

**CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA CON BASE EN MEDIDAS DE DSC
Y TGA DE VIDRIOS NO ÓXIDOS PARA MATERIALES FOTÓNICOS**

CARLOS ELIÉCER ESTUPIÑÁN LÓPEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2006**

**CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA CON BASE EN MEDIDAS DE DSC
Y TGA DE VIDRIOS NO ÓXIDOS PARA MATERIALES FOTÓNICOS**

CARLOS ELIÉCER ESTUPIÑÁN LÓPEZ

**Tesis para optar el título de
FÍSICO**

Director:

Dr. ANCIZAR FLÓREZ LONDOÑO

Codirector:

M. Sc. MILTON FLÓREZ SERRANO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2006**

**A Dios, Por el conocimiento
y Darne su ayuda**

A mi mamá Adela.

A mi mamá Marina.

A mis padres:

Carlos Arturo Estupiñán Mendoza y

Adela López Cuyamón

Por su esfuerzo y colaboración incondicional

A mi hermano,

Alex Francisco Estupiñán López

Por su apoyo

A mis tíos.

Carlos Eliécer Estupiñán López

AGRADECIMIENTOS

A Dios, Por su ayuda, conocimiento y sabiduría dada para lograr este proyecto.

A mi familia por su apoyo y colaboración incondicional.

Al Dr. Ancizar Flórez Londoño, por guiarme, aconsejarme, apoyarme y brindarme parte de su conocimiento como Físico y como persona.

Al M. Sc. Milton Flórez Serrano, codirector del trabajo.

A cada uno de los profesores de la escuela de física. Por las enseñanzas brindadas durante mi formación como físico y como persona.

A cada uno de los integrantes del Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos, Álvaro Instan, Álvaro Herrera, Olga Plata, Holguer Peña, Martín Emilio Rodríguez, Elkin Anaya, Camilo Jose Guerrero, etc.

A mi grupo particular de estudio: Cesar Alonso Valenzuela, Fabio Duvan Lora, Paolo Andrés Ospina y Fernando Andrés Quiñónez.

A la escuela de Ingeniería Química e Ingeniería Metalúrgica de la UIS.

A la Universidad Industrial de Santander.

RESUMEN

TITULO

CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA CON BASE EN MEDIDAS DE DSC Y TGA DE VIDRIOS NO ÓXIDOS PARA MATERIALES FOTÓNICOS*

AUTOR

ESTUPIÑÁN LÓPEZ CARLOS ELIÉCER**

PALABRAS CLAVES

Vidrios no Óxidos
Calorimetría
DSC
Estabilidad Vítrea
Dureza Vickers

DESCRIPCIÓN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de medidas DSC, TGA y dureza Vickers en vidrios no óxidos de las familias: Fluorozirconadas, Fluoroindatas, Fluoroaluminatas, Fluorofosfatas y Fluoroplomadas. Dada la alta higroscopia que presentan estos materiales, para evitar la contaminación con la humedad atmosférica, las muestras fueron preparadas en cámaras secas. Se realizó un estudio comparativo en base al comportamiento termodinámico, buscando encontrar relaciones que permitan optimizar el método de preparación, e inferir criterios a partir de los cuales se puedan mejorar los parámetros como el de estabilidad vítrea ΔT y el parámetro de Saad S. De las medidas de Calorimetría de barrido diferencial (DSC), se analiza su incidencia en la calidad de los vidrios que determinan su homogeneidad, la tendencia a la cristalización, y su energía fonónica. Estos son factores determinantes en la evaluación de sus potenciales aplicaciones en usos especiales, como fibra óptica, láser y dispositivos optoelectrónicos.

Se han encontrado relaciones entre la temperatura de transición vítrea T_g y la dureza Vickers del material, como también una relación proporcional existente entre las alturas de las exotermas de cristalización y la frecuencia fonónica de las matrices estudiadas, se encontró que la matriz Fluoroindata es quien mejores parámetros de estabilidad presenta.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Director. Ancizar Flórez

ABSTRACT

TITLE

THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION BASED ON DSC And TGA MEASUREMENTS OF NON-OXIDES GLASSES FOR PHOTONICS MATERIALS*

AUTHOR

ESTUPIÑÁN LÓPEZ CARLOS ELIÉCER**

KEYWORDS

Non-Oxides Glasses
Calorimetry
DSC
Glassy Stability
Vickers Hardness

DESCRIPTION

This work show results of DSC, TGA and Vickers hardness measurements on nonoxides glasses of the families: Fluorozirconate, Fluoroindate, Fluoroaluminate, Fluorophosphate and Fluorolead. Given the high hygroscopy that presents these materials, to avoid the contamination with the atmospheric humidity, the samples were prepared in dry camera. A comparative study was made based on the thermodynamic behavior, searching relations that allow to optimize the preparation method, and to infer criteria from which the parameter ΔT and Saad S can be improved. Of the measurements of Differential Scanning Calorimetry (DSC), is analyzed its incidence in the quality of the glasses that determine their homogeneity, the tendency to the crystallization, and its Phonon energy. These are determining factors in the evaluation of their potential applications in special uses, like optical fiber, laser and optoelectronic devices.

It has been found relations between the vitreous transition temperature T_g and the Vickers hardness of the material, also an existing proportional relation between the heights of the exothermal of crystallization and the phonon frequency of the studied host. It was found that the Fluoroindate host presents better stability parameters.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Director. Ancizar Flórez

TABLA DE CONTENIDO

	Página.
INTRODUCCIÓN.	1
1. ESTADO VITREO.	3
1.1 VIDRIOS FLUORUROS.	5
1.2 ENERGÍA FONÓNICA.	7
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	8
2.1 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC).	8
2.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).	10
2.3 DUREZA.	10
2.3.1 DUREZA VICKERS.	11
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	13
3.1 FABRICACIÓN DE LOS VIDRIOS.	13
3.2 PARÁMETROS FÍSICOS.	17
3.2.1 DENSIDAD (ρ).	17
3.2.2 ÍNDICE DE REFRACCIÓN (n).	17
3.3 MEDIDAS DE CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC).	18
3.4 EVALUACIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA.	18
3.5 MEDIDAS DE DUREZA VICKERS.	18
4. CÁLCULOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.	19
4.1 DENSIDAD E ÍNDICE DE REFRACCIÓN.	19
4.2 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC).	20
4.2.1 CALOR ESPECÍFICO.	25
4.3 TERMOGRAVIMETRÍA.	29
4.4 DUREZA VICKERS.	30
CONCLUSIONES	35
REFERENCIAS	38

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura No. 1. Formación vítrea y cristalina en función de la temperatura.	4
Figura No. 2. Ventanas de Transmisión.	6
Figura No. 3. Atenuación.	7
Figura No. 4. Identador de Dureza Vickers.	12
Figura No. 5. Curva de DSC en el vidrio Fluoroindato.	20
Figura No. 6. DSC en vidrio Fluoroaluminato.	21
Figura No. 7. Curva DSC para el vidrio Fluorofosfato.	22
Figura No. 8. Curva DSC en vidrio Fluorozirconado.	23
Figura No. 9. Curva DSC para el vidrio Fluoroplomado.	24
Figura No. 10. Superposición de fragmentos de la matriz Fluoroplomada.	24
Figura No. 11. Superposición de fragmentos de la matriz Fluorozirconada.	25
Figura No. 12. Termograma de TGA para la matriz Fluorozirconada.	29
Figura No. 13. Termograma de TGA para la matriz Fluoroindata.	30

LISTA DE TABLAS

	Páginas
Tabla 1. Composiciones de las matrices y su acrónimo.	13
Tabla 2. Reactivos utilizados, grado de pureza y empresa fabricante.	14
Tabla 3. Temperaturas de fusión y recocido.	16
Tabla 4. Densidad, Índice de refracción y camino óptico.	19
Tabla 5. Temperaturas características y factores de estabilidad	23
Tabla 6. Calor específico para diferentes temperaturas presentes en el vidrio.	26
Tabla 7. Energía absorbida y liberada en la transición vítrea y en la cristalización.	27
Tabla 8. Altura de la exotermas de cristalización en unidades de flujo de calor	28
Tabla 9. Dureza Vickers y desviación estándar de la dureza.	32
Tabla 10. Puntos de fusión de los componentes de los vidrios.	33

INTRODUCCIÓN

La ciencia es el quehacer humano que busca describir la naturaleza, y con el estudio de ésta, y más exactamente de la física, ha sido posible obtener nuevos materiales de alta tecnología, dando solución a las necesidades de la sociedad.

El desarrollo que están teniendo los vidrios fluoruros en las últimas décadas exige una caracterización cada vez más completa; debido a la importancia de sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos como en fibra óptica, amplificadores ópticos, láser, etc. Introduciéndonos en este contexto se efectúa un análisis térmico para conocer, y en lo posible ampliar el rango de estabilidad vítrea (ΔT) de dichos materiales. Es de gran importancia buscar la forma de ampliar el rango de estabilidad vítrea, ya que uno de los problemas de estos materiales es presentar un rango de estabilidad vítrea relativamente pequeño, como por ejemplo: los vidrios fluoroindatos muestran un rango ΔT de hasta 100 °C [11], en los fluoroaluminatos es de hasta 114 °C [12], para los fluorofosfatos alcanza los 230 °C [13], y en los fluorozirconados es de 178.8 °C [14]. Estos rangos de estabilidad vítrea que son relativamente pequeños limitan las aplicaciones tecnológicas de este tipo de materiales.

A partir del análisis térmico será posible conocer el comportamiento del material con respecto a la temperatura. Para conseguir esto, utilizamos técnicas que están a nuestro alcance como lo son: calorimetría de barrido diferencial (DSC), análisis Termogravimétrico (TGA), y complementariamente se analiza la dureza Vickers de estos vidrios.

El interés por estos materiales está justificado, entre otras propiedades por, su amplio rango de transparencia, (300 nm hasta 10.000 nm) [1], presentar menores pérdidas por atenuación

(0.001 dB/Km en vidrios fluoroindatos) [20], una menor energía o frecuencia fonónica comparada con la de los vidrios a base de óxido de sílice, etc.

En el primer capítulo se hace una breve descripción del estado vítreo y de algunas de las familias relacionadas con este trabajo, mostrando algunas de sus características.

Las técnicas experimentales utilizadas de DSC, TGA y dureza Vickers, presentan un soporte teórico, y serán descritos en el segundo capítulo.

La parte experimental se describe en el tercer capítulo. Los resultados y el análisis de los mismos se realizarán en el capítulo cuarto.

Con base en lo obtenido se busca dar continuación a la caracterización sistemática que se desarrolla en el Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos complementando la caracterización óptica hecha de estos materiales con la caracterización lograda en este proyecto, mostrando el alcance tecnológico de estos materiales a través de las conclusiones que se presentan en el quinto capítulo.

1. ESTADO VÍTREO

Los vidrios según la *American Society for Testing Materials*, son definidos como un producto inorgánico fundido que se ha enfriado sin cristalizar.

También es posible definir un vidrio como, un líquido que ha perdido su habilidad para fluir, o bien, como un material sólido amorfo (con una simetría de corto alcance) y con características estructurales de líquido, en el cual se presenta una transición vítrea, y una transición hacia su cristalización. La manera más fácil de formar un vidrio es haciendo un enfriado rápido desde su estado líquido, lo suficientemente rápido para mantener su estado de líquido (sobrefriado) sin dar oportunidad a la cristalización. En principio, cuanto más rápido enfriemos el líquido más probable será que sobrepasemos la cristalización y consigamos mantener la sustancia en un estado metaestable líquido, cada vez más viscoso a medida que descendemos su temperatura, hasta que finalmente el material se solidifica, ¡pero sin cristalizar!

La Figura 1 es un esquema de cómo se logra la fabricación de un vidrio por medio del enfriado rápido. La línea punteada muestra como el material puede sufrir una cristalización o transición de fase de primer orden, esto sucede si al material se le imprime una razón de enfriamiento muy lenta la cual se le aplica desde su fase líquida (fusión) o también si al verterlo en un molde la temperatura de este es mayor o igual a la temperatura de cristalización T_x del material y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente.

La línea continua indica la formación del vidrio en función de la temperatura, para lograr obtener el vidrio es necesario que el material sea enfriado de una manera drástica y ligeramente por debajo de T_g , con el fin de que sea “ignorada” la cristalización, donde T_g es

el punto en el cual la curva sufre un cambio en su pendiente y recibe el nombre de temperatura de transición vítrea.

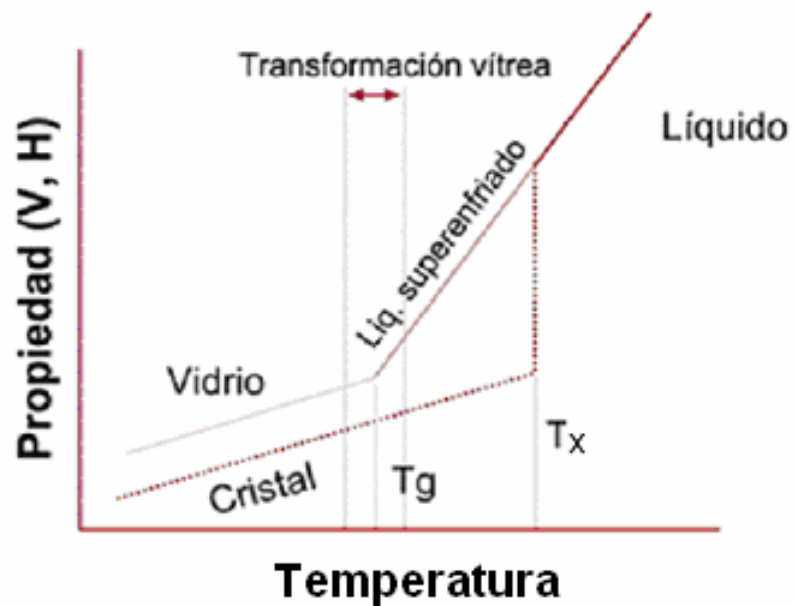


Figura No. 2. Formación vítrea y cristalina en función de la temperatura.

Las temperaturas T_x y T_g son importantes sobre todo por que la temperatura T_g es la temperatura límite en donde el material se comporta con todas sus propiedades vítreas y por ser este estado, metaestable, presenta un rango entre T_g y T_x en el cual comienza una absorción de energía por parte del material con el fin de reorganizarse para buscar su estado fundamental; es decir, busca la cristalización. Estas temperaturas son claves en las propiedades mecánicas, ópticas, etc. Y fundamentales para poder hacer uso de estas en alguna aplicación de tipo tecnológico.

1.1 VIDRIOS FLUORUROS.

Los vidrios fluoruros son nuevos materiales vítreos basados en halogenuros¹ inorgánicos, estos materiales son completamente sintéticos [4,6]. A principios de la década de los setenta se descubrió que el BeF_2 y ZnCl_2 tenían propiedades vitrificantes con estructura similar a la del sílice, pero con pequeño índice de refracción, baja dispersión, y con una extensa ventana de transmisión hasta aproximadamente 12000 nm [4]. Sin embargo son muy higroscópicos, y además de esto, el vidrio de BeF_2 presentó una alta toxicidad [6].

En 1974, M. Poulain [8,9] descubrió accidentalmente las propiedades vitrificantes del ZrF_4 al mezclarse con otros fluoruros. Con el surgimiento de la técnica CVD (Chemical Vapor Deposition), a través de la cual fue posible reducir la atenuación y la obtención de vidrios extremadamente puros, se reconoció el potencial de estos materiales para su aplicación en fibras ópticas.

Desde su descubrimiento, en los vidrios de fluoruros se ha obtenido una reducción en las pérdidas por atenuación de aproximadamente siete ordenes de magnitud, alcanzando valores menores a 1 dB/Km en la región próxima de 2500 nm [4].

Los vidrios fluoruros son obtenidos mediante el método de fusión de los componentes de un alto grado de pureza y posterior vertido en moldes precalentados. Además, el proceso implica tener cuidados especiales, dada la alta higroscopía de estos materiales; para el efecto se hace necesario utilizar cámaras secas con atmósfera inerte.

¹ Material en el cual sus aniones pertenecen al grupo VII A de la tabla periódica.

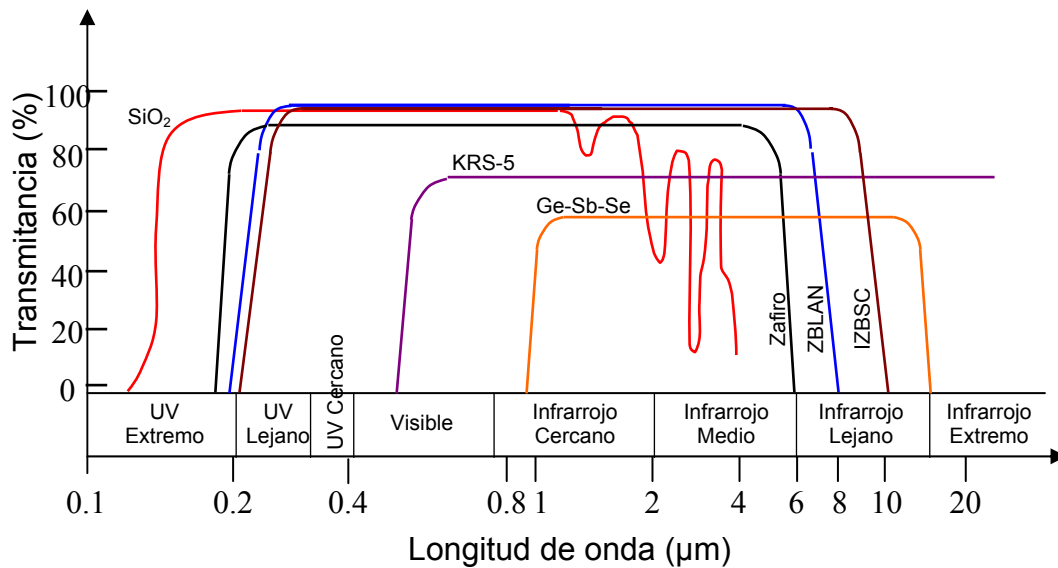


Figura No. 2. Ventanas de Transmisión.

Los vidrios a base de fluoruros son de gran interés gracias a su amplio rango de transparencia [4], el cual permite una transmisión desde el visible hasta el infrarrojo ($\approx 10.000 \text{ nm}$). En la figura 2, se muestra para comparación la transmisión óptica de algunos vidrios fluoruros y de sílice. La figura 3 muestra la evolución que ha tenido la atenuación en diferentes vidrios en función de las técnicas de preparación a través del tiempo. Así por ejemplo, los vidrios basados en ZrF_4 (fluorozirconados) tienen una transparencia desde 300 nm hasta alrededor de 5000 nm [2]; en tanto que los vidrios basados en InF_3 (fluoroindatos) alcanzan un rango de hasta 8.000 nm [4]. En relación con la atenuación se han obtenido atenuaciones del orden de 1.0 dB/Km en los vidrios fluoruros [2], y aun menores a ésta han sido encontradas por Poulain y sus colaboradores. En 1980 [20] al mezclar el InF_3 con fluoruros divalentes, se originó una nueva familia de vidrios, que fueron llamados vidrios fluoroindatos. Estos vidrios presentan una ventana de transmisión mayor (del orden de 10000 nm), una frecuencia fonónica baja de aproximadamente 510 cm^{-1} y una atenuación de 0.001 dB/km .

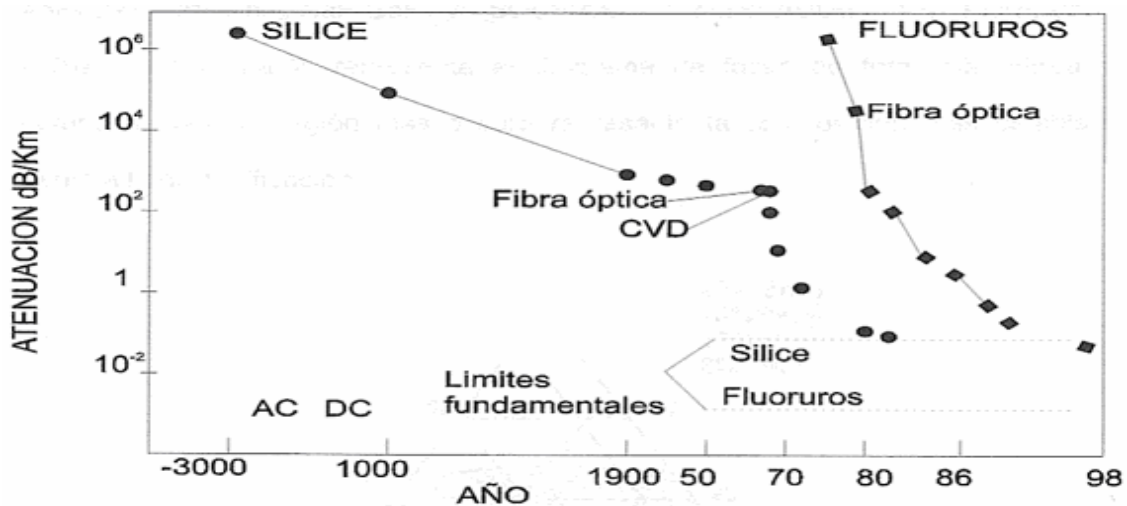


Figura No. 3. Atenuación.

1.2 ENERGÍA FONÓNICA.

La energía de vibración de red (arreglo) está cuantizada y al quantum de esta energía se le llama fonón, en analogía con el fotón de la onda electromagnética, las ondas elásticas en un cristal o vidrio son llamadas fonones. La energía de estas ondas elásticas de vibración de la red es la correspondiente energía fonónica de la red, que es de vital importancia en las matrices vítreas y sobre todo en este tipo de materiales debido a que una de sus características es la de ser hospederos de iones tierra rara para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. Los vidrios a base de óxidos presentan una frecuencia fonónica de $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$, mientras que los vidrios fluoruros presentan una frecuencia fonónica de menor orden, por ejemplo: en los fluorindatos y fluorozirconadas es de 510 y 580 cm^{-1} [11,19], respectivamente. Con esta frecuencia y energía fonónica es posible aprovechar las transiciones que presentan los iones tierras raras en la región del infrarrojo.

2. TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC).

La DSC es una técnica experimental, en la cual la muestra y un material de referencia² están sujetos a un cambio de temperatura programado con precisión, en la DSC la muestra y la referencia tienen sistemas de calentamiento individuales. Cuando ocurre una transición térmica (Un cambio físico o químico que da lugar a una emisión o absorción de calor) en la muestra, se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía transferida es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o producida en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de transición. Una gráfica de la diferencia de temperatura, ΔT , en función de la temperatura programada, T , indica las temperaturas de transición; ya sea, si las transiciones son exotérmicas o endotérmicas. La DSC permite una exactitud calorimétrica máxima que va desde -170 hasta 750 °C, los tamaños de muestra varían entre 0.1 y 100 mg.

El cambio de entalpía, ΔH , de la muestra es igual a la diferencia entre el flujo de calor hacia o desde la muestra, Q_s , y el flujo de calor hacia o desde el material de referencia, Q_r , (ΔH indica que el flujo de calor es el cambio de entalpía)

$$\Delta H = Q_s - Q_r \quad (1)$$

² Este es un material ya calibrado con el dispositivo DSC.

De acuerdo con la analogía térmica de la ley de ohm.

$$Q = \frac{T_2 - T_1}{R_{th}} \quad (2)$$

El flujo de calor es proporcional a la fuerza impulsora (La diferencia de temperatura entre las temperaturas T_2 y T_1) e inversamente a la resistencia térmica R_{th} .

$$\Delta H = Q_s - Q_r = \frac{T_c - T_s}{R_{th}} - \frac{T_c - T_r}{R_{th}} \quad (3)$$

Donde T_c , es una temperatura constante externa a la muestra y a la referencia; T_s , es la temperatura de la muestra, y T_r la temperatura de la referencia. El sistema esta diseñado de manera que los dos valores de T_c y los dos valores de R_{th} son idénticos. Por lo tanto.

$$\Delta H = -\frac{T_s - T_r}{R_{th}} \quad (4)$$

La señal medida es la tensión del termopar, que es proporcional a la diferencia de temperatura $T_s - T_r$. La integración del área bajo la curva DSC proporciona una medida de ΔH para las transiciones térmicamente inducidas de acuerdo con.

$$A = -km\Delta H \quad (5)$$

Donde A es el área; k la constante del instrumento, la cual es independiente de la temperatura; m, la masa; y H la entalpía de la reacción o transición.

2.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

La termogravimetría o análisis termogravimétrico (TGA), proporciona una medida cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. La técnica TGA puede registrar directamente la pérdida de peso como una función de la temperatura o del tiempo (cuando se opera en condiciones isotérmicas), para las transiciones que involucran una deshidratación o descomposición.

Las curvas termogravimétricas son características de un compuesto o material dado, debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura. Las velocidades de estos procesos térmicamente inducidos son frecuentemente una función de la estructura molecular. Los cambios de peso resultan de la formación y del rompimiento de los enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Los datos obtenidos por TGA son útiles en la caracterización de materiales al igual que en investigación de la termodinámica y la cinética de las reacciones y transiciones que resultan de la aplicación de calor a estos materiales. El intervalo usual para el TGA es desde la temperatura ambiente hasta 1200 °C, los tamaños de muestra varían de 1 a 300 mg.

2.3 DUREZA.

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación permanente (plástica) en su superficie, es decir, la resistencia que opone un material a ser rayado o penetrado. La dureza es además una mezcla complicada de resistencia a la fractura y deformación elástica y plástica. La dureza de un material se mide de varias formas dentro de las cuales se pueden destacar las durezas “mecánicas” y la dureza de Mohs.

La escala de dureza de Mohs es una escala no lineal especialmente al final, y va desde 1 (suave) a 10 (duro), los vidrios silicatos quedan entre la apatita (5) y el cuarzo (7). En las durezas mecánicas se utiliza un indentador (penetrador) sobre la superficie del material. Sobre este indentador se ejerce una carga conocida presionando el indentador a 90° de la superficie del material de ensayo durante un tiempo específico dado por el dispositivo. El indentador puede ser de diferentes formas, y según estas, es la huella que queda impresa en el material. De acuerdo a la geometría de la huella y a la carga, es posible obtener cuantitativamente el valor de dureza de la muestra. Se utilizan diferentes fórmulas para determinar el valor de la dureza. Es así como puede establecerse la dureza Brinell, Vickers, Knoop, y Rockwell. Actualmente hay dispositivos que leen la dureza de una forma digital. En este trabajo solo se hará referencia a resultados de la dureza Vickers.

2.3.1 DUREZA VICKERS.

En este caso, el indentador es un diamante en forma de pirámide de base cuadrada con un ángulo entre caras opuestas de 136° (figura 4). La dureza Vickers es también función de la carga aplicada sobre el indentador y el tamaño de la impresión resultante en el material que se está probando. Por tal razón, los números se expresan en términos de carga y área de la impresión. Como resultado de la forma del marcador, la impresión sobre la superficie de la muestra será un cuadrado. La longitud de la diagonal del cuadrado es medida por medio de un microscopio equipado con un micrómetro ocular que contiene fillos móviles. La distancia entre los fillos se indica en un contador calibrado en milésimas de milímetros. Por lo general, hay tablas para convertir la diagonal medida al número de dureza piramidal Vickers HV (de, Hardness Vickers), o por medio de la ecuación [15]:

$$HV = \frac{1,8544P}{d^2} \quad (6)$$

Donde P es la carga aplicada, en Kgf, y d la diagonal del cuadrado, en mm.

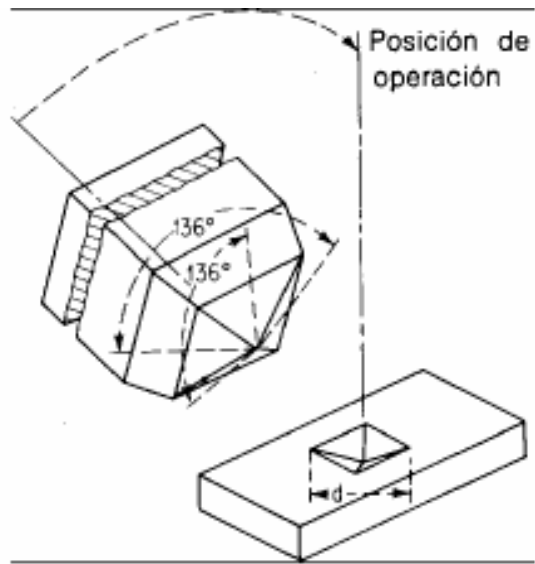


Figura No. 4. Identador de Dureza Vickers.

Esta prueba es útil para medir la dureza de hojas muy delgadas.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se fabricaron cinco matrices vítreas diferentes de las familias Fluoroindata, Fluoroplomada, Fluoroaluminata, Fluorozirconada y Fluorofosfata, con las siguientes composiciones:

Tabla 3. Composiciones de las matrices y su acrónimo.

Composición Vítreas (mol%)	Acrónimo de la matriz
34InF ₃ -20ZnF ₂ -20SrF ₂ -16BaF ₂ -6GaF ₃ -2GdF ₃ -2NaF	IZSrBGaGdN
30PbF ₂ -22GaF ₃ -18CdF ₂ -13InF ₃ -13ZnF ₂ -2NaF-2GdF ₃	PbGaCdIZnNGd
35AlF ₃ -20CaF ₂ -15YF ₃ -10MgF ₂ -10SrF ₂ -10BaF ₂	ACaYMgSrB
53ZrF ₄ -20BaF ₂ -20NaF-4LaF ₃ -3AlF ₃	ZBLAN
4.5P ₂ O ₅ -37.3YF ₃ -21.3BaF ₂ -17.7AlF ₃ -11SrF ₂ -4.2CaF ₂ -2.7MgF ₂ -1.3NaF	PYBASCaMgN

3.1 FABRICACIÓN DE LOS VIDRIOS.

Se fabricaron cinco vidrios de las matrices vítreas antes mencionadas, de 5 gr en peso utilizando el método de fusión [4] y debido a la alta higroscopia que presentan los fluoruros utilizados, se usaron cámaras secas con una atmósfera inerte de Ar, para evitar la contaminación de las muestras, y el contacto con la humedad atmosférica. Las etapas siguientes empleadas en la fabricación son:

- **Pesaje de los Reactivos.**

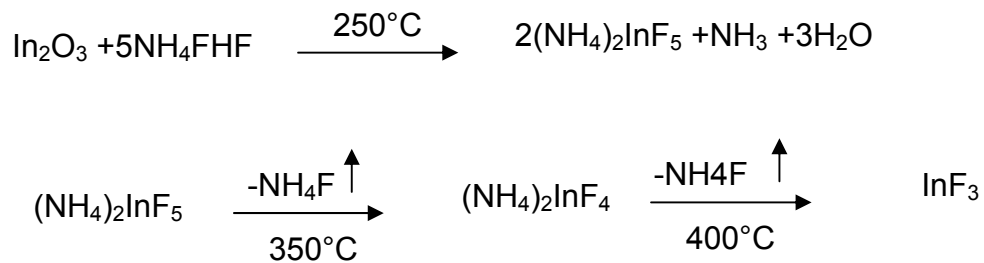
El proceso de pesaje según la composición establecida para cada muestra, se llevo acabo utilizando una balanza analítica Mettler Toledo AB204. Los reactivos utilizados y su respectivo grado de pureza se muestran en la Tabla 2.

Tabla 4. Reactivos utilizados, grado de pureza y empresa fabricante.

REACTIVOS	GRADO DE PUREZA [%]	FABRICANTE
Zr ₂ O ₃	Grade 1	Jonson Matthey, Materials Tegnology U. K.
In ₂ O ₃	99.997	Alfa Aesar
Ga ₂ O ₃	99.99	Aldrich Chem. Co.
Gd ₂ O ₃	99.99	Aldrich Chem. Co.
P ₂ O ₅	99.98	Alfa Aesar
AlF ₃	99.99	Alfa Aesar
BaF ₂	99.995	Alfa Aesar
CaF ₂	99.99	Aldrich Chem. Co.
CdF ₂	99.99	Alfa Aesar
LaF ₃	99.99	Alfa Aesar
MgF ₂	99.99	Alfa Aesar
NaF	99.98	Merck
NH ₄ FHF	97.3	J. T. Baker
PbF ₂	99.997	Alfa Aesar
SrF ₂	99.99	Alfa Aesar
YF ₃	99.99	Alfa Aesar
Zn F ₂	99.99	Aldrich Chem. Co.

- **Fluoración.**

Debido a que algunos de los reactivos no son fluoruros, sino óxidos, es necesario realizar un paso intermedio; para convertir éstos reactivos en fluoruros, para esto, se deben sintetizar por el método convencional utilizando un exceso de bifluoruro de amonio NH_4FHF . La reacción química correspondiente, por ejemplo, para el In_2O_3 es [16].



La liberación continua de NH_4F produce una atmósfera rica en flúor, lo cual asegura una alta tasa de conversión. El resultado es un producto policristalino y libre de óxidos contaminantes.

- **Fusión.**

La fusión se realiza en el interior de la cámara seca. La temperatura de fusión T_f para cada matriz es diferente y es mostrada en la Tabla 3.

- **Vertido.**

El fundido es vertido en un molde precalentado a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de transición vítrea de la muestra. Esta temperatura no puede ser mayor a la temperatura de transición vítrea ni a su ΔT (estabilidad vítrea) pues se puede presentar la cristalización en el vidrio, lo que se manifiesta experimentalmente con una adherencia del fundido al molde (cristalización), como tampoco puede ser muy pequeña

ya que la diferencia de temperatura de la fusión con respecto a la del molde debe evitar un choque térmico que produzca fracturas en el vidrio. Debido a que se tienen diferentes matrices la temperatura a la cual debe estar precalentado el molde (T_r) es diferente y se presenta en la Tabla 3.

Tabla 5. Temperaturas de fusión y recocido.

Matriz	Acrónimo	T_f (°C)	T_r (°C)
Fluoroindata	IZSrBGaGdN	810	270
Fluoroplomada	PbGaCdIZnNGd	790	241
Fluoroaluminata	ACaYMgSrB	850	240
Fluorozirconada	ZBLAN	850	240
Fluorofosfata	PYBASCaMgN	950	280

- **Recocido.**

Una vez vertido el fundido en el molde, es colocado en una mufla a la temperatura de precalentamiento del molde (T_r) la cual se reduce a una razón de aproximadamente 1 °C/min, hasta alcanzar la temperatura ambiente. Este proceso se realiza para aliviar las tensiones propias del material, debidas al cambio abrupto de temperatura que sufre la matriz.

- **Pulido.**

Finalmente las muestras son pulidas, hasta alcanzar una calidad óptica, dándoles la forma de paralelepípedo, lo cual se logra con el uso de una pulidora Metaserv 2000.

3.2 PARÁMETROS FÍSICOS.

Los parámetros físicos medibles más importantes para este trabajo, y en el grupo de investigación, que están a nuestro alcance son: la densidad, el índice de refracción y el camino óptico (o espesor de la muestra³).

3.2.1 DENSIDAD (ρ).

La densidad (ρ) de un cuerpo homogéneo es la relación de su masa a su volumen o, lo que es lo mismo, la masa de una unidad de volumen. Para cada una de las muestras fue tomada la medida de su densidad, estas medidas fueron obtenidas usando una balanza electrónica Metler Toledo, modelo AB204, con un aditamento ME-33360 para medidas de densidad en sólidos, utilizando el principio de Arquímedes, tomando como referencia agua destilada con un error de $\pm 0.03 \text{g/cm}^3$.

3.2.2 ÍNDICE DE REFRACCIÓN (n).

El índice de refracción (n) mide la razón entre la velocidad de la radiación en el vacío, c , y la velocidad de radiación en un medio ópticamente diferente, c_m , ($n = c/c_m$).

El índice de refracción fue medido utilizando un refractómetro Abbe 3L y el camino óptico también fue medido y se usó para esto un calibrador.

³ Esto es el camino que recorre la luz o radiación electromagnética cuando es necesario su espectro.

3.3 MEDIDAS DE CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC).

Las medidas de DSC fueron realizadas en un calorímetro Q10 V8.1 Build 261 de TA Instruments de la Escuela de Ingeniería Química, usando un porta muestra de aluminio. La prueba se hizo hasta los 550 °C con una razón de calentamiento de 10 °C/min, manteniendo un flujo de N₂ para evitar la contaminación de las muestras.

El tamaño de las muestras usadas fue de 9 mg. Se definió este tamaño para efectos de comparación entre las diferentes matrices, puesto que si se utilizan diferentes tamaños las temperaturas de cristalización y transición vítrea se alteran para varios fragmentos del mismo vidrio.

3.4 EVALUACIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA.

Las curvas de termogravimetría se obtienen usando una balanza termogravimétrica Universal V1.7F de TA Instruments con una exactitud de $\pm 0.1\%$ de peso, con un porta muestras de aluminio. Facilitados por la escuela de ingeniería química de la UIS.

Se uso una razón de calentamiento de 10 °C/min hasta los 550 °C, en presencia de N₂.

3.5 MEDIDAS DE DUREZA VICKERS.

Para la medición de la dureza, se utilizó un microdurómetro Leitz Wetzlar 859866 facilitado por la escuela de Ingeniería Metalúrgica de la UIS. El tiempo de duración de la indentación fue de 20 s, y la carga aplicada fue de 0.49N (50gf), se uso un indentador Vickers y las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

4. CÁLCULOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.1 DENSIDAD E ÍNDICE DE REFRACCIÓN.

La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos para la densidad el índice de refracción y el camino óptico de las muestras.

Debido a la poca calidad óptica de la matriz Fluorofosfata, su índice de refracción no se midió, ya que la muestra no es totalmente transparente.

Tabla 6. Densidad, Índice de refracción y camino óptico.

Acrónimo	Densidad [g/cm³]	Índice de Refracción (n)	Camino Óptico [cm]
IZSrBGaGdN	5.00	1.4835	0.210
PbGaCdIZnNGd	6.19	1.6010	0.255
ZBLAN	4.27	1.5010	0.240
PYBASCaMgN	4.18	----	0.260
ACaYMgSrB	3.78	1.4295	0.240

Es posible estimar que los vidrios fluoruros son más densos que los de óxido de sílice (2.5 g/cm³) debido a que sus componentes químicos poseen un mayor peso atómico.

4.2 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL.

De los diagramas de DSC, es posible obtener la temperatura de transición vítrea T_g , la temperatura de cristalización T_x , y la temperatura de la máxima exoterma T_p . Los parámetros T_g y T_x se obtienen de la siguiente forma [5]; se traza una línea tangente a la línea base y otra tangente a la pendiente inicial de la curva, y se ubica el punto de intercepción de estas rectas, tal y como se muestra en las figuras (5-9).

Con estos parámetros experimentales es posible calcular el rango de estabilidad vítrea y el parámetro de Saad, que están dados por las ecuaciones (7) y (8), respectivamente.

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (7)$$

$$S = (T_p - T_x)(T_x - T_g)/T_g \quad (8)$$

Y sus resultados son presentados en la Tabla 5. Las figuras (5-9), muestran las curvas de DSC tomadas para realizar estos cálculos.

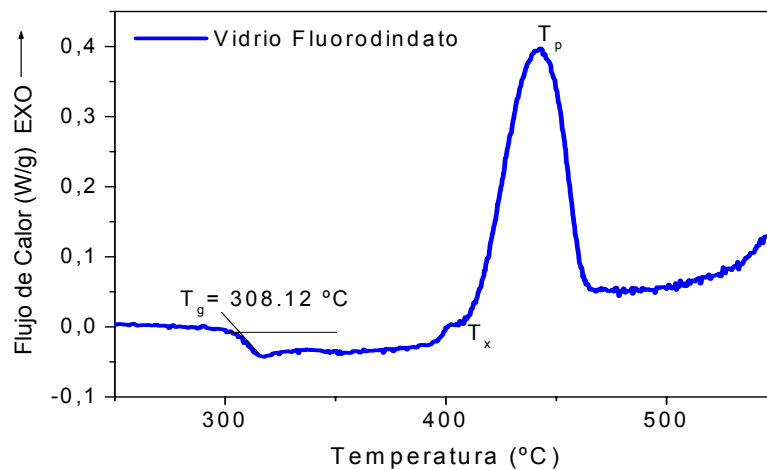


Figura No. 5. Curva de DSC en el vidrio Fluorodindato.

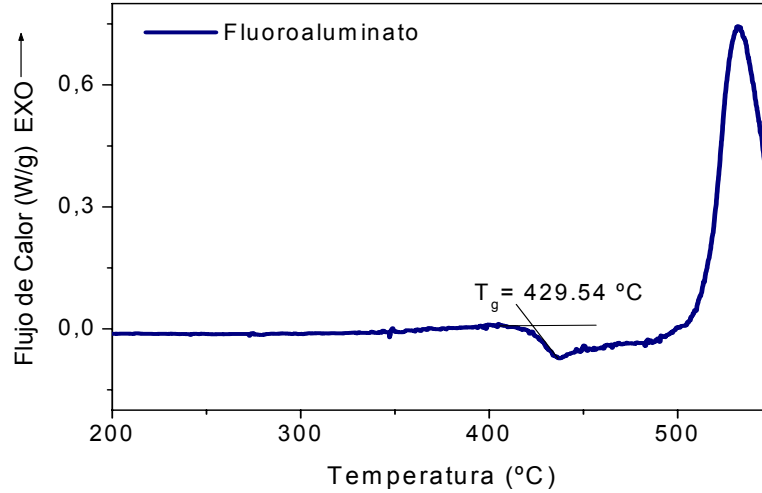


Figura No. 6. DSC en vidrio Fluoroaluminato.

Es importante que T_g sea alto ya que es la temperatura máxima a la cual el material se comporta como un vidrio, en la región de la estabilidad vítrea, ΔT , el material muestra una tendencia hacia la cristalización, al llegar a la temperatura de cristalización T_x , este comienza a liberar la energía asociada al desorden del material, buscando alcanzar su estado de mínima energía; es decir la cristalización, esto se puede apreciar por la exoterma después de la transición vítrea, T_g . Por esto es que el material tendrá para sus propiedades vitreas una temperatura límite T_x y que para efectos de caracterización es comparada por medio de su ΔT .

Según esto, y los resultados mostrados en la Tabla 5. se observa que la matriz con mayores factores de estabilidad es la Fluoroindata con $\Delta T = 105,34 \text{ } ^\circ\text{C}$ y $S = 10,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Las matrices Fluoroaluminata (figura 6) y Fluorofosfata (figura 7) presentaron un comportamiento muy similar al de la Fluoroindata, en cuanto a la forma de su curva, el cual también es similar al mostrado por la literatura, pero con diferentes valores de T_g , T_x , T_p , ΔT y S .

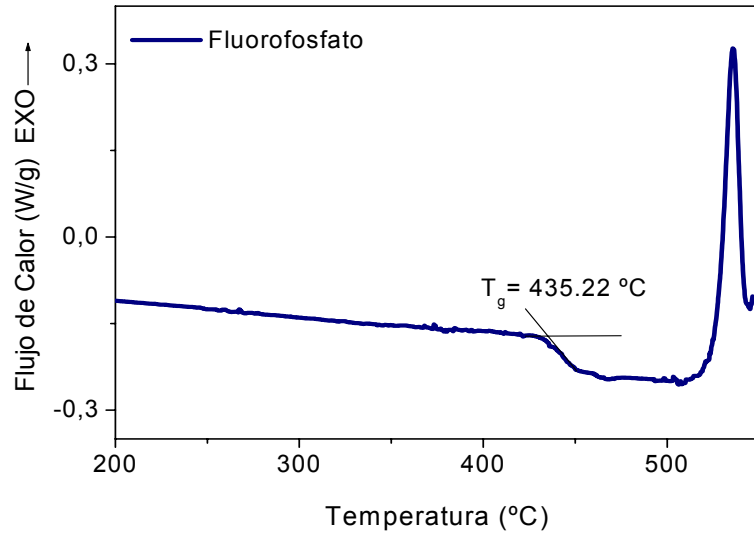


Figura No. 7. Curva DSC para el vidrio Fluorofosfato.

La matriz Fluorofosfata debido a su alto T_g es la que más temperatura puede soportar, llegando a una temperatura máxima del orden de $\approx 527,52 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Para los vidrios Fluorozirconados y Fluoroplomados, el comportamiento fue muy diferente al mostrado por las matrices anteriores, ver figuras 8 y 9. Estas matrices muestran dos exotermas después de que sucede la transición vítrea. Estos dos picos deben corresponder a dos fases cristalinas próximas presentes en el material; esto es posible, puesto que se percibe que la liberación de energía en estas dos matrices es por etapas, en este caso dos etapas y que cada una necesita de una temperatura diferente para poder relajarse totalmente y llegar a su estado de mínima energía, es decir, tendiendo a la cristalización.

Tabla 7. Temperaturas características y factores de estabilidad

Muestra	Acrónimo	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)
1	IZSrBGaGdN	308,12	413,46	442,86	105,34	10,1
2	PbGaCdIZnNGd	256,88	289,37	296,84	32,49	0,9
3	ACaYMgSrB	429,54	516,29	531,86	86,75	3,1
4	ZBLAN	272,51	357,88	373,5	85,37	4,9
5	PYBASCaMgN	435,22	527,52	535,6	92,3	1,7

Para el cálculo de los parámetros de temperatura en estos casos, se realizó la medición de T_x en la primera exoterma ya que allí es donde comienza el cambio más drástico en la estructura del material. Con el fin de confirmar si la aparición de estos dos picos son característicos del material se hizo una prueba de duplicado, que consistió en tomar dos fragmentos del mismo vidrio y bajo las mismas condiciones introducirlo en el calorímetro, en las figuras 10 y 11 se muestra el resultado obtenido. De la gráfica se aprecia que este comportamiento si es característico del material; además de esto se comprueba la homogeneidad del vidrio.

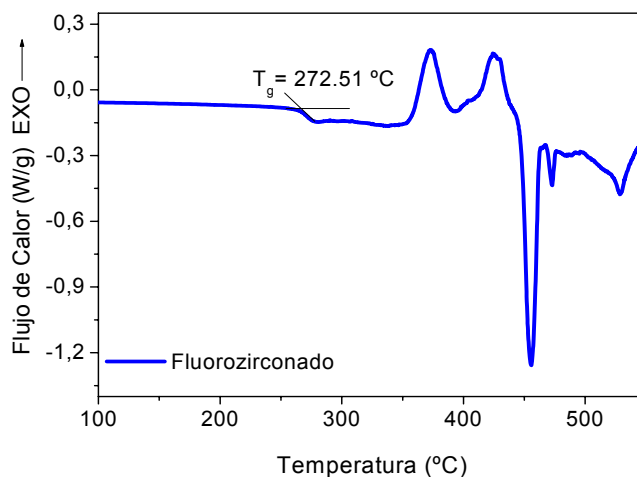


Figura No. 8. Curva DSC en vidrio Fluorozirconado.

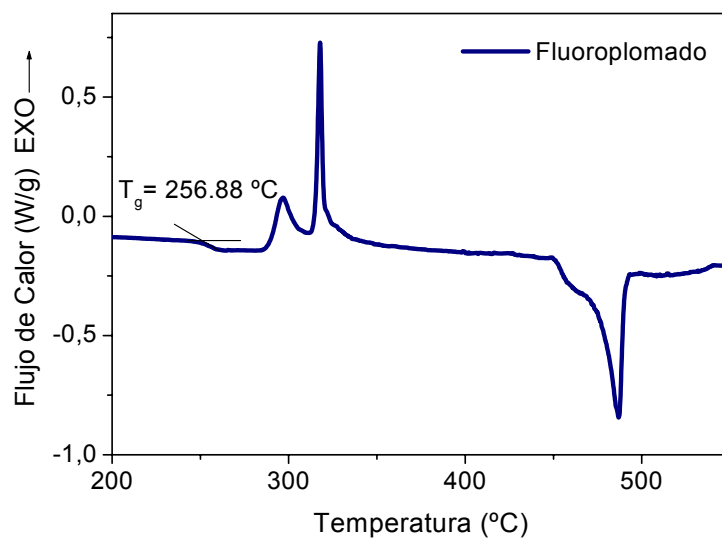


Figura No. 9. Curva DSC para el vidrio Fluoroplomado.

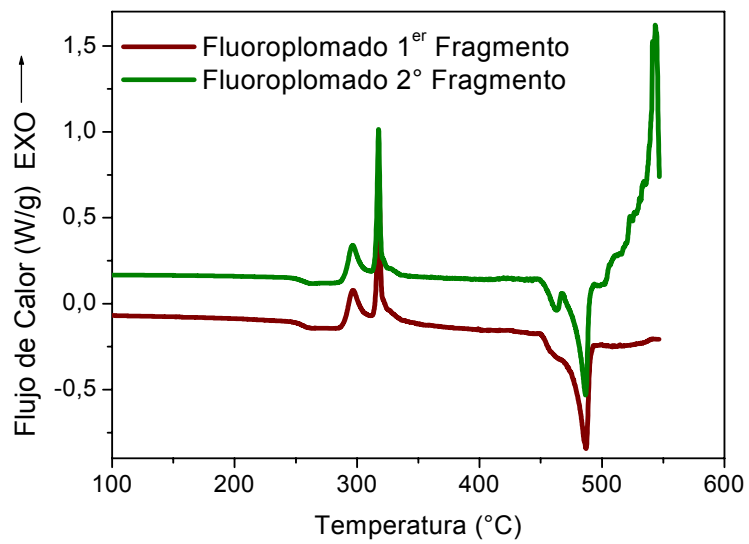


Figura No. 10. Superposición de fragmentos de la matriz Fluoroplomada.

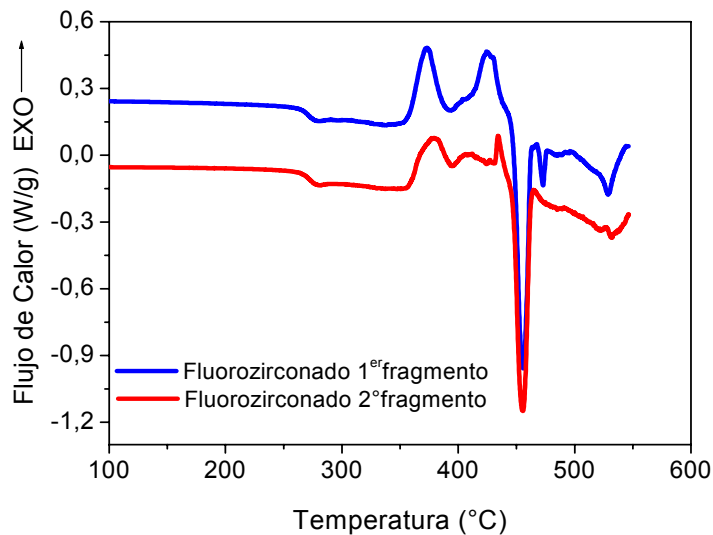


Figura No. 11. Superposición de fragmentos de la matriz Fluorozirconada.

4.2.1 CALOR ESPECÍFICO.

El calor específico o capacidad calorífica específica, C , de un cuerpo, es la cantidad de calor necesaria para aumentar su temperatura en una unidad por unidad de masa, sin cambio de estado:

$$C = \frac{Q}{m \cdot \Delta T'} \quad (9)$$

En donde Q es la cantidad de calor, m la masa y $\Delta T'$ la diferencia entre las temperaturas inicial y final.

Por medio de la curva de DSC es posible obtener el calor específico de la muestra, debido a que esta prueba se basa en el principio físico del equilibrio termodinámico, manteniendo este equilibrio entre la muestra y la referencia. El termograma lo que nos muestra es el

flujo de calor entre los dos hornos el de la muestra y el de la referencia, contra la temperatura; es decir, lo que se obtiene es el calor absorbido o liberado por el material en función de la temperatura. Teniendo en cuenta que la razón de calentamiento ($\Delta T'$) [18], que para este caso se tomó como $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min} = 10\text{ K}/\text{min} \approx 0.16666\text{ K}/\text{s}$, se obtienen valores para el calor específico, dados por la Ecuación 10.

$$\frac{\Phi}{\Delta T'} = C \quad (10)$$

Tabla 8. Calor específico para diferentes temperaturas presentes en el vidrio.

Acrónimo	C (J/Kkg) para las Temperaturas		
	T<T _g	T=T _g	T _g <T<T _x
IZSrBGaGdN	13,015 ^a	-122,585	-207,788 ^f
PbGaCdIZnNGd	-611,424 ^b	-784,831	-853,834 ^g
ACaYMgSrB	63,243 ^c	-239,890	-212,769 ^h
ZBLAN	-461,718 ^d	-759,630	-849,634 ⁱ
PYBASCaMgN	-978,639 ^e	-1100,444	-1462,859 ^j

Temperaturas para las cuales se calculo el calor específico: ^a 267,85; ^b 240,92; ^c 400,07; ^d 237,02; ^e 400,48; ^f 358,23 ^g 268,63; ^h 474,86; ⁱ 300,35; ^j 476,36 en unidades de ($^\circ\text{C}$), para el calculo se pasaron a (K).

De la Ecuación 10, se tiene el calor específico y es posible graficarlo en función de la temperatura, y se obtienen curvas muy similares a las expuestas en DSC, puesto que es como si tuviéramos la misma función, solo que dividida por una constante, de acuerdo a esto se da el calor específico de cada matriz para ciertas temperaturas especiales y es registrado en la Tabla 6. El signo negativo significa, que la matriz esta absorbiendo calor o energía la cual es posible decir que esta utilizando para romper enlaces atómicos y reorganizar su estructura, ya que las endotermas se grafican hacia abajo en el diagrama de DSC, y el signo positivo es asociado a la liberación de calor.

Según la Ecuación 9, y despejando el termino Q/m , es posible hallar la energía por unidad de masa necesaria para que el vidrio pase por la transición vítrea y la energía necesaria para que inicie la cristalización, tomando la temperatura de transición vítrea T_g para la energía de la transición vítrea y T_x para la energía de la cristalización, es decir.

$$\frac{Q}{m} = \frac{E}{m} = CT \quad (11)$$

De la Ecuación. 11 y los datos suministrados de calor específico se encuentra la energía por unidad de masa para cada matriz, los resultados son incluidos en la Tabla 7.

Tabla 9. Energía absorbida y liberada en la transición vítrea y en la cristalización.

Acrónimo	E (kJ/kg)	
	T=T_g	T=T_x
IZSrBGaGdN	-71,25	139,61
PbGaCdIZnNGd	-415,99	347,68
ACaYMgSrB	-168,57	803,36
ZBLAN	-414,50	432,76
PYBASCaMgN	-779,60	562,05

Donde la temperatura esta en grados Kelvin (k), y la energía en kilojoules/kilogramo.

De la tabla anterior podemos deducir que la matriz que necesita más energía para romper sus enlaces es la Fluorofosfata; ya que se le debe suministrar una energía de $\approx 779,60$ (kJ/kg) para empezar a reorganizar su estructura, se puede inferir entonces que a causa de esto, la matriz presenta la mayor temperatura de transición vítrea.

Al calcular la altura de las exotermas de cristalización se puede ver cuanta es la energía liberada por la matriz en este proceso de relajación estructural, utilizando el flujo de calor (Φ). Para las matrices con dos picos fueron sumadas las dos alturas para obtener el flujo de

calor total liberado por el vidrio para lograr su cristalización. Estas alturas comparadas con el rango de estabilidad vítrea ΔT son mostrados en la Tabla 8.

Tabla 10. Altura de las exotermas de cristalización en unidades de flujo de calor.

Matriz	$\Delta\Phi$(W/g)	ΔT (°C)
IZrBGaGdN	0,43193	105,34
PbGaCdIZnNGd	1,01808	32,49
ACaYMgSrB	0,78006	86,75
ZBLAN	0,58774	85,37
PYBASCaMgN	0,5707	92,3

El delta del flujo de calor es la cantidad de calor (energía) que es liberada por el vidrio para alcanzar la cristalización, buscando su estado de mínima energía. De acuerdo a los valores obtenidos se aprecia una posible relación entre la altura de estas exotermas y su rango de estabilidad vítrea, ya que el delta del flujo es pequeño para las matrices cuya estabilidad vítrea es alta, con la excepción de las matrices zirconada y la aluminata.

Parece existir alguna relación entre $\Delta\Phi$ y la energía fonónica de las matrices. Puesto que según lo expresado en la literatura [19], las frecuencias fonónicas más bajas corresponden al Fluoroindato y Fluorozirconado con un valor de 510 y 580 cm^{-1} [11,19], respectivamente, lo cual concuerda con los deltas de flujo más bajos, aunque en este análisis no es bueno tener en cuenta la matriz Fluorofosfata, debido a su poca calidad óptica.

Se espera que el comportamiento mostrado entre las exotermas y las dos frecuencias fonónicas reportadas por la literatura se cumpla para las demás matrices, pero para esto es necesario conocer los valores de las energías fonónicas de estas matrices las cuales en la literatura no ha sido posible encontrarlas.

Al tener un material con una baja energía fonónica es posible decir que es muy similar a un cristal, debido a que estos cuentan con la más baja energía fonónica. Y como la energía

que debe relajar el vidrio para obtener su estado de mínima energía es pequeño es posible idealizar que las matrices con este comportamiento (Fluoroindata y Fluorozirconada) son menos amorfas comparadas con las demás matrices.

4.3 TERMOGRAVIMETRÍA.

Con esta medida se busca conocer la (deshidratación o) descomposición de las matrices con respecto a la temperatura. Las curvas de TGA obtenidas indican que estas matrices no sufren descomposiciones por lo menos hasta los 550 °C, que fue hasta donde por motivos experimentales se trabajó, ver figuras 12 y 13. Ya que el residuo obtenido en las pruebas es muy alto.

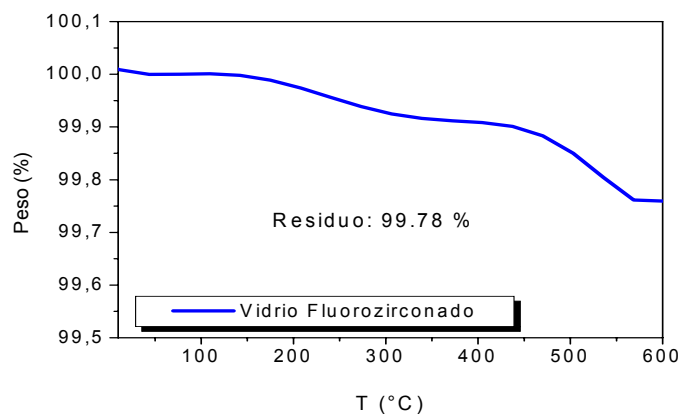


Figura No. 12. Termograma de TGA para la matriz Fluorozirconada.

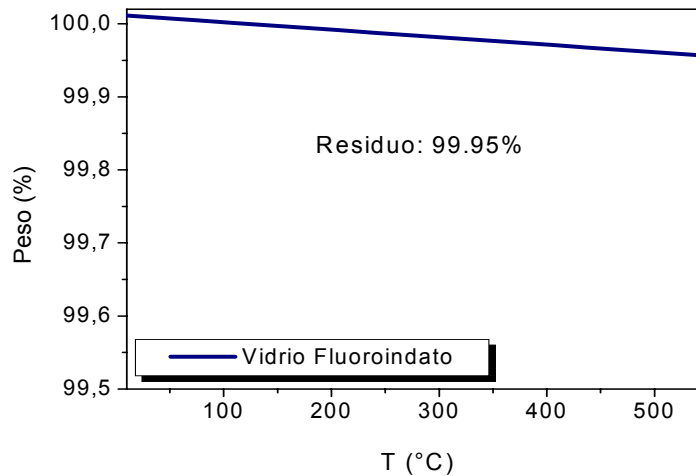


Figura No. 13. Termograma de TGA para la matriz Fluoroindata.

De esta forma se deduce que en la transición vítrea y en la temperatura de cristalización no influye la descomposición de alguno de los componentes de la matriz puesto que, no aparece tal descomposición en esta prueba, lo que indica que los cambios registrados en DSC son cambios físicos correspondientes a transiciones de fase de primer orden (cristalización), y segundo orden (transición vítrea), es decir, solo son cambios en la estructura del material.

4.4 DUREZA VICKERS.

La dureza Vickers ha sido poco medida, puesto que lo que aconseja la ASTM es la medida de dureza knoop debido a que la profundidad de la huella en esta es 1.5 veces menor que la producida por el indentador Vickers [15], pero debido a que el indentador Knoop no se encontraba funcionando de la forma apropiada. Para superar esto se usó una carga baja con el fin de que la profundidad fuera menor y la huella admisible por la norma [15].

La dureza Vickers HV fue calculada a partir de la ecuación 6 y medida según la norma ASTM C1327-03 [15]. De la Tabla 5. se observa que las matrices más duras son aquellas cuyo T_g es alto. En este caso se compararon todas las matrices, excepto la Fluoroplomada, ya que es muy higroscópica, y crea una película frágil en la superficie que no permitió una medida de dureza de la forma adecuada; esto a su vez explica por que su desviación estándar es la mas alta.

En la matriz Fluorofosfata esta desviación también es relativamente alta, y se debe a que la muestra no es en su totalidad transparente, sino que presenta dos regiones, una con mayor transparencia que la otra. Siendo la región más transparente de menor dureza del orden de $\approx 575 \text{ kg/mm}^2$, mientras que la zona de menor transparencia muestra una dureza de aproximadamente 613 kg/mm^2 . Las indentaciones para esta muestra se realizaron en una región entre las dos zonas señaladas anteriormente.

En el proceso de medición fueron tomadas 6 indentaciones con el fin de encontrar la dureza media y una desviación estándar pequeña, las cuales están dadas según las ecuaciones 12 y 13.

$$\overline{HV} = \frac{\sum HV_n}{n} \quad (12)$$

Donde, HV_n es la dureza obtenida de la n ésima indentación y n el número de indentaciones.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\overline{HV} - HV_n)^2}{n-1}} \quad (13)$$

Tabla 11. Dureza Vickers y desviación estándar de la dureza.

Acrónimo	\overline{HV} (kg/mm ²)	Desviación Estándar
IZSrBGaGdN	356,4	9,4
PbGaCdIZnNGd	307,9	50,0
ACaYMgSrB	592,0	13,8
ZBLAN	342,7	3,5
PYBASCaMgN	611,5	18,5

La dureza de estos vidrios es posiblemente explicable por su carácter amorfo; es decir, en estos materiales hay diferentes tipos de enlaces (fuerzas) atómicas que impiden la indentación, haciendo al material duro. Similarmente, un grado mayor de desorden atómico y molecular con enlaces más fuertes generará mayor resistencia a la deformación causada por el indentador.

La temperatura de transición vítrea muestra cuanta debe ser la energía necesaria para que la red empiece a romper los enlaces que le dan su carácter de amorfo. Con base en esta idea se ve, que las matrices que presentan mayor T_g , es porque sus enlaces son más fuertes, lo cual también se ve sustentado en la Tabla 7 donde se aprecia la energía que se debe dar a la matriz para romper sus enlaces, mostrando que existen enlaces fuertes en las matrices con mayor T_g y por esto son las matrices mas duras; lo cual también permite inferir que, posiblemente con respecto a su “arreglo” (de corto alcance) pueden eventualmente definirse (o formarse) celdas muy compactas. Pero establecer una idea mas estructurada al respecto necesita de más pruebas experimentales.

En cuanto a la composición química, es posible notar de las composiciones moleculares de las matrices fabricadas, que la matriz Fluorofosfata y la Fluoroaluminata solo se diferencian por los componentes NaF y el P₂O₅, presentes en la matriz Fluorofosfata; por ser estas las matrices con mayores T_g , es posible notar que la presencia de NaF y P₂O₅ aumentan la temperatura de transición vítrea y la estabilidad vítrea. La matriz Fluorofosfata a parte de

esto es la matriz con mayor numero de componentes, y según sus características responde bien al “principio de confusión” [11], el cual establece que, en el proceso de formación del amorfo, hay una tendencia de los componentes por alcanzar su estado de energía más baja pero al incrementarse el número de componentes, la posibilidad de una organización más estable energéticamente y estructuralmente se hace más compleja favoreciendo el arreglo amorfo.

Por medio de las temperaturas de fusión de cada uno de los componentes [17] de las matrices las cuales se muestran en la Tabla 10. Puede obtenerse alguna posible relación entre estas temperaturas y la temperatura de transición vítrea. Como también para la temperatura de fusión, la cual se manifiesta en las curvas de DSC como una endoterma muy pronunciada (pico por debajo del eje y) que se presentó en las matrices Fluorozirconada y Fluoroplomada figuras 8 y 9.

Tabla 12. Puntos de fusión de los componentes de los vidrios.

Reactivos	Punto de Fusión [°C]
LaF ₃	1493
SrF ₂	1473
CaF ₂	1403
YF ₃	1387
BaF ₂	1353
AlF ₃	1291
MgF ₂	1261
GdF ₃	1231
InF ₃	1170
CdF ₂	1100
NaF	993
Zn F ₂	872
PbF ₂	855
GaF ₃	800
ZrF ₄	600
P ₂ O ₅	340

Las matrices cuyo T_g es alto como la Fluorofosfata, Fluoroaluminata y Fluoroindata tienen la mayoría de componentes con una temperatura de fusión muy alta (por encima de los 1000 °C). Además tienen un porcentaje estimablemente alto en la composición de cada una de estas matrices vítreas.

En las matrices Fluorozirconada y Fluoroplomada sus mayores componentes son el ZrF_4 y PbF_2 , respectivamente, estos componentes muestran temperaturas de fusión relativamente bajas, y los demás componentes de estas matrices muestran que se comportan de forma similar, es decir, tienen temperaturas de fusión bajas. Posiblemente por esto es que sus temperaturas de transición vítrea son muy bajas y también las temperaturas de fusión de las matrices Fluorozirconada y Fluoroplomada es relativamente baja.

En la matriz Fluoroplomada solo el CdF_2 presenta una temperatura alta del orden de ≈ 1100 °C pero este solo compone el 18% del vidrio, lo cual no ayuda a que su T_g sea alto.

En la matriz Fluorozirconada hay tres componentes que pasan de 1000 °C. BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 pero su porcentaje en la composición es pequeño, a excepción del BaF_2 . Pero debido a que el ZrF_4 que tiene una temperatura de fusión del orden de aproximadamente 600 °C y es el mayor componente de la matriz, junto con el NaF que compone el 20% del vidrio cuya temperatura de fusión no es alta, por ser estos los mayores componentes son quienes más influyen en las temperaturas características de la matriz como por ejemplo en su temperatura de transición vítrea, haciéndola pequeña.

CONCLUSIONES

- α De la Tabla 5 se puede observar, que la temperatura de transición vítrea T_g aumenta si se incrementa el número de componentes del vidrio, lo cual esta en acuerdo con el “principio de confusión”.
- α La matriz Fluoroindata es entre las matrices estudiadas quien presentó mejores parámetros de estabilidad térmicos ($\Delta T=105.34$ °C, y $S=10.1$ °C), por lo cual puede ser aplicada en bastones láser de baja potencia.
- α La matriz Fluoroindata que se trabaja en el Grupo de Investigación en Materiales Fotónicos la cual mostró los mejores parámetros de estabilidad (ver Tabla 5), también es la mejor comparada con los resultados mostrados por Boutarfaia y M. Poulain [11].
- α Observando la Tabla 10 se aprecia que, los vidrios cuyos componentes presentan mayores puntos de fusión, presentan T_g y T_x altos.
- α De la Tabla 10 también se observa que la temperatura de transición vítrea aumenta si se usan componentes formadores⁴ con mayores puntos de fusión.
- α Los cambios registrados en DSC no son cambios químicos, sino físicos asociados a la reorganización estructural del material, según el comportamiento mostrado por las muestras al practicárseles la prueba de TGA.

⁴ Componentes en mayor porcentaje en la composición vítrea.

- α Los materiales que fueron objeto de este estudio son efectivamente materiales vítreos, debido a su transición vítrea y respectiva cristalización, mostradas en las curvas de DSC.
- α En la Tabla 8, y a partir del análisis hecho con respecto a esta tabla y a la frecuencia fonónica, se observa que para pequeños $\Delta\Phi$ se registran las menores frecuencias fonónicas, y amplios ΔT .
- α En un mismo vidrio es posible inferir la existencia de dos fases cristalinas próximas, según lo exhibido en la prueba de DSC en las matrices Fluorozirconada y Fluoroplomada.
- α La dureza es una implicación del carácter iónico del material, ya que depende de lo fuerte que sean los enlaces en el amorfo, presentando de igual forma un alto valor de dureza en las matrices con mayor carácter iónico.
- α Comparando la Tabla 9 con la Tabla 5 se tiene que para las matrices con mayor T_g se presentaron los mayores valores de dureza, ya que si T_g es alto indica que se debe aplicar una energía alta para poder romper enlaces, es decir, presentan enlaces atómicos fuertes.
- α Según lo mostrado en la Tabla 9, la matriz con mayor dureza es la Fluorofosfata (611.5 kg/mm^2), y la matriz con menor dureza es la Fluoroplomada (307.9 kg/mm^2) pero con un alto valor en su desviación estándar el cual es analizado con mayor detalle en el capítulo anterior.

Para sus aplicaciones tecnológicas se obtiene:

- α La matriz Fluorofosfata presenta mejores cualidades para su aplicación en un bastón láser de alta potencia, ya que soporta temperaturas altas las cuales son necesarias en un láser debido a la alta energía que se genera en éste, T_g es 435.22 °C y el $\Delta T = 92.3$ °C, lo que garantiza que se comportara como vidrio hasta una temperatura por debajo de ≈ 527.52 °C.
- α Las matrices Fluoroaluminata y la Fluoroindata podrían ser utilizadas en un láser de baja potencia según sus propiedades térmicas, mostradas en la Tabla 5.
- α Según lo mostrado en la Tabla 9, la matriz Fluorofosfata para su aplicación en fibras ópticas no es conveniente por su fragilidad, debido a su alta dureza.
- α Para el estirado de fibras ópticas pueden ser apropiadas la matriz Fluoroindata y la Fluorozirconada (utilizada actualmente) debido a su poca dureza (356.4 y 342.7 kg/mm², respectivamente.) que implica una menor fragilidad.
- α Estas mismas matrices, la Fluoroindata y Fluorozirconada pueden usarse en amplificadores ópticos gracias a su poca dureza y propiedades térmicas.
- α Para un futuro trabajo se hará necesario el desarrollo de composiciones creadas a partir de los resultados obtenidos, y realizándolo de una manera sistemática cambiando en la composición solo algunos componentes, realizar estas medidas y complementarlas con DDX, medir o calcular la energía fonónica, etc.

REFERENCIAS

- [1] FLÓREZ L. A, FLÓREZ S. M. *Caracterización de Vidrios Multicomponentes con Base en Fluoruros Dopados con Tm^{3+} y Dy^{3+} . Proyecto Dif, Informe Final, Cod. 7172, (1998).*
- [2] COSTA B. J., SOUFIANE A. and MESSADDEQ Y. *Stabilization of Fluorindate Glasses by Magnesium Fluoride and Other Heavy Metal Fluorides. Quim. Nova 21, (1998)*
- [3] BOUTARFAIA A, POULAIN M. A, POULAIN M. J, BOUAOUD S. E. *Fluorindate Glasses Based on the InF_3 - BaF_2 - YF_3 System. J. Non-Cryst. Solids. 213-124, 36-39 (1997).*
- [4] DELBEN A. S. T. A. *Preparación y caracterización de Vidrios Fluorozirconados. Tesis de Doctorado. Instituto de Física de San Carlos. Universidad de San Paulo (1992).*
- [5] HOBART H. WILLAARD, LYNNE L. MERRIT Jr., JOHN A. *Métodos Instrumentales De Análisis. Grupo editorial iberoamerica S.A. 6 ed., 747 (1991)*
- [6] LUCAS J. *Halide Glasses. Enciclopedia of Materials. vol 5, (1990).*
- [7] MC NAUGHTON J. L. and MORTIMER C. T. *Diferential Scanning Calorimetry. The Perkin-Elmer Corporation. L - 604, 2 (1975).*
- [8] POULAIN N, POULAIN M and LUCAS J. *Matter. Res. Bull. 10, 243. (1975).*
- [9] POULAIN N, POULAIN M and MAZE G. *Fluoride Glasses. Fr. Pat. 618, 2478 (1980).*
- [10] ZEMANSKY M. W. AND VAN NESS H. C. *Termodinamica Tecnica Fundamental. Aguilar S.A. de ediciones. 1 ed, 204 (1972).*
- [11] BOUTARFAIA AHMED and POULAIN MARCEL. *New Stable Fluorindates Glasses. Solid State Ionics. 144, 117-121 (2001).*
- [12] BENHAMIDÈCHE CHAHRAZEDE, BOUTARFAIA AHMED and POULAIN MARCEL. *Fluoroaluminate Glasses. J. Alloys and Compounds 366, 233-240 (2004).*

- [13] SUN HONGTAO, ZHANGA LIYAN, XUA SHIQING, DAIA SHIXUN, ZHANGA JUNJIE, HUA LILI, JIANGA ZHONGHONG. *Structure and thermal stability of Novel fluorophosphate glasses. J. Alloys and Compounds* 391, 151-155 (2005).
- [14] ALMEIDA RUI M, MORAIS PAULO J. and GONCCALVES CLARA M. *Rare Earth Doped Fluorozirconate Glass Films. J. Non-Crys. Solids* 213 & 214, 251-255 (1997).
- [15] ASTM Standard, ASTM C 1327-03 Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics.
- [16] JASBINDER S. SANGHERA, ISHWAR D. AGGARWALL, *Infrared fiber optics*, CRC Press.
- [17] AlfaAesar, Research Chemical, Metals and Materials, 1999-2000.
- [18] <http://www.pslc.ws/spanish/dsc.htm>, calorimetría de Barrido diferencial
- [19] QIU J, MAEDA K, TERAJ R, WAKABAYASHI H, *J. Non-Crys. Solids*, 213 & 214, 363-368, 1997.
- [20] POULAIN N, POULAIN M. and MAZE G, *Fluoride Glasses*, Fr. Pat. 2478, 618 (1980).
- [21] ASTM Standard, ASTM C 730-85 Standard Test Method for Knoop Indentation Hardness of Glass.
- [22] MICHEL M. D, MIKOWSKI A, LEPIENSKI C. M, FOERSTER C. E, SERBENA F. C, *High Temperature Microhardness of Soda-Lime Glass, J. Non-Crys. Solids*, 348, 131-138, 2004.