

MODELOS DE PREDICCIÓN EN PARAMETROS DE VIDRIO ÓPTICO Y VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL ⁽¹⁾

E. RIVERA
L. E. CELAYA

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, B.C. Ensenada, B.C. (México)

RESUMEN

En este trabajo se describen modelos matemáticos y predicciones computerizadas que permiten calcular el porcentaje en fracción molar de los compuestos utilizados para fabricar muestras de vidrio óptico con un índice de refracción y un número de Abbe deseadas. Estos modelos son implementados en vidrios experimentales tipo crown del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ y se proporcionan resultados sobre su validez.

Prediction models for optical glasses parameters and their experimental verification

We describe mathematical models and computer predictions which permit us to know the percentage in mole fraction of every compound used in the manufacture of optic glass that influence the desired refraction index and Abbe number.

These models are implemented on crown type experimental glass with system $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$. We show results of their validity.

Modeles de prevision des parametres du verre optique et verification experimentale

Dans ce travail, les auteurs décrivent des modeles mathématiques et des prévisions par ordinateur qui permettent de calculer le pourcentage en fraction mole des composés employés pour fabriquer des échantillons de verre optique avec l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe voulus. Ces modeles sont appliqués à des verres expérimentaux du type crown-glass du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$; les résultats fournis permettent de juger de leur validité.

Modelle zur Vorherbestimmung der Parameter von optischem Glas und deren experimentelle Nachprüfung

In der Arbeit werden mathematische Modelle und rechnergestützte Vorhersage-Verfahren beschrieben, die es ermöglichen, den prozentualen Anteil (in Molfraktionen) der zur Herstellung von optischen Glasproben einer gewünschten Brechungs- und Abbeschen Zahl verwendeten Verbindungen zu berechnen. Diese Modelle werden an experimentellen Kronglastypen des Systems $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ erprobt; abschließend wird anhand der erhaltenen Ergebnisse die Brauchbarkeit der vorgestellten Verfahren erörtert.

1. INTRODUCCION

El vidrio óptico cumple con normas mucho mas exigentes que las del vidrio común, su manufactura y metrología requieren de tecnología y personal cualificado que no se posee en México. Es por esta razón, que el CICÉSE, a través del grupo de óptica, se ha dado a la tarea de formar recursos humanos y adaptar una tecnología adecuada a nuestro medio. Dentro de este esquema se encuentra el presente trabajo sobre modelos teóricos de predicción de parámetros de vidrio óptico y su verificación experimental.

2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

El proceso de fabricación de vidrio óptico consiste en una serie de operaciones las cuales se realizan unas tras otras en un itinerario predeterminado. El diagrama de flujo de la figura 1 nos muestra el procedimiento típico para la fabricación de vidrio óptico a nivel de laboratorio.

Las materias primas utilizadas son óxidos de alta pureza química (grado reactivo). Hay que recordar que el vidrio consiste en una mezcla de óxidos que coexisten en una fase termodinámica donde la regularidad de la estructura del material no sobrepasa la distancia del tamaño de una molécula.

Los óxidos mencionados son pesados en una balanza analítica con precisión de 0,001 g y mezclados en un molino cerámico de bolas durante 15 min con la finalidad de evitar gradientes de concentración que se traducen en estrías en el producto final. Una vez mezclada la tanda de óxidos, se alimentan gradualmente en un crisol colocado dentro del horno de fundición que alcanza una temperatura de 1500°C. Esta temperatura es suficiente para una completa fusión de los materiales.

Los crisoles utilizados son de dos tipos; el de platino de 50 g, y el de alta alúmina de 200 g de capacidad. Los de platino tienen la ventaja de que no reaccionan con el vidrio, pero tienen un costo muy elevado.

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 atra-

(1) Original recibido el día 25 de abril de 1985.

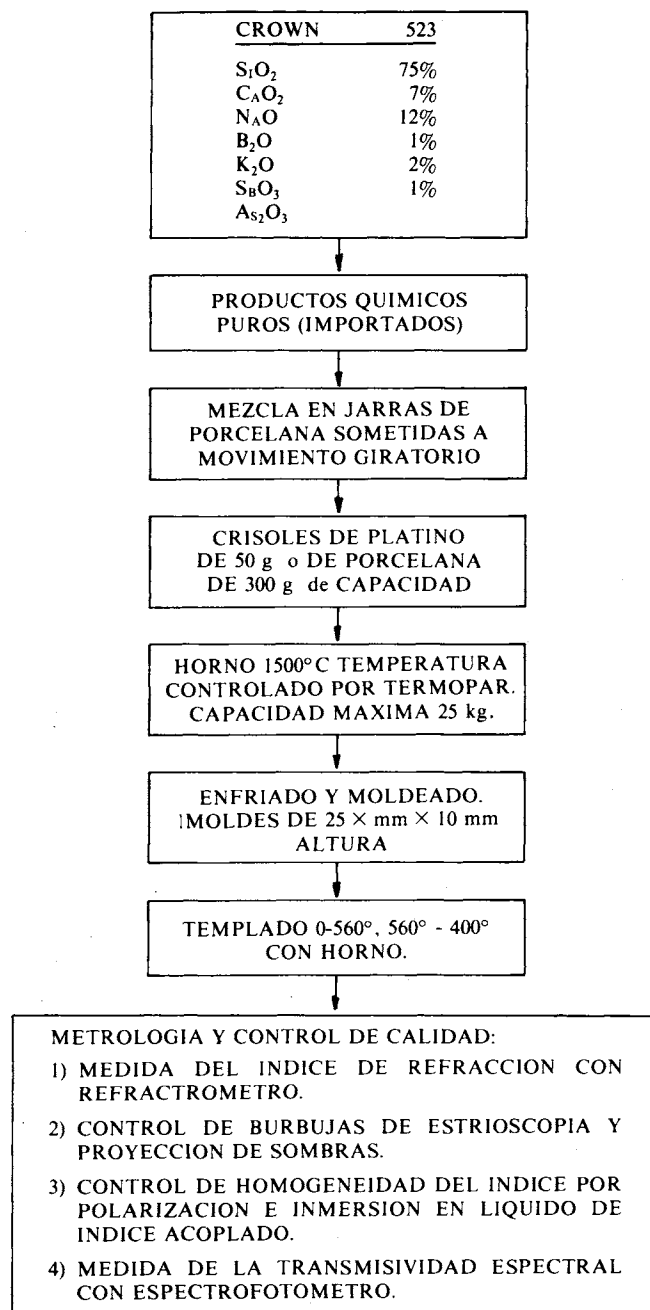


Fig. 1.—Diagrama de flujo para la preparación de muestras de vidrio óptico a escala laboratorio.

padas en la masa del vidrio. La agitación se realiza por un tiempo de aproximadamente cuatro horas y las revoluciones por minuto de la varilla de agitación van disminuyendo a medida que el tiempo de agitación aumenta.

Posteriormente se inicia el enfriamiento que gradualmente aumenta la viscosidad del vidrio. Para algunos casos, dependiendo de las mediciones que se vayan a realizar, es necesario un recocido de las muestras para liberar esfuerzos producidos durante el enfriamiento, este proceso se realizó con un enfriamiento lento a partir de los 600°C.

3. MODELOS MATEMATICOS

Los modelos de predicción de los parámetros del vidrio óptico, se elaboraron utilizando el método de la

subestructura de fase primaria de Babcock(1). Este método se basa en que algunas propiedades de los vidrios varían linealmente con la composición química; por lo que las propiedades como calor específico, índice de refracción, dispersión, número de Abbe, etc., pueden ser representadas por ecuaciones de la forma:

$$P = a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots + a_n b_n$$

P = propiedad del vidrio

a_n = concentración en Fracción Mol de los óxidos

b_n = constante numérica de linealidad

donde se establece la relación propiedad-composición química. La relación de linealidad anterior se cumple solo para áreas pequeñas del diagrama de fase del vidrio en estudio (fig. 2), lo cual es una restricción del método.

Para el caso particular de vidrio «crown» 523 se elaboraron cuatro muestras experimentales de composición química conocida (tabla 1), a las cuales se les midieron el índice de refracción y el número de Abbe que son los parámetros ópticos de interés y se plantearon los siguientes sistemas de ecuaciones:

$$P = a_i A + b_i B + c_i C$$

$$a_i + b_i + c_i = 0,951$$

a_i, b_i, c_i = concentraciones en fracción molar del SiO₂, CaO y Na₂O respectivamente.

A, B, C = constantes de linealidad.

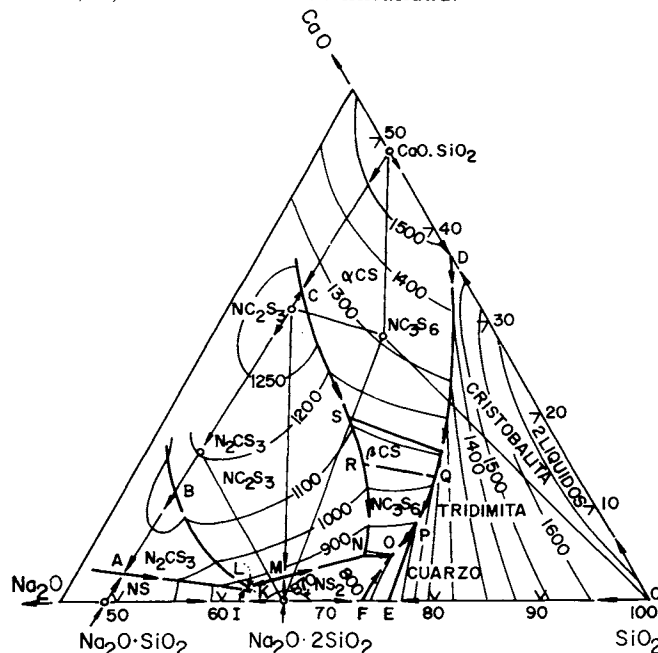


Fig. 2.—Diagrama terciario de fases para vidrios del sistema SiO₂-CaO-Na₂O (3)

Índice de refracción:

$$1,5221 = 0,7187 A + 0,0978 B + 0,1345 C$$

$$1,5205 = 0,7290 A + 0,0978 B + 0,1245 C$$

$$1,5236 = 0,7088 A + 0,0978 B + 0,1445 C$$

$$1,5198 = 0,7292 A + 0,0923 B + 0,1295 C$$

Número de Abbe:

$$58,1157 = 0,7187 A + 0,0978 B + 0,1345 C$$

$$57,920 = 0,7290 A + 0,0978 B + 0,1245 C$$

$$58,029 = 0,7088 A + 0,0978 B + 0,1445 C$$

$$55,086 = 0,7292 A + 0,0923 B + 0,1295 C$$

TABLA 1
COMPOSICION QUIMICA DE LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES

OXIDO	Composición química en fracción molar			
	1	2	3	4
SiO ₂	0,7187	0,7290	0,7088	0,7292
CaO	0,0987	0,0987	0,0987	0,0923
Na ₂ O	0,1345	0,1245	0,1445	0,1295
B ₂ O ₃	0,0233	0,0233	0,0233	0,0233
K ₂ O	0,0161	0,0161	0,0161	0,0161
Sb ₂ O ₃	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025
AS ₂ O ₃	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
Al ₂ O ₃	0,0062	0,0062	0,0062	0,0062

Estos sistemas de ecuaciones se resolvieron en la computadora empleando el método de eliminación de Gauss², de donde se obtuvieron los valores de las constantes de linealidad mostrados en la tabla 2.

TABLA 2
VALOR PROMEDIO DE LAS CONSTANTES CARACTERISTICAS DE LINEALIDAD, PARA VIDRIOS DEL SISTEMA SiO₂ - CaO - Na₂O

Propiedad del vidrio = A SiO ₂ + B CaO + C Na ₂ O			
Fases presentes CS, T(S), 3C6S	A	B	C
Indice de refracción (Nd)	1,5509	1,8236	1,7031
Número de abbe (v)	67,18	43,49	28,71

4. RESULTADOS

Las representaciones de las propiedades en término de las ecuaciones lineales para obtener muestras con las propiedades ópticas deseadas son directas. En la tabla 3 se presentan las composiciones formuladas. Si se desea que aumente el valor del índice de refracción del vidrio «A», esto se logra sustituyendo un óxido por otro y el índice aumentará conforme:

$$1 \text{ CaO} / 1 \text{ SiO}_2 = \frac{Nd}{A - B} = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{1,8236 - 1,5509} = 9,1675 \times 10^{-3}$$

$$1 \text{ Na}_2\text{O} / 1 \text{ SiO}_2 = \frac{Nd}{C - A} = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{1,7031 - 1,5509} = 0,016425$$

$$1/2 \text{ Na}_2\text{O}, 1/2 \text{ CaO} / 1 \text{ SiO}_2 = \frac{Nd}{\frac{B+C}{2} - A} = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{1,76335 - 1,5509} = 0,011767$$

Como todas las propiedades cambian con la composición química, si se quiere un vidrio que tenga un índice de 1,523 y mantener constante el mismo número de Abbe (v), se plantean dos ecuaciones con dos incógnitas de la forma:

$$1,523 = 1,5509 \text{ SiO}_2 + 1,8236 \text{ CaO} + 1,7031 (0,951 - \text{SiO}_2 - \text{CaO})$$

$$57,920 = 67,18 \text{ SiO}_2 + 43,49 \text{ CaO} + 28,71 (0,951 - \text{SiO}_2 - \text{CaO})$$

que al resolverse nos da la siguiente composición química:

SiO₂ = 0,74329, CaO = 0,13684 y Na₂O = 0,07087 que es el caso del vidrio 4 de la tabla 3.

TABLA 3
FORMULACION DE LAS COMPOSICIONES EXPERIMENTALES DE VERIFICACION

Vidrio base «A»	Composición química (Fracción molar)			
	1	2	3	4
Oxidos Nd = 1.50209 v = 57,920				
SiO ₂	0,71983	0,71257	0,71723	0,74329
CaO	0,10696	0,0987	0,10368	0,13684
Na ₂ O	0,1245	0,14092	0,13038	0,07087

En la tabla 4 se muestran las composiciones químicas y las propiedades ópticas obtenidas para las corridas de verificación.

TABLA 4
PROPIEDADES OPTICAS OBTENIDAS CON LAS COMPOSICIONES QUIMICAS DE VERIFICACION

OXIDOS	Composición química en fracción molar			
	1	2	3	4
SiO ₂	0,71983	0,71257	0,71723	0,74329
CaO	0,10696	0,09878	0,10368	0,13684
Na ₂ O	0,1245	0,14092	0,13038	0,07087
B ₂ O ₃	0,0233	0,0233	0,0233	0,0233
K ₂ O	0,0161	0,0161	0,0161	0,0161
Sb ₂ O ₂	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025
As ₂ O ₃	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
Al ₂ O ₃	0,0062	0,0062	0,0062	0,0062
Nd real	1,5236	1,5236	1,5236	1,5236
Nd calculado	1,523	1,523	1,523	1,523
v real	55,074	55,086	55,074	55,528
v calculado	—	—	—	57,920
ERROR Estándar	0,00042	0,00049	0,00042	0,00035

5. CONCLUSIONES

Las verificaciones experimentales muestran que el error estándar de desviación de los modelos es $\pm 0,0004$ quedando dentro de las restricciones estipuladas para vidrios ópticos (4). Esto permite fabricar, bajo las condiciones particulares de fundición, vidrio del sistema SiO_2 - CaO - Na_2O que son la base para la industria oftálmica.

BIBLIOGRAFIA

1. BABCOCK C.L.: Silicate glass technology methods *Edit. John Wiley & Sons, New York, (1977).*
2. JAMES M.L., G.M. SMITH y J.C. WOLFORD: Métodos numéricos aplicados a la computadora digital con FORTRAN. *Representaciones y servicios de Ingeniería, México (1973).*
3. MOREY G.W.: The properties of glass. *Edit. Reinhold., New York, (1954).*
4. Military Handbook Norm. (MILG 174-A).