering applications", Modern Materials, Vol. 1, P. 223, Ed. Hauner 1958.

- Fanderlik I. "Optical properties of glass", Ed. Elsevier USA 1983.
- Fernández Navarro J. Ma. "El vidrio", Ed. CSIC, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, España 1985.
- Fox P.G. "Modern methods of surface analysis in glass technology", Glass Tech. 22 (1981) 2, 67-78.
- Fullman R.L. "Measurement of particle size in opaque bodies", Trans. AIME 197 (1953) Marzo, 447-452.
- González Peña J.M. "Aplicaciones de la microscopía electrónica al estudio del vidrio", Bol. Soc. Esp. Ceram., Vol. 8, No. 3, pp. 261-292, May-Jun 1969.
- Hanna R. "Infrared absorption spectra of sodium silicate glass", J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 12, 597-601.
- Izumitami and Asahara "A study on the phase separation in glass in the system CdO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Ceram. Soc. 76 (1968) pp. 106-116.
- Janakirama R. "Dielectric properties of glass in the system Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CdO-SiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CdO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CdO-GeO and their relation to the structure of glass", J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962) 11, 555-563.
- Karapetjan G.O. and Yudin D.M. "Investigation of the structure of glass by electron paramagnetic resonance", pp. 68-0, Vol. 7, Libro "The structure of glass" New York 1966, Consultants Bureau.
- Krömer H. "Die untersuchung der glasstruktur mit Röntgenstrahlen". Publicado en Röntgen-Elektronen-und Neutronen beugung and Gläsern, Frankfurt 1973.
- López Carmen "Curso de matemáticas aplicadas", Notas curso Maestría Óptica CICESE 1983.
- Martínez Polazón R. "El contenido del SO<sub>3</sub> en los vidrios en relación a los factores que determinan su fabricación", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vol. 9, No. 3, Marzo/Junio 1973.
- Matecki M., Michel Poulain y Marcel Poulain, "Cadmium halide glasses", Journal non-crystal solid 56 (1983) 81-86.
- McMillan P.W. y Hodgson B.P. "Neutron absorbing glass-ceramics", Glass Tech. 5 (1964) pp. 142-149.
- Meiling G.S. "Photocromism in cadmium borosilicate glasses", Physics Chemical Glass (14) (1973) 6, 118-121.

- Melcnick and Col "Neutron absorbing glass  $\text{CdO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ", Journal Am. Ceram. Soc. 34 (1951) 3, 82-86.
- Morey G.W. "The properties of glass", Pp. 7-225, 2da. Ed., Ed. Reinhol, New York 1954.
- Musikant S. "Optical materials", Optical Engineering Report No. 18, Jan. 1972.
- Palmborg P.W. "Handbook of Auger electron spectroscopy", Ed. Physical Electronic Industries, Edina CA. 1972.
- Pople J.A., G. Schneider and J. Bernstein "High resolution nuclear magnetic resonance", McGraw Hill, New York, 1959.
- Raman J.C, "Study of silicate glass by means of reflections infrared", J. Chem. Phys. 21 (1953) 1, 23-30.
- Rincón J. Ma. "Estudio de nuevos vidrios y materiales vitrocrystalinos del sistema  $\text{LiO}_2\text{-CdO-SiO}_2$  con posible utilidad en la industria nuclear", Tesis doctoral, Ed. de la Universidad Complutense de Madrid. (1982).
- Rincón J. M., F. Barba, F.J. Valle "Influence de certaines variables de fusion sur la formation et les propriétés des verres de  $\text{Li}_2\text{O-CdO-SiO}_2$ ", Silicate Ind. XLIV (1979) 7-8, 167-174.
- Rincón J.M. y A. Durán "Separación de fases en vidrios  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", Monografía de la Soc. Esp. Ceram. y Vidrio, Arganda del Rey, Madrid 1982.
- Rivera, L.E. Celaya y J. Rincón "Microstructural characterization of an opal glass in the  $\text{Na}_2\text{O-CdO-SiO}_2$  system", Material Letters, Vol. 5, No. 5, 6 May 1987.
- Robredo J., M.L. Calvo, J. Dusollier "Sobre la significación de los ensayos de microdureza del vidrio", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vol. 9, No. 1, (1970), Madrid, España.
- Sholze Von H., Ber Dt. Ker Ges 39, 1962, S. 63-68.
- Sholze Von H. "Le Verre", Ed. Inst. du Verre, Paris 1969.
- Simón J. and McMahan H.O. "Study of the quartz, cristobalite and vitreous silica by reflection infrared", J. Chem. Physics 21, 1953, 1, 23-30.
- Smith W.J. "Modern Optical Engineering", McGraw Hill, p. 147 (1966).
- Spence J.C., G. Reese, N. Yamamoto and G. Kurizki "Glass Science", Phil. Mag. 13 (1983) L 39.

- Stanford L. Tackett "Lead in the environment; Effects of human exposure", American Laboratory Vol. July 1987, pp. 32-41.
- Sun and Sheppard "Optical material research", Applied Optics, Vol. II No. 1, January 1972.
- Sun K.H. "Fundamental condition of glass formation", J. Am. Ceram. Soc. 30 (1947) 9, 277-281.
- Tooley F.V. "Handbook of glass manufacture", Ed. Books for Industry Vol. 1, (1974) pp. 19-56, USA.
- Urich Donald R. "Futures directions for glass research", SPIE Vol. 505, Advances in Optical Materials 1984.
- Zarzycki J. "Heterogeneity in glasses and small angle scattering methods", J. Appl. Crystallog. 7 (1974) pp. 200-207.

## A N E X O

A continuación se da relación de las publicaciones a que el presente trabajo ha dado lugar hasta la fecha:

- E. RIVERA, L.E. CELAYA, J. MA. RINCON and MA. J ORTS.  
The glass formation area in a ternary  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  section of the quaternary  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system.  
*J. Non-Cryst. Solids.* (1988).
- E. RIVERA, L.E. CELAYA and J. MA. RINCON.  
Microstructural characterization of an opal glass in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  system.  
*Materials Letters* 5 (1987) 5-6, 185-188.
- E. RIVERA, H. MARQUEZ, L.E. CELAYA, J. MA. RINCON y P. CALLEJAS.  
Propiedades ópticas de vidrios del sistema  $\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .  
*Optica Pura y Aplicada* (1988), aceptada.
- E. RIVERA, H. MARQUEZ, J. MA. RINCON, C. MONTOYA y L.E. CELAYA.  
Propiedades de interés tecnológico en vidrios y vitrocerámicos del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .  
XIV Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería,  
Guanajuato, Guanajuato, 21-23 Sept. 1988, México.
- E. RIVERA, L.E. CELAYA and J. MA. RINCON.  
Technological properties of optical glasses and glass-ceramics in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system.  
*Journées on "Glass and Light", Union Scientifique Continentale du Verre*, 24-25 Nov. 1988, Bruselas, Bélgica.
- E. RIVERA, H. MARQUEZ, L.E. CELAYA y J. MA. RINCON.  
Efectos de los compuestos de Cadmio  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{CdSO}_4$  sobre la microestructura de vidrios y vitrocerámicos del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .  
II Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios,  
14-18 Nov., Buenos Aires, Argentina.