

Materiales Ópticos

Vidrio óptico

Reseña histórica

La técnica de la fusión del vidrio era ya conocida por los egipcios en el tiempo de las pirámides, y a la terminación de la edad media ya se había difundido su uso, pero la ciencia óptica no se satisfizo con los vidrios simples y entonces se desarrollo la fusión de vidrio.

Los vidrios ópticos se diferencian de los demás por ser homogéneos en su interior, estar libre de inclusiones y tensiones internas y tienen la propiedad de desviar la luz

Las primeras fundiciones nacieron en Francia e Inglaterra, modificadas luego por JOSEF FRAUNHOFER de un modo tan perfeccionado que llego a construir objetivos refractores para telescopios; a su muerte el taller quedó inactivo, pero más tarde el químico especializado en vidrios Dr. OTTO SCHOTT condujo las técnicas del vidrio obteniendo las propiedades ópticas necesarias para la óptica microscópica y la fotografía.

Composición

El vidrio es una mezcla de dióxido de silicio, álcalis y óxidos metálicos, contiene además otros productos químicos que influyen sobre el índice de refracción, dispersión cromática y permeabilidad luminosa. Estos materiales son molidos e íntimamente mezclados; esta masa se llama composición vítrea, es fundida en un recipiente refractario y luego se vierte esta masa líquida en moldes y se deja enfriar lentamente, para obtener vidrio libre de tensiones, este proceso es controlado y llega a durar meses.

El vidrio y su estado vítreo

El estado vítreo que toman ciertos cuerpos fundidos por el descenso de la temperatura es generalmente considerado como una prolongación del estado líquido y se suele decir que el cuerpo está en estado de sobrefusión.

Con esta expresión se quiere significar que la dureza así adquirida es una solidificación aparente debida únicamente a un aumento progresivo de la viscosidad durante el periodo de enfriamiento.

Cuando vemos el pasaje del estado del estado gaseoso al líquido en función de la presión y la temperatura, observamos que el límite de separación de estos dos estados no existe más que para las temperaturas y las presiones inferiores al punto crítico.

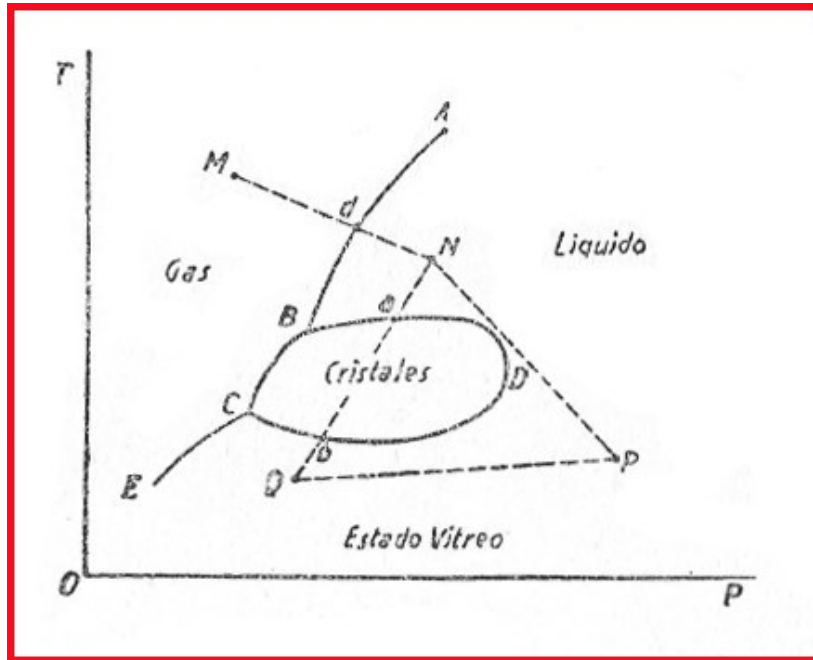
A temperaturas o presiones superiores, el paso del estado gaseoso al líquido es continuo, se produce progresivamente en toda la masa, sin verificarse variaciones bruscas, ni discontinuidades.

Consideramos una materia en estado vítreo, cuando el cuerpo está sobrefundido, es decir un líquido de gran viscosidad, mientras que un sólido no tiene viscosidad, es decir no presenta deformación permanente, al cesar el fuerza ejercida el cuerpo recupera su forma y dimensiones.

Entre el estado cristalino y el amorfo, pueden existir estados mesómeros, que se observan cuando las moléculas son de forma muy alargada y llevan cargas eléctricas en sus extremos, formando dipolos y presentando birrefringencia.

Los estados vítreo y cristalino

Diferencias de las materias sólidas, según sean vítreas o cristalinas, para ello consideramos la curva general de los estados de un cuerpo en función de la presión y la temperatura. Para la explicación tomamos el caso del agua.



La parte AB de la curva representada nos representa para cada valor de la presión (P) la temperatura (T) de licuefacción del gas.

Si un cuerpo gaseoso, es definido por presión y temperatura en el punto M. Si ahora variamos la presión y la temperatura, podemos seguir el trayecto MN que corta a la Curva AB en el punto "d". Este punto fija el punto de ebullición del cuerpo, antes de llegar a "d" la masa del cuerpo era gaseosa y pasando será líquida.

Si ahora cortamos la curva de licuefacción AB en otro punto, ocurre lo mismo que describimos, los puntos de la curva AB son los únicos en donde el cuerpo puede existir simultáneamente en estado gaseoso o líquido. Las cantidades dependen del volumen total, la presión y la temperatura permanecen constantes durante la variación de volumen hasta que el gas se licue.

Si ahora hacemos un trayecto MN que no corte a la curva AB, elevando la temperatura por encima de los valores críticos del punto A, entonces el gas se transforma en líquido sin discontinuidades, por debajo del punto B, los gases por aumento de presión pasan directamente al estado sólido, la curva BC separa los tres estados.

El lugar geométrico comprendido por CD es donde tenemos los puntos de vitrificación del gas o sublimación de los cristales.

La curva BDC limita al estado cristalino. Si ahora se pasa del punto N al punto Q cortando a la curva BDC se tendrá primero cristalización del líquido en el punto (a) y en el (b) se producirá un cambio alotrópico de cristalizado pasara a amorfo o vítreo.

Sin embargo partiendo del punto N, se puede alcanzar el punto P sin ningún cambio aparente de la materia, salvo un aumento de densidad y de viscosidad progresiva y será lo mismo para pasar de P a Q, donde sabemos que la sustancia está en estado vítreo.

Efectivamente si pasamos de P en la curva cerrada BCD, observamos la desvitrificación atravesando la curva en (b).

Los vidrios no son estrictamente cuerpos en estado vítreo, más bien son sistemas vítreos que contienen un disolvente en estado vítreo (sílice) y sustancias en disolución y dispersión.

Constitución química

Los elementos que componen los vidrios pueden agruparse en seis familias:

- 1-Vitrificantes.
- 2-Bases u óxidos.
- 3-Fundentes.
- 4-Elementos intermediarios de misión indecisa y de los que no podemos decir nada.
- 5-Elementos accesorios que intervienen como correctivos (colorantes-decolorantes).
- 6-Elementos introducidos accidentalmente por las materias primas (impurezas).

El principal vitrificante es la sílice, la principal base es la cal y el fundente la sosa, con estos tres cuerpos, ya se pueden constituir los vidrios de usos comunes.

Podemos decir que la arena nos da el vidrio, la sosa hace la fusión y la cal nos da la naturaleza del vidrio.

La sílice es la materia vitrificante por excelencia, existe en todos los vidrios, los excesos de sílice endurecen al vidrio, tiene un gran efecto sobre el coeficiente de dilatación, a su vez tiene la propiedad de aumentar la resistencia elástica del vidrio, su dureza y resistencia eléctrica.

La cal es la materia que mejor combina la economía con la utilidad, mejora el afinado y le confiere fluidez al vidrio a altas temperaturas, la cal también aumenta la resistencia mecánica y elástica. Tiene como defecto aumentar la tendencia a la desvitrificación por formación de silicatos de cal que se suele cristalizar.

La sosa y la potasa, estos dos álcalis son indispensables y como fundentes tienen un efecto doble, primero aumentar la fusibilidad, es decir descender el punto de transformación, y segundo aumentar la extensión de la escala de trabajo del vidrio.

Entre la potasa y la sosa no existen diferencias notables, pueden emplearse indistintamente sin embargo la potasa es un fundente más enérgico, pero como los pesos moleculares de la sosa y la potasa están en una relación de 94 a 68, se desprende que para obtener el mismo efecto, hay que utilizar 1/3 más de potasa.

Propiedades

En los catálogos de la casa SCHOTT y GENOSSEN que se dedican a la fundición de vidrios ópticos, se incluyen las propiedades más importantes de los mismos, aparecen en ellos, clasificados por grupos de propiedades ópticas estas son el índice de refracción, número de abbe), estos grupos son coronas de boro, de barita, Flint ligero, Flint pesado, cada grupo está caracterizado por abreviaturas, como (BK) coronas de boro, (BaK) coronas de barita, (LF) Flint ligero, (SF) Flint pesado, y dentro de cada uno de estos grupos se diferencian por índice de refracción, que caracteriza el medio por el que se propaga la luz, para cuantificarlo lo referimos a una longitud de onda, que es la línea amarilla del helio, los vidrios ópticos toman valores que oscilan entre 1,52300 y 1,80400.

La dispersión es un fenómeno que pone de manifiesto que el índice de refracción depende de la longitud de onda, en óptica se utiliza su valor inverso, que se denomina número de abbe, porque es más sencillo de manejar, a números elevados, se tiene menor dispersión, y son los más utilizados en óptica.

A partir de la dispersión tenemos la primera división de materiales minerales, se tienen dos grupos, según el número de abbe, tendremos materiales de tipo Crown cuando la dispersión sea mayor de cincuenta y material de tipo Flint cuando sea menor de cincuenta.

Hoja de datos - Nomenclatura

A pesar que las fundiciones de vidrio son sumamente cuidadosas, en el proceso de fundición se suelen desviar las últimas cifras decimales del índice de refracción, es por ello que en los catálogos viene una numeración que indica a que fusión se obtuvieron los valores impresos en él catálogo.

A continuación vemos como son las tablas de datos:

- vidrio tipo crown

(BK7, nd= 1.51680, vd=64.17)

- vidrio tipo Flint

(SF2, nd=1.64769, vd=33.85)

BK7

<i>Nd</i>	1.51680
<i>Vd</i>	64.17
<i>nf-nc</i>	0.008054

852.1nm	<i>Ns</i>	1.50981
706.5nm	<i>Nr</i>	1.51289
656.3nm	<i>Nc</i>	1.51432
643.8nm	<i>nc'</i>	1.51472
589.3nm	<i>nD</i>	1.51673
587.6nm	<i>Nd</i>	1.51680
546.1nm	<i>Ne</i>	1.51872
486.1nm	<i>Nf</i>	1.52238
480.0nm	<i>nf'</i>	1.52283
435.8nm	<i>Ng</i>	1.52669
404.7nm	<i>nh</i>	1.53024

SF5

<i>Nd</i>	1.64769
<i>Vd</i>	33.85
<i>nf-nc</i>	0.019135

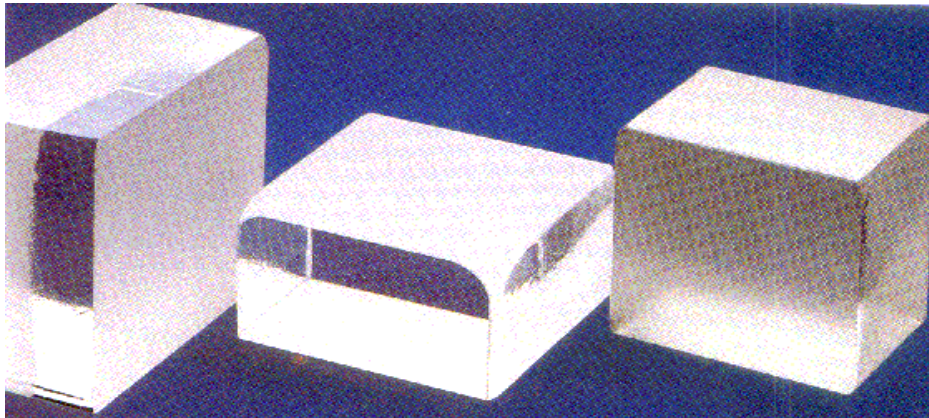
852.1nm	<i>ns</i>	1.63290
706.5nm	<i>nr</i>	1.63902
656.3nm	<i>nC</i>	1.64210
643.8nm	<i>nC'</i>	1.64297
589.3nm	<i>nD</i>	1.64752
587.6nm	<i>nd</i>	1.64769
546.1nm	<i>ne</i>	1.65222
486.1nm	<i>nf</i>	1.66123
480.0nm	<i>nf'</i>	1.66238
435.8nm	<i>ng</i>	1.67249
404.7nm	<i>nh</i>	1.68233

El índice de refracción caracteriza el medio por el que se propaga la luz, y es el cociente entre la velocidad de la misma y la velocidad en el medio; este varía con la longitud de onda de la luz, por convención se toma la línea amarilla de Fraunhofer (nd) con una longitud de onda de 587.6 nanómetros, para la dispersión se toma la línea azul de 486.1 nanómetros y la línea roja de 656.3 nanómetros, como el valor de v_d es inverso a la dispersión, tendremos alta dispersión con un valor bajo de v_d .

Presentación

Los bloques de vidrio son presentados con dos caras paralelas y ligeramente pulidas de modo tal que se pueda comprobar la calidad del material, y que no presentan burbujas en su interior.

En el gráfico observamos los citados bloques de vidrio óptico.



Los vidrios ópticos no solo vienen en forma de bloque, también se los encuentra en forma de piezas prensadas, para cuando se realizan piezas en un gran número, como por ejemplo lentes, o prismas.

Estas piezas son calentadas en hornos hasta adquirir la consistencia pastosa para luego trasladarlo a moldes a presión, luego las piezas se vuelven a caldear y se

las deja enfriar, en la siguiente foto vemos algunas de las piezas prensadas más utilizadas.

Utilizar estas piezas premoldeadas nos permiten realizar lentes con mayor velocidad, ya que se suprime el corte del bloque y su posterior paso de generado de la curva, ya que estas se encuentran muy aproximadas



Distintos tipos de vidrios

Tabla de distintos tipos de vidrio				
Elementos	Sódico—cálcico	Plomo	Borosilicato	Sílice
Sílice	70-75	53-68	73-82	96
Sodio	12-18	5-10	3-10	
Potasio	0-1	1-10	0.4-1	
Calcio	5-14	0-6	0-1	
Plomo		15-40	0-10	
Boro			5-20	3-4
Aluminio	0.5-3	0-2	2-3	
Magnesio	0-4			

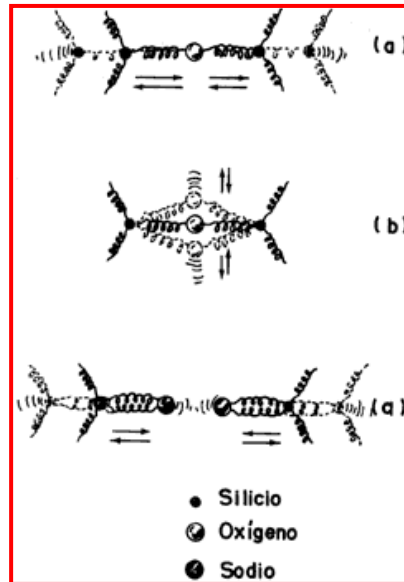
El vidrio sódico-cálcico

Está formado por sílice, sodio y calcio principalmente. La sílice es la materia prima básica, el sodio le da cierta facilidad de fusión y el calcio la provee de estabilidad química. Sin el calcio el vidrio sería soluble hasta en agua y prácticamente no serviría para nada.

Este tipo de vidrio es el que se funde con mayor facilidad y el más barato. Por eso la mayor parte del vidrio incoloro y transparente tiene esta composición. Las ventanas de los edificios, desde la más grande hasta la más pequeña están hechas con este vidrio. Lo único que cambia de una diminuta ventana a un ventanal de enormes dimensiones es el espesor.

La resistencia química del vidrio sódico-cálcico se ha mejorado en años recientes al aumentar la proporción del sílice, porque ésta es poco reactiva. También se aumenta la fortaleza a lo que se conoce como choque térmico, es cuando se rompe un refractario, después de sacarlo del horno y estando aún caliente, se pone debajo del agua fría. La explicación de por qué se produce es muy sencilla. Imaginémonos que las moléculas están formadas por pelotas unidas con resortes que se estiran y contraen (las pelotas son los átomos y los resortes los enlaces). Al aumentar la temperatura, lo que estamos haciendo es aumentar la energía térmica que se traduce en que los resortes de las moléculas se contraigan y se estiren más y a mayor velocidad. Al hacerlo necesitan un lugar más amplio, y el material se expande.

Si ahora lo ponemos en agua fría, la energía térmica disminuye y los resortes vuelven a tener su movimiento original, por lo que ya no necesitan más espacio para moverse. Si el vidrio se enfría poco a poco, paulatinamente llega a sus dimensiones originales y no se produce ningún rompimiento. Cuando el material regresa rápidamente al tamaño inicial se rompe. Se llama choque térmico porque se están enfrentando dos temperaturas diferentes, lo cual provoca que el material se destruya.



Vibraciones en la molécula de SiO_2

Los átomos también se mueven de arriba hacia abajo, como se muestra en la figura, y en este caso los resortes casi no se estiran ni contraen. Cuando se aumenta la temperatura este movimiento se hace más pronunciado, pero como los resortes se estiran menos, no se necesita un espacio mucho mayor y el material no se expande tanto. Así, aun cuando rápidamente regrese a su tamaño inicial al enfriarse, no se produce ninguna rotura porque no hay gran diferencia entre la dimensión original y la expandida.

A estos movimientos entre los átomos se les conoce como vibraciones, y en general se producen los dos tipos en la mayoría de los materiales. Cuando las vibraciones son de arriba hacia abajo, como las de la figura (b), la expansión será más reducida que cuando son de la otra forma y el material tendrá más resistencia al choque térmico. Esta característica es medible y se conoce como coeficiente de dilatación calorífico. Ahora ya podemos dar una explicación al hecho de que el vidrio con mayor proporción de sílice sea más resistente al choque térmico. La sílice tiende a mantener sus dimensiones cuando se calienta. Está formada por un átomo de oxígeno entre dos átomos de silicio, y la mayor parte de sus vibraciones son como las de la figura (b), moviendo al átomo de oxígeno de lado a lado.

La distancia entre las moléculas de sílice es suficiente para acomodar este movimiento y por esta razón la distancia entre los átomos de silicio crece muy poco cuando se aumenta la temperatura, la expansión es pequeña y, por lo tanto, la resistencia al choque térmico es grande.

Cuando se añaden otros elementos, como en la figura(c), se rompe el puente Si-O-Si, y entonces pueden predominar vibraciones como la de la figura (a). Si esto pasa, el material tiene que expandirse para poder moverse longitudinalmente, aumentando con esto la probabilidad de un choque térmico. Sin importar cuál sea la composición del vidrio de que se trate, su resistencia al choque térmico siempre será mayor mientras más cantidad de sílice tenga.

Vidrio de Plomo

El siguiente tipo de vidrio es el de plomo, en el cual se sustituye el óxido de calcio por óxido de plomo. Es igual de transparente que el vidrio sódico-cálcico, pero mucho más denso, con lo cual tiene mayor poder de refracción y de dispersión. Se puede trabajar mejor que aquél porque funde a temperaturas más bajas. Su coeficiente de dilatación calorífico es muy elevado, lo cual quiere decir que se expande mucho cuando se aumenta la temperatura y por lo tanto no tiene gran resistencia al choque térmico. Posee excelentes propiedades aislantes, que se aprovechan cuando se emplea en la construcción de los radares. Absorbe considerablemente los rayos ultravioletas y los rayos X, y por eso se utiliza en forma de láminas para ventanas o escudos protectores.

Es un vidrio blando a baja temperatura que permanece con cierta plasticidad en un rango de temperatura, lo cual permite trabajarlo y grabarlo con facilidad. Las piezas del material conocido como cristal cortado están hechas con este vidrio. Asimismo, se utiliza en la elaboración de vidrios ópticos, para lo cual se añade óxido de lantano y tono. Estos vidrios dispersan la luz de todos los colores. Son excelentes cuando se los usa para lentes para cámaras fotográficas porque con una corrección mínima dan luz de todos los colores y la enfocan de manera uniforme en el plano de la película. Si no fuera así, unos colores serían más intensos que otros en una fotografía, y no se lograrían imágenes tan reales.

Si nos fijamos, vemos que el vidrio de plomo también tiene una proporción de potasio. El potasio hace que el material sea más quebradizo, pero el plomo resuelve el

problema. Este tipo de vidrio, con estas propiedades tan peculiares, apareció cuando se trataba de resolver el problema de la fragilidad del vidrio con potasio, pero su costo es superior al anterior.

El Vidrio de Borosilicato

Después de la sílice, su principal componente es el óxido de boro. Es prácticamente inerte, más difícil de fundir y de trabajar. Los átomos de boro se incorporan a la estructura como Si-O-B, y su forma de vibrar es como la que se presenta en la figura (b). Tiene alta resistencia a cambios bruscos de temperatura, pero no tan alta como la del vidrio de sílice puro, pues aun cuando presenta el mismo tipo de vibración, la longitud de los enlaces varía más cuando está presente el boro y el material tiene un coeficiente de dilatación mayor.

El valor de este coeficiente es 0.000005 centímetros por grado centígrado. Esto quiere decir que por cada grado centígrado que aumenta la temperatura, el vidrio se agranda 0.000005 centímetros.

Se utiliza en la elaboración de utensilios de cocina para el horno y de material de laboratorio, pues es muy resistente al calor y a los cambios bruscos de temperatura. Estos objetos no se hacen de vidrio de sílice puro porque su manufactura es complicada, ya que tienen que alcanzar temperaturas de 1650°C para hacerlo.

El Vidrio de Sílice

Formado con 96% de sílice es el más duro y el más difícil de trabajar, pues es necesario emplear una costosa técnica al vacío para obtener un producto para usos especiales, que transmite energía radiante del ultravioleta y del infrarrojo con la menor pérdida de energía. También existe otra novedosa técnica en cuya primera etapa se utiliza vidrio de borosilicato que se funde y se forma, pero con dimensiones mayores a las que se desea que tenga el producto final. Este artículo se somete después a un tratamiento térmico, con lo cual se transforma en dos fases vítreas entremezcladas, es decir, en dos tipos de vidrios diferentes entremetidos uno en el otro. Uno de ellos es rico en álcali y óxido de boro, además de ser soluble en ácidos fuertes (clorhídrico y

fluorhídrico) calientes. El otro contiene 96% de sílice, 3% de óxido de boro y no es soluble. Esta última es la composición final del vidrio de sílice.

En la segunda etapa de fabricación el artículo se sumerge en un ácido caliente, para diluir y quitar la fase soluble. El vidrio que tiene grandes cantidades de sílice, y que no se disuelve, forma una estructura con pequeños agujeros, llamados poros. Posteriormente se lava el vidrio para eliminar el ácido bórico y las sales que se forman, concluyendo con un secado.

En la tercera y última etapa el artículo se calienta a 1 200° C, y se observa una contracción de aproximadamente 14%. Esto quiere decir que su tamaño disminuye en ese porcentaje. Los poros desaparecen. Su estructura se consolida sin que se produzca ninguna deformación. Los gases contenidos en el interior son desorbidos y el vidrio adquiere una apariencia perfectamente transparente y hermética.

Los vidrios que contienen 96% de sílice tienen una estabilidad tan grande y una temperatura de reblandecimiento tan elevada (1 500°C) que soportan temperaturas hasta de 900°C durante largo tiempo.

A temperaturas más altas que éstas puede producirse una desvitrificación y la superficie se ve turbia. Por todas estas propiedades se utilizan en la fabricación de material de laboratorio, que requiere una resistencia excepcional al calor, como sucede con los crisoles, los tubos de protección para termopares, los revestimientos de hornos, las lámparas germicidas y los filtros ultravioletas

La sílice es un material elástico casi perfecto. Cuando se deforma debido a una fuerza externa, rápidamente regresa a su forma original. No pierde su estructura química ni siquiera con el calor, razón por la cual este tipo de vidrio es el más cotizado.

Teoría cinética de la formación del vidrio

Para su obtención industrial es necesario mezclar, con un cierto grado de intimidad, un conjunto de materias primas formadas por arena silíceas y carbonatos de sodio, potasio, calcio y magnesio, fundamentalmente. Esta mezcla de materias minerales debe reaccionar a velocidades apreciables y cuanto mayores mejor, para

formar el conjunto de silicatos que, combinados y mezclados, darán lugar a esa sustancia a la que llamamos vidrio.

Para elaborar una cierta masa de vidrio es preciso aportar energía en cantidades no despreciables. Las razones de ello pueden ser resumidas en tres grupos:

1ª) Las reacciones a temperatura ambiente de las materias primas húmedas entre sí, dan una resultante endotérmica, que supone entre unas 150 a 210 Kcal/Kg de vidrio, según sea su composición y naturaleza de las materias primas.

2ª) Si bien el potencial químico de las materias primas, en relación con el producto de sus reacciones, indica un claro desplazamiento de estas hacia la formación del vidrio (constante de equilibrio), las velocidades de reacción, a temperatura ambiente (tomemos como temperatura tipo 25 °C) son prácticamente nulas. Ello se debe, a su vez, a dos razones:

a) Las materias primas a 25°C se encuentran en estado sólido cristalizado, lo que impide un contacto lo suficientemente íntimo como para producirse cambios químicos a velocidades apreciables.

b) A esas temperaturas, las energías de activación son muy pequeñas. Con el fin de aumentar estas velocidades a valores industrialmente rentables (productividad del reactor de elaboración del vidrio), se calienta la llamada mezcla vitrificable de materias primas, para:

bl) Fundir las de menor punto de fusión (sales de sodio y potasio tales como carbonatos y sulfatos), y así crear una fase líquida envolvente de las materias de mayor punto de fusión (la sílice y otras), para obtener un contacto más eficaz entre los reactivos.

bII) Favorecer el desprendimiento de los gases resultantes, que de quedarse en el vidrio elaborado degradarían su calidad así como provocar corrientes convectivas en la masa del reactor de elaboración del vidrio, imprescindibles tanto para activar los

intercambios caloríficos necesarios, como para homogeneizar la masa del vidrio recién formado. Todo ello exige temperaturas que, para vidrios industriales, pueden oscilar entre los 1.400°C y los 1.600°C. Dado el calor específico de esos vidrios, para conseguir estas temperaturas es preciso conferirles del orden de 440 Kcal/Kg de vidrio.

3ª) Una vez elaborada una masa el vidrio, es preciso darle una forma determinada, en función del producto final que se desea producir:

- Placa perfectamente plana, de espesor determinado, con superficies lisas ("una pulida") o no ("vidrio impreso").
- Formas huecas, para contener sustancias (envases en general, botellas, frascos, etc.).
- Fibras finas y resistentes para el refuerzo de otros materiales tales como polímeros orgánicos, cementos, etc.
- Fibras finas y de forma algodonosa, para la constitución de volúmenes de material aislante al paso del calor y ruido.
- Formas más o menos complicadas, para objetos culinarios, de mesa, iluminación, decoración.

Para conformar una masa de vidrio, es necesario que se pueda deformar sin que sufra menoscabo su resistencia mecánica, ni se fracture. Ello sólo es posible si se encuentra en un estado plástico adecuado, es decir, presenta una cierta viscosidad. Generalmente, la viscosidad adecuada para ello se sitúa entre los 900 poises y los 3.000 poises, lo que supone, dadas las curvas de viscosidad-temperatura de los vidrios industriales, unas temperaturas de trabajo del orden de los 1.100°C a 1.200°C. Puesto que hemos tenido que partir de una masa de vidrio a unos 1.400°C, esto

supone que desde la elaboración química del vidrio hasta su conformación, ha sido preciso enfriarlo del orden de 300°C, es decir, recuperar cerca de 100 Kcal/Kg.

Con todo ello, nos encontramos con que un reactor de elaboración de vidrio, es un recipiente sometido a temperaturas superiores a los 1.400°C, y al que hay que comunicar una cierta cantidad de calor que, como mínimo, será del orden de las 600 Kcal/Kg de vidrio obtenido. A un reactor así se le suele denominar horno.

