

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y
DE EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

VIDRIOS OPTICOS CON ALTO INDICE DE
REFRACCION Y BAJA DISPERSION
DEL SISTEMA $ZnO-CdO-SiO_2$.

T E S I S
MAESTRIA EN CIENCIAS

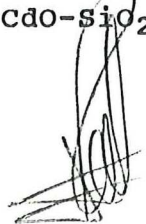
Maria Elena Zayas Saucedo

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MAYO DE 1990.

RESUMEN de la tesis de María Elena Zayas Saucedo presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **MAESTRO EN CIENCIAS en FISICA APLICADA** con opción en **OPTICA**. Ensenada, Baja California, México. Mayo 1990

**VIDRIOS OPTICOS CON ALTO INDICE DE REFRACCION Y BAJA
DISPERSION DEL SISTEMA ZnO-CdO-SiO_2 .**

Resumen aprobado por:



Dr. Jesús Enrique Rivera G.
Director de tesis

Se estudia una nueva familia de vidrios ópticos con alto contenido de cadmio. Se define el área de formación del sistema ZnO-CdO-SiO_2 empleando crisoles de platino y silicoaluminosos. Se determinan las Propiedades Microestructurales, Microanalíticas, Propiedades Ópticas y Tecnológicas de este sistema.

Se analizan las interrelaciones 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 (1.6315-2.0324) y dispersión (12.78-46.5) que varían en función del contenido de óxido de cadmio. Se presentan las aplicaciones de este material óptico.

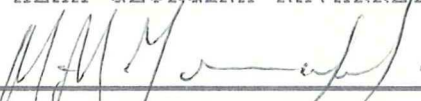
TESIS DEFENDIDA POR: MARIA ELENA ZAYAS SAUCEDO

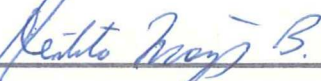
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE:


DR. ENRIQUE RIVERA GARIBALDI, DIRECTOR DEL COMITE


DRA. DIANA TENTORI SANTA CRUZ, MIEMBRO DEL COMITE

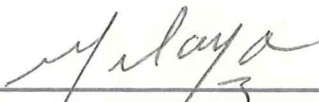

M.C. ALMA GEORGINA NAVARRETE ALCALA, MIEMBRO DEL COMITE


M.C. MANUEL YAMADA SHINODA, MIEMBRO DEL COMITE


M.C. HERIBERTO MARQUEZ BECERRA, MIEMBRO DEL COMITE


M.C. FRANCISCO SUAREZ VIDAL, MIEMBRO DEL COMITE


M. C. JOSUE ALVAREZ BORNEGO, JEFE DEPTO. OPTICA


DR. MARTIN LUIS CELAYA BARRAGAN, DIRECTOR DE LA DIVISION DE FISICA APLICADA


DR. HECTOR ECHAVARRIA HERAS, DIRECTOR ACADEMICO

MAYO, 1990



CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA.

DIVISION DE FISICA APLICADA

DEPARTAMENTO DE OPTICA

VIDRIOS OPTICOS DE ALTO INDICE DE REFRACCION Y BAJA
DISPERSION DEL SISTEMA ZnO-CdO-SiO_2

TESIS

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

MARIA ELENA ZAYAS SAUCEDO

Ensenada, Baja California, Mayo de 1990.

DEDICATORIA

A IGNACIO e IRENE

A CARLOS, JAIME, RUBEN, LUPITA, LETY,
 ALFREDO e IRENITA.

A EDGAR

A MI TIA MA. DE JESUS SAUCEDA Q.
 AL SR. LEONARDO MERCADO S.

A MIS TRES GRANDES AMIGAS DE ENSENADA: CARMEN, AMY y DIANA

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis Dr. Jesús Enrique Rivera G. por los conocimientos, apoyo y confianza que me brindó en el desarrollo de este trabajo.

Un agradecimiento especial al Dr. Jesús Ma. Rincón L. por su apoyo y atención especial en el ICV de Arganda del Rey, Madrid, España. Así mismo al Dr. Vicente Climent y Dr. Juan Carda de la Universidad de Valencia en Castellón, España.

Al Sr. Francisco Ruíz del Instituto de Física de la UNAM por su siempre disponibilidad para ayudar en esta tesis. Especialmente en MET.

Al I.Q. Israel Sotelo, Profr. Jorge Valdez y al Sr. Carlos Carballo por su ayuda brindada en el proceso de fabricación del vidrio.

Al Sr. Javier Davalos por su eficiente participación en la preparación de muestras para las propiedades ópticas.

Al Dr. Francisco J. Mendieta por los esfuerzos realizados en medir fotoconductividad.

A la Sra Rosita Corona y a la Sra Ofelia Pardo por sus finas y amables atenciones.

A la Sra Laura Martinez Rios por su paciencia en la enseñanza del Lotus Manuscript y su amables atenciones.

Al Sr. Alfonso Millán y Sr. Miguel Angel Flores por su cortesía y amabilidad.

En forma especial a todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio de España (ICV) del CSIC y a los compañeros e investigadores del Departamento de Optica 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 M. en C. Georgina Navarrete, Dra. Diana Tentori, M. en C. Manuel Yamada, M. en C. Francisco Suarez y M. en C. Heriberto Marquez por la revisión y crítica de este trabajo.

CONTENIDO

	<u>Página</u>
I. INTRODUCCION	1
II. VIDRIOS OPTICOS DE ALTO INDICE QUE TRANSMITEN EN EL INFRARROJO.	5
II.1 Revisión de vidrios con CdO.	9
II.2 Revisión de vidrios con ZnO.	12
III. PARTE EXPERIMENTAL: COMPOSICIONES FORMULADAS, FABRICACION DE MUESTRAS Y METODOS DE CARACTERIZACION.	16
III.1 Composiciones formuladas.	16
III.2 Proceso de fabricación de muestras a nivel. laboratorio	20
III.3 Métodos de caracterización.	22
III.3.1 Propiedades estructurales	23
III.3.2 Propiedades ópticas.	26
III.3.3 Propiedades tecnológicas.	29
IV. RESULTADOS Y DISCUSION.	31
IV.1 Zona de formación de vidrio del sistema ZnO-CdO-SiO ₂ en crisoles de platino y silico-alumínicos	31
IV.2 Propiedades microestructurales y microanalíticas de los vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO ₂ en crisoles de platino y silico-alumínicos.	35
IV.3 Propiedades ópticas.	43
IV.4 Propiedades tecnológicas	55
V. APLICACIONES	69
V.1 Filtros de vidrio negro transmisores del espectro infrarrojo obtenidos en el sistema ZnO-CdO-SiO ₂	69
V.2 Vidrios láser.	84
VI. CONCLUSIONES	92
VI.1 Logros	92

CONTENIDO (Continuación)

	<u>Página</u>
VI.2 Futuras líneas de investigación	94
LITERATURA CITADA	96

LISTA DE TABLAS

<u>Tabla</u>		<u>Página</u>
I	Revisión de vidrios ópticos que transmiten en el espectro I.R.	6
II	Formulaciones experimentales realizadas en el sistema ZnO-CdO-SiO ₂ .	16
III.	Formulaciones experimentales para ver el efecto de la matriz vítrea al adicionar iones colorantes. (crisol de alta alúmina)	18
IV.	Formulaciones experimentales para ver el efecto del ión colorante ante la matriz. (crisol de alta alúmina)	18
V.	Formulaciones realizadas en el sistema ZnO-CdO-TiO ₂ .	19
VI.	Formulaciones experimentales en ZnO-CdO-TeO ₂ .	19
VII.	Formulaciones experimentales en el sistema ZnO-CdO-Bi ₂ O ₃ .	19
VIII.	Se presentan algunas de la composiciones originales del ternario ZnO-CdO-SiO ₂ .	32
IX.	Análisis semicuantitativo de muestras de los sistemas ZnO-CdO-SiO ₂ y ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ .	33
X.	Resultados del microanálisis MEB/AXDE en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO ₂	41
XI.	Aplicaciones típicas de los vidrios ópticos tipo Flint	51
XII.	Temperaturas de los diferentes puntos característicos [Log η (poises)] en diversas muestras de vidrio del sistema ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ .	57
XIII.	Microdureza Vickers Hv (Gpa) y K _{IC} para vidrios en el sistema ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	60
XIV.	Densidades en vidrio de los sistemas ZnO-CdO-SiO ₂ .	68
XV.	Efecto de la matriz vítrea sobre iones responsable de la coloración negra	70
XVI.	Efecto del ión colorante en la matriz 20ZnO-50CdO-30SiO ₂ .	70
XVII.	Análisis químico semicuantitativo MEB/AXDE de los vidrios BG.	72
XVIII.	Radio medio real de Fullman de las gotas de inmiscibilidad de los BG con los mismos dopantes y diferente matriz.	74

LISTA DE TABLAS (Continuación)

<u>Tabla</u>		<u>Página</u>
XIX.	Coordenadas cromáticas CIE de los vidrios BG del sistema ZnO-CdO-SiO ₂ .	81
XX.	Coordenadas cromáticas CIE de los vidrios BGICE del sistema ZnO-CdO-SiO ₂ .	81
XXI.	Muestra N°9 combinada con diferentes óxidos de tierras raras en crisol silico-aluminoso	85
XXII.	Composiciones y aspectos de los vidrios láser del vidrio matriz 10ZnO-50CdO-40SiO ₂ .	86
XXIII.	Microanálisis MEB/AXDE promedio de la serie de vidrios láser de la muestra N°9.	88

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1.	Diferentes óxidos formadores para constituir el ternario ZnO-CdO-SiO ₂ .	9
2	Formulaciones experimentales realizadas en el sistema ZnO-CdO-SiO ₂ .	17
3	Itinerario típico realizado en la fabricación de muestras a nivel laboratorio (100 grs. mezcla).	23
4	Velocidad de enfriamiento de las muestras elaboradas.	24
5	Zona de formación de vidrio del sistema ZnO-CdO-SiO ₂ , ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ y vidrios BG.	34
6	Localización del área de formación de vidrio (líneas paralelas) en la sección ternaria ZnO-CdO-SiO ₂ del sistema cuaternario ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ . Las líneas punteadas indican las posible área de formación de vidrio en el cuaternario.	35
7	Microscopía: MET y MEB para los sistemas ZnO-CdO-SiO ₂ y ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ .	38
8	a). Microfotografías por MEB de la muestra 26Pt de los vidrios transparentes y ópal obtenidos durante el moldeo. b). Espectros AXDE y DRX de la muestra 26Pt de los vidrios opales logrados.	39
9	Microfotografías de MEB en la muestra 26 vitrificada en crisol de platino a). interfase entre vidrio transparente y ópal, b). área ópal, c). gérmenes de cristobalita en evolución, d) rosetón de cristobalita.	40
10	Espectros AXDE de la muestra 18 (promedio) del sistema ZnO-CdO-SiO ₂ y ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	42
11	Resultados del DRX en la muestra 11Pt del sistema ZnO-CdO-SiO ₂	43
12	Espectros AXDE de la muestra 24 del sistema ZnO-CdO-SiO ₂ a). en matriz, b). en la perlita, c). espectro DRX de la muestra 24Pt.	44
13	Variación del índice de refracción teórico función del contenido de CdO en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO ₂	45
14	Variación de la dispersión teórica en función de proporción de CdO del sistema ZnO-CdO-SiO ₂	46
15	Variación del índice de refracción función del contenido de CdO en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO ₂ .	47

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
16	Curvas de dispersión en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO ₂	49
17	Variación del número de Abbe en función del contenido de CdO en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO ₂	50
18	Localización de los vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO ₂ en el diagrama de vidrios ópticos	52
19	a). Transmisión espectral (T_{λ}) en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO ₂ . b). Transmisión interna T_i (teórica) en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO ₂	54
20	a). Espectros de excitación de las emisiones de 556, 661 y 826 del vidrio 26Pt. b). Curva de la muestra 26Pt fosforescente	56
21	Fotografías del proceso de calentamiento (25-1380°C) obtenidas por microscopía óptica de alta temperatura.	58
22	Variación de la viscosidad con la temperatura en vidrios del sistema ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	59
23	Aspectos de las huellas y las zonas limítrofes del vidrio que corresponde a la muestra 11 vitrificada en crisol silico-aluminoso	61
24	Microfotografías de fractura en el vidrio entre dos microgrietas de indentación de la muestra 18 en el sistema ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	63
25	Aspectos de las indentaciones y de las zonas próximas en el vidrio de la muestra 26 Si-Al.	64
26	Presencia de separación de fase y núcleos o gérmenes cristalinos entre los escalones de las caras de la huella piramidal en muestra 31 del sistema ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	66
27	Análisis Térmico Diferencial (ATD) en vidrios del sistema ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ con incremento del contenido de zinc de 10-40% peso.	67
28	Análisis Térmico Diferencial del vidrio BG-9 .	71
29	Microscopía Electrónica de Transmisión del vidrio BG-6 en el que aparecen gérmenes cristalinos de cobre, manganeso y selenio.	73
30	a). Vidrios BG-6 a X5600 y X14100 que muestran separación de fase. 1).matriz 2).Perlitas.	74
31	Espectros MEB/AXDE del vidrio BG-6 a).matriz b).perlitas	75
32	Transmisión espectral en vidrios BG	76

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
33	Variación de la transmisión espectral en el I.R. (2000 nm) en función del tamaño de la separación de fase en vidrios del sistema ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ dopados con cobre, manganeso y selenio.	77
34	a). Microfotografía MET del vidrio original N°18 seleccionado como matriz en el estudio de los vidrios BGICE. b). Variación de la viscosidad en función de la temperatura en vidrios del sistema ZnO-CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ dopados con iones colorantes de cobre, manganeso y selenio.	78
35	Transmisión espectral en vidrios BGICE.	79
36	Sistema de coordenadas cromáticas donde se presenta la ubicación de los vidrios BG.	82
37	Sistema de coordenadas cromáticas que presenta la ubicación de los vidrios BGICE	83
38	Análisis Térmico Diferencial de los vidrios VL2, VL5 y VL7	87
39	Microscopía MEB para los vidrios láser.	91

VIDRIOS OPTICOS DE ALTO INDICE DE REFRACCION Y BAJA DISPERSION DEL SISTEMA ZnO-CdO-SiO_2

I. INTRODUCCION

El enorme desarrollo que ha experimentado en estos últimos años la ciencia de los materiales ha renovado el interés por el vidrio y ha impulsado de forma significativa su investigación. Hoy, más que nunca, resulta incuestionable la importancia que ha adquirido este material por las múltiples aplicaciones que ofrece la cada vez mayor variedad de productos vítreos especiales.

El objetivo del trabajo en la presente tesis de maestría es investigar la relación en la composición química y las propiedades ópticas de un nuevo sistema de vidrios ópticos con alto índice de refracción (ZnO-CdO-SiO_2) llevándose a cabo una correlación entre la composición química, la microestructura y las propiedades ópticas. Dado que esta tesis surge a raíz de investigaciones previas (tesis Doctoral E.Rivera, 1988) está también enmarcada dentro del proyecto de colaboración científica entre el Instituto de Cerámica y vidrio (ICV) del Consejo Superior de Investigación Científica de España (CSIC) y el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE, MEXICO).

En el primer capítulo se hace una revisión bibliográfica sobre vidrios (de óxidos, halogenuros y calcogenuros) ópticos con alto índice de refracción que transmiten en el infrarrojo,

además se presenta también otra revisión bibliográfica sobre la obtención y caracterización de vidrios y vitrocerámicos especiales que contienen CdO y ZnO.

En el segundo capítulo que corresponde a la parte experimental se indica como se formularon las composiciones químicas teóricas de los vidrios estudiados en los sistemas ZnO-CdO-SiO₂, ZnO-CdO-Al₂O₃-SiO₂ (adicionando iones colorantes como selenio manganeso y cobre), ZnO-CdO-TiO₂, ZnO-CdO-TeO₂ y ZnO-CdO-Bi₂O₃. Haciéndose una breve descripción del proceso de fabricación de muestras a nivel laboratorio. Además se presentan los diversos métodos de caracterización fisicoquímicos como son: Propiedades Estructurales, Propiedades Químicas, Propiedades Ópticas y Propiedades Tecnológicas.

Para la caracterización estructural se emplearon las técnicas de Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos X (MEB/AXDE) y Análisis Químico (determinado por; Gravimetría, Absorción Atómica, Fotometría de Flama, Complexometría y Fotocolorimetría). En la caracterización óptica de los vidrios se midió Índice de Refracción y Dispersión, Transmisión Espectral, Luminiscencia, y Coordenadas Cromáticas. Finalmente en el estudio de Propiedades Tecnológicas se describen los métodos de Microdureza Vicker, Densidad, Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Microscopía Óptica de Alta Temperatura.

En el tercer capítulo se exponen los resultados y la discusión de los mismos. Iniciando por la determinación de la zona de formación de vidrio del sistema ZnO-CdO-SiO_2 en crisoles de platino y silico-aluminosos.

Las propiedades microestructurales y microanalíticas de los vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO_2 en crisoles de platino y silico-aluminosos tienen importantes diferencias entre ellos como se comprueba en los análisis MET y MEB al observarse que los vidrios fundidos en platino, presentan separación de fase o inmiscibilidad líquido-líquido, existiendo pequeñas zonas de inmiscibilidad uniforme tipo mosaico. En los vidrios fundidos en crisol silico-aluminoso, la separación de fase disminuye por efectos de Al_2O_3 .

Los estudios de microanálisis por MEB/AXDE denotan una fuerte disminución del contenido de cadmio frente al contenido teórico introducido, tanto en crisol de platino y silico-aluminoso, en cambio el contenido de ZnO se aproxima bastante al adicionado a las muestras. Por otro lado los espectros DRX demuestran la existencia de fases cristalinas que están constituidas por cristales de metasilicato de cadmio y silicato de zinc.

Las muestras de mayor homogeneidad se seleccionaron para medir las propiedades ópticas en los vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO_2 y $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Se presenta un análisis teórico del índice de refracción y dispersión de los vidrios con alto contenido de cadmio según Appen. 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 intervalo 0.2-2.6 μm .

La variación de la viscosidad en función de la temperatura se ha detectado por microscopía óptica de alta temperatura también se muestran resultados de análisis térmico diferencial, densidad, microdureza y fractografía que son propiedades físicas de gran interés tecnológico.

En el capítulo IV se presentan dos aplicaciones de los vidrios. Primeramente se discuten los filtros de vidrio negro transmisores del espectro infrarrojo y posteriormente los vidrios láser.

El capítulo quinto describe a manera de conclusión los logros obtenidos y las futuras líneas de investigación a las que dará origen el presente trabajo.

II. VIDRIOS OPTICOS DE ALTO INDICE DE REFRACCION QUE TRANSMITEN EN EL INFRARROJO.

Los vidrios que presentan alto índice de refracción y buena transmitancia en el Infrarrojo han sido ampliamente estudiados en la última década.

Las propiedades ópticas de algunos materiales vítreos (vidrios de óxidos, halogenuros y calcogenuros), con alto índice de refracción y aplicaciones potenciales en el espectro I.R., se resumen en la tabla I (Dubois B. y Portier J., 1985).

Al hacer un análisis se observa que los vidrios de óxidos poseen generalmente una transparencia del orden de $5\mu m$ y un índice de refracción de $1.9(5.5\mu m)-2.5(7.5\mu m)$. La transparencia a la radiación I.R. puede ampliarse introduciendo cationes más pesados en sus composiciones con ligaduras débiles de oxígeno que tendrán sus bordes de absorción en longitudes de onda más largas, debido a que al intervenir átomos de mayor masa disminuye la frecuencia de vibración y por lo tanto se desplaza el borde de absorción espectral del oxígeno hacia longitudes de onda más largas. O mejor aún se puede recurrir a estructuras constituidas por elementos formadores de mayor peso atómico, como el Titanio, Germanio y Teluros.

Como los aniones son normalmente más deformables que los cationes son los iones oxígenos los que ejercen la mayor influencia sobre la refracción molar y sobre el índice de refracción de los vidrios.

Tabla I. Revisión de vidrios ópticos que transmiten en el espectro Infrarrojo.

COMPOSICION DE LOS VIDRIOS	ESPESOR (mm)	BORDE DE ABSORCION μm	INDICE DE REFRACCION
Vidrios de Oxidos			
GeO ₂ -PbO	2.1	5.5	1.91
Ga ₂ O ₃ -SnO-PbO	-	6	1.17 -1.82
WO ₃ -MoO ₃ -BaO	2	5	-
TeO ₂ -Bi ₂ O ₃	1	6.3	-
GeO ₂ -Bi ₂ O ₃ -Ti ₂ O	0.5	6.5	2.1
As ₂ O ₃ -PbO-Bi ₂ O ₃	2	5.7	-
Bi ₂ O ₃ -PbO-BaO	1	7.5	2.5
Li ₂ O-CdO-SiO ₂	1	5.0	2.1
Na ₂ O-CdO-SiO ₂	1	5.0	1.96
CdO-Bi ₂ O ₃ -SiO ₂	1	5.0	1.98
Vidrios de Halogenuros			
ZrF ₄ -BaF ₂ -ThF ₄		7	1.53(n _d)
ZrF ₄ -BaF ₂ -GdF ₃	3.6	7.5	1.52(0.63 μm)
ZrF ₄ -BaF ₂ -YbF ₃	2	8	1.52(0.63 μm)
ZrF ₄ -ThF ₄ -LaF ₃	2	7.5	1.55(n _d)
ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃	4	7.5	1.52(n _d)
ThF ₄ -BaF ₂ -LiF	4	7.5	1.49(n _d)
ThF ₄ -BaF ₂ -YbF ₃ -ZnF ₂	2.4	9	-
ThF ₄ -BaF ₂ -YF ₃ -AlF ₃	4	7.2	1.49(n _d)
HfF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃	3	8.5	-
HfF ₄ -BaF ₂ -ThF ₄	0.85	8	-
AlF ₃ -BaF ₂ -CaF ₂ -YF ₃	2.2	5.2	1.44(n _d)
AlF ₃ -BaF ₂ -CaF ₂	-	8	-
GaF ₃ -NaF-PbF ₂	2	8.5	-
GaF ₃ -NaF-PbF ₂	1	12	1.67(n _d)
FeF ₃	1		
CrF ₃			
InF ₃ -BaF ₂ -YF ₃ -PbF ₂	2	13	-
GaF ₃ -MnF ₂ -PbF ₂	3	7.5	1.58-1.63(n _d)
FeF ₃			
LnF ₃ -BaF ₂ -MnF ₂	0.4	9.5	-
ZnF ₂			
SeF ₃ -YF ₃ -BaF ₂	2.2	8	1.5(n _d)
CdF ₂ -BaF ₂ -ZnF ₂	0.4	8.5	-
ZnCl ₂		12	1.7(n _d)
BiCl ₃ -KCl	1.2	15	1.91(n _d)
ThCl ₄ -NaCl-KCl	1.1	14	-
CdCl ₂ -BaCl ₂ -KCl	0.4	25	-
ZnBr ₂	0.5	23	-
CdI ₂ -CsI-TlI	1.2	28.3	-
CdF ₂ -CdCl ₂ -Bcl ₂	1.3	12	-
Vidrios de Calcógeno			
As ₂ S ₃	5	12	-
GeAsS	2	12	-
GeS ₃	2	11	2.11(n _d)
GeSe	15	12	2.40 a 10 μm
As ₂ Se ₃	15	13	2.78 a 10 μm
GeBiSe	9	17	2.61 a 10 μm
GeSbSe	8	15	2.62 a 6 μm
GeAsSe	6.6	16	2.5-2.8 a 10 μm
ZnSe	5	20	-
LaGaGeSe	0.4	18	-
GeAsTe	2	16	3.8 a 6 μm

Sin embargo en vidrios más complejos, como es el caso (nuestro), se recurre a la introducción de óxidos de cationes muy voluminosos y fuertemente polarizables tales como Oxido de Plomo II, Oxido de Cadmio, Oxido de Lantano II, Oxido de Tantalio II, Oxido de Torio, para conseguir índices de refracción elevados (Fernández Navarro J. Ma., 1985).

Los vidrios de halogenuros más importantes son los fluoruros. El flúor por su radio iónico semejante al del Oxígeno puede reemplazar parcialmente a éste en algunos vidrios de óxidos.

Los halogenuros por sí solos, forman también vidrios aunque de escaso interés. Sus fuerzas de atracción son débiles lo que da lugar a productos de poca dureza con bajo índice de refracción y alta transmitancia en el I.R.. Los vidrios de cloruro son solubles en agua y sensibles a la humedad atmosférica (hidroscópicos) pero la introducción de fluoruros previene daños por humedad. Aunque causa decrecimiento del índice de refracción y cambia el borde de absorción a longitudes de onda más cortas, permitiendo mayor transparencia en el I.R.; sin embargo, para conseguir un ensanchamiento espectral verdaderamente importante hay que recurrir a los vidrios de Calcogenuros. El término vidrio de Calcogenuro es comúnmente usado para denotar aquellos vidrios semiconductores (por sus propiedades eléctricas) que presentan uniones covalentes de elementos que contienen Azufre, Selenio ó Teluro.

Puede decirse que el límite de la transmisión espectral de los vidrios de Calcogenuro se va aumentando en el orden creciente de sus pesos atómicos, desde $10\mu m$ en los vidrios de Sulfuro hasta $20\mu m$ en los de Teluros y Seleniuros, observándose un comportamiento similar para el índice de refracción que oscila desde un rango de $2.11(11\mu m)$ - $3.8(6\mu m)$.

Desde 1985 el departamento de óptica del CICESE ha venido desarrollando estudios de vidrio óptico de alto índice de refracción y en particular en el sistema $Na_2O-CdO-SiO_2$. Uno de los principales resultados obtenidos es el desarrollo de una metodología de caracterización que permite conocer la relación entre las propiedades ópticas/microestructura, propiedades ópticas/composición química, encontrándose que los sistemas a base de CdO presentan aplicaciones potenciales de vidrios transmitiendo en I.R. con alto índice de refracción. Razón por la cual se esta realizando este trabajo en el sistema $ZnO-CdO-SiO_2$, para definir su zona de formación de vidrio y estudiar sus propiedades estructurales y ópticas, incluyendo el efecto de la coloración ocasionada por diversos iones (Cu, Mn y Se) detectada previamente en matrices con alto contenido de Oxido de Cadmio (Rivera E., 1988).

Estos estudios preliminares son la base para analizar el comportamiento de las propiedades ópticas con diferentes óxidos formadores de la red vítrea (Oxido de Titanio, Oxido de Teluro y Oxido de Bismuto) mostrados en la Fig.1. Para lograr desplazar

hacia longitudes de onda mayores ($> 6.500\mu m$) el borde de absorción de la transmisión espectral y con la introducción del óxido formador que se obtengan mejores resultados, formar un sistema vítreo de Oxicalcogenuros a base de $ZnS-CdS-X_nO_n$ con alto índice de refracción y transmisión en el lejano I.R. (óptica del láser de CO_2), debida a la formación de pequeños cristales de ZnS y CdS .

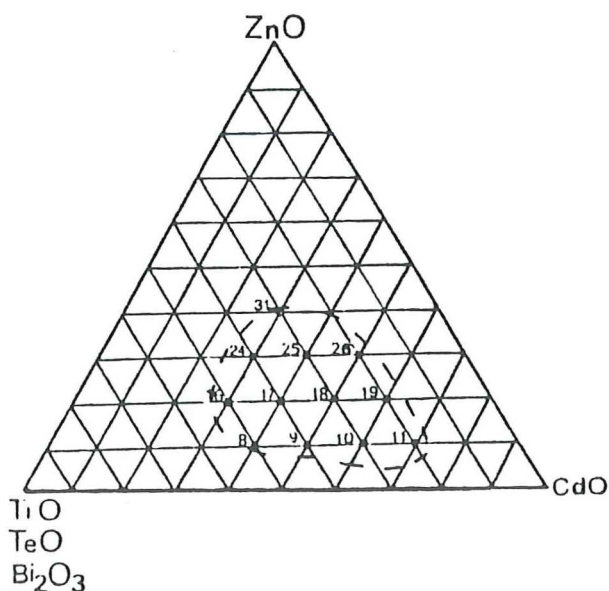


Figura 1. Diferentes óxidos formadores para constituir el ternario $ZnO-CdO-SiO_2$

II.1 REVISION DE VIDRIOS CON CdO .

Los vidrios y materiales Vitrocerámicos que contienen como constituyente al Oxido de Cadmio se han estudiado en la siguiente forma:

Melnick y Col (1951) determinaron la zona de formación del vidrio en el sistema B_2O_3 - CdO - SiO_2 . Usando en pequeñas cantidades como fundente CaF_2 y homogenizante Al_2O_3 . Obteniéndose materiales estables con aplicaciones a la industria nuclear.

El sistema ternario K_2O - CdO - SiO_2 fué estudiado primeramente por Appen y Bresker (1952), midieron la tensión superficial y el parámetro dieléctrico. Posteriormente se determinaron: valor del parámetro elástico. Appen et al. (1961), microdureza (Totesch et al., 1961), viscosidad (Tret'yakova, 1969).

Janakirama (1962) hace énfasis en la separación de fases al estudiar los sistemas Bi_2O_3 - CdO - SiO_2 , Bi_2O_3 - CdO - B_2O_3 y Bi_2O_3 - CdO - GeO_2 .

Mc Millan y Hodgson (1964) han estudiado vidrios del sistema CdO - In_2O_3 - SiO_2 y CdO - In_2O_3 - GeO_2 como materiales vitrocerámicos útiles para la absorción de neutrones lentos para la industria nuclear.

Izumitami y Asahara (1968) estudiaron la influencia del TiO_2 en el fenómeno de separación de fases del sistema binario CdO - B_2O_3 encontrándose que estos vidrios son inestables al exponerse a la intemperie pero al adicionar SiO_2 se logra la estabilidad.

Aleinikov (1970) concluye que el sistema CdO - PbO - SiO_2 presenta buenas propiedades de conductividad eléctrica.

Kunetsova (1972) determina en el triaxial CdO - MnO_2 - SiO_2 : conductividad eléctrica, parámetro dieléctrico, coeficiente de expansión térmica y densidad.

Meiling (1973) logra vidrios fotocromicos con pequenas adiciones de cobre en el sistema $\text{SiO}_2\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$. El cadmio puede favorecer la absorcion optica en estos vidrios. Sin embargo sus mecanismos de obscurecimiento aun no son bien conocidos.

Tarlakov et. al. (1980) caracterizan el sistema binario CdO-SiO_2 y obtienen valores de: densidad, coeficiente de expansion termica y conductividad electrica.

J. Ma. Rincón (1982) con el fin de constituir materiales vitroceramicos estudio el sistema $\text{Li}_2\text{O-CdO-SiO}_2$ con aplicaciones potenciales en la industria nuclear.

Caslavska y Col (1983) estudiaron los sistemas $\text{Ge}_2\text{O-CdO-B}_2\text{O}_3$ y $\text{PbO-CdO-B}_2\text{O}_3$ con adiciones de TiO_2 y ZnO cuya aplicacion es: absorber neutrones, rayos X, o rayos gamma. 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 metalicos de control de reactores nucleares (Drield y Hensler, 1958).

Matecki y Col (1983) definieron la zona de formacion de vidrio en sistemas que involucra CdF_2 y CdCl_2 en los siguientes ternarios: $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2\text{-ZnF}_2$, $\text{CdCl}_2\text{-CdF}_2\text{-BaF}_2$. Estos vidrios de haluros de cadmio tienen la desventaja de ser altamente higroscopicos; pero, poseen aplicaciones potenciales para el I.R.

II.2 REVISION DE SISTEMAS VITREOS QUE CONTIENEN ZnO.

La adición de Oxido de Zinc en proporciones hasta el 5% resulta generalmente favorable a la mayoría de los vidrios comunes. Este componente actúa mejorando la resistencia química del vidrio, elevando el índice de refracción etc., por lo que a través del tiempo ha sido de interés (en vidrios ópticos). Russ (1928) empieza a analizar el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ determinando su coeficiente térmico. Posteriormente (Appen et al., 1952) miden la tensión superficial y en ese mismo año Appen y Bresker encuentran el parámetro dieléctrico y Hoffman et al. obtienen el resultado de viscosidad. Mazurin y Brailovskaya (1960) dan a conocer valores de conductividad eléctrica y energía de activación de Arrhenius. Appen et al. (1961) cuantifican el parámetro elástico. También Malkin y Mogutnov (1961) determinan difusión iónica. El módulo de Young, la razón de Poisson y microdureza son aportados por Aleinkov (1962, 1963). Hurt y Phillips (1970) presentan cantidades sobre índices de refracción, coeficiente de expansión térmica y densidad.

E.N. Bunting (1930) estudió el diagrama de fases del sistema binario $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$. Así mismo Y. Syono y S. Akimoto (1971) obtienen los diagramas (P - T) para Zn_2SiO_4 y ZnSiO_3 . Dentro de los sistemas binarios del ZnO se han determinado los diagramas de fases de los sistemas: $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ Katnack y Hummel (1958), $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ Dulin y Rose (1960) y $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ Pollard (1961).

El sistema $K_2O-ZnO-SiO_2$ empezó a ser investigado por Appen y Bresker (1952) al medir el parámetro dieléctrico y la tensión superficial y hasta 1960 Makarova et al. reinician el análisis de este sistema al obtener la constante eléctrica. Así mismo se cuantifican otras propiedades de este sistema en el orden siguiente: Appen y Totesh (1961) dan a conocer los resultados del parámetro elástico y la microdureza respectivamente. Tret'yakova (1969) aporta el valor de viscosidad. Vargin et al. (1972) obtuvieron la densidad, coeficiente de expansión térmico e índice de refracción.

Hamilton et al. (1959) estudiaron el coeficiente de expansión térmica, parámetro elástico e índice de refracción del sistema ternario $ZnO-B_2O_3-SiO_2$.

Appen y Bresker (1952) determinan las propiedades dieléctricas del sistema $Li_2O-ZnO-SiO_2$ y en estudios posteriores en colaboración con Kayalova (1953) dan a conocer la tensión superficial. De igual forma se cuantificaron otras propiedades de este sistema en el orden siguiente. Totes et al. (1965) hacen énfasis sobre el módulo de Young y la microdureza. Leko (1970) mide la constante eléctrica. Vargin et al. (1972) solucionan los problemas para encontrar la cuantificación de la densidad, coeficiente de expansión térmico e índice de refracción. Ammar et al. (1982, 1983) publican sobre la conductividad térmica e índice de refracción.

Sheludyakov (1967) da a conocer la viscosidad del sistema $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Varshal (1972) reestudia el sistema pero se enfoca en densidades e índice de refracción. Matusita y Mackenzie (1979) publican resultados sobre coeficiente de expansión térmica. Masaru (1986) determinan la región de formación de vidrio del sistema y miden la resistividad al ataque ácido adicionando PbO .

Sack et al. (1968) observan el coeficiente de expansión térmica del sistema ZnO-PbO-SiO_2 . Abou-El-Azm y El Batal (1969) determinan la viscosidad. Aleinikov (1970) se interesa en la constante eléctrica. El Batal et al. (1980, 1982) desarrollan la microdureza Vickers.

Cleek and Babcock (1973) hicieron estudios del índice de refracción, dispersión y coeficiente de expansión térmica del sistema BaO-ZnO-SiO_2 . Sumita et al. (1982) presentan la viscosidad en el sistema CaO-ZnO-SiO_2 .

Hogarth y Ghauri (1979) obtienen muestras del sistema $\text{CdO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ para estudiar sus propiedades ópticas y eléctricas. Ghauri et al. (1981) en este mismo sistema investigan efectos de absorción.

Keiji Kobayashi (1984) realiza un estudio sobre la viscosidad y el desplazamiento de los picos de absorción de los radicales OH en vidrios del sistema $\text{ZnO-B}_2\text{O-PbO-SiO}_2$.

Y. Misawa (1984) estudia el efecto de aditivos sobre el ternario $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. S. Murakami (1985) realiza una investigación sobre las propiedades eléctricas en vidrios de Borosilicato de Zinc.

Clinton y Coffeen (1984) determinan los puntos de fusión en el sistema cuaternario $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CaO-P}_2\text{O}_5$.

III. PARTE EXPERIMENTAL: COMPOSICIONES FORMULADAS, FABRICACION DE MUESTRAS Y METODOS DE CARACTERIZACION.

III.1 COMPOSICIONES FORMULADAS.

Se inicia el estudio con formulaciones teóricas haciendo una revisión de composiciones en el sistema ternario ZnO-CdO-SiO₂ para determinar la zona de formación de vidrio (ver fig.2).

Las muestras se formulan con variaciones grandes (de los diferentes óxidos introducidos) en su composición definiéndose un total de 38 mezclas cuya composición teórica se muestra en la tabla II.

Tabla II. Formulaciones experimentales realizadas en el sistema ZnO-CdO-SiO₂.

N°. MUESTRA	% PESO			N°. MUESTRA	% PESO		
	SiO ₂	CdO	ZnO		SiO ₂	CdO	ZnO
5	80	10	10	26	20	50	30
6	70	20	10	27	10	60	30
7	60	30	10	29	50	10	40
8	50	40	10	30	40	20	40
9	40	50	10	31	30	30	40
10	30	60	10	32	20	40	40
11	20	70	10	33	10	50	40
12	10	80	10	35	40	10	50
14	70	10	20	36	30	20	50
15	60	20	20	37	20	30	50
16	50	30	20	38	10	40	50
17	40	40	20	40	30	10	60
18	30	50	20	41	20	20	60
19	20	60	20	42	10	30	60
20	10	70	20	44	20	10	70
22	60	10	30	45	10	20	70
23	50	20	30	47	10	10	80
24	40	30	30	49	15	80	5
25	30	40	30	50	5	90	5

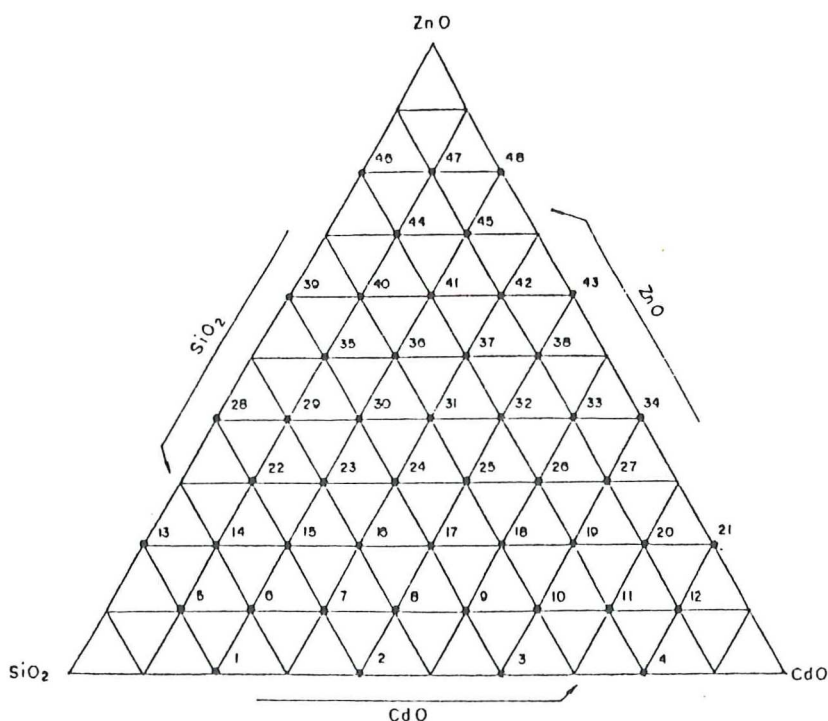


Figura 2. Formulaciones experimentales realizadas en el sistema ZnO-CdO-SiO₂.

Para realizar una investigación completa sobre el efecto de la coloración ocasionada por diversos iones sobre matrices con alto contenido de cadmio que es reportada en trabajos anteriores (Rivera E., 1988), se seleccionaron diferentes composiciones del sistema ZnO-CdO-Al₂O₃-SiO₂ (ver tabla III) a las que se les adicionaron iguales concentraciones de iones colorantes de cobre, manganeso, y selenio para investigar el efecto de la matriz sobre las propiedades de transmisión espectral.

Tabla III. Formulaciones experimentales para ver el efecto de la matriz vítrea al adicionar iones colorantes. (crisol de alta alúmina)

MUESTRA	MATRIZ VITREA			ION COLORANTE		
	% PESO			% PESO		
	ZnO	CdO	SiO ₂	CuO	MnO ₂	Se
BG-3	20	60	20	5	2.5	2.5
BG-4	20	50	30	5	2.5	2.5
BG-5	20	30	50	5	2.5	2.5
BG-6	10	40	50	5	2.5	2.5
BG-7	10	50	40	5	2.5	2.5
BG-8	10	60	30	5	2.5	2.5
BG-9	30	40	30	5	2.5	2.5

Posteriormente para ver el efecto de cada uno de estos iones por separado se seleccionó, dadas sus propiedades de moldeabilidad la composición N°18, las concentraciones de cada una de los iones colorantes en estas muestras se ilustran en la tabla IV.

Tabla IV. Formulaciones experimentales para ver el efecto del ión colorante ante la matriz. (crisol de alta alúmina)

MUESTRA	MATRIZ VITREA			ION COLORANTE		
	% PESO			% PESO		
	ZnO	CdO	SiO ₂	CuO	MnO ₂	Se
BGICE1	20	50	30	5	-	-
BGICE2	20	50	30	-	5	-
BGICE3	20	50	30	-	-	5
BGICE4	20	50	30	5	5	-
BGICE5	20	50	30	5	-	5
BGICE6	20	50	30	-	5	5

Por otro lado para analizar el comportamiento de las propiedades ópticas con diferentes óxidos formadores como Titanio, Teluro y Bismuto. Se han formulado teóricamente las siguientes mezclas (ver tabla V, VI y VII).

Tabla V. Formulaciones realizadas en el sistema ZnO-CdO-TiO₂.

% PESO			
MUESTRA	TiO ₂	CdO	ZnO
11Ti	20	70	10
18Ti	30	50	20
24Ti	40	30	30
31Ti	30	30	40

Tabla VI. Composiciones Teórica en ZnO-CdO-TeO₂

% PESO			
MUESTRA	TeO ₂	CdO	Zn
11Te	20	70	10
18Te	30	50	20
24Te	40	30	30
31Te	30	30	40

Tabla VII. Formulaciones experimentales en el sistema ZnO-CdO-Bi₂O₃

% PESO			
MUESTRA	Bi ₂ O ₃	CdO	ZnO
11Bi	20	70	10
18Bi	30	50	20
24Bi	40	30	30
31Bi	30	30	40

Debido a que el trabajo experimental requerido para cumplir totalmente lo planeado (por nosotros) es amplio (muestras en los sistemas ZnO-CdO-SiO_2 , $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{ZnO-CdO-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{ZnS-CdS-X}_n\text{O}_n$), se decidió concluir éste trabajo sin llevar acabo pruebas experimentales en el sistema $\text{ZnO-CdO-X}_n\text{O}_n$ (vidrios de oxicalcogenuros) dado que requiere condiciones de fabricación diferentes al resto de los sistemas vítreos, pensando desarrollar esta última etapa en trabajos posteriores.

III.2 PROCESO DE FABRICACION DE MUESTRAS A NIVEL LABORATORIO.

Las materias primas (ZnO , CdO y SiO_2) lo mismo que los agentes afinantes (As_2O_3 y Sb_2O_3) son óxidos de alta pureza (grado reactivo). Las cantidades de cada uno de los óxidos que forman la mezcla de materias primas, son pesadas en una balanza de torsión de 400grs.. Si se emplean cantidades menores (fracciones de grs.), se pesan en una balanza analítica con capacidad de 100grs. y una precisión de 0.0001grs.. Una vez listas todas las materias primas se mezclan en un molino de bolas durante 30 min. con la finalidad de evitar gradientes de concentración que se traducen en estrías o cordones en el producto final.

Para la fabricación de las muestras se realizan corridas experimentales cuyo peso total de las materias primas es de 100grs. y se funden en crisoles de platino.

Considerando que los procesos industriales se realizan en crisoles silico-aluminosos que incorporan Al_2O_3 al producto final, se llevaron a cabo pruebas experimentales en estos

crisoles, que al igual que los de platino se colocan dentro de un horno eléctrico de fundición que tiene un espacio aproximadamente 1.5ft^3 y una temperatura máxima de 1500°C con resistencias eléctricas como elementos de calentamiento.

Los óxidos son adicionados en intervalos por la parte superior del horno, ayudándose con un embudo de vidrio para evitar el derramamiento de materias primas. Esta operación se debe realizar de tal manera que los óxidos se alimenten en cantidades pequeñas para que no se enfríe el fundido en el crisol y la disminución de temperatura en el horno no sea apreciable. Durante el período de alimentación la temperatura del horno debe mantenerse en un rango de 1300°C a 1350°C , para que las reacciones sean normales, ya que a temperaturas más bajas éstas son muy lentas o viceversa a temperaturas muy elevadas.

Una vez terminada la alimentación de materias primas la temperatura debe elevarse a la "temperatura de acabado" que para este tipo de vidrio es de 1400°C a 1450°C .

El proceso de elaboración de vidrio puede considerarse en seis etapas más o menos diferenciadas:

1. Reacción de los componentes y formación de vidrio.
2. Disolución del excedente de óxido formador sin reaccionar.
3. Afinado y Homogenización.
4. Reposo y Acondicionamiento térmico.
5. Conformación.

6. Enfriamiento y Recocido.

Las cuatro primeras etapas se suceden sin solución de continuidad dentro del horno de acuerdo a un programa térmico (ver Fig.3) cuidadosamente establecido que, de modo general comprende un aumento progresivo de la temperatura hasta un máximo de 1450°C.

El vidrio fundido es un líquido viscoso que puede homogenizarse por agitación. En esta etapa se aceleran las reacciones químicas y se liberan burbujas de gas atrapadas en la masa de vidrio, seguido de un enfriamiento y de un periodo de estabilización en el que la masa vítrea debe alcanzar la rigurosa homogeneidad térmica requerida para su inmediata conformación. Posteriormente el vidrio se moldea sobre placas de bronce precalentadas a 300°C cuando así fué requerido y en otras ocasiones fué enfriado lentamente dentro del horno a una velocidad de 200°C/Hr. (ver Fig.4) e inclusive algunas muestras se enfriaron empleando nitrógeno líquido.

III.3 METODOS DE CARACTERIZACION.

La caracterización físicoquímica de las muestras es sumamente necesaria e importante porque revela el comportamiento del vidrio y con ello se marca la pauta a seguir para poder mejorarlo. Esta caracterización contempla el estudio de las propiedades estructurales, propiedades químicas, propiedades ópticas y propiedades tecnológicas.

III.3.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES.

Para realizar una caracterización estructural completa se requiere conocer múltiples técnicas y variados aspectos, como son el tipo de elementos que constituyen el vidrio, el grado de orientación reticular, su estado de oxidación, la posible existencia de heterogeneidades y su composición, la naturaleza y la intensidad de su enlace, su índice de coordinación, el nivel de homogeneidad química, el estado de la superficie y sus posibles alteraciones, la distribución de los distintos componentes, etc.. Dada la multiplicidad de técnicas existentes, se han seleccionado solamente las más comunes para la caracterización de materiales vítreos:

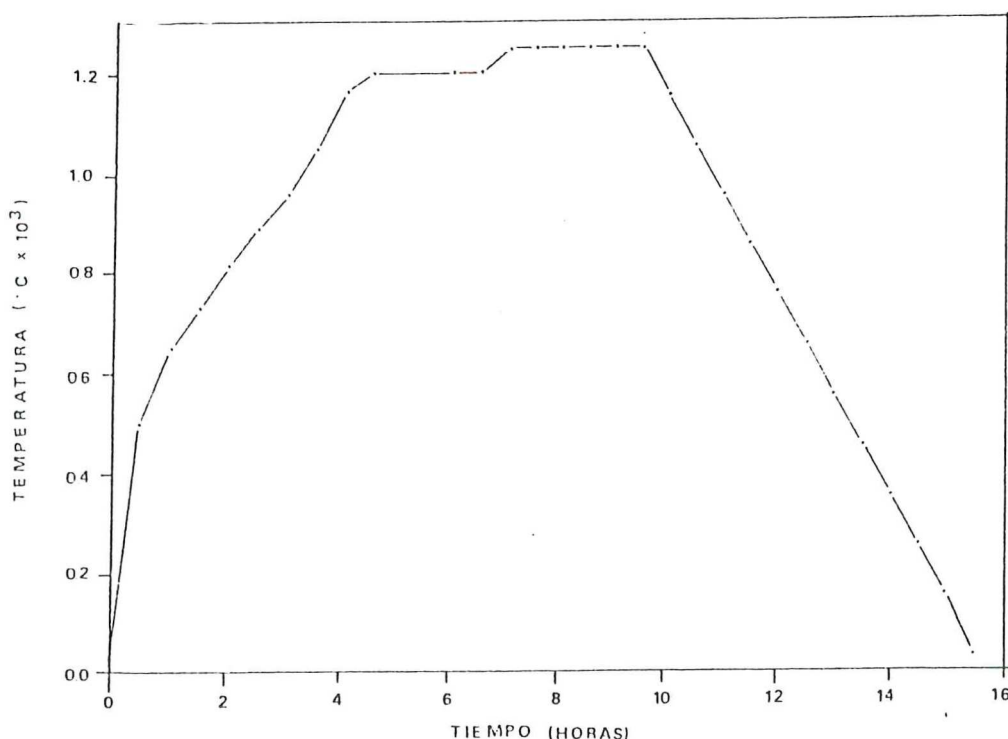


Figura 3. Itinerario típico realizado en la fabricación de muestras a nivel laboratorio (100 gr. mezcla).

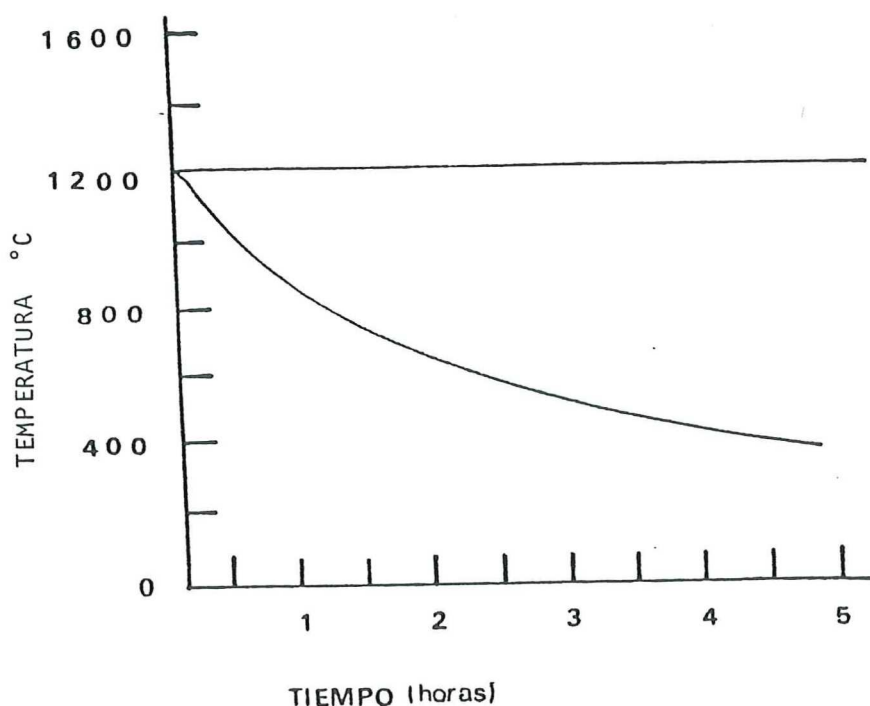


Figura 4. Velocidad de enfriamiento de las muestras elaboradas.

DIFRACCION DE RAYOS X (DRX).

Las muestras han sido preparadas en forma de polvo y para ello se empleó un mortero de Molibdeno y un mortero de Agata. El equipo usado es un difractómetro Phillips con contador Geiger-Muller usando radiación K_{α} de cobre y registro gráfico con unas condiciones de 40 KV y 20 mA. La velocidad de barrido ha sido de $2^{\circ}/\text{min}$.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (MET).

Las observaciones por microscopía electrónica de transmisión (MET) se efectuaron con un microscopio Jeol 100C. El estudio

se ha llevado a cabo sobre réplicas de carbón (Doherty y Leombruno, 1966) de superficies frescas de fractura atacada con HF al 2% entre 15 y 30 segundos. Se ha utilizado en algunos casos la técnica de réplica directa y con más frecuencia, la réplica indirecta o doble réplica, debido a que los vidrios estudiados presentan un volumen apreciable de cristalización.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB).

Para la observación microestructural de los materiales parcialmente o totalmente cristalizados se usó un equipo Etec-Corp bajo una tensión de aceleración de 20 Kv.

MICROANÁLISIS POR DISPERSION DE ENERGÍAS DE RAYOS X (MEB/AXDE).

Se prepararon muestras de fractura fresca atacadas con HF al 10% durante 10 seg. y se evaporó una película delgada de oro sobre la muestra. La evaporación de oro se realizó por el procedimiento de bombardeo iónico con un equipo Emscope SC-500 bajo una tensión de 20 mA y un tiempo de 1.30 minutos.

El microanálisis de las muestras se efectuó usando un detector de Si(Li) de rayos X, por dispersión de energías AXDE, marca Kevex con un multicanal y micro-ordenador 7077. Este equipo lleva incorporado como periférico un graficador de cuatro colores Hewlett-Packard tipo 7475A y un teletipo Kevex mod. 43. El análisis semicuantitativo se obtuvo mediante un programa de la firma Kevex.

Los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro infrarrojo Perkin - Elmer 580 B acoplado a una estación de datos Perkin - Elmer 3600 que a su vez presenta una configuración serial de un microordenador Olivetti P60 66.

ANALISIS QUIMICO.

Las técnicas analíticas que son de uso para conocer la composición química de las muestras son Gravimetría, Absorción atómica y Fotometría de flama.

Los análisis químicos de los vidrios se han llevado a cabo por Fotometría de flama para los elementos alcalinos, usando un espectrofotómetro Eppendorf con llama butano-aire. La sílice se ha determinado por gravimetría previa doble insolubilización clorhídrica y posterior purificación fluorhídrica. Los demás elementos han sido determinados: Hierro, Manganeseo y Aluminio por Absorción atómica de llama usando un equipo Perkin - Elmer modelo 305 en las condiciones indicadas en el manual del propio equipo; Calcio y Magnesio por Complexometría; Titanio por Fotocolorimetría

III.3.2 PROPIEDADES OPTICAS

INDICE DE REFRACCION Y DISPERSION.

Desde el punto de vista óptico, se acostumbra caracterizar a los vidrios por su índice de refracción a diferentes longitudes de onda con el fin de definir también su dispersión. Para determinarlo se han obtenido en el sistema ZnO-CdO-SiO_2 muestras que fueron pulidas con la planicidad requerida por los métodos

empleados:

METODO DEL PRISMA

Este método se basa en la medida de dos ángulos (ángulo de desviación mínima (D) y el ángulo del vértice superior formado por las dos caras del prisma (A) y en base a ellos se determina el índice de refracción.

Para medir el ángulo de desviación mínima la muestra se trabaja en forma de prisma con planicidad de $\lambda/20$ (λ es la longitud de onda de la fuente de luz utilizada al probar la planicidad de la superficie; $\lambda=0.546 \mu_m$ línea verde del mercurio).

El prisma se coloca sobre un goniómetro nivelado y se ilumina con un haz colimado. Al girar el prisma el ángulo de incidencia cambia, produciendo una variación en la dirección de propagación del haz emergente transmitido a través del prisma. Este ángulo de salida se mide con respecto a la dirección original de propagación en ausencia del prisma. Al girar el prisma considerando fijo el ángulo de iluminación se ve que existe una orientación del prisma para la cual el ángulo de desviación toma un valor mínimo (D).

El ángulo del vértice superior formado por las dos caras del prisma se mide con un goniómetro (precisión de ± 1 seg de arco) (Tentori D., 1990) que tiene acoplado un autocolimador. Este método permite evaluar índices de refracción mayores de 1.7.

Para medir índices de refracción menores que 1.7 se utilizó un refractómetro de Abbe marca Bausch & Lomb con precisión ± 0.0001 cuyo sistema de medida consta de un prisma de vidrio de

elevado índice de refracción, sobre el cual se coloca la probeta de vidrio con su cara de apoyo pulida. Efectuándose la medición del ángulo crítico entre la muestra y el prisma. Como el índice de refracción y el ángulo crítico varían con la longitud de onda ($\lambda=589.3$ nm línea D del sodio), este refractómetro usa prismas Amici para dispersar los otros colores.

La posición de estos prismas se controla con la escala compensadora y esto permite conseguir el valor de la dispersión de la muestra.

TRANSMISION ESPECTRAL

Para su determinación se han preparado placas de 4mm de espesor por embutición en Bálsamo de Canadá y montaje sobre un porta objeto de vidrio. Las muestras fueron pulidas por ambas caras a una planicidad de $\lambda/2$ como es habitual en esta técnica.

Se elaborarán espectros de absorción óptica de 0 a 2500 nm con un espectrofotómetro Beckman en las siguientes condiciones: sensibilidad 1.2, velocidad de exploración = 180 nm/minuto.

La transmitancia fué medida en el intervalo de longitudes de onda de 200-2600 nm usando un espectrofotómetro modelo 330 Perkin - Elmer.

LUMINISCENCIA

Las medidas de luminiscencia se realizaron con un espectro fluorímetro Jobin - Yvon modelo JYC3CS, que utiliza como fuente de excitación una lámpara de Xenón de 150 watt de potencia. Los espectros son producidos a temperatura ambiente y con filtros adecuados para evitar radiaciones parásitas.

Las muestras utilizadas son placas pulidas a espejo de 1x1 mm. Normalmente, la resolución empleada fué de 2 nm tanto en emisión como en excitación.

COORDENADAS CROMATICAS

Se ejecutaron medidas en un colorímetro con dos tipos de iluminantes estandarizados: iluminante D (luz del día) e iluminante A (lámpara incandescente de wolframio). Dicho colorímetro permite obtener resultados de acuerdo con la convención CIE (Comisión Internationales de l'Eclariage) con un diagrama cromático en términos de tres estímulos cromáticos: X(rojo), Y(verde) y Z(azul). Así mismo, como en la convención Adams, los datos pueden ser trasladables a términos visuales en base a valores <<Lab>> (L:claridad, a: cantidad creciente desde tonos verdes al rojo, b: cantidad creciente de azul a amarillo). Como referencia se utilizó un blanco patrón. Las muestras se han preparado por el método del polvo.

III.3.3 PROPIEDADES TECNOLOGICAS.

MICRODUREZA.

Se determinó la microdureza Vicker (Robredo y Calvo, 1970) que se midió en un Microdurómetro Elliots tipo GKN Micro Hardness Tester. El indentador es de diamante con punta piramidal de secciones cuadradas (136°) las muestras se cortaron en trozos, se encapsularon en araldite y se pulieron en una pulidora automática cumpliéndose con las normas ópticas.

DENSIDAD

Para la densidad aparente se usó el método del desplazamiento lateral utilizando mercurio como líquido de referencia.

ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

Para este tipo de análisis (Sholze, 1969) la muestra es triturada en mortero de Molibdeno y posteriormente molida en mortero de Agata con el fin de tener un polvo fino de $30\ \mu m$ aproximadamente. El equipo es Mettler 200 modelo Taz con crisoles de platino y un horno BT. Con atmósfera de aire seco que posee un flujo de 7 Lts/Hr. La velocidad de calentamiento es de $10^{\circ}C/min.$ y la temperatura final es de $1000^{\circ}C$. La sensibilidad ha sido de 200 mV en toda la escala.

MICROSCOPIA OPTICA DE ALTA TEMPERATURA.

La variación de la viscosidad se ha determinado con un microscopio de calefacción Leitz II-A-P con sistema óptico cuya amplificación total es de X10, acoplado a una cámara fotográfica. La velocidad de calentamiento es de $10^{\circ}C/min.$ entre $25^{\circ}C$ y $1500^{\circ}C$.

El estudio de microscopía óptica de calefacción (Sholze, 1962) se elaboró sobre probetas de polvo de muestra prensada en cilindros de 2mm de diámetro y 3mm de altura.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1 ZONA DE FORMACION DE VIDRIO DEL SISTEMA ZnO-CdO-SiO_2 EN CRISOLES DE PLATINO Y SILICOALUMINOSO.

El área de formación de vidrio en el sistema ZnO-CdO-SiO_2 se determinó a 1450°C , por enfriamiento rápido de 38 composiciones formuladas en el diagrama de fase ternario. Se encontraron en la esquina próxima a la Sílice una amplia zona de vidrios transparentes y opales (ver tabla VIII).

Se presentan análisis químicos de los vidrios finales y microanálisis MEB/AXDE y se comparan con vidrios localizados dentro de la zona de formación de vidrio. Todas las composiciones se prepararon con óxido de cadmio, óxido de zinc y óxido de silicio evitando la introducción de impurezas de materias primas como iones sulfato que tienden a formar cristales de sulfato de cadmio-zinc, como se reporta en vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O-CdO-SiO}_2$ (Rivera E. et al., 1988) y que ocasiona nucleaciones en el vidrio.

Los análisis químicos de las muestras 11, 18 y 31 se muestran en la tabla IX donde puede observarse que existe una gran desviación con respecto a las composiciones teóricamente formuladas, existiendo bajos contenidos de zinc y cadmio, y alto contenido de sílice, pues son producto de la volatilización del cadmio y zinc durante la fusión. También puede detectarse la

incorporación de fierro en un intervalo de 0.031 - 0.061 % en peso, calcio en 0.0087 - 0.031 % en peso, boro (B_2O_3) en 0.018 - 0.23 % en peso y MgO 0.0031 - 0.0036 % en peso.

La tabla IX también indica la presencia óxido de arsénico y antimonio que son agregados a todos los vidrios como afinantes en las formulaciones originales.

Tabla VIII. Se presentan algunas de las composiciones originales del ternario ZnO - CdO - SiO_2 .

MUESTRA	% PESO			TIPO DE CRISOL	
	ZnO	CdO	SiO_2	PLATINO	SILICO-ALUMINOSO
9	10	50	40	Vidrio que devitrifica al enfriar.	Vidrio transparente.
11	10	70	20	Vidrio amarillo transparente con devitrificaciones interiores	Vidrio amarillo transparente.
18	20	50	30	Vidrio que devitrifica - exteriormente	Vidrio amarillo verdoso transparente
24	30	30	40	Vidrio amarillo que devitrifica opal interiormente	Vidrio opaco blanco
26	30	50	20	Vidrio que devitrifica al enfriar en un 50%.	Vidrio amarillo verdoso transparente
31	40	30	30	Vidrio transparente pero 50% devitrifica opaco-blanco	Vidrio amarillo verdoso transparente.

Las composiciones en las que se obtienen vidrios transparentes, están indicadas con un círculo blanco y el área de formación de vidrio en crisoles de platino se muestra en la Fig.5 con línea punteada. Puede observarse que las composiciones finales de los vidrios denotan un gran desplazamiento hacia el vértice del silicio SiO_2 .

Tabla IX. Análisis semicuantitativo de muestras de los sistemas ZnO-CdO-SiO_2 y $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

COMPUESTOS	11 Pt	31 Pt	18 Si-Al
SiO_2	39.4%	57.2%	40.56
ZnO	14.8	18.5	12.82
CdO	42.9	21.4	31.30
Sb_2O_3	1.1	1.3	-
As_2O_3	0.96	0.97	-
Al_2O_3	0.67	0.14	11.79
B_2O_3	0.018	0.23	-
Fe_2O_3	0.054	0.061	0.34
MgO	0.017	0.017	0.05
CaO	0.031	0.0087	0.05
Cr_2O_3	TR<0.0006	ND<0.0006	-
MnO	0.0031	0.0036	-
PbO	ND<0.007	0.071	-
CuO	0.011	0.023	-
TiO_2	0.029	0.0050	0.48
Ag_2O	0.0016	0.0038	-
ZrO_2	TR<0.002	ND<0.002	-
NiO	0.0016	ND<0.0006	-
K_2O	ND<0.06	TR<0.06	0.53
SrO	TR<0.0006	ND<0.0006	-
Na_2O	-	-	0.17
Otros elementos	-	-	-

Este intervalo o área de formación de vidrio se amplía considerablemente cuando se introduce Al_2O_3 a estos. Este óxido de aluminio proviene de realizar la fusión en crisoles silico-aluminosos.

Si se considera sólo los contenidos de óxido de zinc, óxido de cadmio y dióxido de silicio reportados en los análisis químicos, la zona de formación de vidrio en crisoles silico-aluminosos está en la zona sombreada de la Fig.5. Sin embargo, considerando los altos contenidos de Al_2O_3 encontrados en algunos vidrios (aproximadamente 12%), se convierten en vidrios del sistema cuaternario $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cuya zona de formación de vidrio se indica en la Fig.6 .

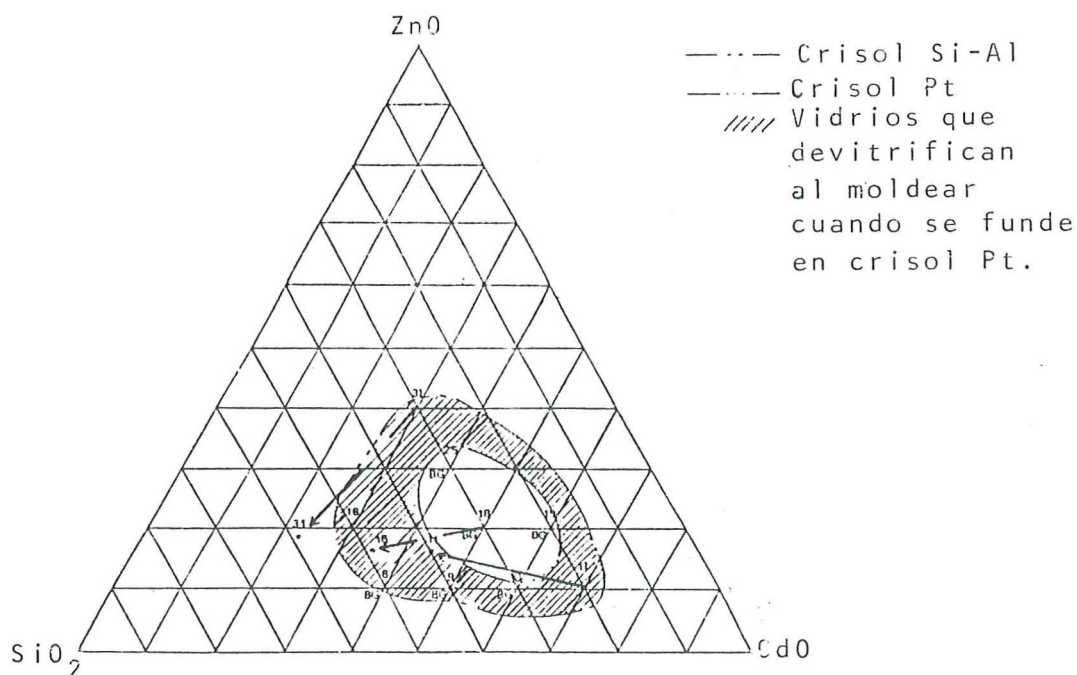


Figura 5. Zona de formación de vidrio del Sistema ZnO-CdO-SiO_2 , $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y vidrios BG.

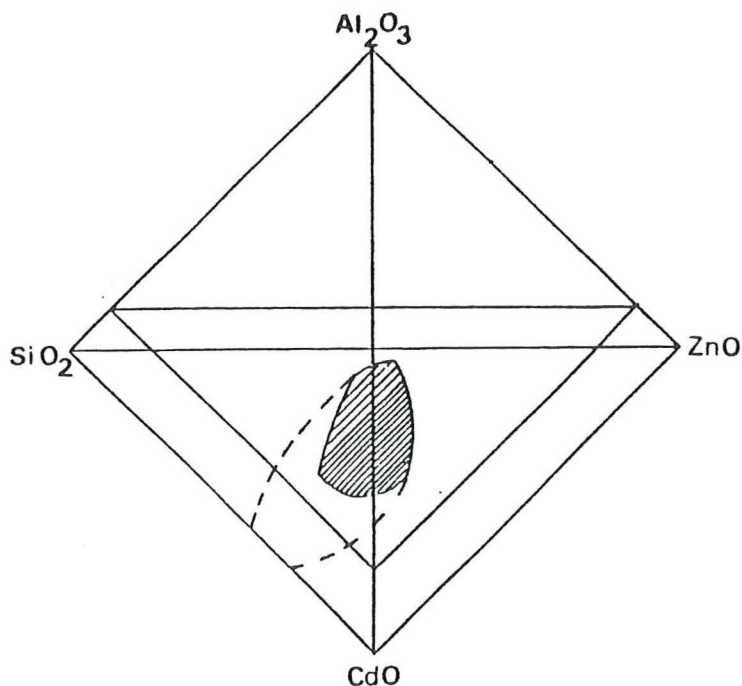


Figura 6. Localización del área de formación de vidrio (líneas paralelas) en la sección ternaria ZnO-CdO-SiO_2 del sistema cuaternario $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Las líneas punteadas indican la posible área de formación de vidrios en el cuaternario.

IV.2 PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y MICROANALITICAS DE LOS VIDRIOS DE LOS SISTEMAS ZnO-CdO-SiO_2 Y $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Los vidrios originales 11, 18, 26 y 31 estudiados por MET y MEB/AXDE tienen importantes diferencias entre ellos y entre aquellos que han sido fundidos en crisoles de platino y silico-aluminoso.

Los vidrios fundidos en platino presentan una separación de fase o inmiscibilidad líquido-líquido muy dispersa en la mayoría de las zonas con un tamaño medio de gota de unos 100 nm y pequeñas zonas de inmiscibilidad uniforme "tipo mosaico" ó sea cubriendo completamente las áreas en las que aparece esta inmiscibilidad (Fig.7a). Se observa que esta separación de fase en mosaico

disminuye al aumentar el contenido de zinc en las muestras, empezándose a observar pequeños cristales maclados Fig.7b y diferentes diámetros de las gotas de inmiscibilidad existente, llegando a aparecer en la muestra 31 gotas de mayor diámetro que podrán ser gérmenes o núcleos de cristalización cuyos diámetros oscilan entre 100 y 300 nm Fig.7c-d.

Distinguiéndose por MEB que aparecen cristales muy grandes tubulares que podrían ser de willemita (silicato de zinc) (Fig.7e-h) la separación de fase en estos vidrios (fundidos en platino) era ya de prever, pues los sistemas binarios CdO-SiO_2 y ZnO-SiO_2 estudiados previamente (Rivera E. et al., 1988) muestran una alta tendencia a la inmiscibilidad líquida.

En el sistema binario ZnO-SiO_2 se puede calcular cual es el límite de inmiscibilidad a partir de las fórmulas de Levin y Block Levin (1957). Por lo que la composición del líquido rico en modificador sería de $\text{ZnO} \cdot 1.8 \cdot \text{SiO}_2$, siendo unos 480°C la temperatura de inmiscibilidad para una composición con el 50% de SiO_2 . Las temperaturas de inmiscibilidad son muy bajas en los sistemas ZnO-SiO_2 y CdO-SiO_2 .

En el caso de los vidrios fundidos en crisoles silico-aluminoso del sistema $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ la separación de fase disminuye en comparación a los vitrificados en platino debido al efecto que ejerce al Al_2O_3 de retardador de la separación de fase, ya que la alúmina se coordina en la red

vítrea octaédricamente favoreciendo la formación de oxígeno puente que evita o al menos disminuye la existencia de discontinuidades lo cual se percibe en la Fig.7i-1.

Ya que al aumentar el por ciento de zinc entre la muestra 11 y 31 similarmente aumenta el por ciento de alúmina y por lo tanto disminuye la inmiscibilidad líquido-líquido desapareciendo los gérmenes de cristalización contemplados por MET en la muestra 11 hasta llegar a vidrios muy homogéneos como los obtenidos en la muestra 31.

Por otro lado las observaciones por MEB llevadas a cabo en la muestra 26, presentan los mismos cristales que los examinados por MET, los cuales están rodeados en algunos casos por una abundante inmiscibilidad líquido-líquido de tamaño muy pequeño. Se estudia esta muestra dado que devitrifica parcialmente en un 50% cuando es enfriada durante el moldeado, formándose una zona de vidrio transparente y otra ópal (Fig.8a). En la zona ópal se presenta una distribución uniforme de cristales globulares que al ser analizados por MEB/AXDE en diversas zonas se presenta un claro enriquecimiento de sílice en ellos, lo cual se corrobora al estudiarlos por DRX resultando ser cristalizaciones de cristobalita ver Fig.8b .En la Fig.9 se denotan microfotografías de MEB de la interfase entre vidrio transparente y vidrio ópal, encontrándose en los vidrios transparentes inmiscibilidad líquido-líquido y en la zona de transición o interfase precristalizaciones o gérmenes de

cristobalita los cuales van evolucionando hasta formar cristales globulares de cristobalita en la zona ópala con diámetros promedios en un intervalo entre 1 y 2 micras.

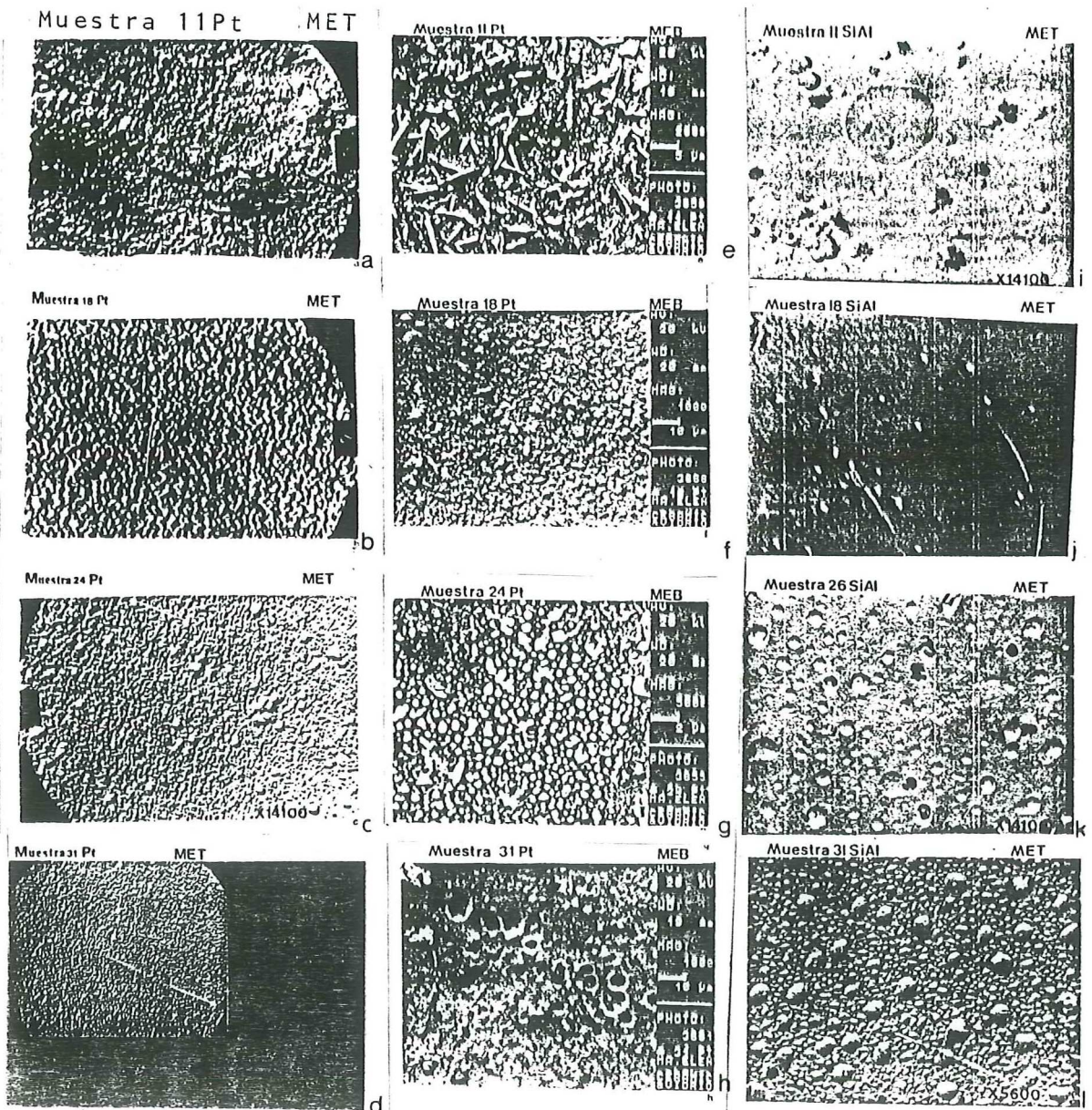


Figura 7. Microscopía: MET y MEB para los sistemas ZnO-CdO-SiO_2 y $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Los estudios de microanálisis por MEB/AXDE realizados en diferentes muestras fabricadas en crisoles de platino, se resumen en la tabla X donde se comprueba que existe una fuerte disminución del contenido de cadmio frente al contenido teórico introducido (por ejemplo la muestra 11 se formula con el 70% de CdO y aparece con aproximadamente 55% de CdO). Así mismo los pequeños contenidos de alúmina reportados en las muestras vitrificadas en crisoles de platino se deben a que durante su fabricación se homogenizaron por agitación empleando varillas de alta alúmina.

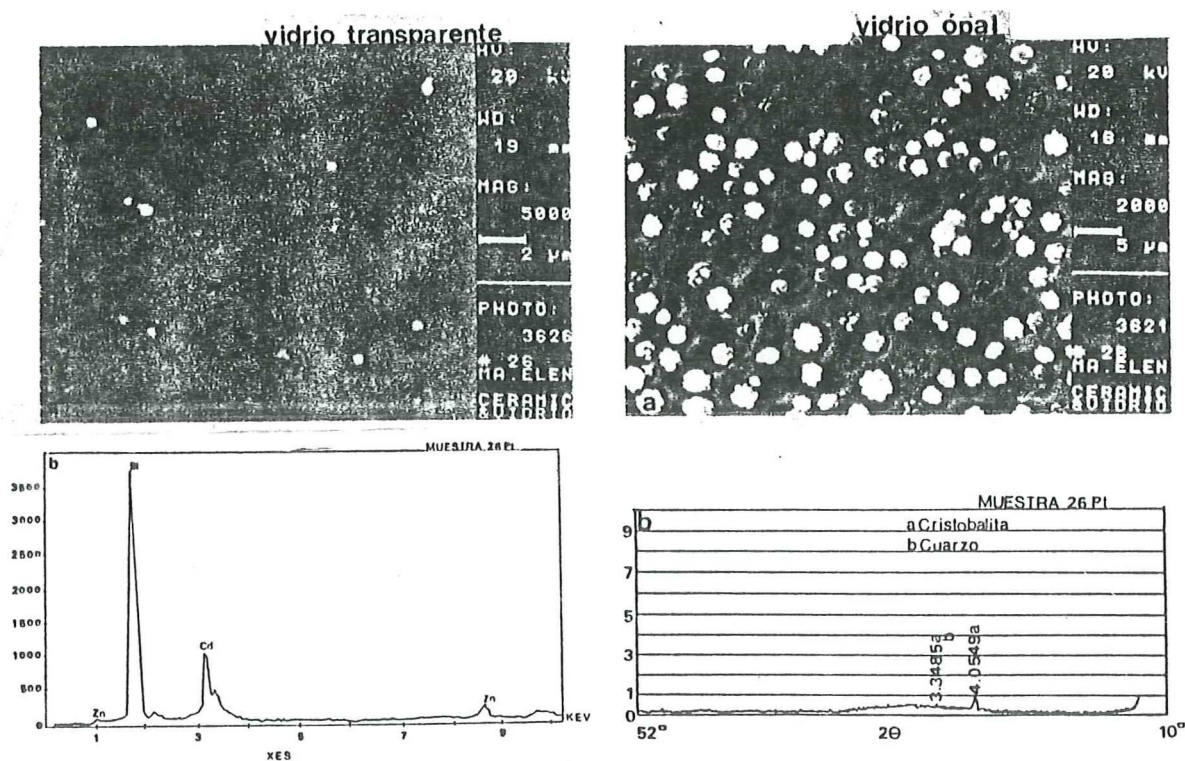


Figura 8. a). Microfotografías por MEB de la muestra 26Pt de los vidrios transparentes y ópal obtenidos durante el moldeo.
b). Espectros AXDE y DRX de la muestra 26Pt de los vidrios opales obtenidos.

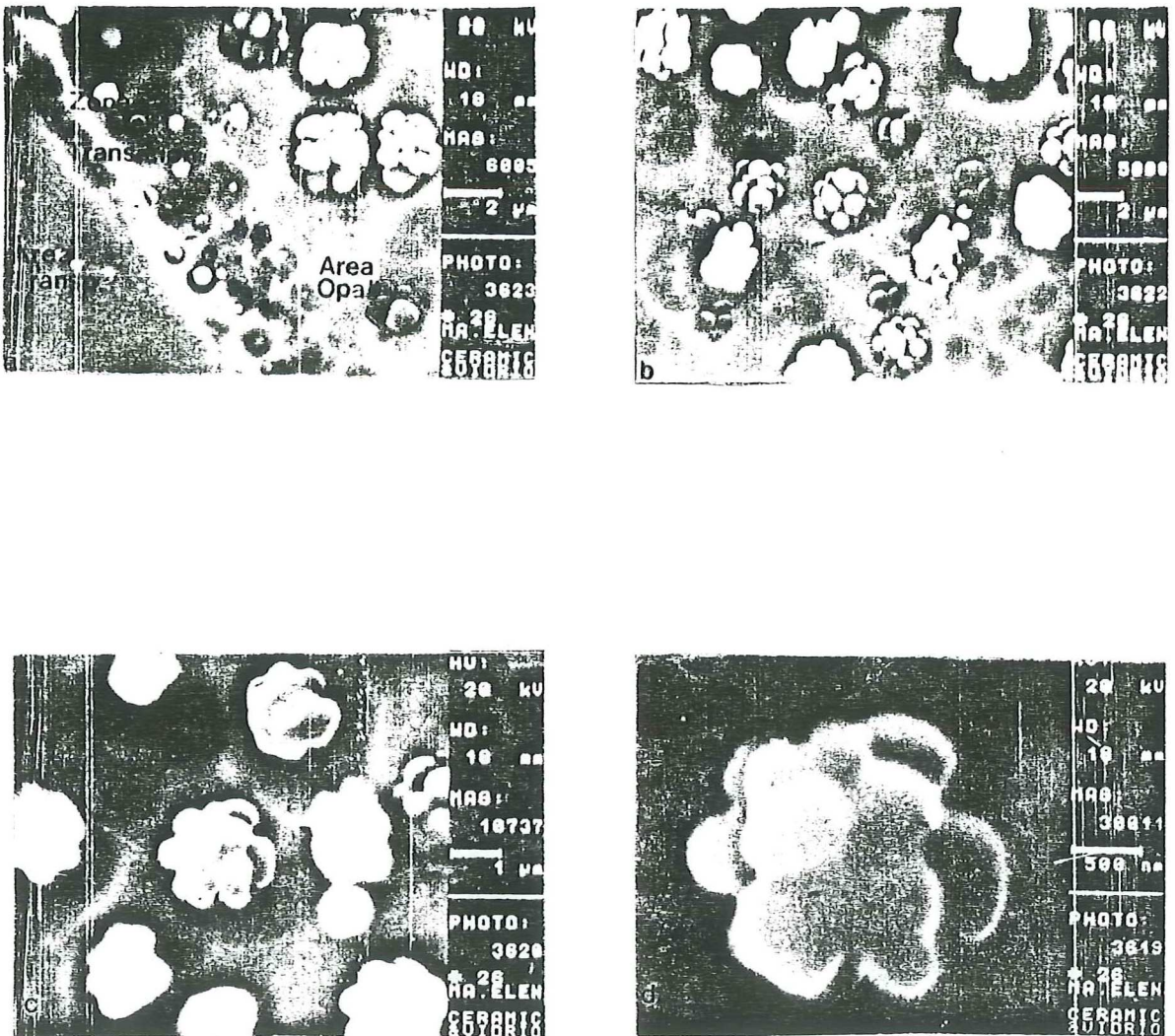


Figura 9. Microfotografías de MEB en la muestra 26 vitrificada en crisol de platino. a) Interfase entre vidrio transparente y ópal, b) Area ópal, c) Gérmenes de cristobalita en evolución, d) Rosetón de cristobalita.

Los microanálisis MEB/AXDE de los vidrios fundidos en crisoles silico-aluminosos contienen una elevada concentración de Al_2O_3

y SiO_2 proveniente de las paredes del crisol como era de esperar, a expensas del contenido de CdO que disminuye notablemente (ver Fig.10).

Tabla X. Resultados del microanálisis MEB/AXDE en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO_2

MUESTRA	VIDRIO	TIPO DE CRISOL	% P E S O			
			ZnO	CdO	Al_2O_3	SiO_2
11	Teórico	Platino	10	70	—	20
	Promedio		11.55	55.07	2.87	30.58
	Clusters		6.65	71.70	1.33	20.32
18	Teórico	Platino	20	50	—	30
	Promedio		16.30	45.02	1.50	37.52
	Promedio	Si-Al	18.76	22.84	12.14	46.35
24	Teórico	Platino	30	30	—	40
	Promedio		27.21	22.21	4.41	46.29
31	Teórico	Platino	40	30	—	30
	Promedio		42.43	18.70	2.06	36.87
	áreas de		39.86	19.24	3.27	37.69
	precris- talización					

No obstante que estos microanálisis son cualitativos se demuestra que el contenido de ZnO se aproxima bastante al introducido a las muestras y que el contenido de CdO disminuye del 30 al 22% como es común en los vidrios con alto contenido de cadmio dada la volatilización del cadmio (Rincón J.Ma., 1982). Otros resultados obtenidos del microanálisis MEB/AXDE son las diferentes composiciones entre los cristales y la matriz de los vidrios así como entre las diferentes gotas de separación de fase. Por ejemplo, en la muestra 11 fundida en platino se denotan cristales enriquecidos con cadmio en comparación con la composición promedio de la matriz que esta ligeramente

enriquecida en silicio lo cual es debido a la tendencia a la formación de cristales de metasilicato de cadmio como lo demuestran los espectros DRX ilustrados en la Fig.11.

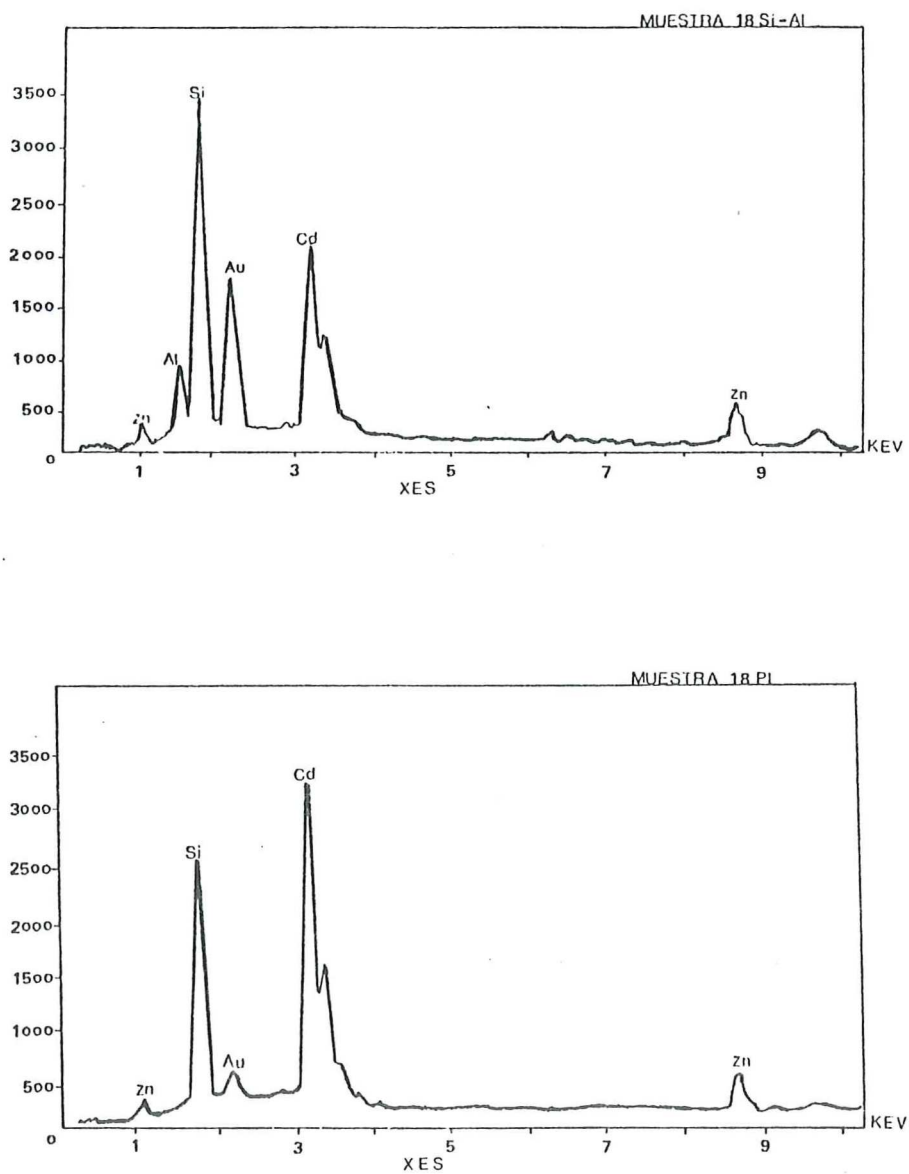


Figura 10. Espectros AXDE de la muestra 18 (promedio) del sistema ZnO-CdO-SiO_2 y $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

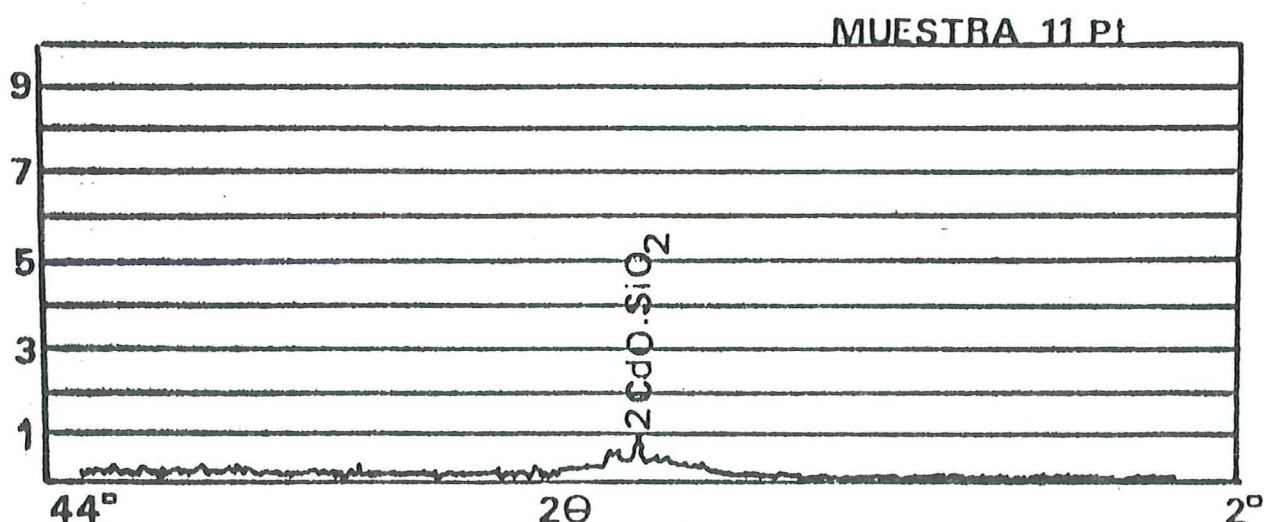


Figura 11. Resultado del DRX en la muestra 11Pt del sistema $\text{ZnO}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$

En otras muestras con alto contenido de zinc se ve que las gotitas de separación de fase de la matriz están enriquecidas de zinc y silicio, debido a la tendencia a la formación de cristalizaciones de silicato de zinc ó willemita, tal como se advierte en la muestra 24 de la Fig.12.

IV.3 PROPIEDADES OPTICAS

Las muestras de mayor homogeneidad (11, 24 y 50) se seleccionaron para medir experimentalmente el índice de refracción, dispersión y transmisión espectral de los vidrios del sistema $\text{ZnO}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$.

Como es una nueva familia de vidrios ópticos se decidió inicialmente hacer un análisis teórico del índice de refracción y dispersión. En este análisis se emplean los factores molares para el cálculo del índice de refracción (n_D) y de la dispersión

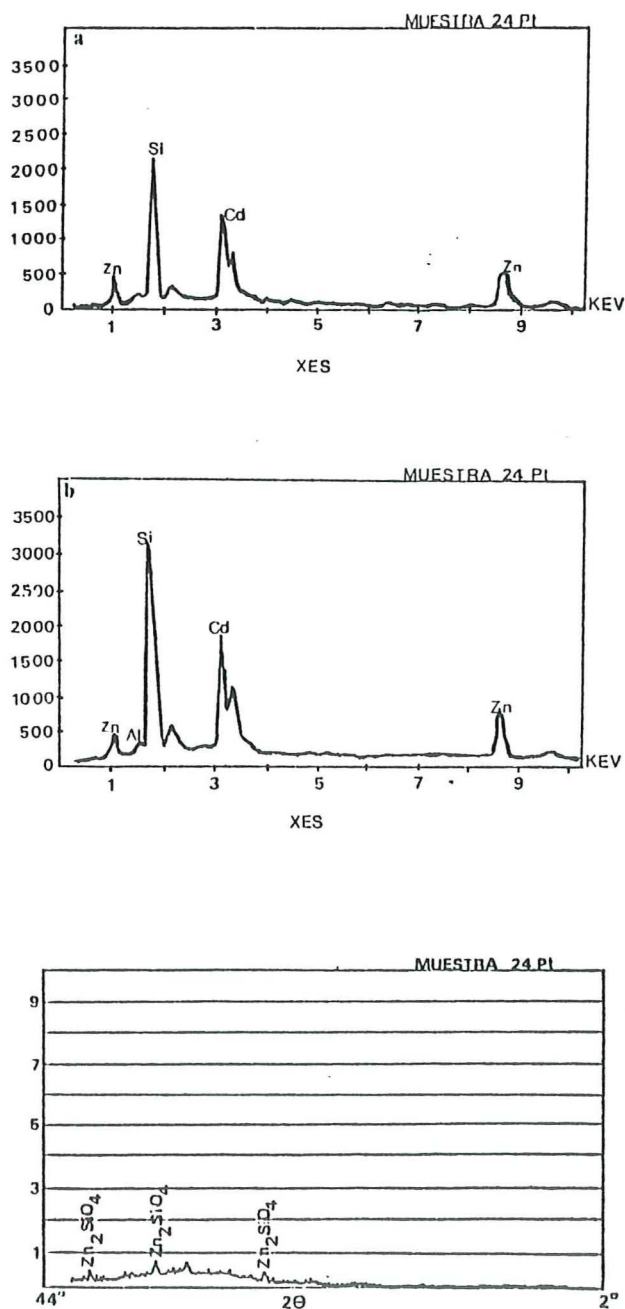


Figura 12. Espectros AXDE de la muestra 24 del sistema ZnO-CdO-SiO_2 a). en matriz, b) en la perlita, c). Espectro DRX de la muestra 24Pt.

media (d) aplicables a vidrios de silicatos, considerando que el índice de refracción y dispersión son propiedades aditivas y pueden calcularse con gran precisión a partir de la composición

del vidrio en función de la proporción en que interviene cada componente (a_i) y de su contribución porcentual a dicha propiedad (Appen A.A., 1949). Ecuación (1 y 2).

$$n_D = \frac{\sum a_i n_i}{100} \quad (1)$$

$$d = \frac{\sum a_i d_i}{100} \quad (2)$$

Los cálculos del índice de refracción para las composiciones de la zona de formación de vidrio se muestran en la Fig. 13. Nótese que tanto el ZnO como el CdO ocasionan un incremento lineal del índice de refracción al aumentar sus concentraciones, lográndose mayores variaciones con el óxido de cadmio (desde 1.54 a 1.78).

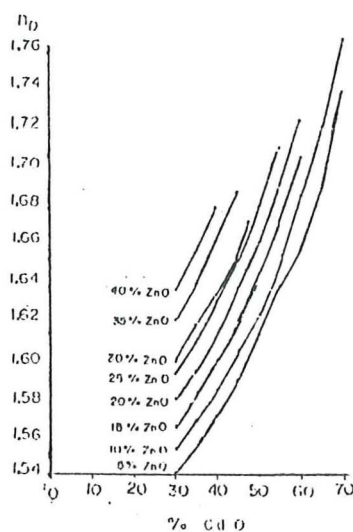


Figura 13. Variación del índice de refracción teórico, función del contenido de CdO en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO₂.

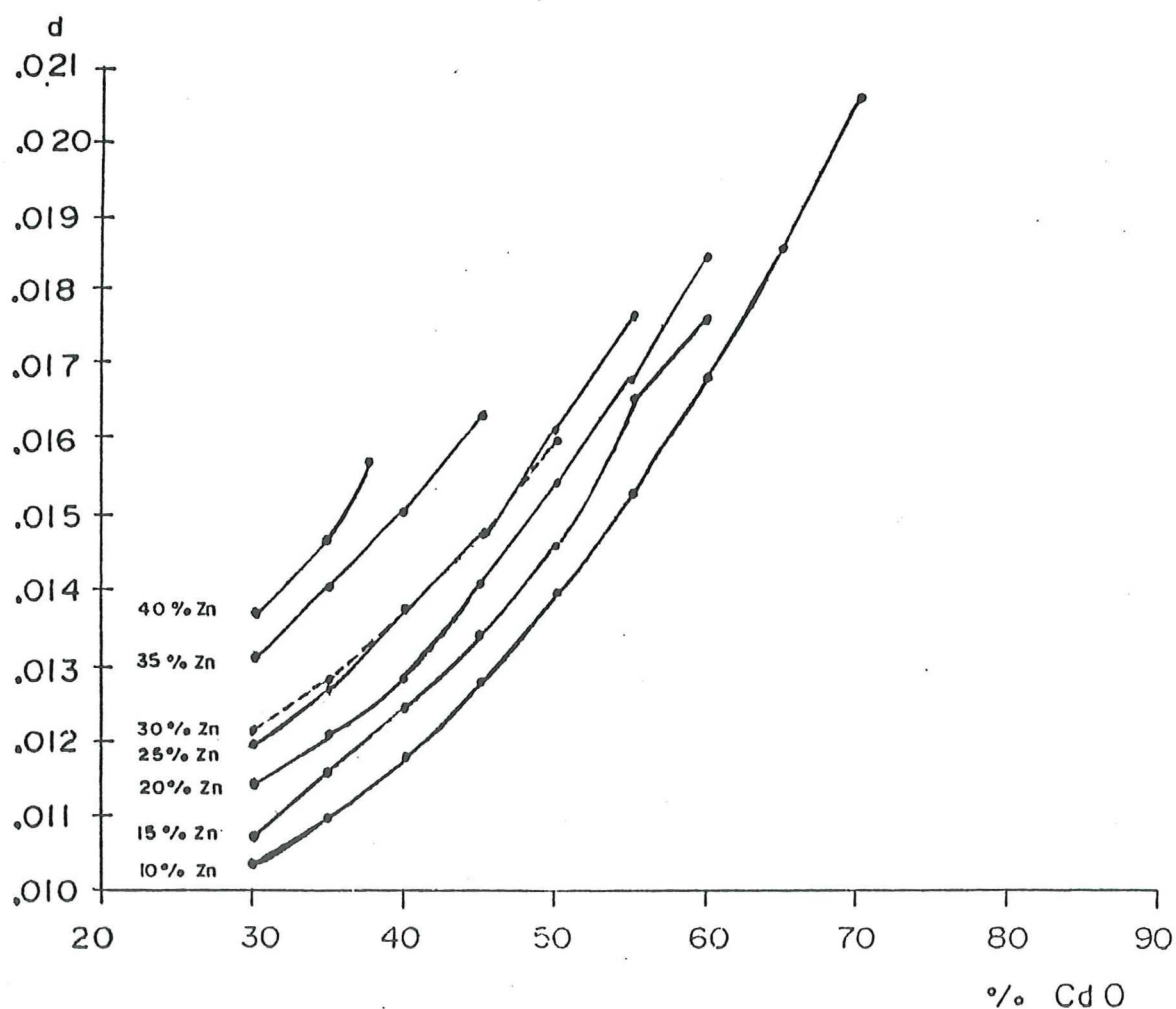


figura 14. Variación de la dispersión teórica en función del contenido de CdO del sistema ZnO-CdO-SiO₂.

Por otra parte en la Fig.14 se aprecia un comportamiento análogo para la dispersión (variaciones del índice de refracción con longitud de onda).

Los resultados experimentales de las mediciones del índice de refracción realizadas en el refractómetro de Abbe y por el método de mínima desviación (Tentori D., 1990), se muestran en la Fig.15. Los valores obtenidos presentan una variación del índice de refracción en un intervalo de 1.6315 a 2.0324 con relación a los porcentajes de óxido de cadmio en los vidrios.

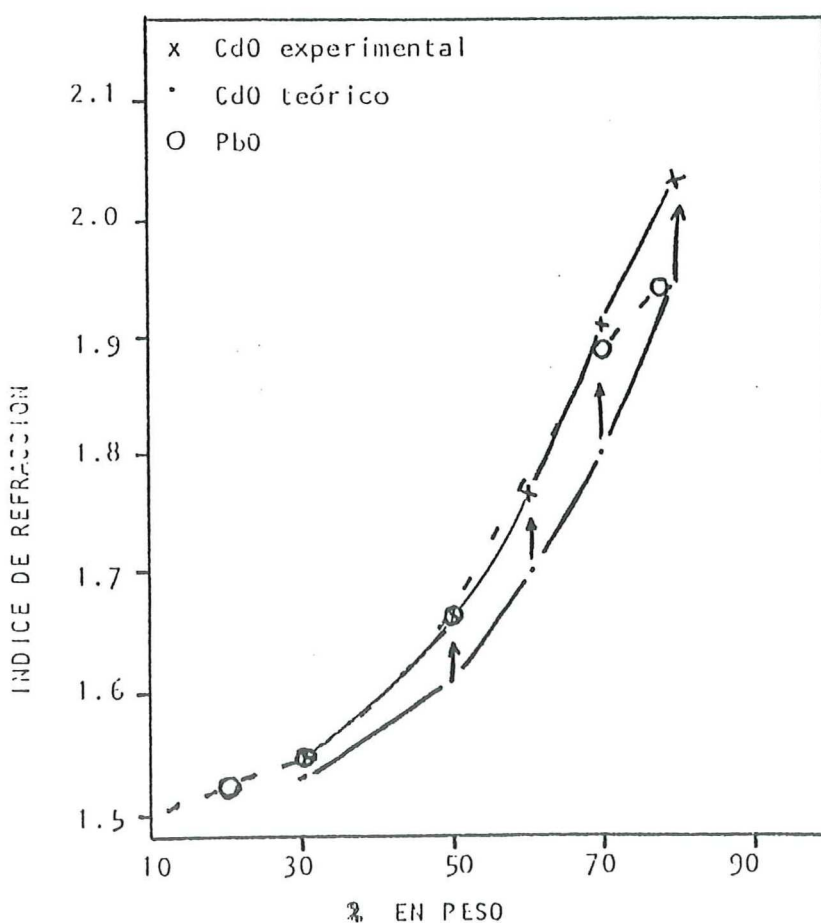


Figura 15. Variación del índice de refracción en función del contenido de CdO del sistema ZnO-CdO-SiO₂.

El desplazamiento de la curva de índices de refracción medidas experimentalmente con relación a los índices teóricos, se va

haciendo cada vez mayor, al aumentar la concentración de óxido de cadmio. Esto es debido a que en vidrios donde intervienen cationes voluminosos y fuertemente polarizables (PbO , La_2O_3 , Ta_2O_3 , ThO_2 , CdO , etc.), los iones oxígeno que son los que ejercen mayor influencia sobre el índice de refracción son influenciados por estos óxidos modificadores de red, creando nuevos oxígenos no puentes, con una refracción iónica considerablemente mayor, aumentando la polarizabilidad de los vidrios y con ella el índice de refracción. Por otro lado se observa un comportamiento similar de las curvas teóricas y experimentales con vidrios de silicato de plomo que poseen índices de refracción considerablemente menores, debido a que en altos contenidos de PbO , este tiene menor capacidad de generar oxígenos no puentes, ya que el plomo tiene menor electropositividad que el cadmio (Fernández J.M., 1985).

Las variaciones del índice de refracción con la longitud de onda, se determinaron en las muestras N°.11 y 50 tomando como referencia las líneas espectrales $\lambda_F = 486 \text{ nm}$, $\lambda_D = 589.3 \text{ nm}$ y $\lambda_C = 656.3 \text{ nm}$. Las curvas de dispersión obtenidas se ilustran en la Fig.16 notándose un ligero decremento de la dispersión a medida que aumenta el índice de refracción. Cabe mencionar que estos vidrios presentan dispersiones muy bajas comparadas con otros sistemas de silicatos de cadmio y plomo estudiadas con anterioridad (Rivera E., 1988). Para hacer un análisis de la

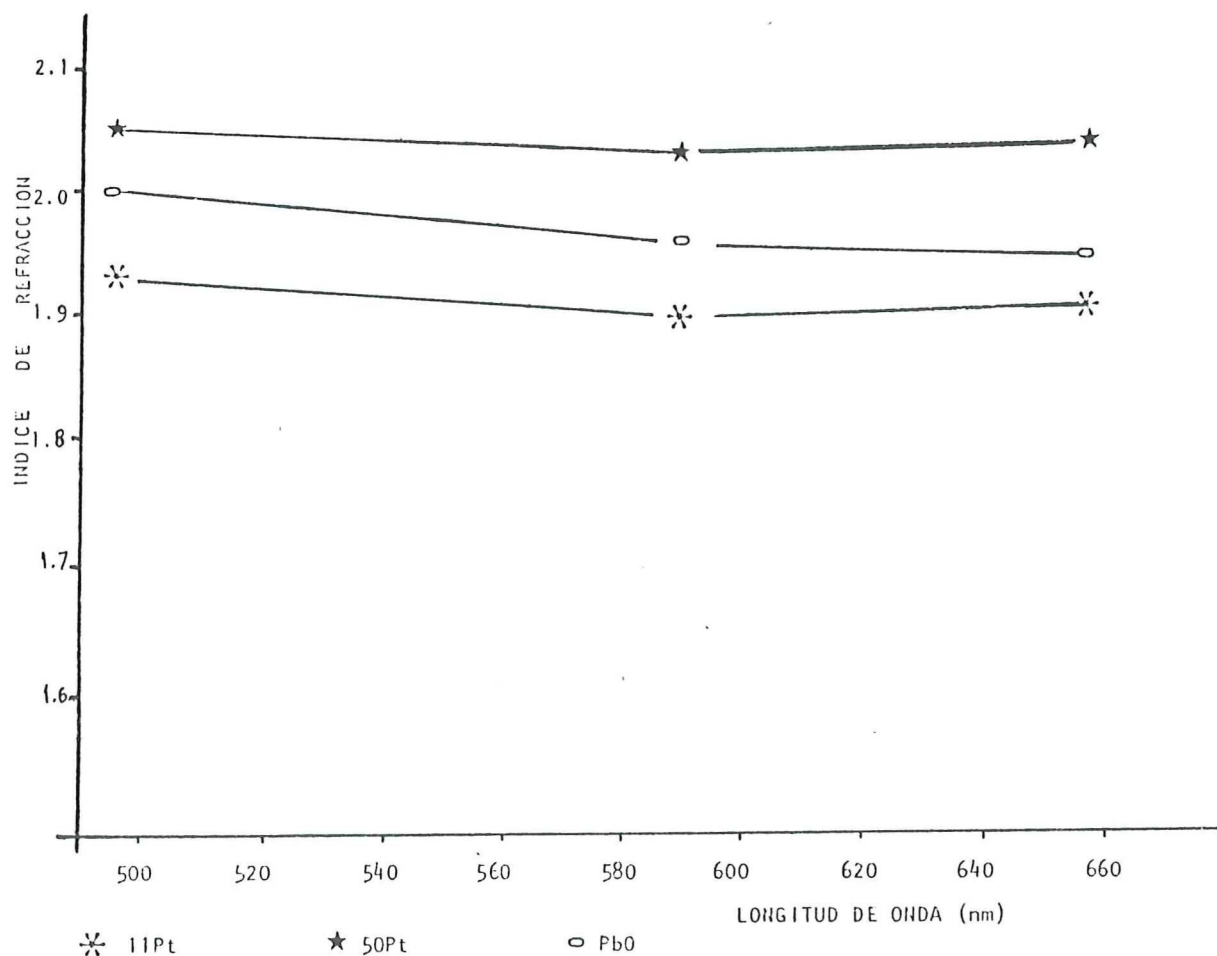


Figura 16. Curvas de dispersión en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO_2 .

variación de la dispersión con la composición química de los vidrios, se utilizó la dispersión relativa recíproca o número de Abbe. Dado que el índice de refracción y la dispersión varían fuertemente con el contenido de CdO , en la fig.17 se muestra que el número de Abbe se incrementa al aumentar el contenido de CdO o sea existe una disminución de la dispersión, lográndose

vidrios de alto índice de refracción y baja dispersión en un intervalo de 1.6315 a 2.0324 y 12.78 a 46.5 en índice y dispersión, respectivamente. Este comportamiento inverso a las familias de vidrio de silicatos de cadmio estudiados anteriormente (Rivera E., 1988), es debido a que el óxido de zinc y otros elementos de los grupos II, III y IV de la tabla periódica reducen la dispersión promedio de los vidrios pero no interfieren fuertemente con el índice de refracción (Ovcharenko N.V., 1971).

La evaluación de estas propiedades ópticas nos permiten ubicar a esta nueva familia de vidrios ópticos en el diagrama $n_D - V$, la cual se ilustra en la Fig.18, encontrándose que son vidrios del tipo Flint de cadmio cuyas aplicaciones se exponen en la tabla XI.

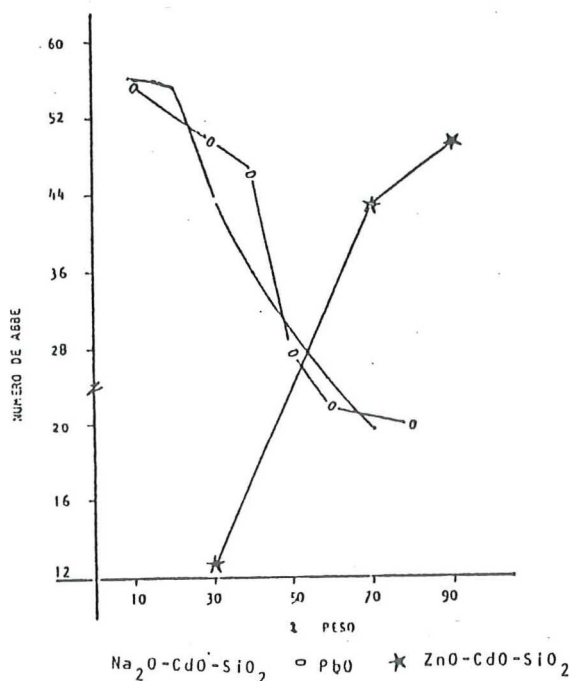


Figura 17. Variación del número de Abbe en función del contenido de CdO en vidrios del sistema $\text{ZnO}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$.

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

TIPO DE VIDRIO	BAJO INDICE DE REFRACCION	ALTO NUMERO DE ABBE	USOS
Flint Crown (FK54 Schott)	1.4370 1.5117	90.70 64.2	*Instrumentación óptica en general (uso común).
	<u>ALTOS</u> INDICES DE REFRACCION	<u>BAJO</u> NUMERO 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 abertura.
Cadmio Flint	1.6546	30.40	*Diseño de tripletes utilizados en lectoras de microfilms.
Cadmio Flint Denso	1.8834	21.59	*Filtros de radiación. *Fibras ópticas.
Cadmio Flint Super Denso	1.9624	20.05	
	<u>ALTOS</u> INDICES DE REFRACCION	<u>ALTOS</u> NUMEROS 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	* <u>Telefotos</u> de cámaras de alta resolución.
LaK	1.79	50.15	* <u>Objetivos de Microscopio</u> ópticos.
Cadmio Flint	2.03	46.5	

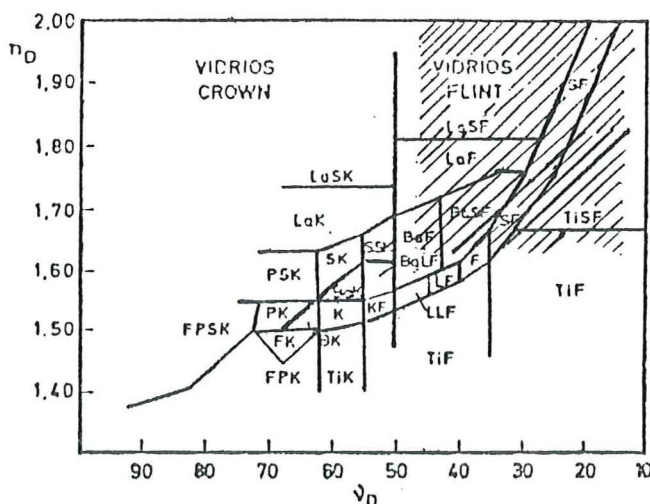


Figura 18. Localización de los vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO_2 en el diagrama de vidrios ópticos.(////////)

Para estudiar la transmisión de estos vidrios, se determinó la transmitancia espectral (T_λ) de la muestra 50, tomada como base para determinar la transmitancia interna. La transmitancia interna T_i esta relacionada con la transmitancia espectral por la ecuación

$$T_i = \frac{T_\lambda}{P_\lambda} \quad (3)$$

donde P_λ es un factor de reflexión que se calcula por la expresión:

$$P = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} \quad (4)$$

donde R es la reflexión de Fresnel de una superficie, la cual es independiente de la polarización y se calcula en función del índice de refracción:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (5)$$

debido a que la transmitancia interna espectral decrece en función del espesor de la muestra ($T_i = 10^{-ad}$, ley de Lambert) es necesario considerar el espesor de las muestras.

La transmitancia espectral obtenida se muestra en la Fig.19a y la transmitancia interna calculada en base a las expresiones anteriores se presenta en la Fig.19b. La diferencia entre T_λ y T_i , se debe a que T_λ toma en cuenta las pérdidas por reflexión en ambas superficies de la muestra y la absorción del vidrio, obteniéndose sin embargo transmisiones del orden del 76% en el visible y del 80% en el cercano infrarrojo. Los vidrios que poseen mayores concentraciones de ZnO o SiO₂ presentan transmisiones espectrales del 92%, pero poseen índices de refracción menores.

Otra propiedad óptica interesante en estos vidrios es la luminiscencia dado que en trabajos anteriores sobre vidrios de silicato de cadmio se ha encontrado luminiscencia intrínseca (Clark A. et al., 1987). Son escasos los vidrios que no conteniendo impurezas fosforescentes (tipo tierras raras; Eu, Nd, Er, etc.) pueden volver a emitir en forma de radiación luminosa parte de la energía que reciben. Este caso ha sido detectado en vidrios de Calcogenuro (Rindone G., 1966).

Los vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO_2 vitrificados en crisoles de platino también presentan luminiscencia intrínseca lo que los hace interesantes desde el punto de vista de la investigación básica y aplicada.

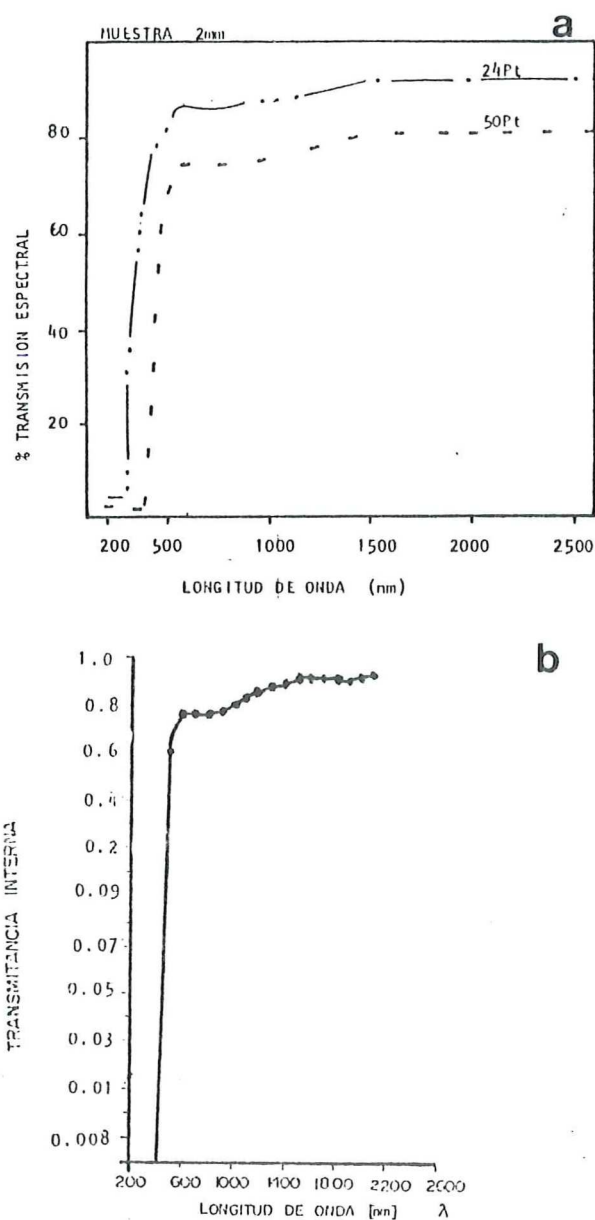


Figura 19. a). Transmisión espectral (T_λ) en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO_2 .
b). Transmisión interna T_i (teórica) en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO_2 .

Los espectros de excitación del sistema se indican en la Fig.20 donde puede verse que fotones con longitud de onda menores de 300 nm son los que producen la luminiscencia. Es decir la energía requerida es de 4.13 eV para producir electrones libres que al recombinarse con los huecos emiten la luminiscencia mostrada en la Fig.20 y es de suponerse que al aumentar la proporción de iones modificadores que poseen alta intensidad de campo, el efecto de luminiscencia aumente.

Se ha iniciado un estudio más completo sobre la luminiscencia en estos materiales, presentándose un avance en la sección V.2.

IV.4.PROPIEDADES TECNOLOGICAS.

Dado a que en los procesos para la elaboración de diversos componentes de vidrio (forma y tamaño), éste debe conformarse, enfriarse y recocerse para su posterior terminación (esmerilado y pulido para el caso particular de componentes ópticas), es muy importante conocer el comportamiento de la composición química de los vidrios en función de las propiedades como viscosidad contra temperatura, Análisis Térmico Diferencial (ATD), Microscopía Optica de Alta Temperatura (MOC), dureza de los vidrios y densidad.

A continuación se reportan algunas Propiedades Tecnológicas en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO_2 en crisoles de platino y silico-aluminoso.

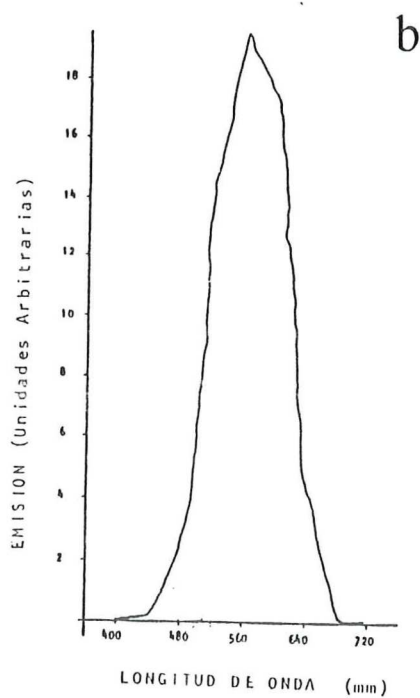
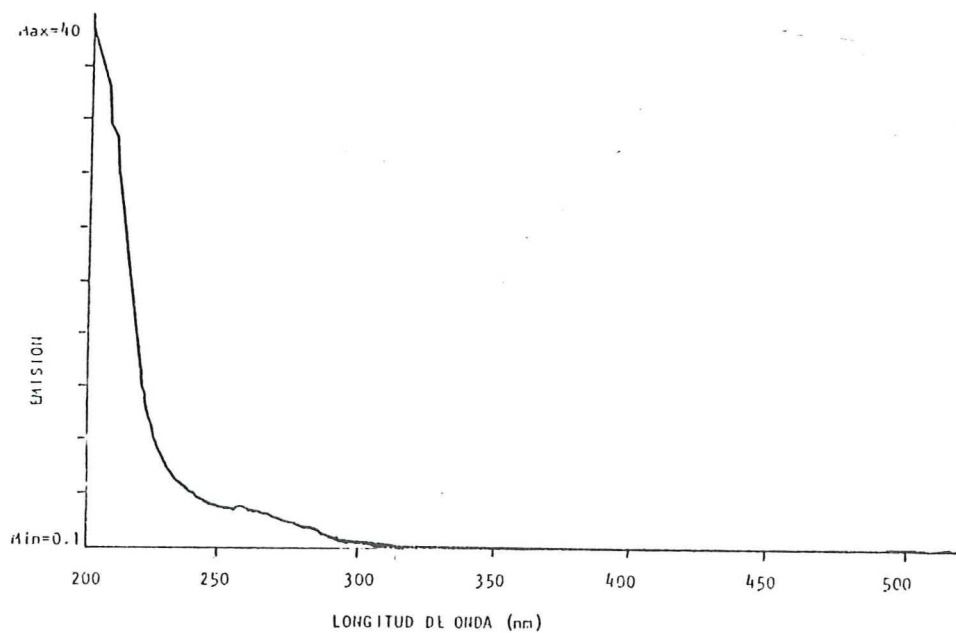


Figura 20. a). Espectros de excitación de las emisiones de 556, 616 y 826 del vidrio 26Pt.
b). Curva de la muestra 26Pt fosforescente.

VISCOSIDAD

La variación de la viscosidad con la temperatura en algunos de estos vidrios originales se representa en la Fig.22 que muestra las curvas de $\log \eta$ contra temperatura obtenidas a partir de los resultados de microscopía de calefacción tabla XII y figuras 21a-e.

Tabla XII. Temperaturas de los diferentes puntos característicos [$\log \eta$ (poises)] en diversas muestras de vidrio del sistema $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Log η (poises) PUNTOS CARACTERISTICOS		TEMPERATURAS °C MUESTRAS			
		11	18	24	31
SINTERIZACION	10	740	740	720	660
REBLANDECIMIENTO	6	800	800	1140	1020
CONFORMADO	4.55	980	1080	1360	1040
FLUIDEZ	4.20	1180	1280	1380	1180

Se detecta que los vidrios 11, 18 y 26 tienen un comportamiento de variación de viscosidad muy semejante, siendo su curva $\log \eta$ contra T típica de vidrios "largos" semejantes a vidrios sodicocálcicos aunque presentando los puntos fijos de viscosidad a menores temperaturas. En cambio los vidrios 24 y 31 presentan un comportamiento muy diferente al ser calentados a temperaturas elevadas. Así la muestra 24 da lugar prácticamente a una recta en la gráfica $\log \eta$ contra T y la 31 tiene un escalón en el

intervalo 1000°C - 1500°C , típico de los "vidrios cortos", que no son aptos para el moldeo por soplado pero si aptos para el moldeo por colado en un molde.

El vidrio 24 posee un comportamiento anómalo al ser calentado, ya que después del principio de sinterización y comienzo de la contracción, sufre varias expansiones y contracciones sucesivas posiblemente debido a las fuertes volatizaciones del CdO y ZnO .

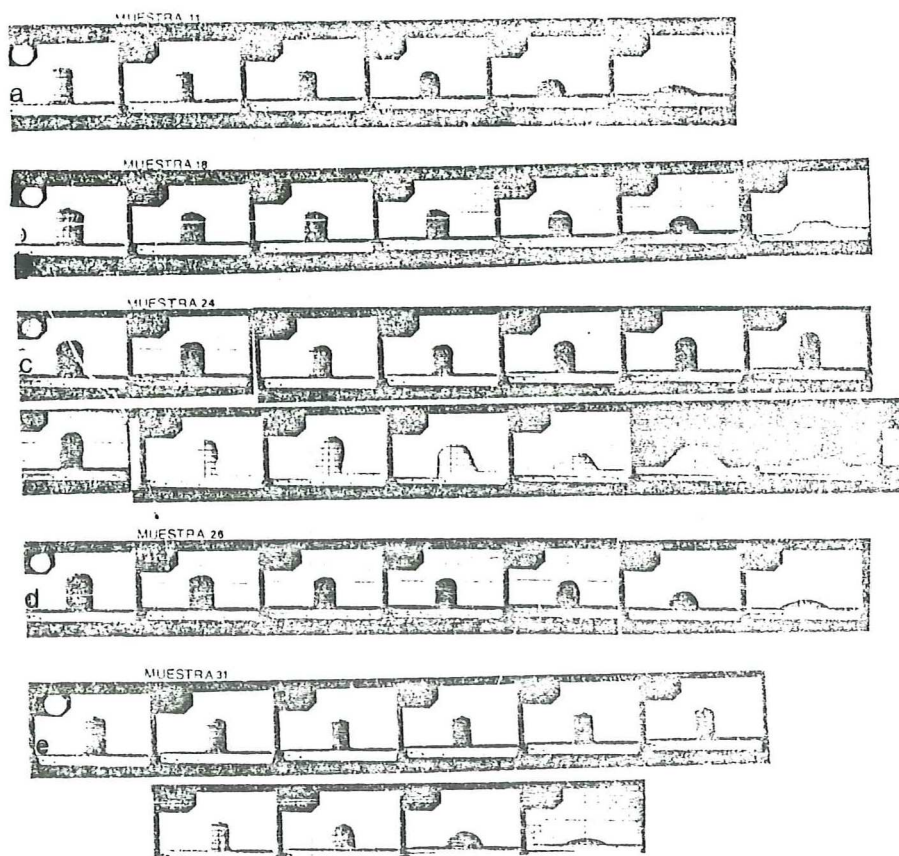


Figura 21. Fotografías del proceso de calentamiento (25 - 1380°C) obtenidas por microscopía óptica de alta temperatura.

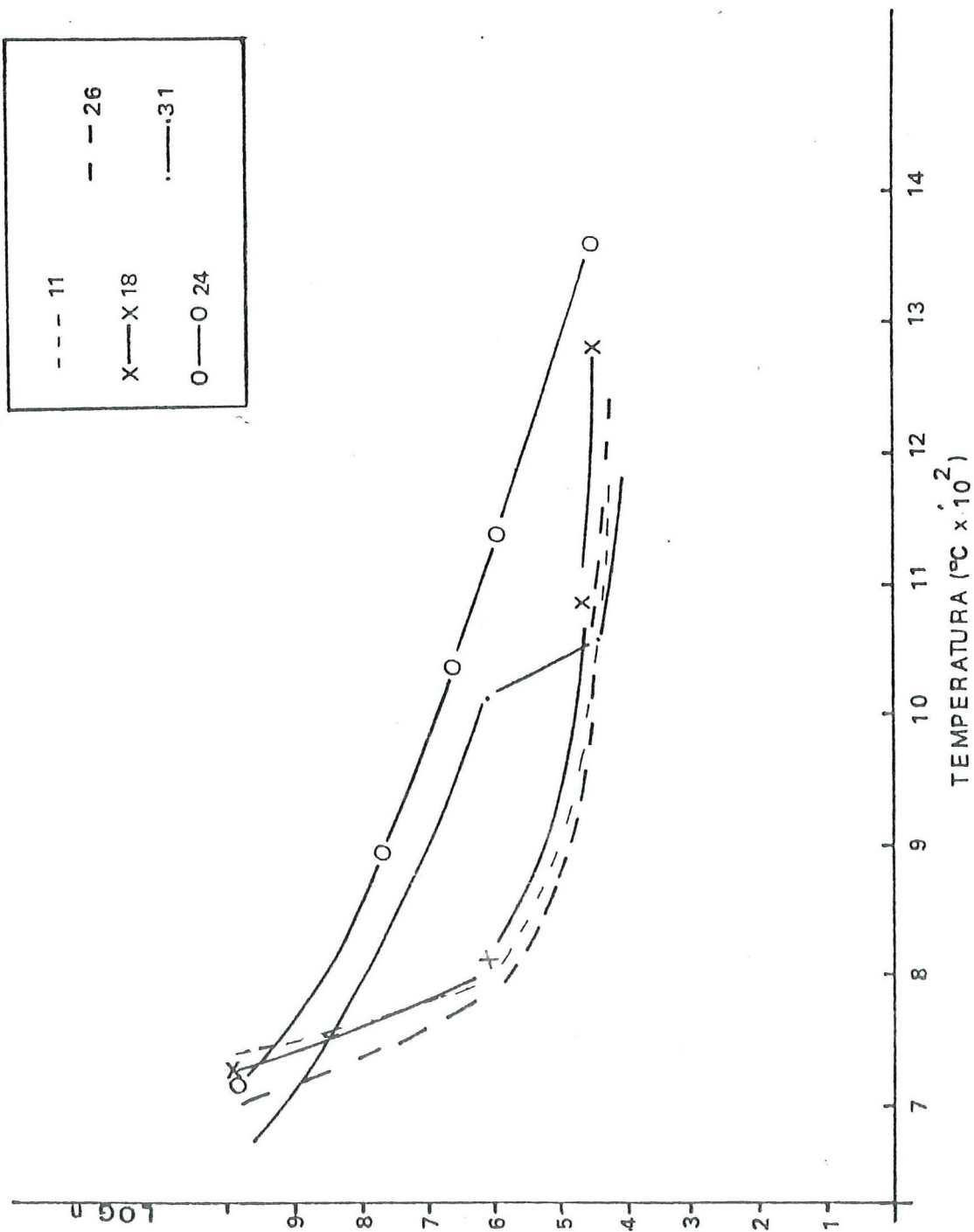


Figura 22. Variación de la viscosidad con la temperatura en vidrios del sistema ZnO-CdO-Al₂O₃-SiO₂

MICRODUREZA Y FRACTOGRAFIA

Los resultados obtenidos de microdureza y K_{IC} realizados en las muestras 11, 18, 26 Y 31 se dan a conocer en la tabla XIII.

Tabla XIII. Microdureza Vickers Hv (GPa) y K_{IC} para vidrios en el sistema ZnO- CdO-Al₂O₃-SiO₂.

MUESTRA	Hv (GPa)	KIC	CdO	ZnO	SiO ₂
11	5.450	1.12	70	10	20
18	5.535	0.935	50	20	30
26	6.024	1.20	50	30	20
31	5.865	1.04	30	40	30

Con las muestras 18 y 26 se infiere que al aumentar el ZnO aumenta ligeramente la microdureza.

Por otro lado analizando los valores de la muestra 11 y 26 se confirma que al incrementar la proporción de óxidos modificadores (CdO) en el vidrio, la microdureza disminuye como consecuencia de las discontinuidades reticulares que se producen al introducir cationes con mayor polarizabilidad, confirmándose resultados similares logrados con matrices de alto contenido en óxido de cadmio. Sin embargo, considerando que estos valores son para vidrios del sistema ZnO-CdO-Al₂O₃-SiO₂, es de suponer que los vidrios hechos en crisol de platino poseen microdurezas menores dado que comportamientos similares se han reportados en sistemas con alto contenido de CdO. Debido a que las mediciones de las huellas de indentación fueron realizadas por MEB y se

observaron comportamientos no reportados en la fractografía de los vidrios, se decidió realizar un estudio más completo al respecto.

La Fig.23 presenta el aspecto de las huellas y la zonas limítrofes del vidrio 11. Se muestra en dos huellas contiguas que las microgrietas se prolongan en gran extensión o incluso se ramifican en un vértice.

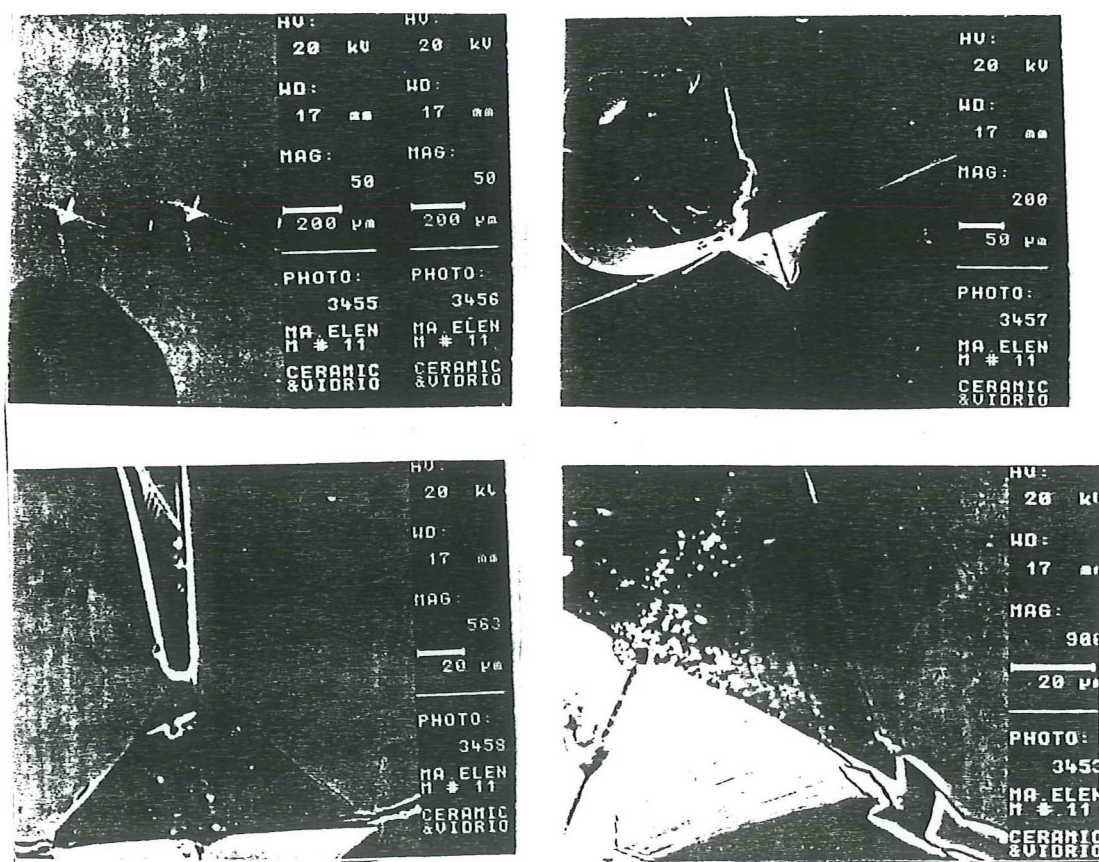


Figura 23. Aspectos de las huellas y las zonas limítrofes del vidrio que corresponde a la muestra 11 vitrificada en crisol silico-aluminoso.

En otras huellas se exhibe la fractura con desprendimiento de parte del vidrio entre dos microgrietas de indentación. Las huellas contienen líneas paralelas o escalones.

La Fig.24 que corresponde a las micrografías obtenidas en el vidrio de la muestra 18, también presenta fracturas del vidrio que está entre dos microgrietas de indentación. En esta fractura se ven las zonas de espejo, niebla y estriás típicas de fractografías en vidrios (Rincón J.Ma., 1989).

Las grietas se ramifican en los vértices de las indentaciones y las huellas presentan escalones de grietas paralelas e incluso perpendiculares entre sí, lo que podría indicar cierto grado de fluencia en estos vidrios en el momento del ensayo de indentación. En el borde de algunas microgrietas se ha llegado incluso a ver líneas de fractura semejantes a las de Wallner. Este tipo de fractura indicaría que existe un elevado grado de tensionado en estos vidrios, producido por la elevada proporción de Cd^{+2} que como se conoce es un catión muy polarizable y por tanto muy deformable (Fernández J.Ma., 1985).

La figura 25 muestra el aspecto de las indentaciones y de las zonas próximas en el vidrio de la muestra 26. Es tal el grado de tensionado de este vidrio que incluso se advierten "explosiones" (o fractura de gran tamaño) alrededor de las indentaciones. Estas fracturas están rellenas de huecos o poros (que aparecen como agujeros negros en la fotografías).

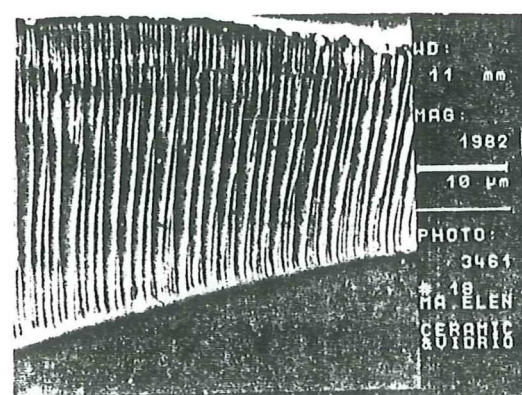
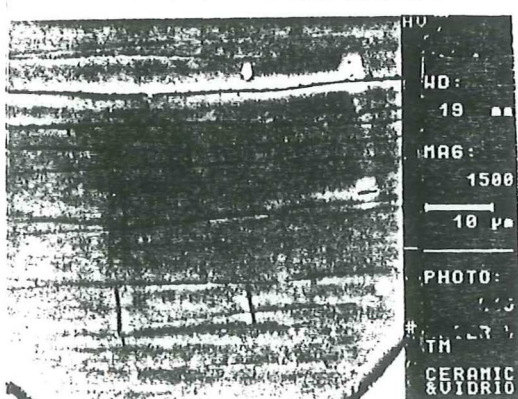
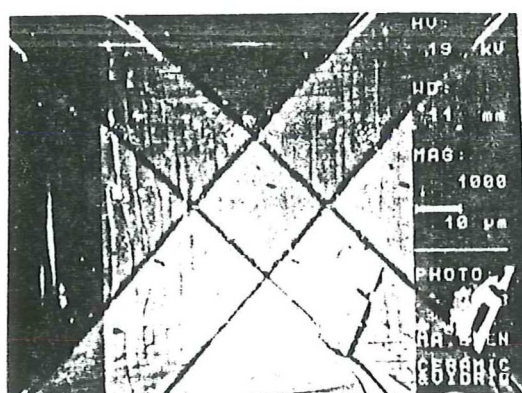
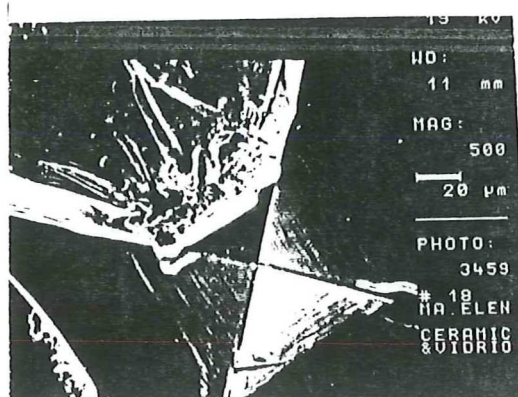
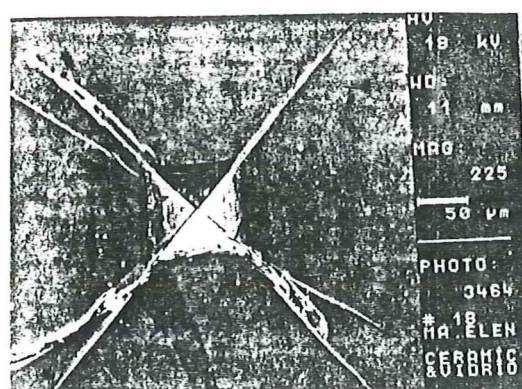
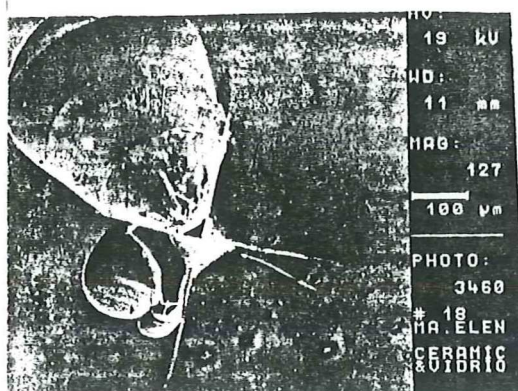


Figura 24. Microfotografías de fractura en el vidrio entre dos microgrietas de indentación de la muestra 18 en el sistema $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

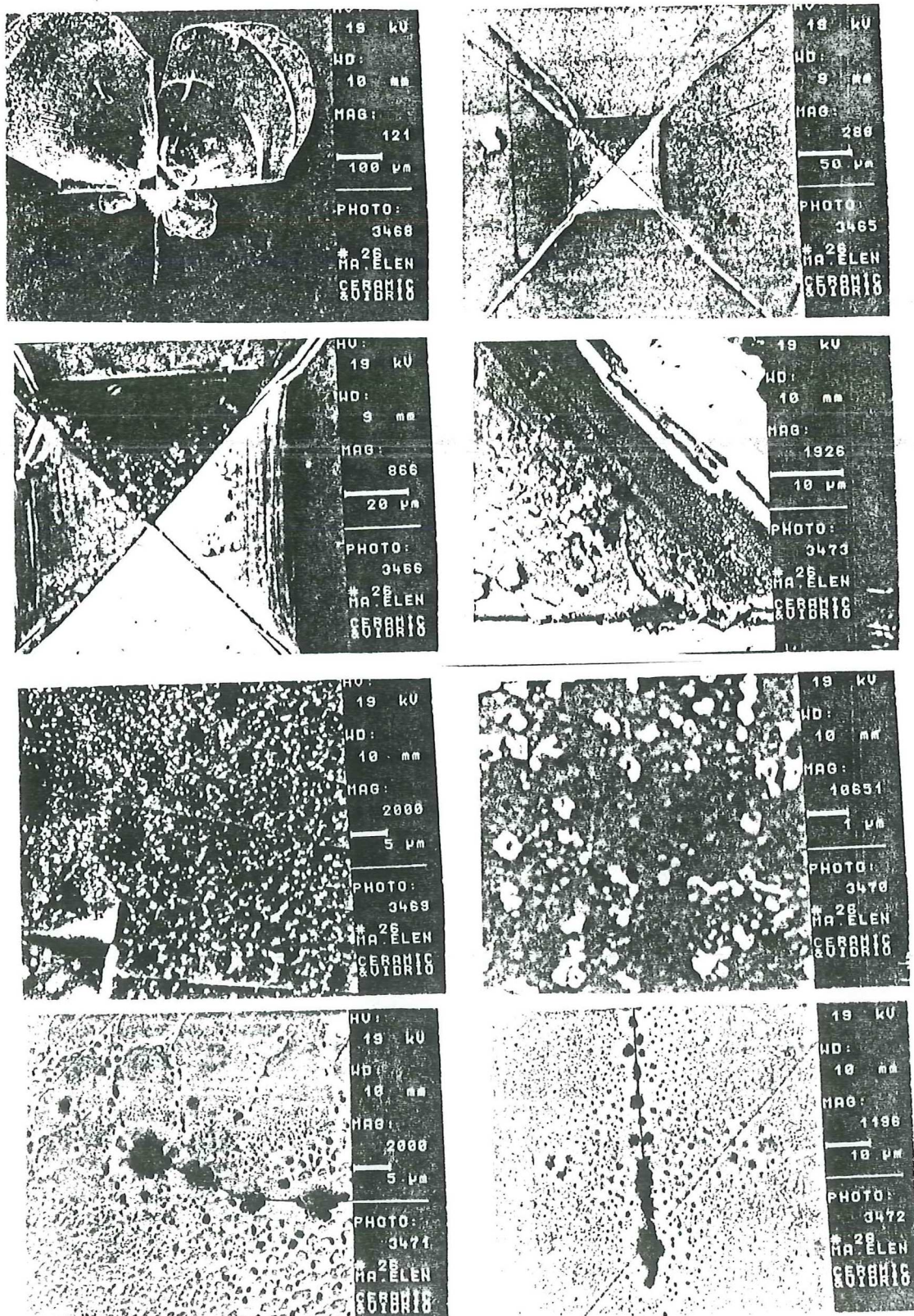


Figura 25. Aspectos de indentaciones y de las zonas próximas en el vidrio de la muestra 26 Si-Al.

Se advierte, así mismo, la presencia de separaciones de fase y núcleos o gérmenes cristalinos entre los escalones de las caras de la huella piramidal. Incluso, en la punta de las microgrietas se identifica una zona equidistante de las mismas y simétrica, de poros redondeados.

En el vidrio de la muestra 31 se detecta un efecto semejante al anterior, aunque no hay "fracturas explosivas" ni mucha ramificación de microgrietas Fig.26.

Se ve una intensa separación de fases de gotas muy blancas que posiblemente correspondan a fases enriquecidas en CdO y ZnO. Las caras laterales de las indentaciones presentan escalones o grietas paralelas muy unidas entre sí, lo que indicaría que ha existido una fuerte compresión del vidrio y posiblemente un cambio estructural que ha producido inmiscibilidad, poros, etc.

ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

Las curvas experimentales de ATD mostradas en la Fig.27 para los vidrios 11, 18, 26 y 31 (con incremento gradual en el contenido de ZnO de 10-40%) señalan que los vidrios que contienen concentraciones teóricas menores al 20% de ZnO forman una fase vítrea abundante y estable al incrementa la temperatura.

Los vidrios 26 y 31 con concentraciones mayores de óxido de zinc son estables hasta 680°C donde tienen pequeños picos - -

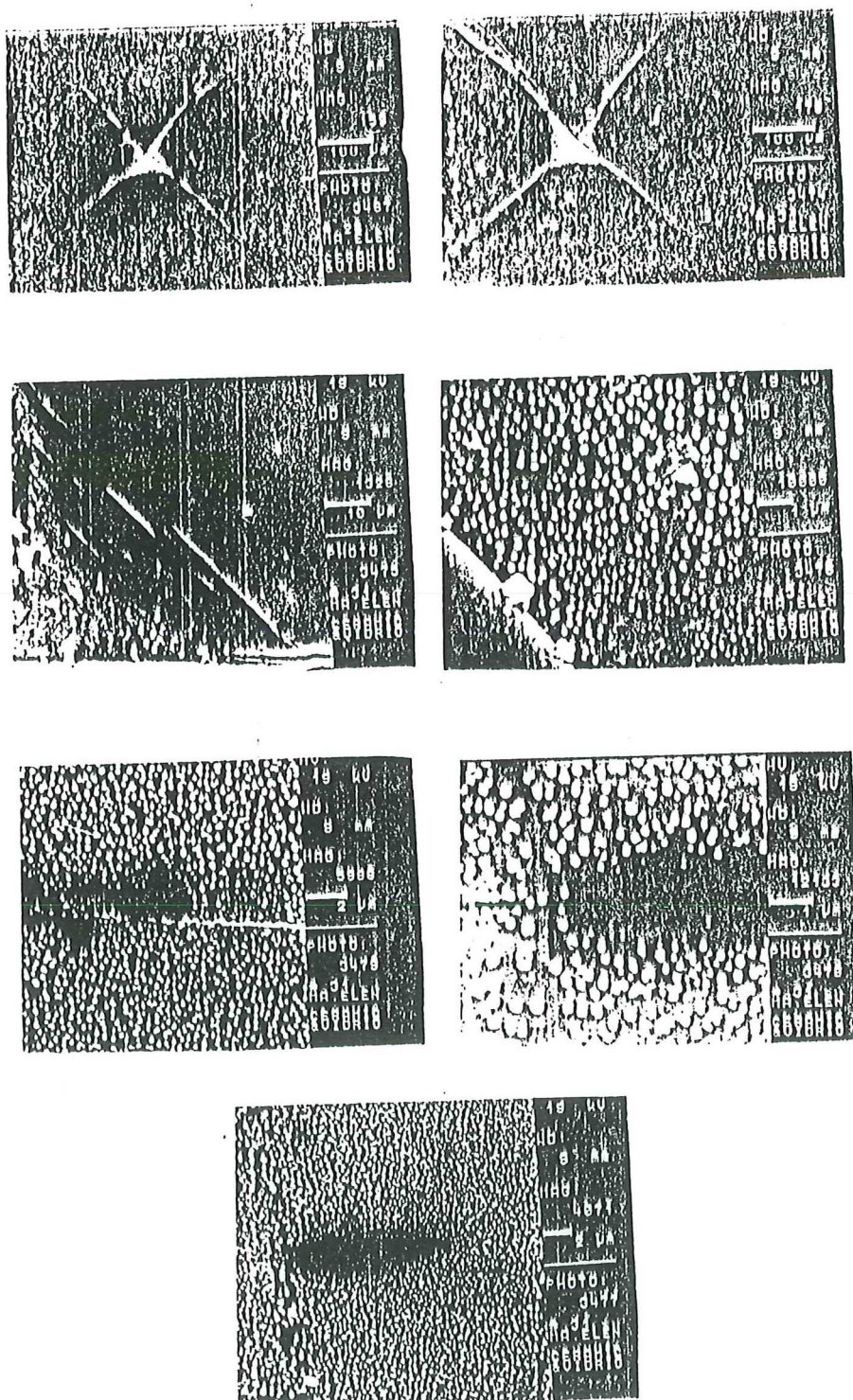


Figura 26. Presencia de separación de fase y núcleos o gérmenes cristalinos entre los escalones de las caras de la huella piramidal en muestra 31 del sistema $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

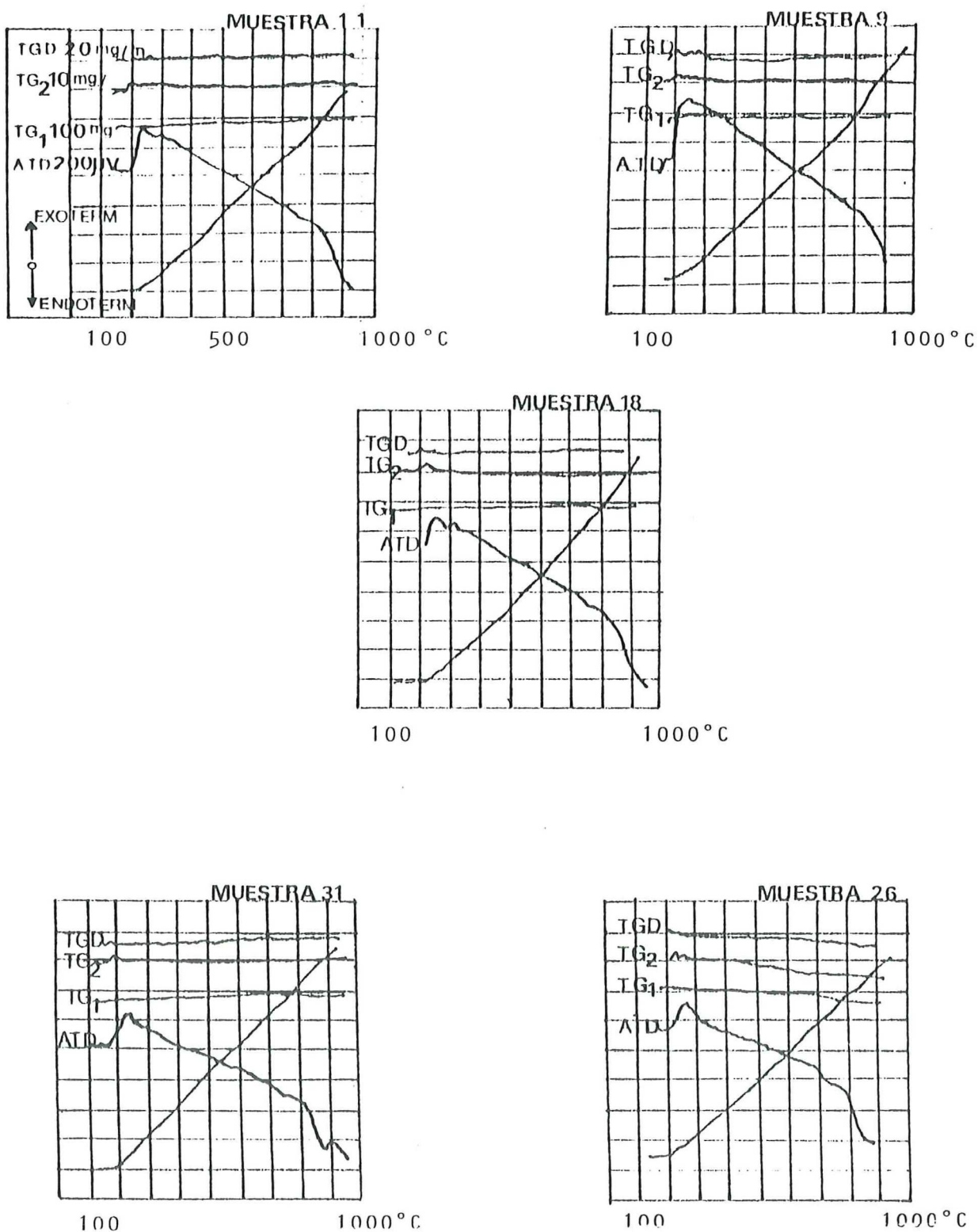


Figura 27. Análisis térmico diferencial (ATD) en vidrios del sistema $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ con incremento del contenido de zinc de 10-40% peso.

endotérmicos, existiendo además pequeños picos exotérmicos un poco mayores, que corresponden a la formación de fases cristalinas de silicatos de zinc Zn_2SiO_4 (Syono Y., 1971).

DENSIDAD

Se han realizado mediciones en las muestras 11,18,24 y 31 en vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO_2 y en las muestras 11,26 y 31 en vidrios del sistema $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cuyos resultados se ilustran en la tabla XIV.

Tabla XIV.Densidades en vidrios de los sistemas ZnO-CdO-SiO_2 .

MUESTRA	DENSIDAD gr/cm ³	TIPO DE CRISOL
11	5.2814	PLATINO
18	4.4939	"
24	3.89	"
31	4.2833	"
11	3.7114	Si-Al
26	3.5081	"
31	3.4333	"

Nótese que las muestras vitrificadas en crisoles silico-aluminoso son más ligeros dado su enriquecimiento en SiO_2 y alúmina y su empobrecimiento en CdO . Sin embargo, como era de esperarse la variación de la densidad en ambos sistemas se incrementa en función de la proporción de CdO de los vidrios.

V. APLICACIONES

V.1 FILTROS DE VIDRIO NEGRO TRANSMISORES DEL ESPECTRO INFRARROJO OBTENIDOS EN EL SISTEMA ZnO-CdO-SiO_2

En trabajos anteriores (Rivera E. et al., 1988) reporta el efecto de la coloración de diversos iones metálicos en vidrios de silicatos de cadmio. Para optimizar los resultados conseguidos sobre vidrios negros transmisores del espectro infrarrojo logrados a base de aditivos de cobre, manganeso y selenio, se obtuvieron las muestras formuladas en la tabla III y IV.

Las muestras denominadas BG tienen iguales concentraciones de iones colorantes de cobre, manganeso y selenio, en diferentes composiciones de la matriz vítrea, estas muestras se hicieron para investigar la variación de las propiedades de transmisión en función de la composición del vidrio.

Las muestras denominadas BGICE están formuladas dadas sus características de moldeabilidad en la composición 18 ($20\%\text{ZnO}-50\%\text{CdO}-30\%\text{SiO}_2$) y están constituidas solamente por un ión colorante (Cu, Se o Mn) con el fin de ver que efecto ejercen sobre la transmisión obtenida. La apariencia de las muestras se dan a conocer en la tablas XV y XVI.

Los vidrios con concentraciones menores del 40% de cadmio son vidrios transparentes con diversas coloraciones, sin embargo, las matrices ricas en óxido de cadmio presentan vidrios oscuros.

Tabla XV. Efecto de la matriz vítrea sobre iones responsables de la coloración negra.

		POR CIENTO EN PESO			CRISOL SILICO-ALUMINOSO
MUESTRA N°.	MUESTRA EN EL TERNARIO ZnO-CdO-SiO ₂	ZnO	CdO	SiO ₂	ASPECTO
BG-3	19	20	60	20	Negro total
BG-4	18	20	50	30	Verdoso parcial transp.
BG-5	16	20	30	50	transp. verdoso
BG-6	8	10	40	50	Negro total
BG-7	9	10	50	40	"
BG-8	10	10	60	30	"
BG-9	25	30	40	30	"

Tabla XVI. Efecto del ión colorante en la matriz 20ZnO-50CdO-30SiO₂

IONES COLORANTES				
MUESTRA	CuO	Se	MnO ₂	ASPECTO
BGICE1	5	-	-	Negro, superficie metalizada
BGICE2	-	5	-	Blanco marfil
BGICE3	-	-	5	Violeta, heterogeneidades (lechosas)
BGICE4	5	5	-	Negro total
BGICE5	5	-	5	Negro, superficie metalizada
BGICE6	-	5	5	Pardo transparente.

La Fig. 28 corresponde al diagrama de ATD del vidrio BG-9. Esta curva no presenta picos exotérmicos a altas temperaturas y únicamente una caída endotérmica muy pronunciada hasta los 1000°C indicando que se trata de un vidrio estable frente a las devitrificaciones y que vitrifica progresivamente. Los pequeños picos exotérmicos que aparecen a 100°C y 200°C son debido a la pérdida de humedad del vidrio.

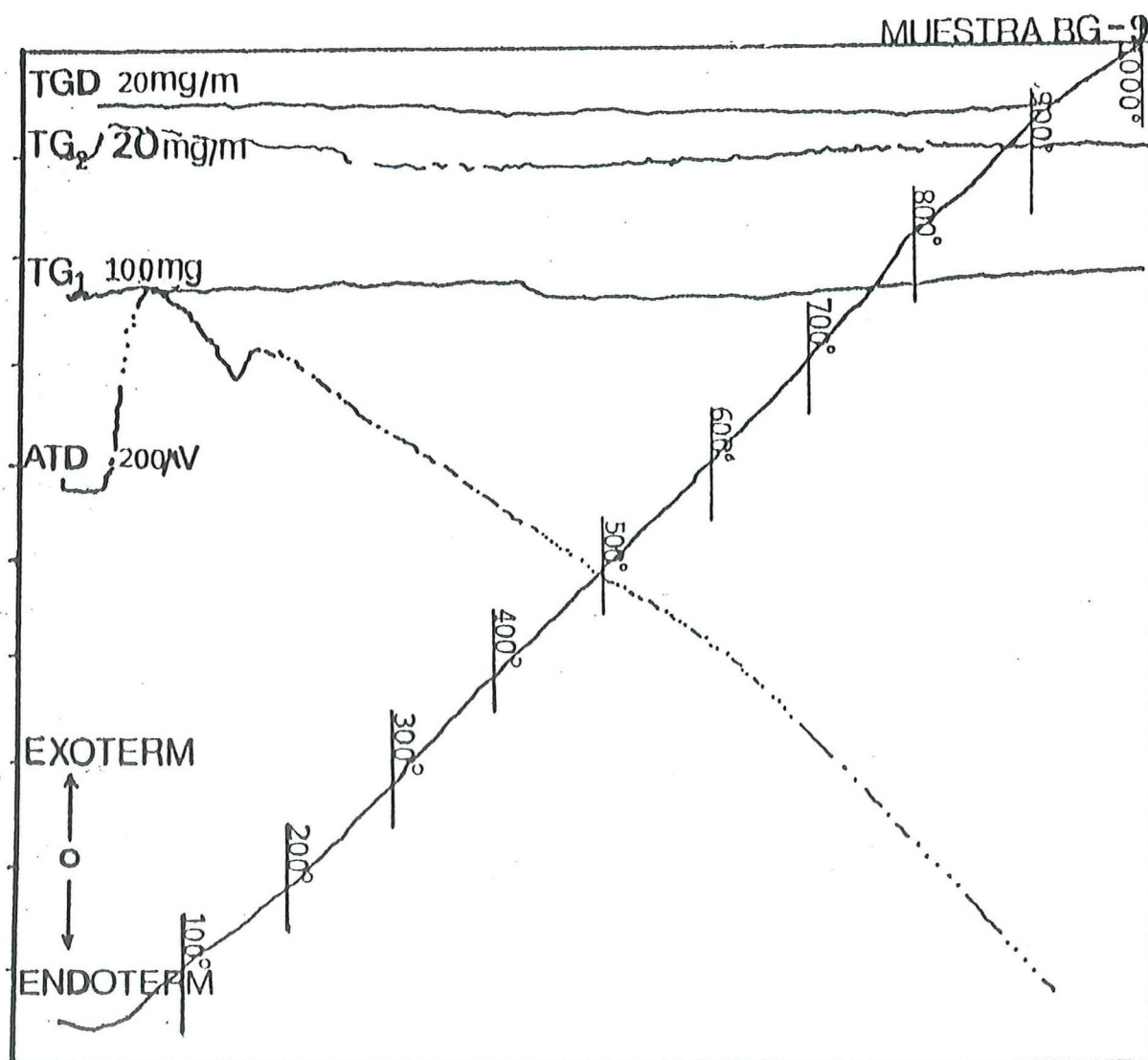


Figura 28. Análisis Térmico Diferencial del vidrio BG-9.

Los resultados de los análisis semicuantitativos MEB/AXDE de los vidrios BG (ver tabla XVII) enseñan que las concentraciones de cadmio y zinc disminuyen en los vidrios obtenidos, a consecuencia de volatizaciones de estos compuestos en proporciones del 30-40% y del 1-6% respectivamente. Por otro lado, las principales impurezas detectadas son de TiO_2 y Fe_2O_3 que varían 0.55-1.58% para el titanio y entre 0.11-0.72% para el Fe_2O_3 , lo cual es debido a las diferentes concentraciones que poseen los vidrios y éstos presentan diferentes grados de atacabilidad a las paredes de los crisoles silico-aluminoso. Notándose que los vidrios con mayores concentraciones de óxido de cadmio son altamente corrosivos.

Tabla XVII. Análisis químico semicuantitativo MEB/AXDE de los vidrios BG.

MUESTRA	ZnO	CdO	Al_2O_3	SiO_2	CuO	MnO_2	TiO_2	Fe_2O_3
% PESO								
BG-3	14.86	20.34	12.52	45.23	3.62	1.19	1.58	0.72
BG-4	19.77	16.12	5.48	51.46	4.87	1.44	0.49	0.46
BG-5	17.37	14.56	9.68	51.67	4.02	1.15	1.29	0.30
BG-6	10.11	21.78	9.78	50.76	4.91	1.18	0.94	0.57
BG-7	8.82	16.72	2.97	58.00	8.39	2.01	0.89	0.42
BG-8	7.48	22.74	15.45	47.31	3.83	1.46	1.17	0.63
BG-9	26.04	16.27	9.05	41.40	4.09	1.64	0.89	0.55

Respecto a los iones colorantes se distingue una volatización del óxido de manganeso lo que hace aparecer concentraciones mayores de CuO en la muestra. Dada la resolución del MEB/AXDE las concentraciones de selenio (del orden de 0.5%) no se detecta

en los vidrios. Respecto a la microestructura de estos vidrios, la presencia de separación de fases es típica en los mismos. La Fig.29 representa el aspecto obtenido por MET del vidrio BG-6 en el que aparecen gérmenes cristalinos que pueden pertenecer a los aditivos de cobre, manganeso y selenio utilizados. La Fig.30 muestra micrografías del mismo vidrio contempladas por MET, en el que se advierte la separación de fase dispersa (100-200 nm) y cristales aciculares de aproximadamente 1mm de largo.

Las gotas de inmiscibilidad líquido-líquido presentes en estos vidrios poseen un radio medio real de Fullmann que oscila entre 167 y 413 nm. Como se representa en la tabla XVIII.

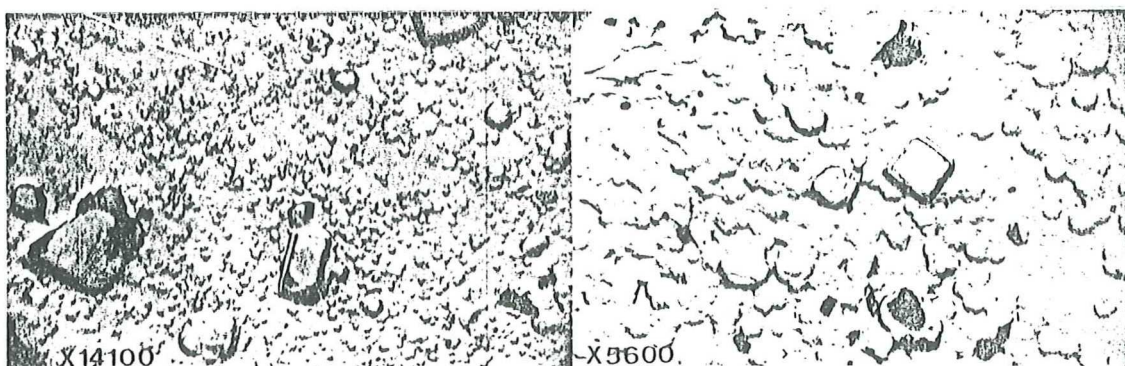


Figura 29. Microscopía Electrónica de Transmisión del vidrio BG-6 en el que aparecen gérmenes cristalinos de Cobre, Manganeso y Selenio.

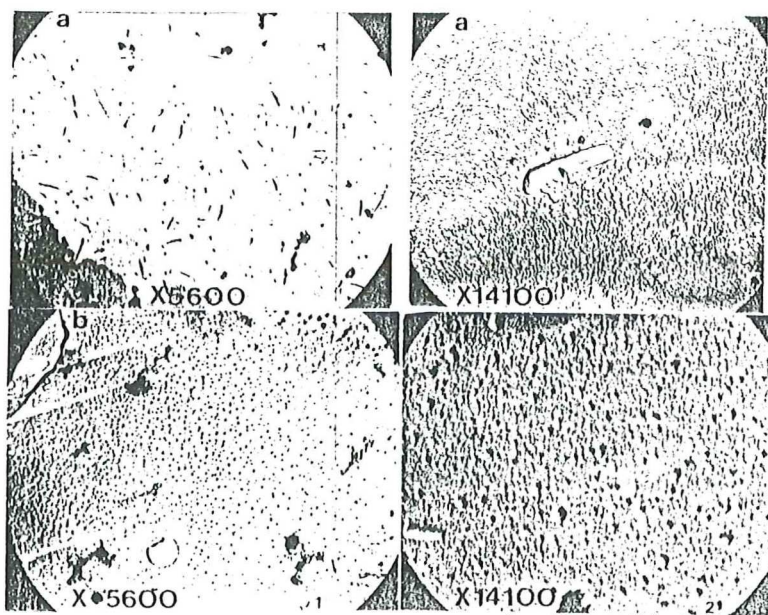


Figura 30. a).Vidrios BG-6 a X5600 y X14100 que presentan cristales aciculares.

b).Vidrios BG-6 a X5600 y X14100 que muestran separación de fase. 1).matriz 2).perlitas.

Tabla XVIII. Radio medio real de Fullmann de las gotas de inmiscibilidad de los BG con mismos dopantes y diferente matriz.

VIDRIO	DIAMETRO MEDIO APARENTE D_{AE} (nm)	RADIO MEDIO REAL r_F (nm)
BG-3	213	167
BG-4	376	295
BG-5	526	413
BG-6	445	349

Los espectros MEB/AXDE realizados en la matriz del vidrio BG-6 y en las perlitas de la separación de fase Fig.31 señala que la matriz y las perlitas poseen los mismos constituyentes

pero en diferentes concentraciones.

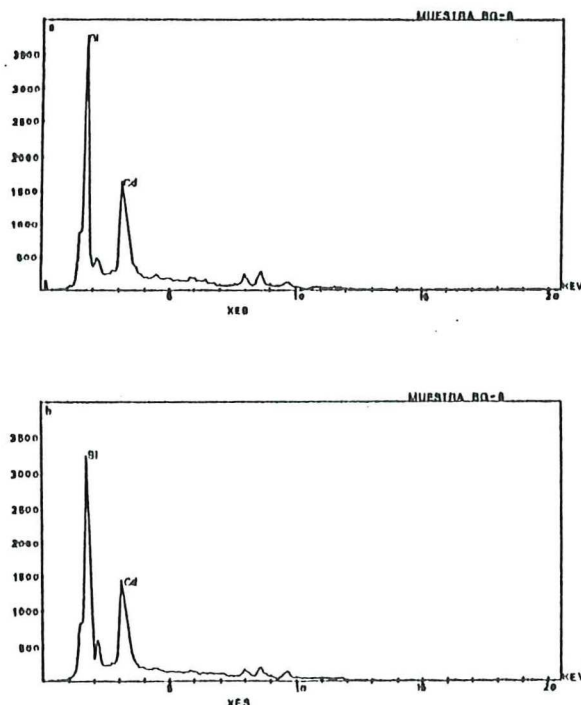


Figura 31. Espectros MEB/AXDE del vidrio BG-6.a).matriz
b).perlitas

En el caso del vidrio BG-6 se aprecia la existencia de dos tipos de partículas de tamaños completamente diferentes, es muy posible que las partículas grandes sean en realidad pequeños cristales de CuO precipitados en la matriz vítrea.

Por otro lado en la Fig.32 se muestran las curvas de transmisión espectral para los vidrios BG. Como era de esperarse cuando se incrementa el porcentaje de zinc disminuyendo la concentración de dióxido de silicio se favorece la separación de fases presentándose mayores transmisiones en el intervalo de 1400 a 2600 nm (cercano infrarrojo) y absorciones en todo

el espectro visible. Similarmente al aumentar las concentraciones de cadmio en vidrios con altas concentraciones de zinc, ó sea con abundante separación de fase, se aprecian aumentos de la transmisión espectral en el mismo orden. Para correlacionar la transmisión espectral en el infrarrojo en función de la separación de fases presente en estos vidrios, se ha elaborado la Fig.33 en donde se notan las variaciones de la transmisión con respecto al radio medio de Fullman de las gotas de inmiscibilidad presente en estos vidrios, concluyéndose que la separación de fases debe tener un radio medio de Fullman del orden de 150 nm para favorecer la transmisión espectral en el infrarrojo cercano.

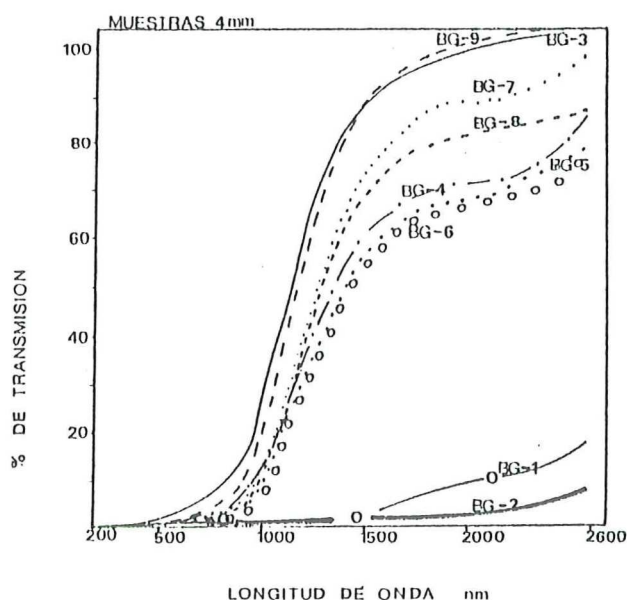


Figura 32. Transmisión Espectral en vidrios BG.

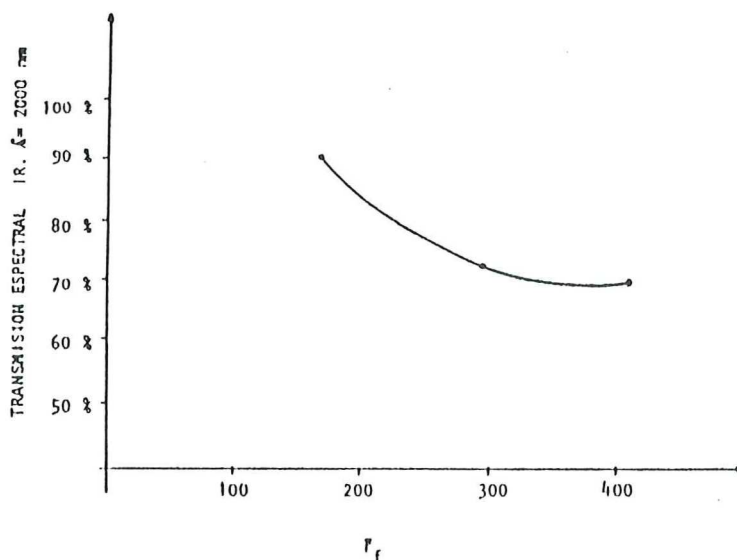


Figura 33. Variación de la transmisión espectral en el Infrarrojo (2000 nm) en función del tamaño de la separación de fases en vidrios del sistema $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dopados con Cu, Mn y Se.

En cuanto a los vidrios denominados BGICE, estos fueron formulados en la composición 18 de los vidrios originales que son ideales para el moldeo por colado Fig.34 ya que presentan una separación de fase muy homogénea y una variación de la viscosidad en función de la temperatura típica de un vidrio "corto".

La transmisión espectral para cada una de las muestras (BGICE) se presenta en la fig. 35 observándose que los vidrios dopados con iones de cobre absorben totalmente la radiación hasta aproximadamente los 1200 nm llegando a transmitir un 30% a 2600

nm lo cual puede incrementarse significativamente adicionando iones de Se^{+} (transmisiones de aproximadamente 50%), sin modificar prácticamente el borde de transmisión.

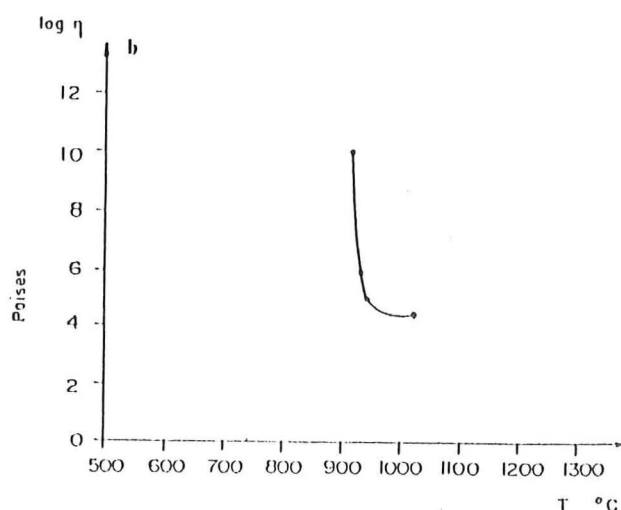
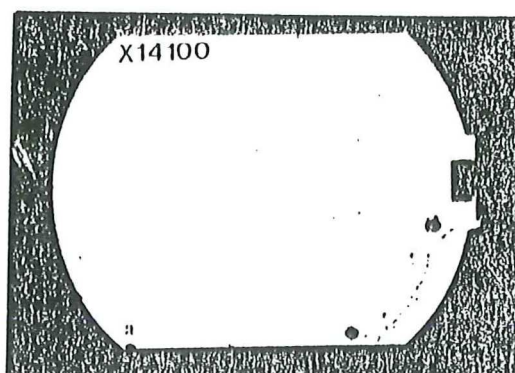


Figura 34 a). Microfotografía MET del vidrio original N°18 seleccionado como matriz en el estudio de los vidrios BGICE.

b). Variación de la viscosidad en función de la temperatura en vidrios del sistema $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dopado con iones colorantes de Cu, Mn y Se.

Por otro lado los vidrios dopados con selenio, empiezan a transmitir en el borde de los 400 nm logrando transmisiones del 50% en el rango de 500 a 2600 nm, lo cual explica el hecho de que al mezclarse impurezas de cobre y selenio, en los vidrios se favorezca la transmisión en el infrarrojo después de los 1200 nm.

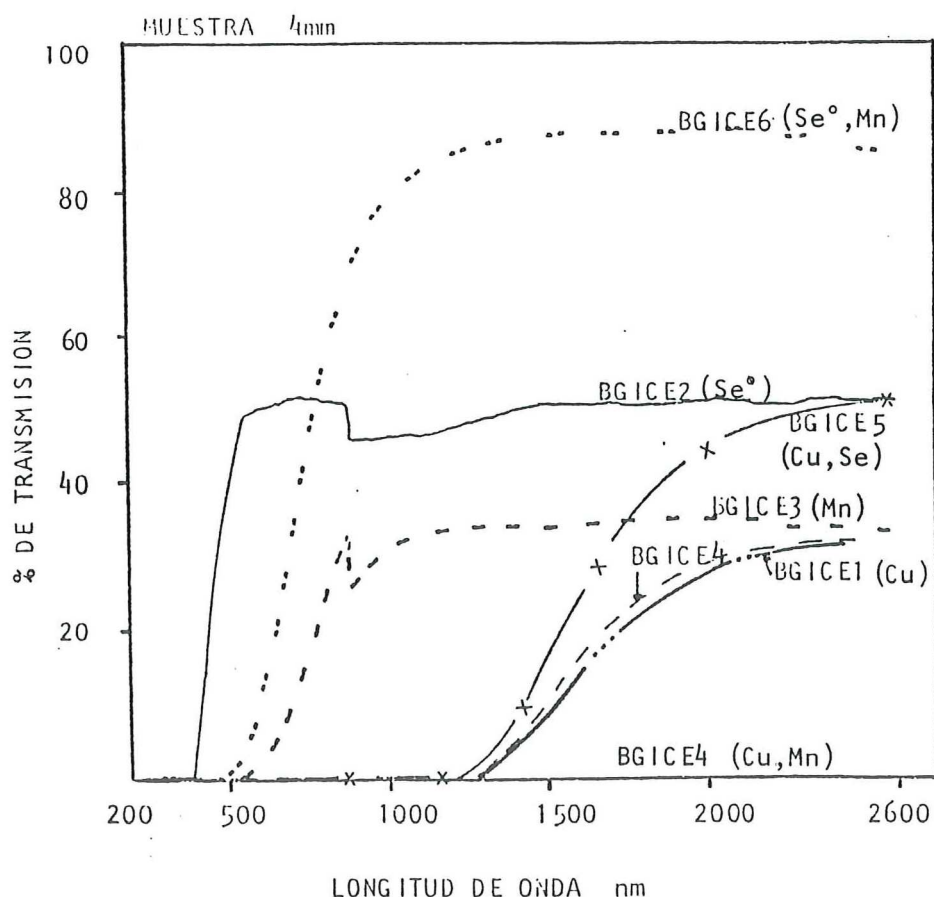


Figura 35. Transmisión Espectral en vidrios BGICE

Así mismo, los vidrios impurificados con manganeso, empiezan a transmitir aproximadamente en 500 nm, transmitiendo un 35% de 900-2600 nm, sin embargo al mezclar impurezas de selenio y manganeso, se advierte un sensible incremento en la transmisión

en el infrarrojo (aproximadamente existe una transmisión igual a la suma de las transmisiones que tiene cada uno de los vidrios dopados por separado) y un ligero decremento del borde de transmisión quedando aproximadamente en 450 nm.

De este análisis se concluye que en los vidrios de silicato de cadmio (> 40% peso de Cd) se pueden obtener una familia de filtros de vidrio con diferentes bordes de absorción del espectro visible (variación en las impurezas de cobre y manganeso) y diferentes transmisiones en el cercano infrarrojo (variaciones de las impurezas de selenio).

Para evaluar y determinar el efecto de cada uno de los iones colorantes y las mezclas entre ellos se realizaron además medidas cromáticas utilizando un colorímetro con iluminante de referencia "iluminante A y D" que da los resultados de acuerdo con la convención CIE (Comision Internationales de l'Eclariage) con un diagrama cromático en términos de tres estímulos cromáticos: X: rojo, Y: verde y Z: azul.

Los valores obtenidos para las coordenadas cromáticas utilizando dos tipos diferentes de iluminantes para cada una de las muestras se ilustran en las tablas XIX y XX, lo cual permite definir un punto en él para cada vidrio en el diagrama cromático (ver Fig.36 y 37) y conocer sus diferencias en color, lo que es importante para determinar la repetitividad en la transmisión espectral de un vidrio.

TABLA XIX. Coordenadas cromáticas CIE de los vidrios BG del sistema ZnO-CdO-SiO₂

MUESTRA	ILUMINANTE D (2GRADOS)		ILUMINANTE A (2GRADOS)	
	PATRON	MUESTRA	PATRON	MUESTRA
BG-3	x=0.3149	x=0.3342	x=0.4521	x=0.4657
	y=0.3325	y=0.3550	y=0.4064	y=0.4152
BG-4	x=0.3149	x=0.3334	x=0.4521	x=0.4646
	y=0.3325	y=0.3555	y=0.4064	y=0.4158
BG-5	x=0.3149	x=0.3318	x=0.4521	x=0.4632
	y=0.3325	y=0.3544	y=0.4064	y=0.4157
BG-6	x=0.3149	x=0.3352	x=0.4521	x=0.4659
	y=0.3325	y=0.3573	y=0.4064	y=0.4164
BG-7	x=0.3149	x=0.3322	x=0.4521	x=0.4639
	y=0.3325	y=0.3540	y=0.4064	y=0.4152
BG-8	x=0.3149	x=0.3318	x=0.4521	x=0.4638
	y=0.3325	y=0.3531	y=0.4064	y=0.4148
BG-9	x=0.3149	x=0.3314	x=0.4521	x=0.4632
	y=0.3325	y=0.3535	y=0.4064	y=0.4152

TABLA XX. Coordenadas cromáticas CIE de los vidrios BGICE del sistema ZnO-CdO-SiO₂

MUESTRA	ILUMINANTE D (2GRADOS)		ILUMINANTE A (2grados)	
	PATRON	MUESTRA	PATRON	MUESTRA
BGICE1	x=0.3135	x=0.3209	x=0.4479	x=0.4486
	y=0.3313	y=0.3544	y=0.4087	y=0.4218
BGICE2	x=0.3135	x=0.3153	x=0.4479	x=0.4491
	y=0.3313	y=0.3344	y=0.4087	y=0.4100
BGICE3	x=0.3135	x=0.3304	x=0.4479	x=0.4635
	y=0.3313	y=0.3428	y=0.4087	y=0.4102
BGICE4	x=0.3135	x=0.3209	x=0.4479	x=0.4484
	y=0.3313	y=0.3546	y=0.4087	y=0.4221
BGICE5	x=0.3135	x=0.3250	x=0.4479	x=0.4524
	y=0.3313	y=0.3563	y=0.4087	y=0.4217
BGICE6	x=0.3135	x=0.3292	x=0.4479	x=0.4623
	y=0.3313	y=0.3423	y=0.4087	y=0.4103

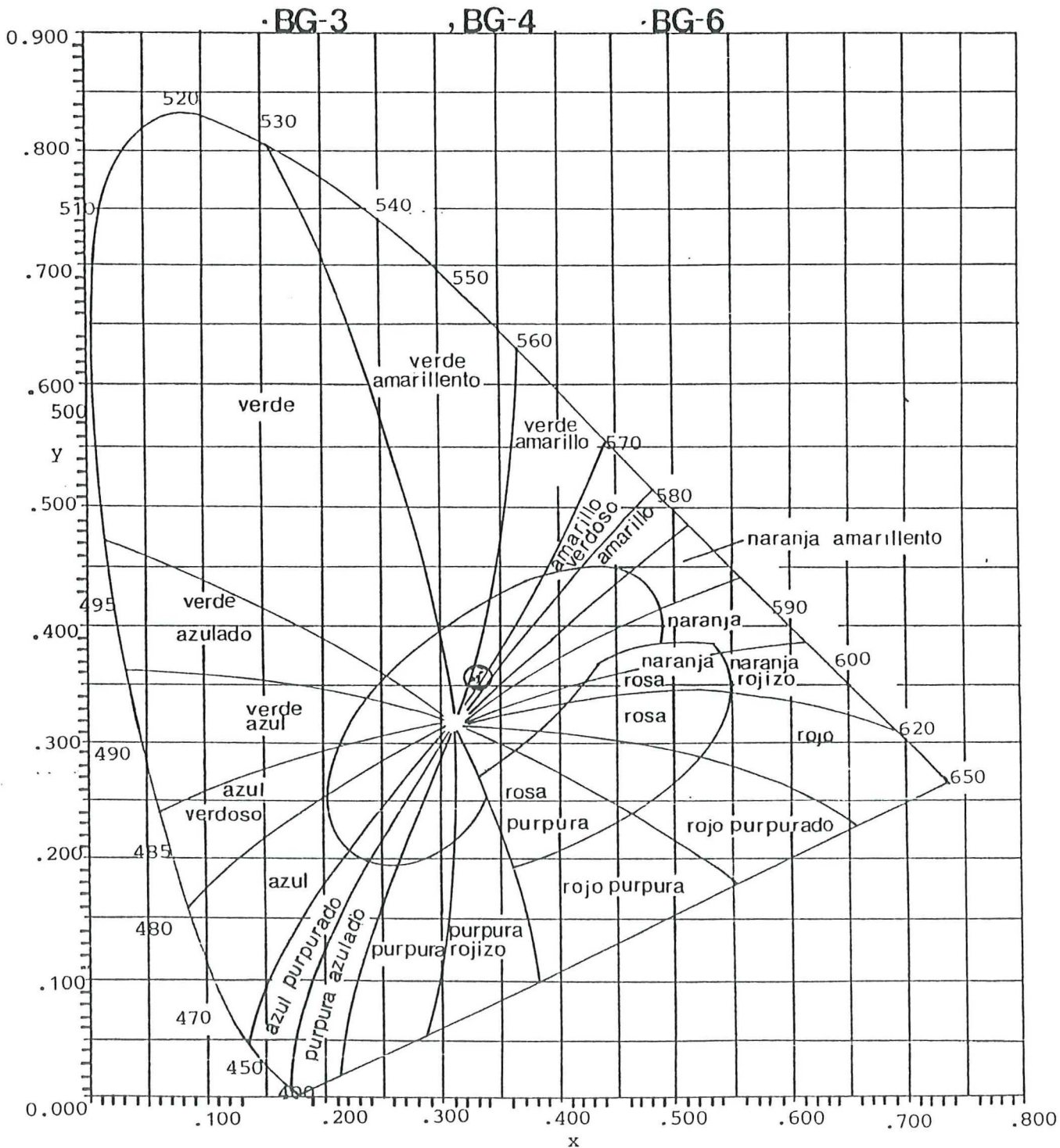


Figura 36. Sistema de coordenadas cromáticas donde se presenta la ubicación de los vidrios BG.

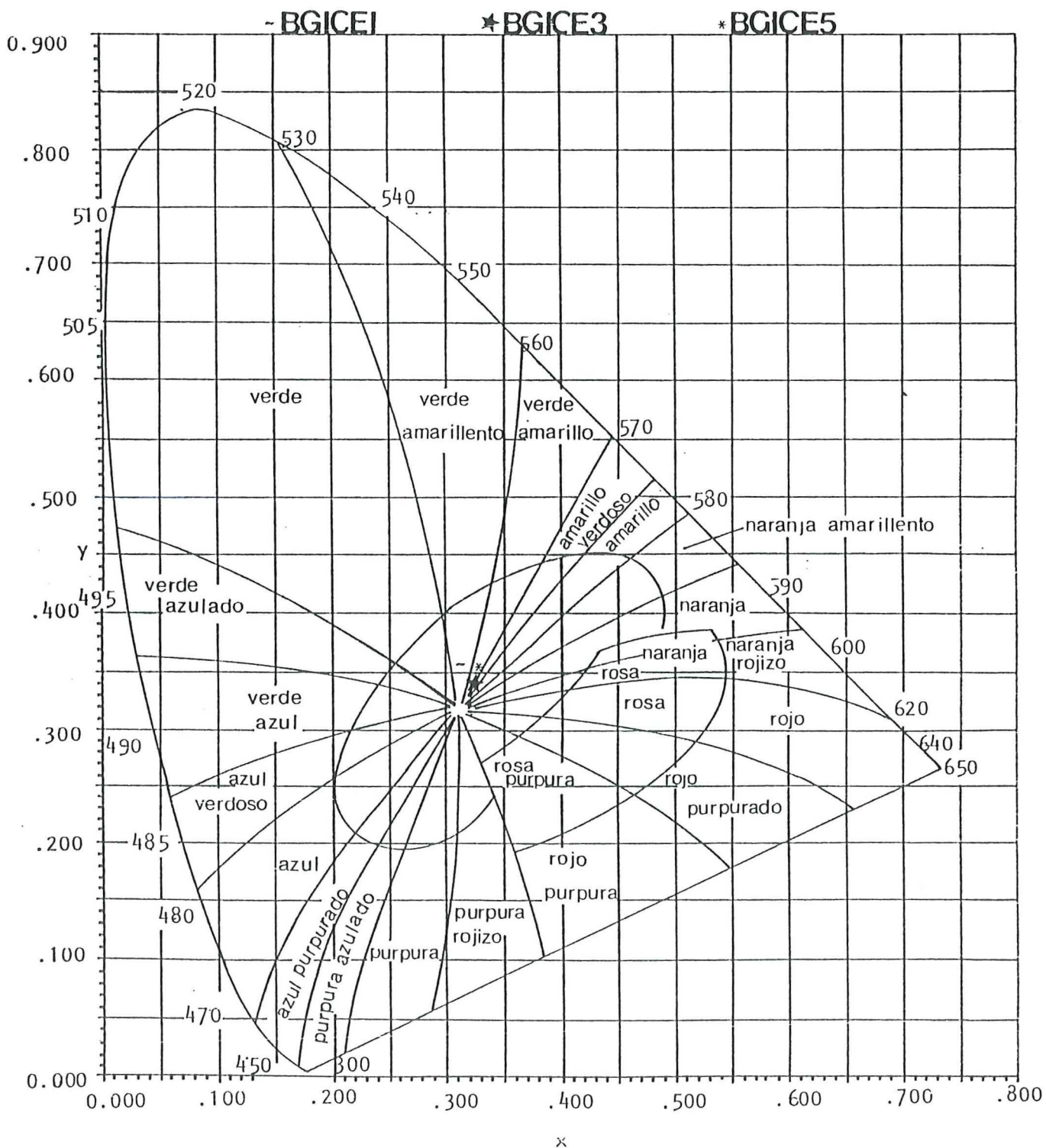


Figura 37. Sistema de coordenadas cromáticas que presenta la ubicación de los vidrios BGICE.

V.2 VIDRIOS LASER.

En trabajos anteriores (Rivera E., 1988) sobre vidrios binarios del sistema CdO-SiO_2 dopados con Nd_2O_3 (aproximadamente 4% peso) se encontró que en estos vidrios existía luminiscencia intrínseca o sea que al ser iluminados con radiación U.V. se excitaba los constituyentes de la matriz (iones cadmio muy polarizados) que emitían en la longitud de onda de excitación del neodimio (transferencia no radiativa).

Las características ópticas que debe cumplir un vidrio para ser potencialmente utilizados como vidrios láser no las cumplen los vidrios del sistema CdO-SiO_2 . Sin embargo, el análisis teórico de las muestras del sistema ZnO-CdO-SiO_2 con altos contenidos de cadmio cumplen estas especificaciones razón por la cual se formularon las muestras indicadas en la tabla XXI utilizando diversos aditivos de tierras raras. Tomando como base la composición original N°9 del sistema ternario de : $10\text{ZnO.50-CdO.40-SiO}_2$. Se prepararon nueve vidrios con adiciones de tierras raras con la apariencia expuesta en la tabla XXII.

Se han ordenaron en esta tabla XXII de manera diferente a su numeración consecutiva para facilitar primero, la discusión de resultados entre los vidrios con un dopante (Er_2O_3 , YbCl_3 , Tm_2O_3 o EuCl_3) y luego, con aquellos a los que se le han añadido mezclas binarias de dos de los dopantes anteriores.

La Fig.38 expone los diagramas de ATD de los vidrios VL2, VL5 y VL7. Puede detectarse que se trata de vidrios muy estables hasta los 1000 °C sin mostrar picos exotérmicos de cristalización. Su comportamiento térmico es muy similar, presentando únicamente una banda muy ancha exotérmica sin un máximo. Únicamente en el vidrio VL5 (que contiene Er_2O_3) parece existir un escalón endotérmico en los 600 °C posiblemente debido al punto de reblandecimiento del material.

TABLA XXI. Muestra N°9 combinada con diferentes óxidos de tierras raras en crisol silico-aluminoso.

MUESTRA	ZnO	CdO	SiO ₂	Eu ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	EuCl ₃ . 6H ₂ O	YbCl ₃ . 6H ₂ O
VL1	2.5	12.5	10	0.2	1.0	-	-	-	-
VL2	2.5	12.5	10	0.1	-	-	-	-	-
VL3	2.5	12.5	10	-	-	0.4	-	-	-
VL4	2.5	12.5	10	-	-	0.3	-	-	-
VL5	2.5	12.5	10	-	-	-	1.2	-	-
VL6	2.5	12.5	10	-	1.0	-	-	-	-
VL7	2.5	12.5	10	-	2.0	-	-	0.8	-
VL8	2.5	12.5	10	-	-	-	-	0.8	-
VL9	2.5	12.5	10	-	-	-	-	-	1.15

TABLA XXII. Composiciones y aspectos de los vidrios láser (matriz $10\text{ZnO} \cdot 50\text{CdO} \cdot 40\text{SiO}_2$).

MUESTRA	DOPANTES	ASPECTO
VL5	Er_2O_3	Transparente verdoso
VL9	YbCl_3	Transparente amarillo
VL4	Tm_2O_3	Transparente verdoso
VL6	Nd_2O_3	Transparente verdoso
VL2	Eu_2O_3	Transparente amarillo
VL8	EuCl_3	Transparente amarillo
VL3	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Tm}_2\text{O}_3$	Transparente verdoso
VL1	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	Transparente amarillo
VL7	$\text{EuCl}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$	Transparente gris

Los microanálisis semicuantitativos MEB/AXDE promedio realizados a pocos aumentos se muestran en la tabla XXIII aunque estos vidrios se han obtenidos partiendo de la misma matriz de $10\text{ZnO} \cdot 50\text{CdO} \cdot 40\text{SiO}_2$. Se aprecia entre ellos notables diferencias en los contenidos de los elementos mayoritarios. Lo primero que se advierte es la elevada incorporación de Al_2O_3 , entre un 12-16% aproximadamente, así como el TiO_2 (entre 0.08-0.96%) que proviene del ataque del vidrio al crisol silico-aluminoso. Así mismo, la proporción de SiO_2 está entre el 52 y 57% aproximadamente debido a la elevada volatización de CdO y ZnO y a la incorporación de SiO_2 proveniente también del crisol.

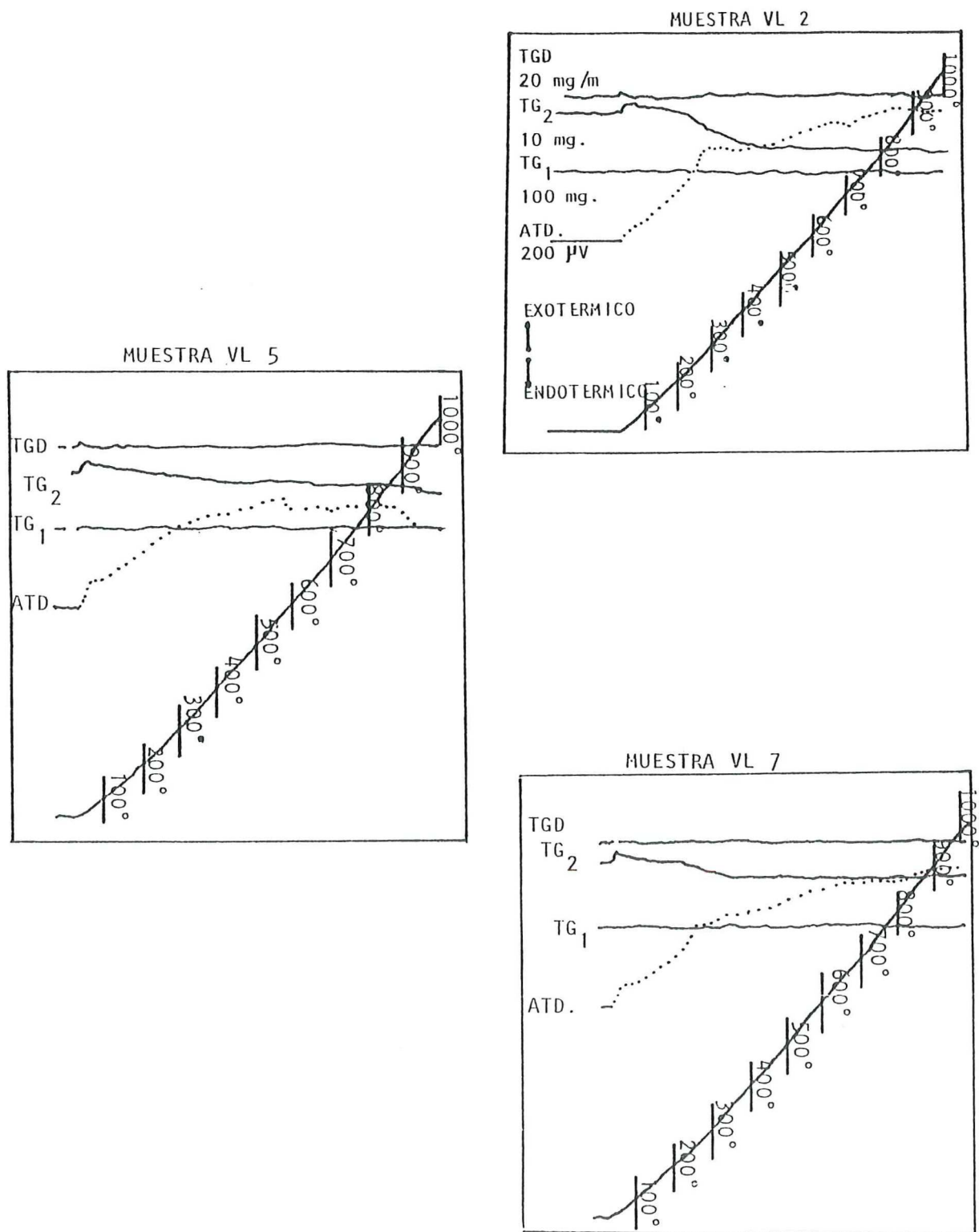


Figura 38. Análisis Térmico Diferencial de los vidrios VL2, VL5 y VL7.

Los vidrios VL2 (que contienen Eu_2O_3) y VL7 (que contiene $\text{EuCl}_3+\text{Nd}_2\text{O}_3$) tienen diagramas de ATD idénticos con insignificante bajada endotérmica cerca de los 700 °C.

TABLA XXIII. Microanálisis MEB/AXDE promedio de la serie de vidrios láser de la muestra N°9.

VIDRIO	ZnO	CdO	Al_2O_3	SiO_2	Er_2O_3	Yb_2O_3	Tm_2O_3	Nd_2O_3	TiO_2
VL5	5.91	19.72	15.46	56.5	1.97	-	-	-	0.48
VL9	5.08	25.83	13.08	54.39	-	1.16	-	-	0.57
VL4	11.79	15.66	16.55	53.73	-	-	2.23	-	0.08
VL6	7.03	19.50	14.53	56.13	-	-	-	2.34	0.53
VL2	8.47	25.02	13.62	51.99	-	-	-	-	0.96
VL8	5.92	26.96	12.85	53.71	-	-	-	-	0.66
VL3	6.75	21.88	13.46	54.34	-	-	3.24	-	0.40
VL1	6.27	17.75	14.80	57.42	-	-	-	3.44	0.37
VL7	6.07	21.70	12.72	53.22	-	-	-	5.79	0.59

El CdO oscila entre 15 y 27% y el ZnO entre 5 y 11%. Respecto a las tierras raras (en este caso dopantes), se presenta una disminución en las concentraciones de Nd_2O_3 , Er_2O_3 y un aumento en la concentración de Tm_2O_3 con respecto a la incorporación teórica. En el caso de YbCl_3 se identifica solamente el pico del cloro pero no tiene la suficiente intensidad para ser detectado en el análisis semicuantitativo.

En la Fig.39 sucesivamente de la 39a y hasta la 39i se muestran las siguientes características microestructurales de los vidrios VL:

La Fig.39a corresponde al vidrio VL5 que en cuanto a su microestructura presenta una textura homogénea a diversos aumentos con partículas blancas y negras (o sea puntos negros y blancos) de los que parecen ser gotitas de separación de fase ó inmiscibilidad líquido-líquido dispersa.

En la Fig.39b se muestra que el vidrio VL9 es muy homogéneo a elevados aumentos (X5000). Resalta el hecho de las huellas alineadas de recintos de precristalización o huellas de corrosión a menores aumentos (X2000). Este efecto lo único que indica es que existe en la estructura un alto grado de tensionado ó área de preordenamiento de corto alcance en este vidrio (Rincón J.Ma., 1988).

Fig.39c pertenece al vidrio VL4. Se muestran diferentes tipos de fractura con áreas irregulares separadas por microgrietas.

Fig.39d, vidrio VL6, es altamente homogéneo con algunas gotas de separación de fase.

En la Fig.39e el vidrio VL2 , muy homogéneo, no obstante a X2000 aparecen zonas o áreas de diferentes contrastes que podrían indicar la presencia de áreas de preordenamiento o precristalización

Fig.39f este vidrio VL8 es muy homogéneo

Fig.39g vidrio VL3 muy homogéneo a elevados aumentos (X10000) pero a pocos aumentos se ve alineamientos de huellas de precristalización o de corrosión.

Fig.39h VL1 presenta áreas de precristalización o de corrosión pero a diferencia del anterior se aprecian grandes áreas de inmiscibilidad cubriendo el vidrio en un 60-70% o de pequeños cristalitas.

Fig.39i pertenece al VL7 que tiene una finísima distribución de gotas de separación de fases distribuidas de manera muy homogénea.

Como puede apreciarse los resultados de ATD y MEB/AXDE nos señalan que los vidrios impurificados con tierras raras son térmicamente estables y altamente homogéneos con ligera separación de fases y en algunos casos se distinguen áreas de preordenamiento o precristalización. Por otra parte los estudios de las propiedades ópticas se estan llevando acabo en colaboración con el Centro de Investigación de Física de la Universidad de Sonora (CIFUS) y serán motivo de una tesis doctoral en el área de materiales ópticos (Clark A., 1990). Estos estudios nos advierten que los vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO_2 pueden ser optimizados en las proporciones y combinaciones de impurezas con el fin de lograr efectos de conversión de frecuencias de U.V. a visible, luminiscencia intrínseca, etc.

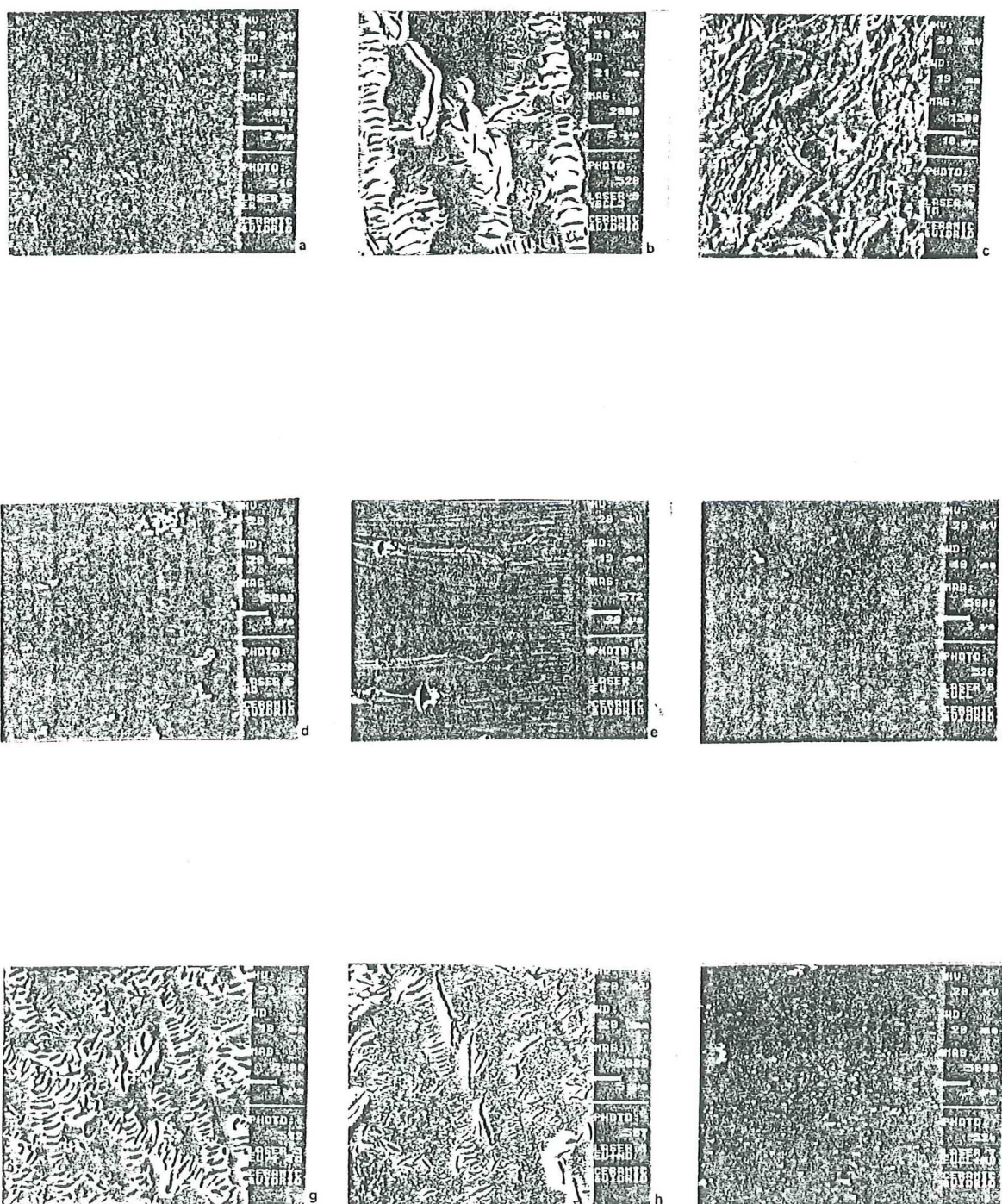


Figura 39. Microscopía MEB para los vidrio láser

VI. CONCLUSIONES

VI.1 LOGROS.

*Se Optimizó la dispersión de la familia de vidrios ópticos a base de óxido de cadmio del tipo Flint que se ha venido investigando en el CICESE. Obteniéndose vidrios ópticos de alto índice de refracción y baja dispersión con transmisiones del orden del 76% en el visible y 80% en el cercano infrarrojo.

*Se logro determinar el área de formación de vidrio del ternario ZnO-CdO-SiO₂ y de una sección del sistema cuaternario ZnO-CdO-Al₂O₃-SiO₂. Formándose vidrios entre 10-40% ZnO, 30-70% CdO y 10-40% SiO₂. Notándose que la adición de Al₂O₃ al sistema incrementa la zona de formación de vidrios.

*Se estudió la homogeneidad de los vidrios por diversos métodos de caracterización microestructural y microanalítica. Encontrándose que existen zonas de separación de fases o inmiscibilidad líquido-líquido y cristalizaciones del tipo de Silicatos de Cadmio y Zinc dependiendo de la composición química.

*Se analizaron las variaciones de las propiedades ópticas en función de la composición química hallándose que el índice de refracción y la dispersión varían fuertemente con el contenido de CdO. Lográndose vidrios de alto índice (1.6315-2.0324) y baja dispersión (12.78-46.5). Cabe mencionar que los vidrios de silicato estudiados anteriormente poseían altos índice de refracción y altas dispersiones. Esta optimización de la dispersión se debió a la introducción de óxido de zinc a estas matrices ya que ha sido reportado que los elementos del grupo

II, III y IV reducen la dispersión promedio de los vidrios sin modificar fuertemente el índice de refracción. Por otro lado se alcanzaron transmisiones espectrales del 76% en el visible y 80% en el infrarrojo para vidrios con alto contenido de cadmio (70%), la cual se incrementa hasta el 92% en el visible y 96% en el infrarrojo para vidrios con altas concentraciones de zinc y silicio.

Se realizaron estudios de luminiscencia hallándose luminiscencia intrínseca en este sistema. Los espectros de excitación nos muestran que con fotones de longitud de onda menores de 300 nm se produce la luminiscencia (energía de 4.13 eV para producir electrones libres que al recombinarse radían).

*En cuanto a las propiedades tecnológicas se vió que existe una variación de la viscosidad con la temperatura definiéndose vidrios largos semejantes a los sodicocálcicos para muestras con alto contenido de cadmio y vidrios cortos aptos para el moldeo por colado en composiciones con alto contenido de zinc.

La microdureza y la K_{IC} varían entre 5.450-5.865 Gpa y 1.12-1.04 respectivamente distinguiéndose una disminución de la dureza a medida que se incrementa el CdO. Cabe mencionar que las huellas de indentación realizadas para medir la microdureza Vicker se estudiaron por MEB contemplándose un comportamiento no reportado en fractografía de los vidrios.

Las mediciones de densidad realizadas indican que las vitrificaciones hechas en crisoles de silico-aluminosos son más ligeras dado su enriquecimiento en sílice y alúmina. Sin embargo

Las mediciones de densidad realizadas indican que las vitrificaciones hechas en crisoles de silico-aluminosos son más ligeras dado su enriquecimiento en sílice y alúmina. Sin embargo la variación de la densidad en ambos sistemas (ZnO-CdO-SiO_2 y $\text{ZnO-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) se incrementa en función del contenido de CdO en los vidrios.

Respecto a los análisis térmicos diferenciales indican la alta estabilidad de los vidrios hasta 680°C donde se aprecian pequeños picos exotérmicos correspondientes a la formación de Silicatos de Zinc.

*Se definieron dos aplicaciones potenciales de estos materiales: a) Filtros de vidrios negros transmisores del espectro infrarrojo. b). Vidrios Láser.

*Se fabricaron las primeras muestras de vidrios del sistema ZnO-CdO-TeO_2 , $\text{ZnO-CdO-Bi}_2\text{O}_3$ y ZnO-CdO-TiO_2 . Lográndose vidrios de Teluro con transmisiones aceptables e infundidos en el resto de los sistemas por la limitante de la temperatura lograda 1500°C en los hornos existentes.

VI.2 FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION

*Optimizar las propiedades ópticas de estos materiales pretendiendo estudiar el efecto de la adición de óxido de: Escandio, Litio, Lantano, Gadolineo y Arsénico que modifican las propiedades ópticas y la tendencia a la cristalización, con el fin de lograr vidrios ópticos con altos índices de refracción, baja dispersión y más homogéneos. Investigaciones similares en otros sistemas han demostrado que el óxido de Gadolineo en

embargo no modifican sustancialmente la dispersión en cambio el La_2O_3 es el aditivo que puede producir vidrios con altos índices de refracción y baja dispersión.

*Estudiar el comportamiento de las propiedades ópticas (con énfasis especial en la transmisión en el Infrarrojo) con diferentes óxidos formadores de red vítrea (para determinar en que sistema se logra desplazar hacia longitudes de onda mayores el borde de absorción y formar vidrios de oxicalcogenuros a base de $\text{ZnS-CdS-X}_n\text{O}_n$ con alto índice de refracción y transmisión en el infrarrojo (materiales vitrocerámicos transparentes con pequeños cristales de ZnS y CdS en la matriz vítrea).

*Estudios de investigación básica de vidrios del sistema ZnO-CdO-SiO_2 dopados con tierras raras Europio, Neodimio, Erblio, Tulio, etc. con el fin de aprovechar la luminiscencia intrínseca detectadas en estas matrices vítreas con aplicaciones potenciales en vidrios láser. Cabe mencionar que estos estudios han sido iniciados en colaboración con el CIFUS (Centro de Investigación de Física de la Universidad de Sonora) y serán motivo de una tesis doctoral en el área de materiales ópticos.

LITERATURA CITADA

- Abou-El-Azm A., y El-Batal H.A. 1969. Phys. Chem. Glasses. 10, 159.
- Aleinkov F.K., Paulavichus P.B., y Slizhis V.A. 1962. Liet. TSR Mokslu Akad. Darbo, Ser. B2, 69.
- Aleinkov F.K., Slizhis V.A., Paulavichus P.B. y Dundzis P.V. 1962. Opt-Mekh Prom. N°.9 38.
- Aleinkov F.K., Slizhis V.A., Paulavichus P.B. y Dundzis P.V. 1963. Stekloobraznoe Sostoyaniye 3(2), 30.
- Aleinkov F.K. 1970. In Stekloobraznaye Sostoyaniye. 157. Erevan.
- Ammar M.M., Gharib S.A., Halawa M.M., El-Brady K., Ghoneim N.A. y El-Batal H.A. (1982). J. Non-Cryst. Solid 53, 165.
- Ammar M.M., Gharib S.A., Halawa M.M., El-Batal H.A. y El-Brady K. 1983. J. Am. Ceram. Soc. 66, C76.
- Appen A.A. 1949. Cálculo de propiedades ópticas de la densidad y de coeficientes de dilatación de vidrios de silicatos a partir de su composición. Izv Akadem. Nauk. S.S.S.R. 69:841-844.
- Appen A.A., Shishov K.A. y Kayalova S.S. 1952. Zh. Fiz Khim. 26, 1131.
- Appen A.A. y Bresker R.I. 1952. Zh Tekh. Fiz. 22, 946.
- Appen A.A., Shishov K.A. y Kayalova S.S. 1953. Silikattechnik 4, 104.
- Appen A.A., Kozlovskaya e.I. y Gan' Fu-Si (1961). J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.) 34, 942.
- Bausch and Lomb 1974. Manual del Refractómetro de Abbe, USA.

- Caslavska V. et al. 1968. Two liquid phase structure of photoconducting oxide glasses. *Journal Materials Science*. 3(4): 440-445.
- Clark A., R.Pérez, E.Rivera, L.E.Celaya, J. Ma. Rincón. 1987. Congreso de la Sociedad Mexicana de Física Mat. Lett. 5,135.
- Cleek G.W. y Babcock C.L. 1973. Properties of glasses in some ternary systems containing BaO y SiO₂. NBS monogr. (U.S.) N° 135.
- Clinton J.M. y Coffeen W.W. 1984. Low melting glasses in the system B₂O₃-ZnO-CaO-P₂O₅. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 63(11) 1401-04.
- El-Batal H.A., Ghoneim N.A., Ammar M.M. and Halawa M.M. (1982). *Sprechsaal* 115-223.
- Doherty P.E. y Leombruno. 1964. Transmission Electron Microscopy of Glass-Ceramics. *J.Am.Ceram.Soc.* 47(8):368-370.
- Dreidl N.J. and J.R. Hensler. 1958. Special glass for nuclear engineering applications, *Modern Materials*, Vol. 1, P. 223, Ed Hauner.
- Dubois B. y Portier J. 1985. Rappel de Verres pour l'infrarouge Nou y Rev. d'Optique Appliquee. 1(3) 145-150 pp.
- Fernández Navarro J.Ma. 1985 *El Vidrio*. CSIC, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, España. 667 pp.
- Fullman R.L. 1953. Measurement of particle size in opaque bodies, *Trans. AIME* 197, Marzo, 447-452.
- Ghauri M.A., Nazar F.M. y Bokhari W.H. 1981. Band Gap in Cadmium Zinc Phosphate glass. *of Non-Crystalline solids* 46, 197-202.

- Hamilton E.H., Waxler R.M. y Nivert J.M. 1959. J. Res. Natl. Bur Stand (U.S.) 62,59.
- Hogarth C.A. y Ghauri M.A. 1979. Properties Optics and Electric of glasses in system $\text{CdO-ZnO-P}_2\text{O}_5$. J. Mat. Sci. 14 1641.
- Hoffman L.C., Kupinski T.A., Thakur R.L. y weil W.A. 1952. J.Soc.Glass Technol. 36, 196.
- Hurt I.C. y Phillips C.J. 1970. J. Am. Ceram. Soc. 53, 269.
- Izumitami and Asahara. 1968. A study on the phase separation in glass in the system $\text{CdO-B}_2\text{O}_3$, J.Ceram. Soc. 76, 106-116.
- Janakirama R. 1962. Dielectric properties of glass in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}$ and their relation to the structure of glass, J.Am. Ceram. Soc. 45(11): 555-563.
- Keiji Kobayashi 1984. Points and OH Absorption Remove for $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$ Passivation Glasses. J.Electrochem. Soc. 131(9): 2190-9.
- Kuznetsova M.G. 1972. Proizvod. Tekh. Stroit. Steklan N°.2, 74.
- Kuznetsova M.G. 1972. Investigations of the physico-chemical properties of the glass systems RO-MnO-SiO_2 y $\text{RO-MnO-B}_2\text{O}_3$. Candidate's dissertation, Leningrad.
- Levin E.M., S.Block. 1957. Ecuation Levin and Block. J.Am.Ceram.Soc. 40(3):95-106
- Leko V.K. 1970. In Stekloobraznaye Sostoyaniye. p.46. Erevan.
- McMillan P.W. y Hodgson B.P. 1964. Neutron absorbing glass ceramics, Glass Tech 5, 142-149.

- Makarova T.M., Mazurin O.V. y Malchanov V.S. 1960. Izv. Vuzoz., Khim Khim Tekhnol. 3, 1072.
- Malkin V.I. y Mogutnov B.M. 1961. Dokl. Akad Nauk SSSR. 141, 1127.
- Masaru Shimbo 1987. Thermal stability and acid resistivity of glasses based on $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. J. Am. Ceram. Soc., 70(5) C-101-C-102.
- Matecki M., Michel Poulain y Marcel Poulain. 1983. Cadmium halide glasses. Journal Non-Crystal solid 56, 81-86.
- Matusita K. y Mackenzie J.D. 1979. J. Non-Cryst. solids 30, 285.
- Mazurin O.V. y Brailovskaya R.V. 1960. Fiz Tverd Tela (Leningrad) 2 1477.
- Meiling G.S. 1973. Photocromism in cadmium borosilicate glasses, Physics Chemical glass. 14(6): 118-121.
- Melcnick and Col. 1951. Neutron absorbing glass $\text{CdO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Journal Am. Ceram. Soc. 34(3): 82-86.
- Misawa Y. 1984. Effects of additives on $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ passivation glasses. J. Electrochem. Soc. 131(11): 2618-21.
- Murakami S. et al. 1985. Investigation of leakage currents in a zinc borosilicate glass passivated P-n junction using a gate controlled diode. J. Electrochem. Soc. 132(9) 2198-2201.
- Ovcharenko N.V., A.K. Yakhkind. 1971. The Effect of Added Oxides on the Optical Properties and the Crystallizability of Tellurite-Based Glasses. Optical Technology. 38(3): 24-31.

- Rincón J.Ma. 1982. Tesis Doctoral Estudios de Nuevos Vidrios y Materiales Vitrocristalinos del Sistema $\text{LiO}_2\text{-CdO-SiO}_2$ con Posible Utilidad en la Industria Nuclear. Universidad Complutense. Madrid, España. 160 pp.
- Rincón J.Ma. 1982., P.Callejas, F.Capel. 1989. Fractografía de Vidrios y Materiales Vitrocerámicos. Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidr. 28(4):257-267.
- Rindone G.E.. 1966. Iluminiscence of Inorganic Solid. Goldberg. Academic press, New York. 300 pp.
- Rivera E., H.Marquéz, L.E. Celaya, J.Ma. Rincón, Pío Callejas. 1988. Propiedades Opticas de vidrios del sistema CdO-SiO_2 . Optica Pura y Aplicada 22(1): 51-54.
- Rivera E., L.E.Celaya, J.Ma. Rincón y Ma.J.Orts. 1988. The Glass Formation Area in a Ternary $\text{Na}_2\text{O-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System. J.Non-Cryst.solid. 104.219-223
- Rivera E. 1988. Tesis Doctoral Estudio Teórico y Experimental sobre la formación y Caracterización de Vidrios Opticos de Alto Indice de Refracción del Sistema $\text{Na}_2\text{O-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. CICESE, Ensenada, B.C. 105 pp.
- Robredo J., M.L. Calvo, J. Dusollier. 1970. Significado de los Ensayos de Microdureza del Vidrio. Bol.Soc.Esp.Ceram. 9(1): 8-11.
- Russ A. 1928. Sprechsaal 15, 907.
- Sack W. Scheidler H. y Petzoldt J. 1968. Glastechn. Ber. 41, 138.

- Sheludyakov L.N., Sarancha E.T. y Vakhitov A.A. 1967. Tr. Inst Khim. Nauk, Akad.Nauk Koz. SSR 15, 158.
- Sholze Von H. 1962. Ber Dt.Ker Ges. 39(5): 63-68.
- Sholze Von H.. 1969. Le Verre. Inst, Du Verre, París.
- Sumita S., Takano H., Marinaga K. y Yanagase T. 1982. Nippon Kinzoku Gakkaishi. 46, 280.
- Syono Y., S.Akimoto, Y. Matsui. 1971. P-T Diagram for Zn_2SiO_4 . 3(3): 369
- Tarlakov Y.P., Pronkin A.A., Kekeliya P.I., Verulashvili R.D. y Kogan V.E. 1980. Izv. Akad. Nauk Gruz SSR, ser Khim 6. 166.
- Tentori D., Jesús R. Lerma. 1990. Refractometry by minimum deviation: accuracy analysis. Optical Engineering. 29(2): 160-168.
- Totesch A.S., Grigor'eva L.F., Strel'dina M.V. y Roskova G.P. 1961. Tr VI Koordinatsion. Sovesh. Po shlifovke i palirovke stekla. p.102 Saratov.
- Tooley F.V. 1974. Handbook of glass manufacture, Ed. Books for Industry. (1) 19-56 USA.
- Tret'yakova N.I. 1969. Investigation of viscosity of the glass system $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ over a narrow temperature interval. Atoref. Candidate's dissertation, Leningrad.
- Vargin V.V., Dzhavuktsyan S.G., Mishel V.E. y Pevzner B.Z. 1972. J. Appl. Chem. USSR (Engl. transl) 45, 1228.
- Varshal B.G. 1972. Inorg. Mater. (Engl. transl.) 8, 812.