



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

FABRICACIÓN POR SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL  
EN GEOMETRÍA PLANA, CARACTERIZACIÓN  
ÓPTICA Y MICROESTRUCTURAL DEL COMPUESTO  
EUTÉCTICO  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  PARA APLICACIONES  
COMO DISPOSITIVOS TERMOFOTOVOLTAICOS

Autor

Alfredo Esteban Cebollada

Director

Daniel Sola Martínez

Universidad de Zaragoza  
2014

# FABRICACIÓN POR SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL EN GEOMETRÍA PLANA, CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y MICROESTRUCTURAL DEL COMPUESTO EUTÉCTICO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ PARA APLICACIONES COMO DISPOSITIVOS TERMOFOTOVOLTAICOS

## RESUMEN

Fabricación por solidificación direccional mediante fusión zonal por láser en geometría plana a velocidades de 180 y 720 mm/h del compuesto eutéctico  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$ .

Posterior producción de pastillas de este compuesto y fusión de una de sus caras mediante láser a velocidades de 180 y 720 mm/h.

Caracterización óptica y microestructural tanto de las pastillas, como de la superficie fundida.

Estudio de la dependencia de la emisividad captada con el ángulo de posicionamiento de la sonda receptora.

Estudio de la dependencia de la emisividad con la temperatura mediante la medición de la potencia del láser.

Comparación de las emisividades de las distintas muestras tanto en sus zonas normales como en sus superficies fundidas.

Comparación de emisividades de las muestras eutécticas con la de sus polvos constituyentes.

# Índice

<b>Capítulo 1: Introducción</b>	1
<b>Capítulo 2: Materiales</b>	3
2.1 Introducción	3
2.2 Materiales eutécticos	3
2.3 Eutécticos solidificados direccionalmente	4
2.4 Técnicas de obtención de DSE	5
2.5 Material procesado: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	6
<b>Capítulo 3: Técnicas experimentales</b>	8
3.1 Introducción	8
3.2 Fabricación de las muestras eutécticas	8
3.2.1 Fabricación de los precursores cerámicos	8
3.2.2 Procesado por fusión con láser mediante solidificación direccional	9
3.2.3 Fabricación de las pastillas eutécticas	10
3.2.4 Creación de capa eutéctica fundida	11
3.3 Técnicas de caracterización microestructural	12
3.3.1 Microscopía electrónica de barrido	12
3.4 Análisis composicional	12
3.4.1 Espectroscopía de Rayos X	12
3.5 Técnicas de caracterización óptica	13
3.5.1 Emisión termoestimulada	13
<b>Capítulo 4: Resultados y discusión</b>	14
4.1 Microestructura y composición	14
4.2 Emisión termoestimulada	21
<b>Capítulo 5: Conclusiones</b>	33
<b>Capítulo 6: Referencias</b>	35

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles son fuentes de energía no renovables debido a que se encuentran en una cantidad finita en nuestro planeta, emitiendo además una alta cantidad de contaminantes durante su uso, por lo que se hace necesario aprovechar al máximo estos combustibles y usar energías renovables para poder mantener un desarrollo tecnológico estable en el futuro. Para optimizar el uso de estos combustibles todo lo posible, se ha de aumentar la eficiencia energética de su combustión, tanto en motores como en turbinas de gas, la cual se encuentra limitada por el ciclo térmico de Carnot, según el cual, al aumentar la temperatura de trabajo, se aumenta la eficiencia, y a su vez, se reduce la emisión de gases contaminantes. Esto ha producido que se haya estado investigando mucho en los últimos años en materiales capaces de trabajar a muy altas temperaturas, obteniéndose como resultado superaleaciones metálicas que permiten temperaturas de trabajo de hasta  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ .

A su vez, los materiales cerámicos parecen ser los candidatos ideales para este tipo de componentes (álabes de turbinas, inyectores, etc.), ya que tienen un alto punto de fusión que permite trabajar a muy altas temperaturas y muy buena estabilidad química que permite que trabajen en atmósferas oxidantes. Por otro lado, pese a que presentan estas propiedades ventajosas, también muestran un comportamiento mecánico inferior al de las superaleaciones metálicas, por lo que la investigación se ha estado centrando en los materiales cerámicos eutécticos, ya que estos presentan un comportamiento mecánico mejor que las cerámicas convencionales. Para aplicaciones a altas temperaturas, una de las mejores opciones es la de los eutécticos solidificados direccionalmente basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (LLorca y Orera, 2006; Waku et al., 1998; Sayir et al., 1995), ya que presentan una notable resistencia mecánica a la fluencia a la vez que una buena resistencia a la degradación ambiental y estabilidad microestructural a las temperaturas deseadas. Además, la solidificación de estos eutécticos permite controlar la microestructura, y con ello, las propiedades del material, obteniéndose por ejemplo, resistencias a la flexión que aumentan cuanto menor es el tamaño de las fases eutécticas (Salazar et al., 2005; Pastor et al., 2005).

Recientemente, han aparecido estudios en nuevas cerámicas eutécticas basadas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que incorporan óxidos de tierras raras como  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  con elevadas resistencias mecánicas a temperaturas de  $1450^{\circ}\text{C}$  (Yoshikawa et al., 2000). El interés que han despertado estos eutécticos es doble: a la posibilidad de ser utilizados como material estructural a alta temperatura se le une su posible uso en aplicaciones funcionales, en particular, en sistemas de generación de electricidad termofotovoltaica. Los iones  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ , presentan fuertes bandas de emisión que pueden ser excitadas térmicamente a alta temperatura permitiendo su uso como fuente de radiación

en estos dispositivos (Chubb et al., 1999). El eutéctico binario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ha sido estudiado por Nakagawa et al. (2005) mostrando una fuerte banda de emisión a  $1.55\mu\text{m}$  coincidente con la región sensible de algunas celdas fotovoltaicas como las de GaSb, InGaAs, o Ge, haciendo de él un buen candidato como emisor para este tipo de generación de energía.

La cerámica eutéctica binaria  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Waku et al., 2001; Martínez-Fernández et al., 2003) ha sido fabricada con distintas técnicas de solidificación direccional y caracterizada mecánicamente, habiéndose obtenido resultados prometedores. El estudio de la resistencia a la flexión en barras de este material, procesadas con la técnica Bridgman, ha dado como resultado valores de 0.4 GPa (Waku et al., 2001). Así mismo, el estudio de la resistencia a la fluencia a altas temperaturas ( $1400^\circ\text{C} - 1527^\circ\text{C}$ ) en barras procesadas con la técnica de fusión por zona flotante han dado como resultado valores de la resistencia a la fluencia comparables a los del eje c de la alúmina (Martínez-Fernández et al., 2003).

En este trabajo nos centraremos en el estudio del eutéctico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  solidificado direccionalmente. Como objetivo fundamental estará el desarrollar materiales cerámicos eutécticos nanoestructurados basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que incluyan  $\text{Er}_2\text{O}_3$  en su composición eutéctica, para ser usados en aplicaciones a altas temperaturas tanto estructurales como funcionales, estudiando así su posible uso como emisor selectivo en celdas fotovoltaicas.

De esta forma, la memoria quedará dividida en diversos capítulos, de los cuales, el primero es la presente introducción. En el capítulo 2 se hablará más en profundidad de los materiales eutécticos, dejando para el capítulo 3 las técnicas experimentales de fabricación y caracterización de las muestras. Por último, en el capítulo 4 se mostrarán los resultados obtenidos y se hará una breve discusión de estos, y en el capítulo 5 se presentarán las conclusiones de este trabajo.

# Capítulo 2

## MATERIALES

### 2.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo de este capítulo es presentar el material procesado y caracterizado en este trabajo: el eutéctico solidificado direccionalmente, DSE,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

Los DSE son materiales compuestos producidos in situ a partir del fundido, que como ya se ha visto con anterioridad, poseen muchas propiedades ventajosas, como por ejemplo, su microestructura eutéctica muy homogénea y de fino tamaño de las fases. Esto provoca que los materiales eutécticos presenten muy buenas propiedades estructurales y funcionales (LLorca y Orera, 2006).

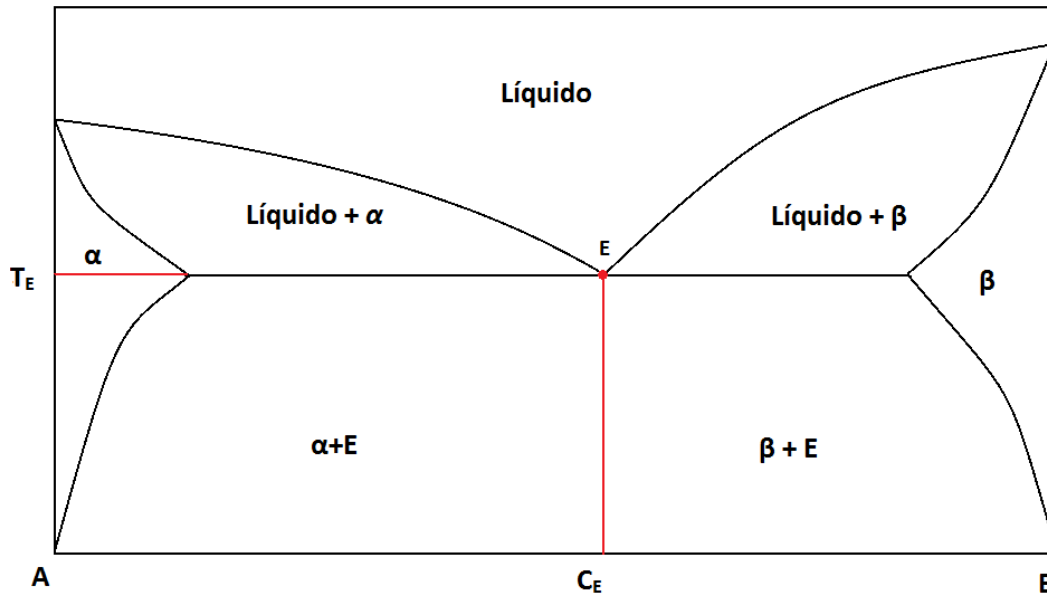
Existen diversas técnicas para conseguir elaborar DSE, siendo la fusión zonal asistida por láser la empleada con las muestras estudiadas en este documento. Pese a ello, se describirán brevemente otras técnicas de obtención de DSE.

Para finalizar, se describirá el material objeto de este estudio: el eutéctico binario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

### 2.2 MATERIALES EUTÉCTICOS

Los materiales eutécticos son materiales compuestos, producidos in-situ a partir de la solidificación de sus fundidos. Están constituidos por la alternancia de dos o más fases cristalinas con uniones fuertes a nivel atómico e intercaras estables y libres de impurezas. Los espaciados típicos son de tamaño micrométrico, ajustable hasta cierto punto, controlando la velocidad de solidificación.

Un sistema eutéctico binario está formado por dos componentes sólidos, A y B, con un diagrama de equilibrio de fases de tipo eutéctico, como el que se representa en la figura 2.1. Dicho sistema se caracteriza por poseer un punto invariante E, de composición  $C_E$ , denominada composición eutéctica y temperatura  $T_E$ , denominada temperatura eutéctica, que se define como la temperatura más baja a la cual se pueden fundir los sólidos A y B (Callister et al., 1995).



**Figura 2.1.** Diagrama de equilibrio de fases de un sistema eutéctico

### 2.3 EUTÉCTICOS SOLIDIFICADOS DIRECCIONALMENTE

Cuando el líquido de composición  $C_E$  disminuye su temperatura hasta  $T_E$ , se produce a la vez la solidificación del líquido en las dos fases sólidas,  $\alpha$  y  $\beta$ , dando lugar a la reacción eutéctica. El sólido eutéctico se produce a partir del crecimiento simultáneo de las dos fases cristalinas, el cual se da a una temperatura  $T' = T_E - \Delta T$  por debajo de la temperatura eutéctica, siendo  $\Delta T$  el subenfriamiento, el cual consiste en tres aportaciones distintas: una debida a las variaciones de composición en el frente de crecimiento,  $\Delta T_c$ , otra debida a la curvatura de las láminas de  $\alpha$  y de  $\beta$ , también llamado efecto de capilaridad,  $\Delta T_r$ , y una última debida a la cinética del crecimiento,  $\Delta T_k$ . Si además de esto, para dar lugar al sólido se produce la extracción del calor del fundido a lo largo de una dirección, se obtendrá como resultado un sólido eutéctico solidificado direccionalmente que presentará una tendencia al alineamiento y continuidad de sus fases según el eje de crecimiento.

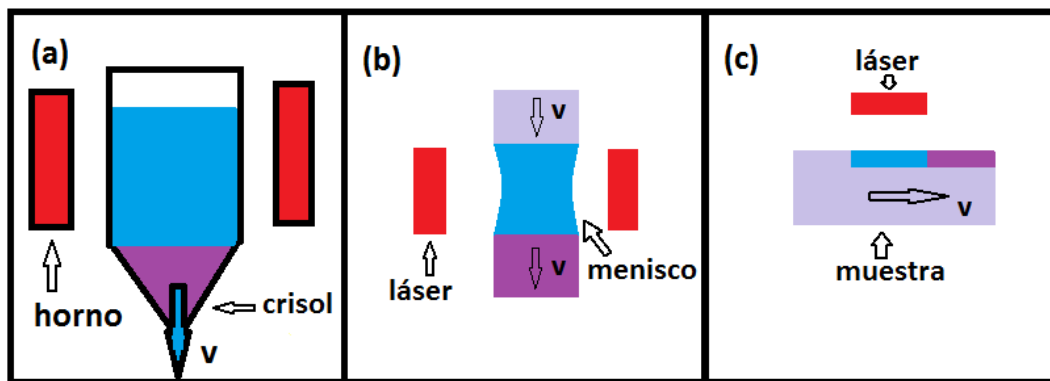
Al poseer los DSE distintas fases, la microestructura eutéctica puede encontrarse en una gran variedad de disposiciones geométricas. Si primeramente, atendemos a la periodicidad o a la no periodicidad de las fases presentes en la microestructura, los eutécticos pueden clasificarse como regulares o irregulares respectivamente. Sin embargo, no siempre es tan sencillo clasificar la microestructura de un eutéctico, ya que en ocasiones pueden presentar estructuras irregulares en zonas amplias, y regulares en zonas más pequeñas.

Las microestructuras regulares pueden clasificarse a su vez según la geometría de la distribución de sus fases, distinguiéndose entre eutécticos laminares cuando la fracción volumétrica de las fases cristalinas presentes en la microestructura es similar, y

eutécticos fibrilares cuando por el contrario, una de las fases presenta una fracción de volumen inferior al 30%. Respecto a las microestructuras irregulares, las hay de diversos tipos, pero un ejemplo típico es el de la microestructura interpenetrada conocida como “Chinese script”, que consiste en una red tridimensionalmente interpenetrada de las distintas fases eutécticas.

## 2.4 TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE DSE

Existen distintas técnicas de solidificación direccional con las que se realiza el crecimiento de los DSE. En este apartado se hablará de tres técnicas en concreto, siendo estas la técnica Bridgman, la técnica LFZ (Laser Floating Zone, Fusión por Zona Flotante asistida con Láser), y por último, la técnica usada en este proyecto, la fusión zonal mediante láser. En la figura 2.2 se pueden observar estas tres técnicas de solidificación direccional.



**Figura 2.2.** Distintas técnicas de solidificación direccional: Técnica Bridgman (a), técnica LFZ (b), y técnica de fusión zonal mediante láser (c).

La técnica Bridgman es una técnica de solidificación direccional en un crisol. Este método consiste en partir del material fundido en un crisol refractario e inerte, e ir sacando el crisol del horno donde se encuentra para dar así la solidificación direccional del eutéctico. La principal ventaja de este método es que el volumen de las barras eutécticas sólo está limitado por el tamaño del crisol. Por otro lado, la utilización de crisoles no permite obtener gradientes de temperatura superiores a  $10^2$  K/cm repercutiendo en el tamaño de las fases ( $\lambda > 10 \mu\text{m}$ ), al tener que utilizar bajas velocidades de crecimiento.

La técnica de fusión por zona flotante asistida con láser, o LFZ, es una técnica de solidificación direccional a partir de menisco auto-soportada en la cerámica precursora, que solventa el problema de los bajos gradientes térmicos asociados a los procesos de solidificación en crisol, ya que se alcanzan gradientes de hasta  $10^4$  K/cm, permitiendo solidificar a más altas velocidades. Esta técnica consiste en la fusión mediante la utilización de un láser, de un pequeño volumen de material que se mantiene

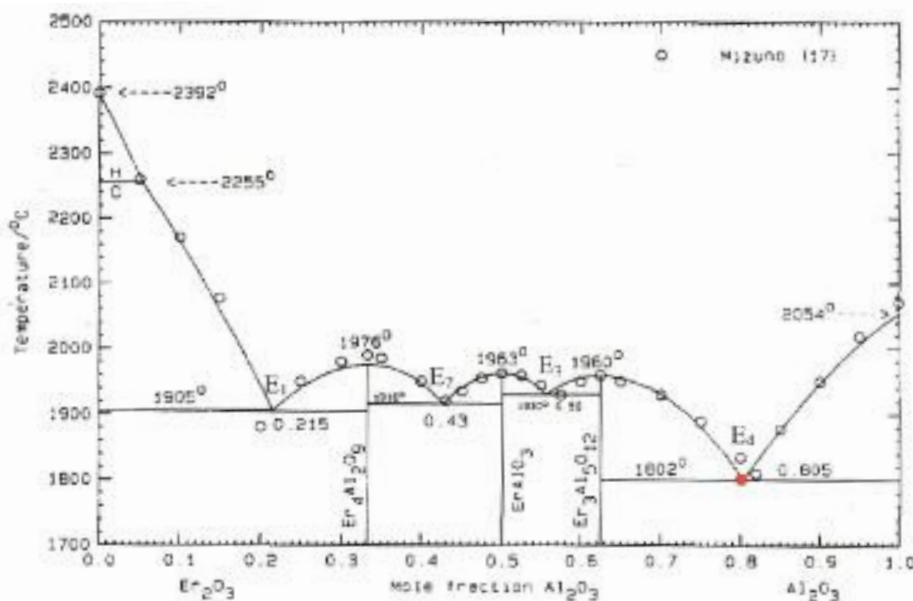


suspendido por tensión superficial entre el cristal que se crece y el precursor. El desplazamiento de la zona fundida a lo largo de todo el precursor permite obtener como resultado la solidificación direccional de la barra. La principal desventaja de este método, es la limitación en tamaño de las barras fabricadas, pudiéndose alcanzar sólo pequeños diámetros de unos pocos milímetros.

La técnica de fusión zonal mediante láser es la técnica usada en este estudio, y no usa ni un crisol como en el caso de la técnica Bridgman, ni un menisco, como en el caso de la LFZ, sino que simplemente consiste en la fusión mediante láser de una pequeña zona en la superficie de la muestra. Se consiguen así altos gradientes térmicos al usar como fuente de calor un láser, en este caso de  $\text{CO}_2$ , y por tanto altas velocidades de procesamiento, lo cual proporciona una microestructura muy fina y con buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, esta técnica solo afecta a la superficie de la muestra a tratar, por lo que es necesario aplicar varias pasadas para fundir grandes áreas de material, además de hacerse necesario el separar las zonas tratadas de las no tratadas en cada pasada, lo que convierte a éste en un proceso lento y tedioso al proporcionar sólo finas láminas de material eutéctico.

## 2.5 MATERIAL PROCESADO: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

El material procesado en este estudio es el eutéctico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (AE). El diagrama de fases del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$  fue investigado experimentalmente por Mizuno (1979), a después, termodinámicamente por Wu y Pelton (1992). Se puede observar en la figura 2.3.



**Figura 2.3.** Diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$ . La línea sólida corresponde a los datos dados por Wu y Pelton (1992), y los círculos a los datos experimentales de Mizuno (1979)

En este diagrama de fases, se puede observar cómo se forman tres compuestos que funden de forma congruente:  $\text{Er}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ,  $\text{ErAlO}_3$  y  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . También se puede observar la presencia de cuatro puntos eutécticos, los cuales se presentan en la tabla 2.1 escogiendo los datos de Wu y Pelton.

Eutéctico	$T_e$ (°C)	$C_e$ (% mol)		Reacción
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Er}_2\text{O}_3$	
$E_1$	1905	22	78	$L \leftrightarrow \text{Er}_4\text{Al}_2\text{O}_9 + \text{Er}_2\text{O}_3$
$E_2$	1916	43	57	$L \leftrightarrow \text{ErAlO}_3 + \text{Er}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
$E_3$	1930	55	45	$L \leftrightarrow \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{ErAlO}_3$
$E_4$	1802	81	19	$L \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

**Tabla 2.1.**  $T_e$ , temperatura eutéctica,  $C_e$ , composición eutéctica, y reacciones eutécticas del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$  (Wu y Pelton, 1992).

De los cuatro eutécticos del sistema, el que ha sido el centro de este estudio es el cuarto,  $E_4$ , debido a que es el que contiene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como una de las fases de la mezcla eutéctica, ya que esta fase es de gran importancia para conseguir unas buenas propiedades mecánicas. Las dos fases que se obtienen en la solidificación eutéctica son: la alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y el granate de erbio,  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (EAG).

# Capítulo 3

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 3.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo de este estudio es el procesado y la caracterización de muestras eutécticas del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$ . En este capítulo se exponen los detalles experimentales del método empleado para el procesado de las muestras eutécticas, así como de las distintas técnicas utilizadas para la caracterización de las mismas.

En la primera parte del capítulo se explicará el método de obtención de las muestras, incluyendo tanto los procesos previos de creación del precursor cerámico como la solidificación direccional mediante láser explicada en el capítulo anterior, pero esta vez profundizando un poco más en el proceso seguido y las máquinas y programas utilizados.

El resto del capítulo consistirá en explicar la caracterización de las muestras, tanto microestructuralmente como su composición mediante un microscopio electrónico, y también ópticamente mediante la medida de la emisión termoestimulada de las muestras.

### 3.2 FABRICACIÓN DE LAS MUESTRAS EUTÉCTICAS

La técnica de solidificación direccional empleada para el procesado de todas las muestras cerámicas es la fusión zonal mediante láser. La fabricación de la cerámica se encuentra dividida en dos partes, una primera parte que consiste en la preparación de los precursores cerámicos y una segunda parte que consiste en la solidificación direccional con láser. Los detalles experimentales de ambas partes son los que se describen en este apartado.

#### 3.2.1 Fabricación de los precursores cerámicos

La fabricación de las muestras cerámicas que hacen de precursores en la solidificación direccional se realiza siguiendo el procedimiento que se describe a continuación.

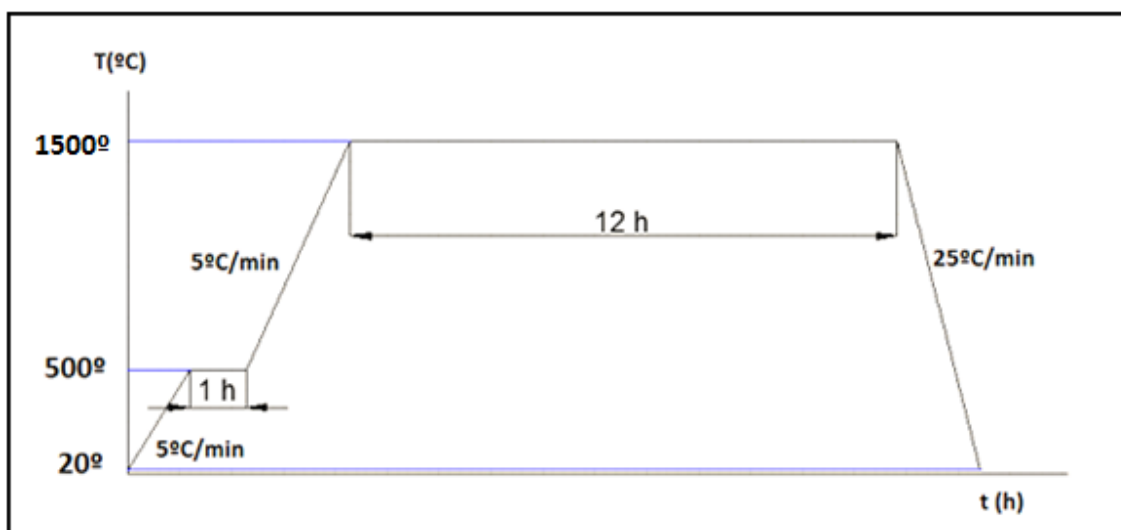
Lo primero que se hace para fabricar los precursores cerámicos es preparar el material. Para ello, se utilizan polvos comerciales de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (99,99%) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99,99%) en una composición de 81% mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 19% mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Teniendo en cuenta la

masa molar de cada uno: Al = 26,98 g/mol, O = 16,00 g/mol y Er = 167,26 g/mol, y la siguiente ecuación:

$$\% peso_{soluta} = \frac{(\% mol * Peso Molecular)_{soluta}}{(\% mol * Peso Molecular)_{soluta} + (\% mol * Peso Molecular)_{disolvente}}$$

Obtenemos como resultado que las muestras han de tener un 53,19% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un 46,81% de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en peso.

Una vez pesados los polvos y mezclados en su proporción correspondiente en un mortero de alúmina, son pasados a un crisol de alúmina y se someten a un tratamiento térmico a alta temperatura para producir la reacción de los materiales de partida. Este proceso se realiza en un horno (de la empresa Carbolite) y en este caso, consiste en elevar la temperatura primeramente hasta 500°C con una subida de 5°C/min, mantener a esa temperatura durante una hora para eliminar posibles residuos orgánicos, y luego elevarla hasta 1500°C con una rampa de 5°C/min, manteniendo la máxima temperatura durante 12 horas. Una vez pasado este tiempo, se disminuye la temperatura hasta la temperatura ambiente, 25°C, con una bajada programada de 25°C/min, aunque muy posiblemente, el horno no sea capaz de bajar tan rápido la temperatura, por lo que la bajada es algo más lenta en realidad. Este proceso se puede ver mejor en la figura 3.1.



**Figura 3.1.** Esquema de sinterización

### 3.2.2 Procesado por fusión con láser mediante solidificación direccional

Una vez salen del horno, los polvos se pasan a un recipiente metálico y se someten al proceso de fusión zonal mediante láser, produciendo una solidificación direccional del eutéctico. Los principios de este método ya han sido descritos en el capítulo anterior, por lo que en este se limitará a explicar el método exacto y realización del proceso.

Para llevar a cabo este procedimiento, se hacen necesarios dos elementos fundamentales: un foco de energía que eleve la temperatura por encima de la

temperatura de fusión de los polvos, cuya función cumple el láser de CO<sub>2</sub> Blade 600 (de la empresa Electronic Engineering), y algo que permita o bien el desplazamiento del láser a lo largo del contenedor metálico donde se encuentran los polvos, o bien que permita el desplazamiento del contenedor metálico, de tal forma que el láser acabe dando una pasada a la superficie de los polvos a la velocidad deseada, para conseguir así un DSE con las propiedades microestructurales que se deseen. Finalmente se opta por la opción de usar una plataforma móvil mediante el software PolluxTerm, que es capaz de moverse a las velocidades requeridas de 180 mm/h y 720 mm/h, introduciendo en el programa velocidades de 0,05 mm/s y 0,20 mm/s respectivamente.

Para conseguir la fusión de los polvos, el láser se configura para operar a una potencia aproximada de 70W, por lo que es necesario que trabaje con 3 fuentes de las múltiples disponibles. Gracias a la lente cilíndrica usada para concentrar el láser, esta potencia es suficiente para conseguir una temperatura mayor de 1802°C, que es la temperatura de fusión del eutéctico. La potencia mostrada en la pantalla del láser oscila ligeramente ( $\pm 3 W$ ), por lo que es difícil asegurar que se trabaje a una potencia en concreto, siendo más correcto dar un intervalo de potencia, en este caso de 69 W – 72 W.

Debido a que la longitud de onda del láser, 10,6  $\mu\text{m}$ , entra dentro del rango de detección de la cámara termográfica disponible en el laboratorio, no se ha podido medir la temperatura ni de este proceso ni de la emisividad, por lo que se dejarán los datos referidos a la potencia del láser, tal y como hizo también Marchenko (2006, 2007) para sus estudios sobre el Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Una vez obtenida la capa de eutéctico, ésta se retira de los polvos con cuidado, intentando separar la mayor cantidad y extrayendo únicamente el material resolidificado que se guarda en otro recipiente. Una vez se ha conseguido, se procede a hacer otra pasada del láser sobre los polvos para conseguir una nueva capa de material eutéctico, y se repite este proceso hasta tener todo el material necesario.

Se ha optado por esta técnica en vez de por la LFZ debido a que la dureza de las barras fabricadas de esta forma es excesiva como para poder reducir las luego a polvos de una manera sencilla para su posterior conformado en pastillas.

### **3.2.3 Fabricación de las pastillas eutécticas**

Una vez obtenido el material eutéctico, se pasa a fabricar pastillas con él, sobre las cuales se harán las mediciones y caracterizaciones necesarias. Para ello, se han de realizar dos procesos: conformación mediante presión axial y un tratamiento de sinterizado.

Para realizar la conformación mediante presión axial, se recurre a usar una prensa manual. Primero se tritura el material en un mortero de alúmina hasta reducir su tamaño a polvos, después se le aplican unas gotas de aglutinante, en este caso alcohol de

polivinilo (PVA), y se dispone a homogeneizar la mezcla en el mismo mortero para darle consistencia y cohesión al material triturado y evitar así el desmoronamiento de la pastilla una vez compactada. Finalmente se usa la prensa a 10 toneladas y se mantiene esta presión durante 1 minuto para obtener la pastilla eutéctica en verde de aproximadamente 20 mm de largo, 10 mm de ancho y 5 mm de alto.

El último paso para obtener las pastillas eutécticas finales es la sinterización, cuyo objetivo es reducir la porosidad de la pieza en verde. El sinterizado es el proceso de densificación, que implica someter a la pieza en verde a temperaturas lo suficientemente elevadas pero por debajo de la temperatura de fusión, en este caso 1802°C, de tal modo que pueda producirse por difusión transporte de masa de los intersticios de la pieza y así disminuir su porosidad. Pese a ello, el objetivo principal en este caso no es tanto disminuir la porosidad de las muestras, sino conseguir que tengan la suficiente consistencia como para manipularlas sin que se desmoronen.

Después de aplicar este proceso, la densidad de las pastillas eutécticas es de 4,40 g/cm<sup>3</sup>, superior a la de una pastilla fabricada del mismo modo, pero siendo sólo de polvo sinterizado (no se ha sometido al proceso por el cual se consigue el eutéctico), que es de 4,22 g/cm<sup>3</sup>. Si ahora se comparan estas densidades con la densidad teórica que tiene el eutéctico, que es de 6,15 g/cm<sup>3</sup>, se obtiene una densidad relativa de la pastilla de polvo eutéctico del 71,59 %, y una densidad relativa de la pastilla con polvo sinterizado del 68,66 %.

Para este proceso, se utiliza el mismo horno y con las mismas rampas, tiempos de espera y temperaturas que los utilizados en los polvos precursores.

### **3.2.4 Creación de capa eutéctica fundida**

Una vez obtenida la pastilla de material eutéctico, se pasa crear una capa fundida en una de sus caras planas longitudinales. Como disponemos de dos piezas, una cuyos granos eutécticos han sido creados a una velocidad de 180 mm/h, y otra a 720 mm/h, se decide crear en cada pieza una capa fundida que contenga dos velocidades de avance distintas, que vuelven a ser 180 mm/h y 720 mm/h. Así, se podrá apreciar las distintas propiedades no sólo del polvo eutéctico a dos velocidades de crecimiento muy distintas, sino que también podremos comparar las capas fundidas de cada tipo de polvo a esas dos velocidades.

Para conseguir esta capa de material fundido se realiza el mismo procedimiento que el seguido para obtener el eutéctico: fusión zonal mediante láser. La diferencia en este caso es que una vez recorrida la mitad de la pastilla, se cambia la velocidad de avance de esta, consiguiendo así una sola capa fundida, pero con dos velocidades de avance distintas. También cabe destacar que en esta ocasión, la capa fundida se queda perfectamente adherida a la pastilla, al contrario de lo que ocurre con los polvos, ya que estos se alejan de la zona donde incide el láser, creando así éste un surco en los polvos donde solo queda material eutéctico.

### **3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL**

Debido al tamaño tan pequeño de las fases de la cerámica base de este estudio, se debe realizar el estudio microestructural con una herramienta que posea la suficiente resolución como para poder analizarla. Por lo tanto, la caracterización microestructural de las pastillas eutécticas se ha realizado con microscopía electrónica de barrido, ya que el uso del haz de electrones permite obtener resoluciones muy superiores a las conseguidas con la microscopía óptica. Los detalles experimentales de esta técnica son los que se explican a continuación.

#### **3.3.1 Microscopía electrónica de barrido**

Para la observación de la microestructura se ha empleado un microscopio electrónico de barrido, también llamado SEM (modelo JSM6400 con analizador EDX de la marca Jeol), el cual posee una resolución de unos 3,5 nm. Cabe destacar que en este microscopio, se produce el haz de electrones a partir de la termoionización de un filamento de tungsteno.

Las partes de cualquier microscopio electrónico de barrido son las siguientes: una cámara de vacío con la muestra, un chorro de electrones que barre la muestra, y por último, un detector de señales que forma la imagen. En este caso, se hace uso de un detector de electrones retrodispersados, el cual provoca que las imágenes creadas presenten distintos contrastes, de manera que las fases más ligeras se ven más oscuras que las fases pesadas.

Las muestras a observar con microscopía electrónica deben ser preparadas previamente como se describe: primero se seleccionan y cortan partes de las muestras en las cuales esté la microestructura que se desea observar mediante una cortadora de precisión de la marca Accutom. En segundo lugar, se empastillan con resina epoxi estas partes cortadas en un portamuestras de latón previamente mecanizado para que presente los huecos apropiados para colocar las muestras. Finalmente se procede a dejar completamente lisa la superficie a observar, desbastándola mediante lijas de diamante y SiC, y después eliminando las rayas de la superficie mediante un pulido de paños con abrasivos finos de diamante, dejando un acabado final de 0,25  $\mu\text{m}$ .

### **3.4 ANÁLISIS COMPOSICIONAL**

El análisis composicional de las pastillas eutécticas se ha realizado mediante EDX (Espectroscopía de Rayos X). Los detalles experimentales se describen en el siguiente apartado.

#### **3.4.1 Espectroscopía de Rayos X**

Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda de unos pocos Å, siendo así del mismo orden de magnitud que los parámetros de red de los

cristales. Esto hace que los cristales sean capaces de difractar los rayos X.

De los experimentos de difracción de rayos X en una muestra policristalina se obtienen unos espectros de difracción que consisten en un conjunto de picos frente al ángulo de difracción  $2\theta$ . El estudio de estos picos (posición, forma e intensidades) y el fondo continuo del espectro, permite caracterizar estructuralmente la muestra.

Para realizar el análisis composicional, se usa el microscopio electrónico de barrido usado para la caracterización microestructural, SEM (modelo JSM6400 con analizador EDX de la marca Jeol). El analizador EDX es lo que permite llevar a cabo este proceso, ya que realiza un microanálisis por energía dispersiva de rayos X característicos, lo cual permite conocer los elementos presentes en las muestras, con una resolución en energía de 133 eV a 5,9 KeV.

### **3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA**

#### **3.5.1 Emisión termoestimulada**

Una de las principales aplicaciones del material eutéctico estudiado en este trabajo es su posible utilización como emisor selectivo en distintas células fotovoltaicas. Por ello, se ha estudiado su emisión cuando es calentado a altas temperaturas, es decir, su emisión termoestimulada.

Para poder realizar el estudio de la emisión termoestimulada de una muestra, se necesitan los siguientes elementos: una fuente para excitar térmicamente la muestra, que en este caso será el láser de CO<sub>2</sub> usado para el resto de procesos de este estudio; un medidor de temperatura para determinar la temperatura a la que se encuentra la misma; y un espectrómetro con el que se captura el espectro de radiación térmica que la muestra emite al ser calentada, siendo en este experimento un espectrómetro NIR256 de la empresa Ocean Optics, con fibra óptica de detección, detector de InGaAs y rango de detección de 750 nm a 2650 nm. El medidor de temperatura no ha sido posible utilizarlo en este estudio debido a que las longitudes de onda del láser y de la cámara termográfica disponible eran muy similares y se podría dañar esta última, y por otro lado, los pirómetros de dos colores eran ineficaces al basarse en la medición de la emisión a dos longitudes de onda donde suelen mostrar mucha fluctuación en este eutéctico, por lo que se ha realizado el estudio en base a la potencia del láser, como ya han hecho otros autores como Marchenko (2006, 2007).

Los experimentos de emisión termoestimulada han permitido obtener espectros de intensidad en unidades arbitrarias en función de la longitud de onda. Los espectros de emisión estimulada se han obtenido para potencias comprendidas entre 31W y 83W, sin llegar en ningún caso a la temperatura de fusión del eutéctico, y usando para ello el programa informático Spectrasuite de la empresa Ocean Optics.



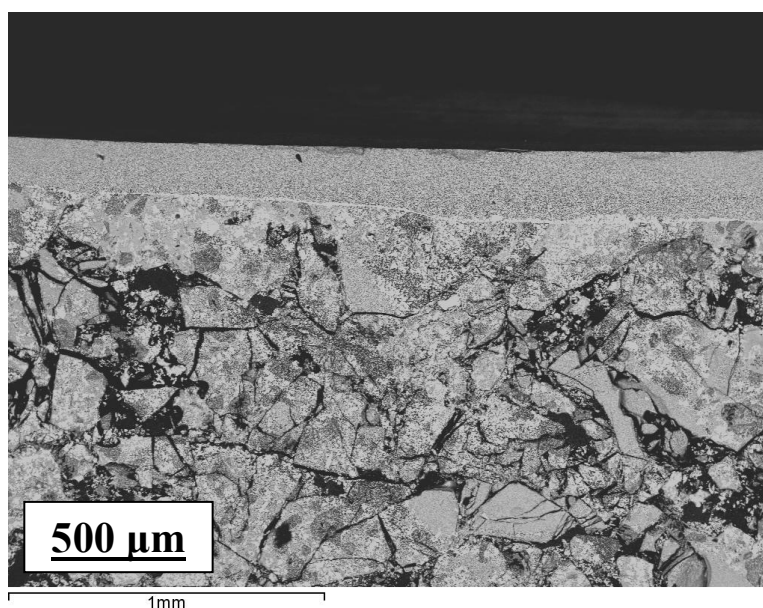
## Capítulo 4

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 MICROESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN

Para realizar la caracterización microestructural del eutéctico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  se ha partido de pastillas fabricadas a partir de polvos eutécticos que se han obtenido por solidificación direccional a velocidades de 180 mm/h y 720 mm/h. Estas se sometieron a su vez a un proceso de refusión de una de sus caras, también a velocidades de 180 mm/h y 720 mm/h.

En la figura 4.1 se observa el corte transversal de una de las muestras solidificadas direccionalmente en la que se aprecian los polvos eutécticos de partida (parte inferior) y la capa obtenida con el procesado láser (parte superior).

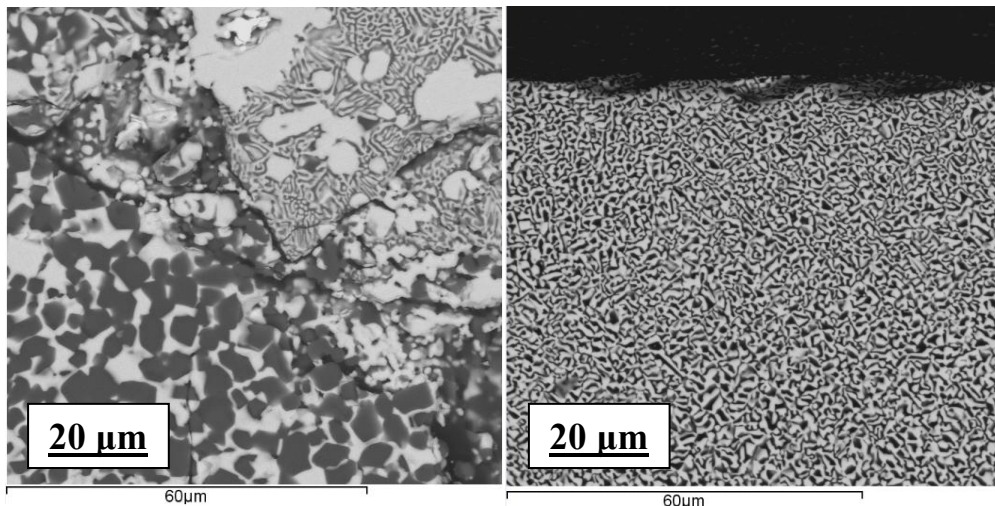


**Figura 4.1.** Micrografía tomada con SEM de la sección transversal de la pastilla eutéctica procesada a 180 mm/h y refundida a 180 mm/h.

Se puede observar que los polvos eutécticos presentan una gran heterogeneidad, ya que podemos encontrar zonas en las que se encuentra eutéctico de microestructura interpenetrada (o “Chinese Script”) de tamaño muy fino, mientras que en otras zonas predomina una de las dos fases. También debido a que se parte de polvos eutécticos prensados y sinterizados se puede apreciar la porosidad del material.

Por otro lado, observando la capa refundida, se aprecia el aumento de la homogeneidad de fases, ya que sólo se obtiene microestructura eutéctica de tipo interpenetrada de pequeño tamaño de fases y casi libre de defectos, habiendo muy pocos poros, pero sin bandas (zonas de las pastillas donde la microestructura sufre

engrosamientos siguiendo el frente de solidificación), ni colonias (zonas donde la microestructura sufre engrosamientos y en su interior posee una microestructura con tamaño de fases menor), ni fases proeutécticas. Cabe señalar que los pequeños defectos observados en la capa fundida, no se deben al proceso de refusión, sino al proceso de corte de las muestras, por lo que no se tienen en cuenta como defectos debidos al proceso de fabricación de éstas. Tanto la microestructura de los polvos eutécticos, como de la capa refundida se puede apreciar mejor en la figura 4.2, siendo esta igual a la microestructura estudiada anteriormente partiendo de polvo sinterizado (M. Cristina, 2012).



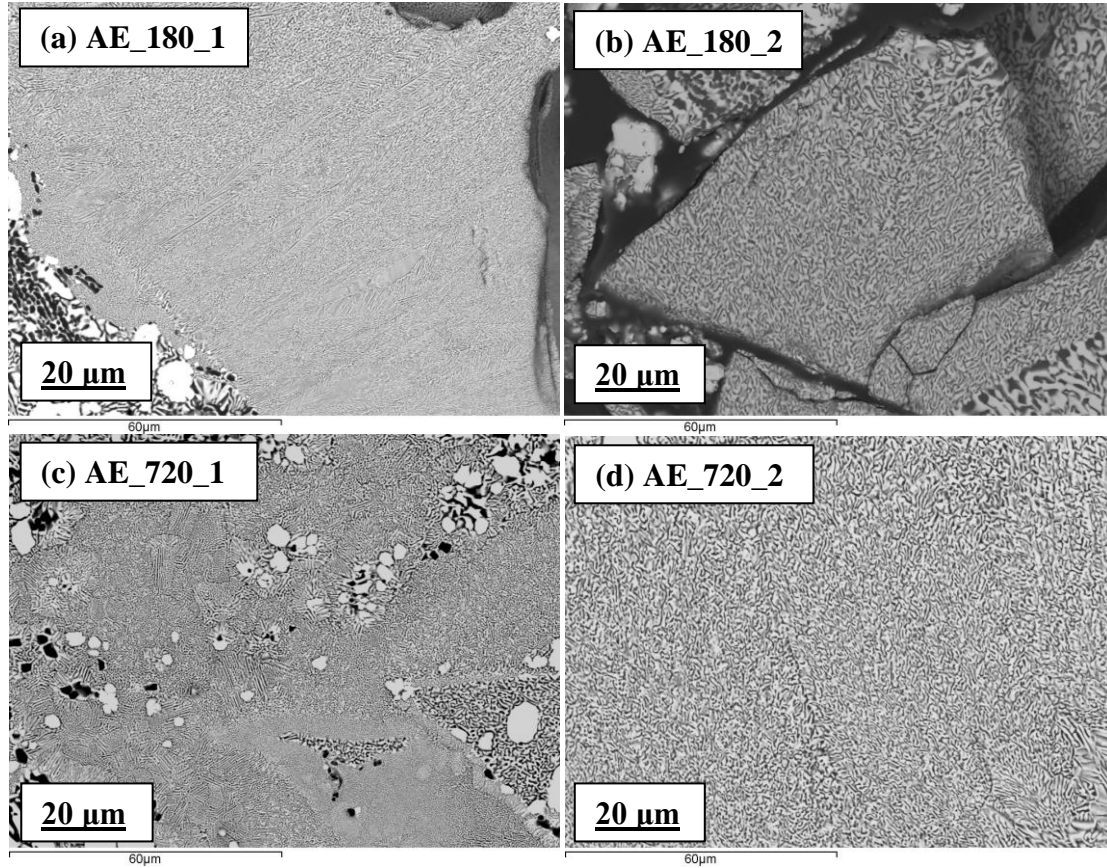
**Figura 4.2.** Micrografías tomadas con SEM de secciones transversales de la pastilla eutéctica procesada a 180 mm/h y refundida a 180 mm/h: polvos eutécticos (izquierda) y capa refundida (derecha).

A la hora de presentar los resultados de las distintas muestras, se llamarán a las zonas donde no se ha hecho refusión como pAE, seguido de un 1 en caso de ser polvos procesados a 720 mm/h, o seguido de un 2 en caso de ser polvos procesados a 180 mm/h. Las muestras obtenidas mediante el proceso de refusión con láser, se designarán como AE, seguidas primeramente de 720 o 180 para indicar la velocidad, en mm/h, a la que ha sido procesada la capa, y después seguidas de un 1 o un 2 para indicar los polvos de los que se ha partido.

En la figura 4.3 se presentan las micrografías de los polvos eutécticos a las velocidades de 180 mm/h y 720 mm/h con los mismos aumentos para facilitar la comparación. En esta misma figura se puede distinguir la presencia de dos fases, y los contrastes son debidos a la dependencia del número de electrones retrodispersados con el número atómico.

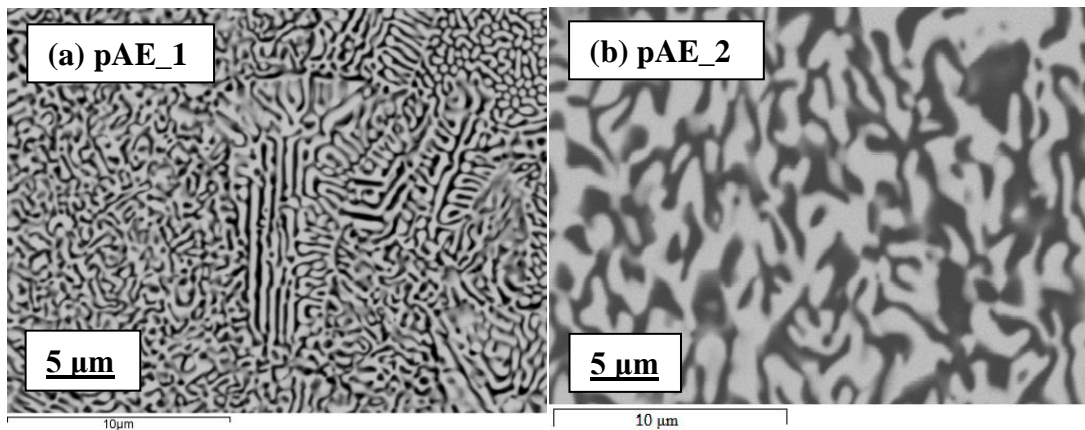
Se puede apreciar que todos los polvos eutécticos crecidos a 720 mm/h (a y c) presentan unas fases eutécticas más finas, de  $276,5 \pm 50$  nm, mientras que las de los polvos crecidos a 180 mm/h (b y d) presentan unas fases eutécticas más gruesas, de  $636,6 \pm 100$  nm. Esta disminución del tamaño de las fases con el aumento de la

velocidad de crecimiento concuerda con lo predicho por la ley de Hunt-Jackson (Jackson y Hunt, 1966):  $\lambda^2 * v = cte$ , siendo  $\lambda$  el interespaciado, y  $v$  la velocidad.



**Figura 4.3.** Micrografía tomada con SEM de las secciones transversales de los polvos eutécticos a velocidades de: 720 mm/h (a y c) y 180 mm/h (b y d).

Para apreciar mejor esta diferencia de tamaño, se puede observar la figura 4.4.

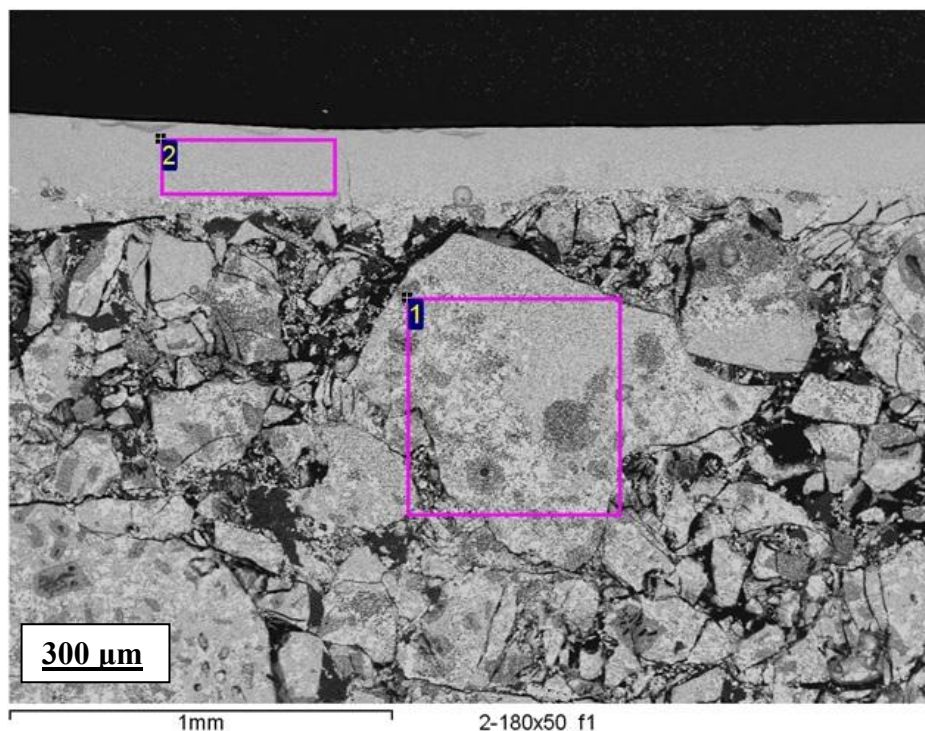


**Figura 4.4.** Ampliación de la micrografía tomada con SEM de las secciones transversales de los polvos eutécticos a velocidades de 720 mm/h (a) y 180 mm/h (b).

Se han identificado las fases eutécticas utilizando microanálisis por EDX, determinando así que la fase negra corresponde a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la fase clara a  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , las dos fases esperadas en el eutéctico. Esto se puede ver con mayor detalle en la figura 4.5



y en la tabla 4.1, donde se muestra el % atómico de cada elemento presente en las muestras.



**Figura 4.5.** Micrografía tomada con SEM de la sección transversal de la pastilla eutéctica procesada a 180 mm/h y refundida a 720 mm/h.

Spectrum	O	Al	Er
1	50.48	40.10	9.42
2	52.63	37.62	9.75

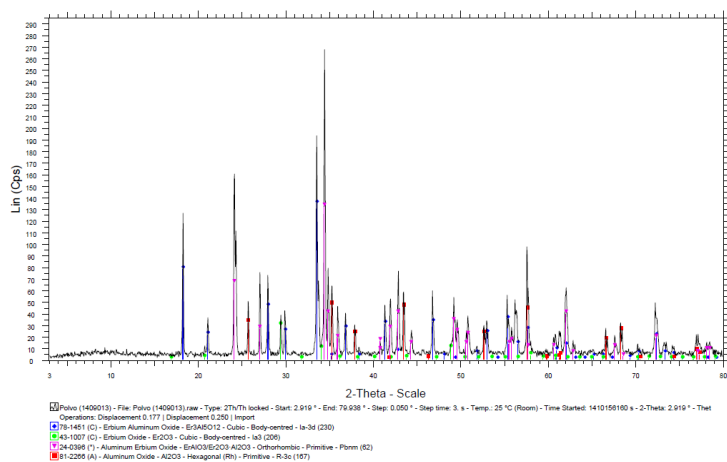
**Tabla 4.1.** Análisis composicional de las muestras

Como se puede apreciar en la tabla, la concentración de Aluminio es aproximadamente 4 veces mayor que la de Erblio, lo cual concuerda con lo que debería obtenerse, ya que la composición del eutéctico es de 81 % en mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y un 19 % en mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

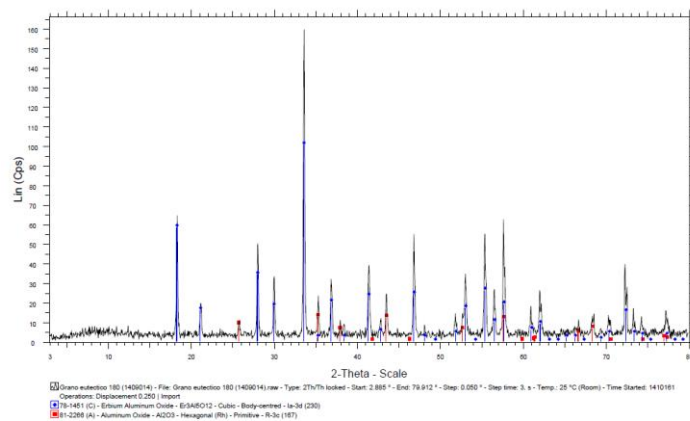
Además, se ha analizado mediante Difracción de Rayos X la composición del polvo sinterizado, el polvo eutéctico procesado a 180 mm/h y el polvo eutéctico procesado a 720 mm/h. Se puede observar en la figura 4.6 como para el polvo eutéctico procesado a 180 mm/h aparecen las fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rojo) y  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (azul), que es lo esperado, mientras que para el polvo sinterizado y el polvo eutéctico procesado a 720 mm/h, también aparecen las fases  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (verde) y  $\text{ErAlO}_3/\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (rosa). La presencia de estas fases en el polvo sinterizado era de esperarse ya que no se ha sometido a la muestra a una fusión que provocara la aparición sólo de las fases eutécticas, sino que sólo se ha sometido a un calentamiento en el horno. Por otro lado, que aparezcan estas fases en la muestra procesada a 720 mm/h indica que esta velocidad

es demasiado rápida para poder producir la reacción de los componentes y que al final solo se den las fases esperadas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ).

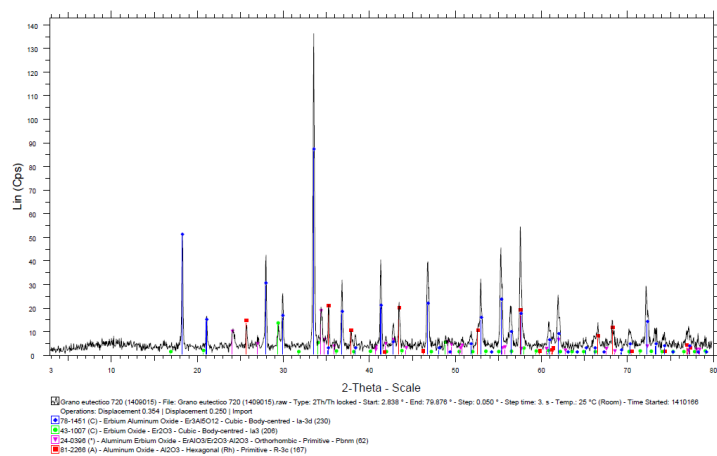
Polvo (1409013)



Grano eutectico 180 (1409014)

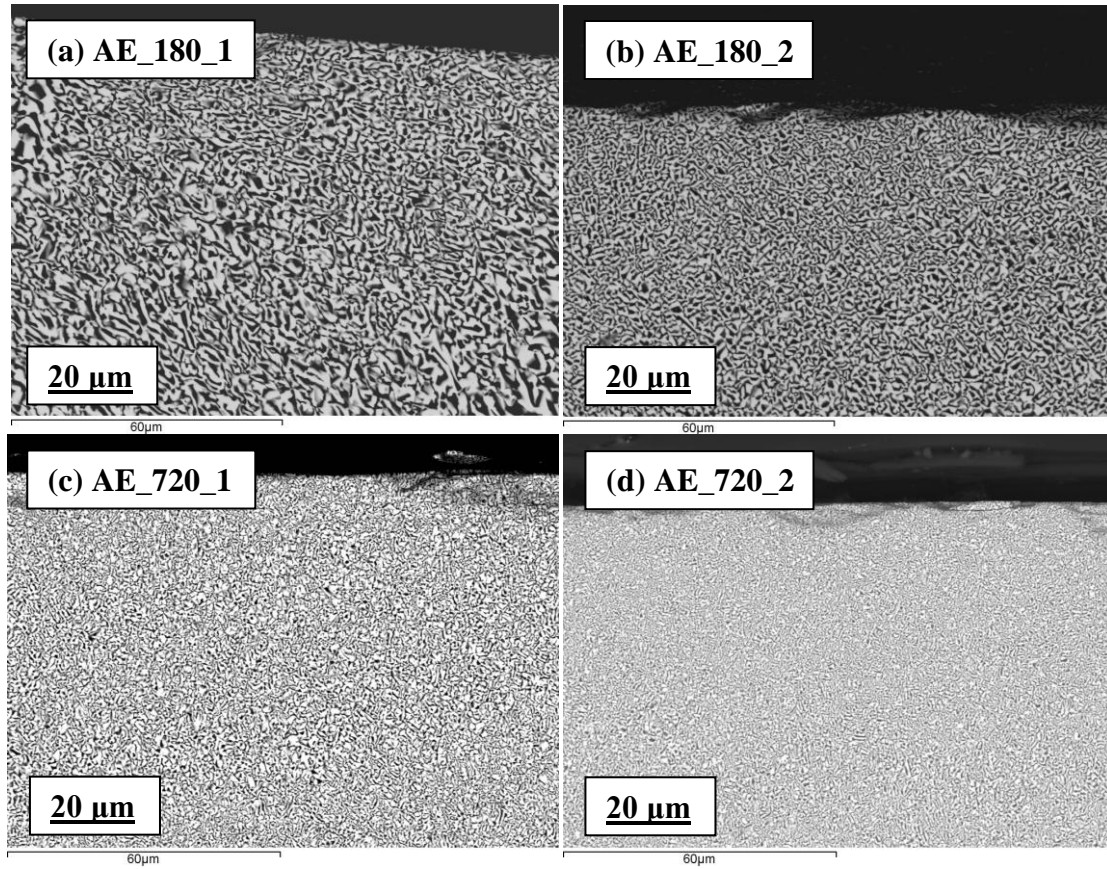


Grano eutectico 720 (1409015)



**Figura 4.6.** Espectro de difracción de Rayos X de polvo sinterizado y polvos procesados a 180 mm/h y 720 mm/h.

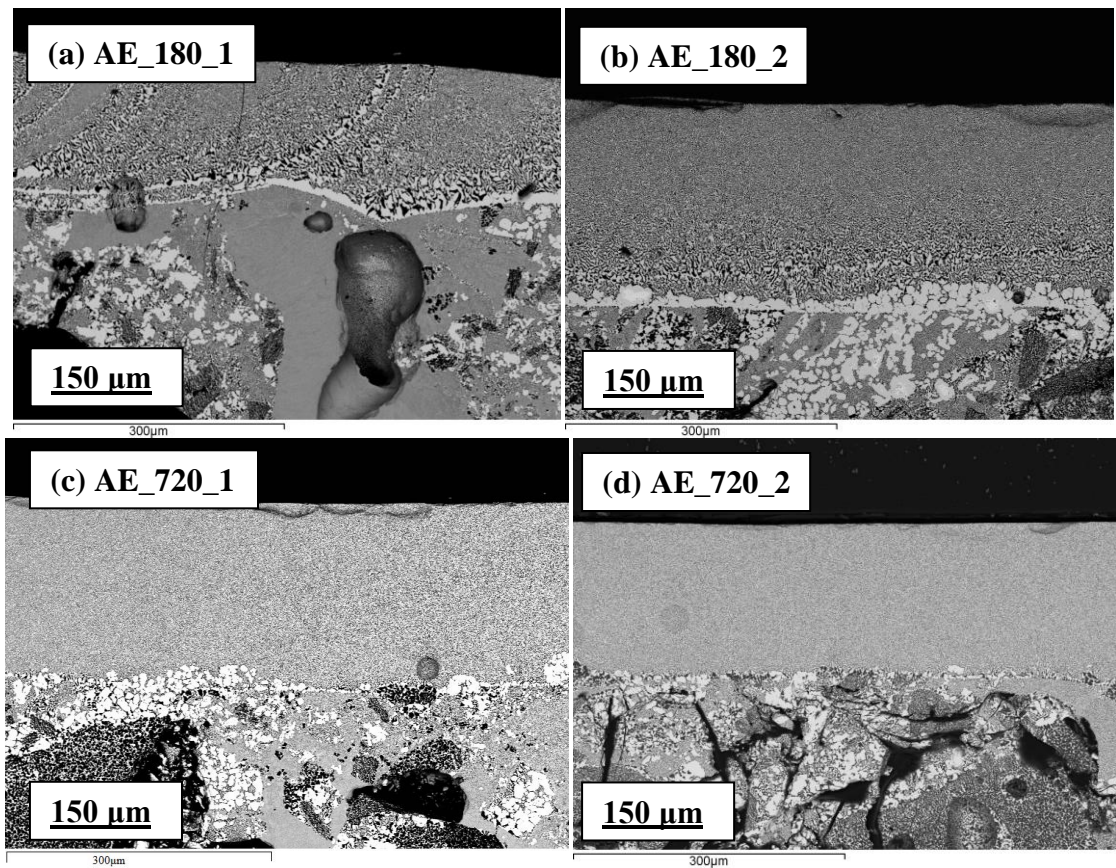
En cuanto a la capa refundida, se puede apreciar el tamaño de las fases eutécticas en la figura 4.7, donde aparecen las cuatro capas objeto de este estudio a la misma resolución.



**Figura 4.7.** Micrografías tomadas con SEM de las secciones transversales de las capas refundidas a velocidades de 180 mm/h (a y b), y a 720 mm/h (c y d).

Se han obtenido las distancias entre fases de las distintas capas, haciendo la media de diez medidas del interespaciado en la parte más exterior de las capas, las cuales se presentan a continuación:  $\lambda_{AE\_180\_1} = 952,4 \pm 150$  nm,  $\lambda_{AE\_180\_2} = 703,5 \pm 100$  nm,  $\lambda_{AE\_720\_1} = 517,2 \pm 100$  nm,  $\lambda_{AE\_720\_2} = 444,4 \pm 100$  nm. Se puede observar que las capas refundidas a una velocidad de 180 mm/h, presentan un tamaño de fase mayor que las capas refundidas a una velocidad mayor, 720 mm/h. Además, cabe destacar que en ambos casos al realizar la refusión, se obtienen fases eutécticas más pequeñas para los polvos procesados a 180 mm/h.

En cuanto a la forma de la capa refundida, se puede observar en la figura 4.8 que su espesor es bastante uniforme en todas las muestras, siendo sus valores los siguientes:  $\text{Espesor}_{AE\_180\_1} = 170 \pm 40$  μm,  $\text{Espesor}_{AE\_180\_2} = 225 \pm 3$  μm,  $\text{Espesor}_{AE\_720\_1} = 196 \pm 5$  μm y  $\text{Espesor}_{AE\_720\_2} = 163 \pm 2$  μm. Esta variación de espesor puede ser debida a la variación de la potencia del láser, ya que da una potencia con un error de  $\pm 3$  W.



**Figura 4.8.** Micrografías tomadas con SEM de las secciones transversales de las capas refundidas a velocidades de 180 mm/h (a y b), y a 720 mm/h (c y d). Comparación de las capas.

En todas las muestras se ha podido observar el engrosamiento de las fases eutécticas al acercarse a la interfase entre la capa refundida y el polvo eutéctico, llegando a crear en algunos casos una capa de  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  que las separa. Este engrosamiento de las fases es debido al gradiente térmico que sufre el material en el proceso de refundición, variando este gradiente con el espesor de la capa refundida. Debido a esto, la superficie externa es la zona que más rápidamente se enfría, lo que conlleva que conforme más alejado esté el material de esta zona, menor velocidad de enfriamiento presente, y por tanto de lugar al engrosamiento de la microestructura.

Para finalizar, se han medido la dureza y el módulo de Young mediante nanoidentación de las capas refundidas de polvos procesados a 720 mm/h, y de los polvos eutécticos procesados a 180 mm/h, cuyos valores se pueden observar en la tabla 4.2.

Muestra	Dureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)
AE_180_1	17,6	264,9
AE_720_1	17,72	293
pAE_2	2,59	46,8
	1,1	30,6

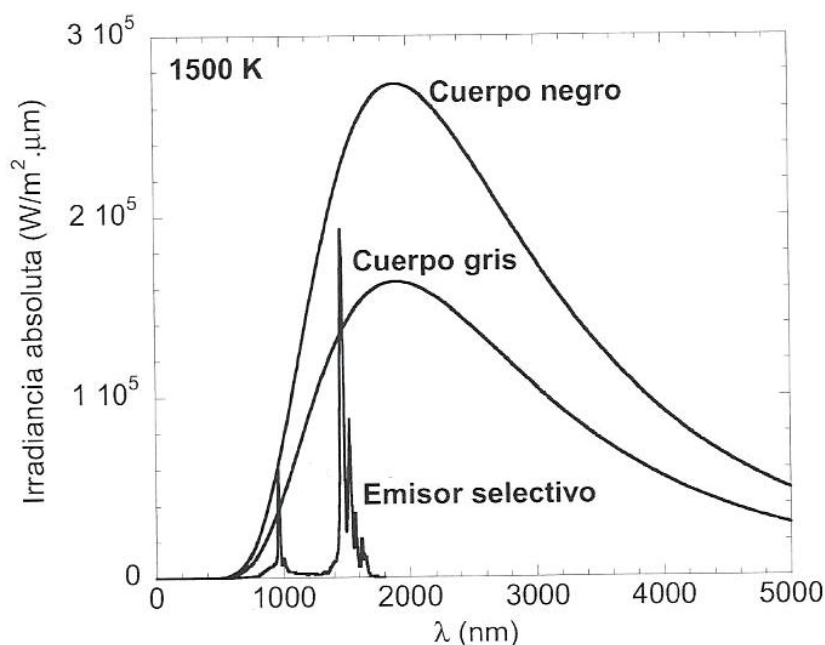
**Tabla 4.2.** Dureza y módulo de Young de las capas refundidas AE\_180\_1, AE\_720\_1 y los polvos eutécticos pAE\_2.



Como se puede apreciar en la tabla, las capas refundidas analizadas, presentan una mayor dureza y módulo de Young que los polvos eutécticos, siendo casi un orden de magnitud mayores. Este resultado era de esperar, al ser las capas refundidas mucho más compactas que los polvos, y presentar una microestructura homogénea sin defectos. Dentro de las capas refundidas analizadas, se puede observar que para un mismo polvo de partida (en este caso procesado a 720 mm/h), la capa que ha sido tratada a mayor velocidad (AE\_720\_1) presenta una dureza y módulo de Young ligeramente mayor que la capa refundida a baja velocidad (AE\_180\_1). Esto es debido a que al procesar las capas a una velocidad mayor, el tamaño de sus fases es menor, y por lo tanto mejoran sus propiedades mecánicas. En cuanto a los polvos eutécticos, se ha analizado el polvo procesado a 180 mm/h, observándose además de una menor dureza y menor módulo de Young que las capas refundidas, una ligera variación en los valores obtenidos, lo cual es debido a la gran heterogeneidad que presentan los polvos.

## 4.2 EMISIÓN TERMOESTIMULADA

El objetivo de este estudio es caracterizar la emisión termoestimulada selectiva del ion  $\text{Er}^{3+}$  en el eutéctico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , analizando en qué condiciones la emisión es más eficiente. Para ello se ha estudiado la influencia de la velocidad de procesado de la capa y de los polvos eutécticos de partida en la emisión termoestimulada.



**Figura 4.9.** Irradiancia absoluta de un cuerpo negro, un cuerpo gris y un emisor selectivo.

En la figura 4.9 se muestra la irradiancia absoluta de un cuerpo negro, un cuerpo gris y un emisor selectivo, quedando perfectamente reflejada la diferencia entre los distintos tipos de emisores. En el caso de usar como emisor un cuerpo gris o un cuerpo negro, sus espectros de emisión son un continuo, y esto implica que se deban usar filtros

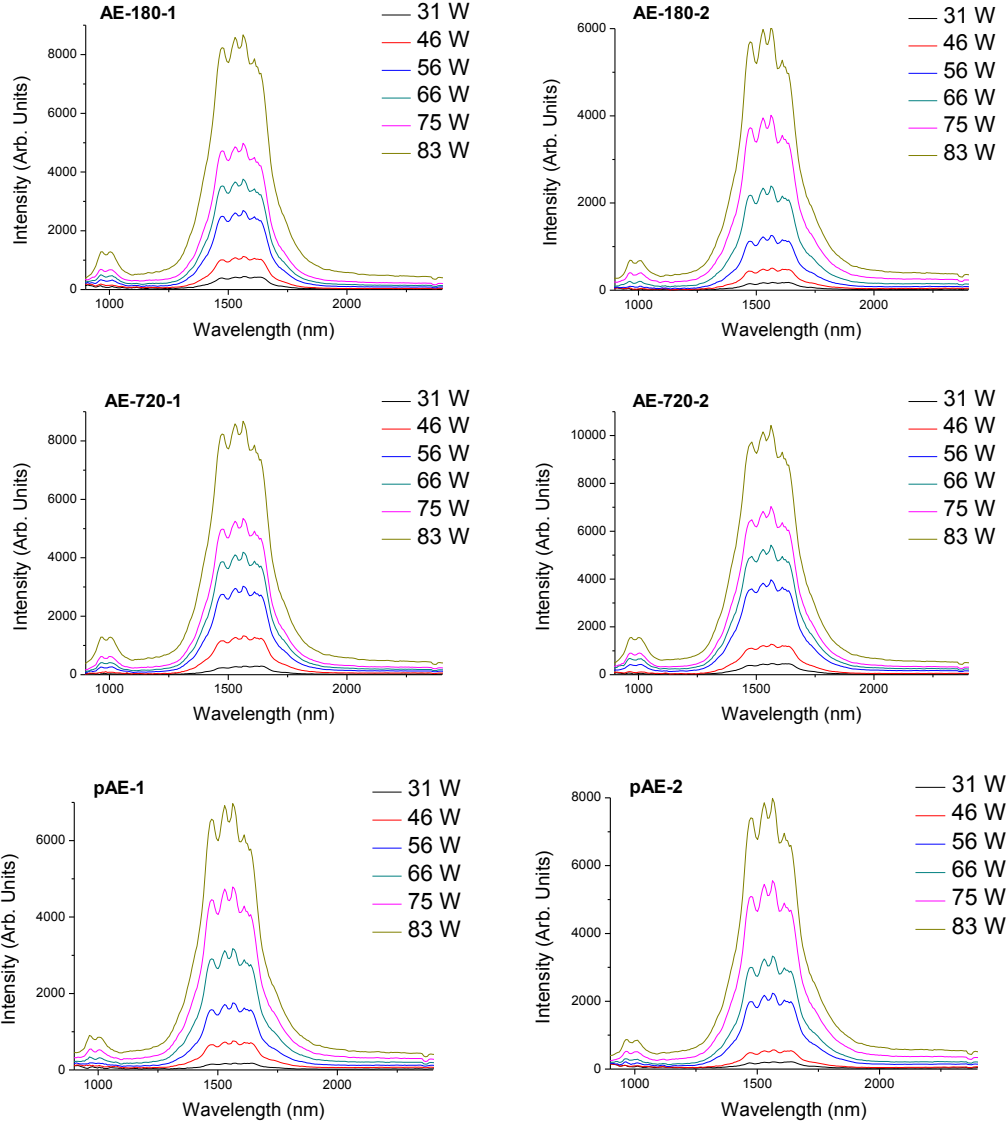


para evitar que la radiación de longitudes de onda distintas a las de la región sensible de la célula fotovoltaica produzca un calentamiento de la misma y reduzca su eficiencia. En el caso de usar un emisor selectivo, su espectro de emisión es en forma de bandas estrechas para determinadas longitudes de onda, lo que implica que el calentamiento de las células fotovoltaicas se reduce muchísimo, aumentándose la eficiencia de las mismas y pudiendo resultar en algunos casos prescindible el uso de filtros.

Para el análisis del efecto del tamaño de la fase en la emisión termoestimulada, se han estudiado dos tipos distintos de polvos eutécticos: polvos de velocidad de procesado a 720 mm/h (pAE\_1), y polvos de velocidad de procesado a 180 mm/h (pAE\_2). A su vez, se han estudiado las distintas capas refundidas sobre estos polvos, siendo éstas procesadas a velocidades de 720 mm/h (AE\_720\_1 y AE\_720\_2) y 180 mm/h (AE\_180\_1 y AE\_180\_2). A su vez, también se han analizado polvos de composición eutéctica sinterizados, para comprobar la diferencia en la emisión termoestimulada producida por usar material eutéctico.

Todos los estudios se han realizado en función de la potencia del láser. Se ha medido la emisión termoestimulada calentando las muestras a potencias entre 31 W y 83 W. Los espectros de emisión termoestimulada en el rango de interés de los dispositivos termofotovoltaicos (IR cercano) de cada uno de los eutécticos, son los que se presentan en la figura 4.10.

Como se puede observar en la figura, todos los espectros de emisión poseen el mismo aspecto. En lugar de observar una emisión continua correspondiente a un cuerpo gris, se comprueba que la emisión térmica que poseen los iones  $\text{Er}^{3+}$  es una emisión térmica selectiva aun cuando se encuentra en concentraciones elevadas, como es el caso de este eutéctico. Los espectros poseen una estrecha banda de emisión intensa en 1,55  $\mu\text{m}$  y otra banda mucho menos intensa en 1  $\mu\text{m}$ . La transición  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  es la responsable de la banda intensa, mientras que la transición  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  es la responsable de la banda menos intensa.

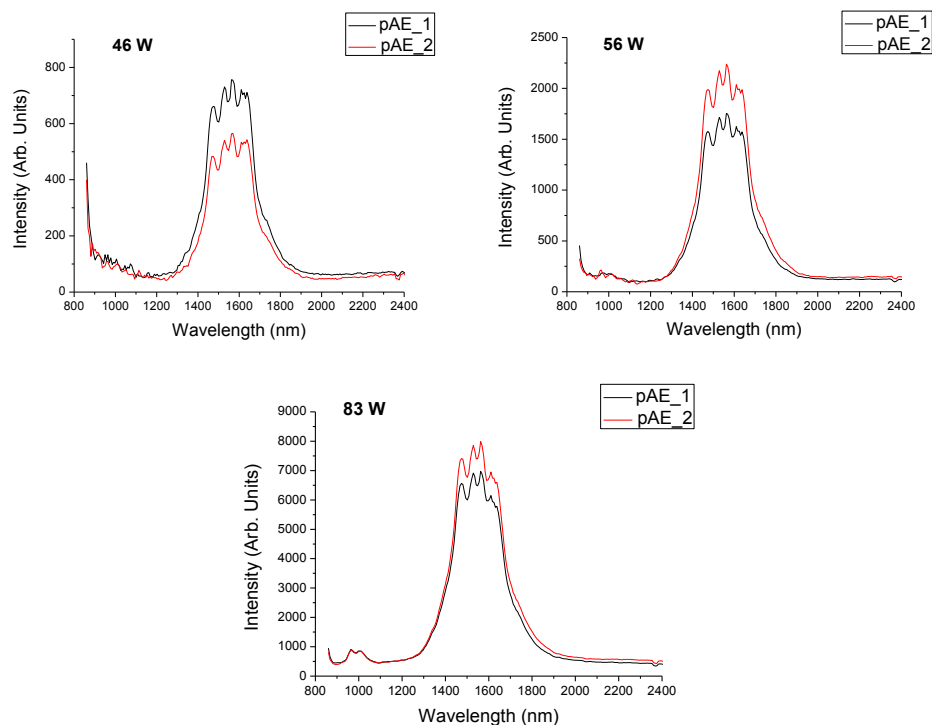


**Figura 4.10.** Emisión termoestimulada de los eutécticos AE\_180\_1, AE\_180\_2, AE\_720\_1, AE\_720\_2, pAE\_1 y pAE\_2.

Además, al igual que en el caso del cuerpo negro, conforme aumenta la temperatura a la que se encuentra la muestra cuando es excitada térmicamente, la intensidad de los espectros de emisión termoestimulada aumenta, las bandas de emisión se ensanchan, y la intensidad de la emisión no selectiva aumenta (Sai et al., 2000; Nakagawa et al., 2005; Chubb et al., 2001). También cabe destacar que en ambas bandas se observa la formación de picos y hombros, los cuales se corresponden a las componentes Stark, y en el caso de la banda de 1000 nm, se puede observar un doblete, y en el caso de la banda de 1500 nm, la formación de cuatro picos de intensidad en la emisión. Todo esto es importante, ya que estas componentes no se habían observado en estudios anteriores.

Una vez analizada la forma de los espectros medidos y la dependencia con la temperatura, se pasa a examinar cómo afecta el tamaño de las fases a la emisión

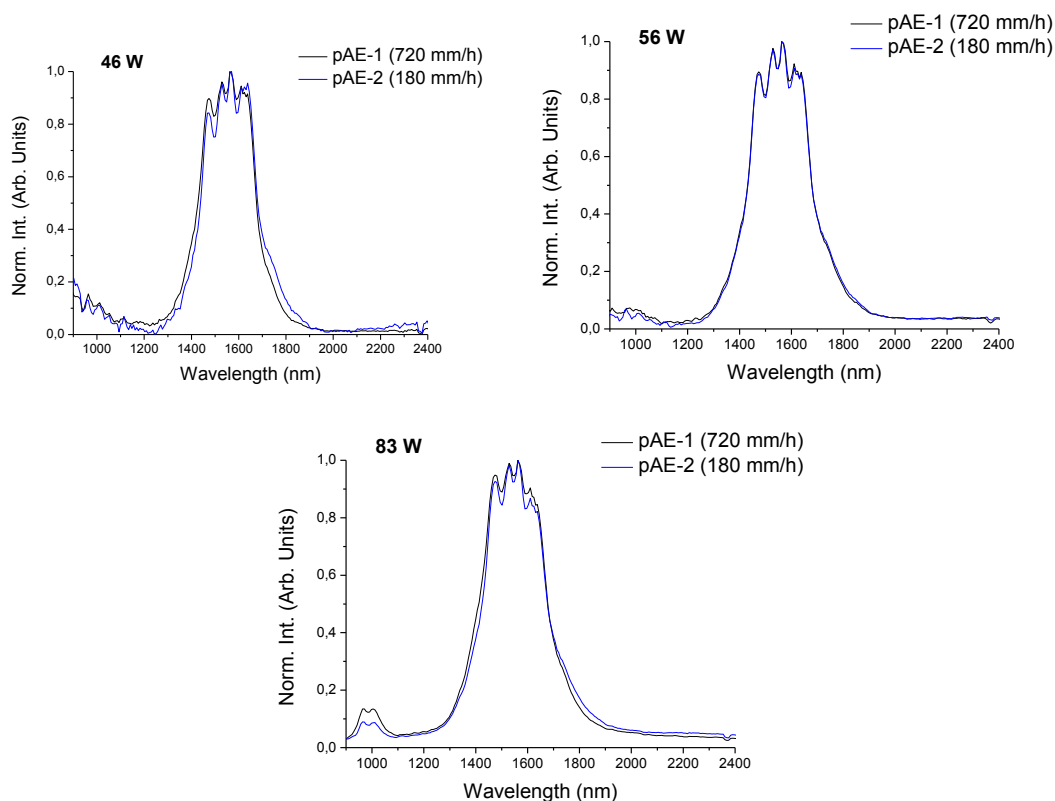
termoestimulada. Para ello, en la figura 4.11 se han representado a 46 W, 56 W y 83 W los espectros de pAE\_1 y pAE\_2.



**Figura 4.11.** Emisión termoestimulada de los polvos eutécticos pAE\_1 y pAE\_2 a 46 W, 56 W y 83 W.

Se puede observar como para las potencias del láser de 56 W y 83 W, los polvos procesados a menor velocidad (180 mm/h) presentan una mayor emisión, pero sin embargo, para la potencia de 46 W, son los polvos procesados a mayor velocidad (720 mm/h) los que presentan mayor emisión. Esta incongruencia es debida a que el estudio se ha hecho tratando de conseguir la misma potencia, pero esta presenta fluctuaciones de  $\pm 3$  W, por lo que no se consigue en las medidas la misma temperatura, y por lo tanto no se pueden comparar los espectros de emisión absolutos. También cabe destacar que el posicionamiento de la sonda receptora (tanto ángulo como distancia a la muestra) influye en la emisión absoluta recogida, y con el sistema empleado, el posicionamiento varía de un experimento a otro.

Debido a todos los factores señalados con anterioridad, se hace imposible en este estudio comparar medidas absolutas de emisividad entre distintas muestras, pero lo que sí se puede hacer es comparar la forma de las curvas normalizándolas para observar si hay cambios en éstas al cambiar la microestructura y la temperatura, como se puede apreciar en la figura 4.12. Aun así, se puede observar como con el aumento de la temperatura se muestra la segunda banda de emisividad en 1000 nm, que empieza a mostrarse a partir de los 56 W.

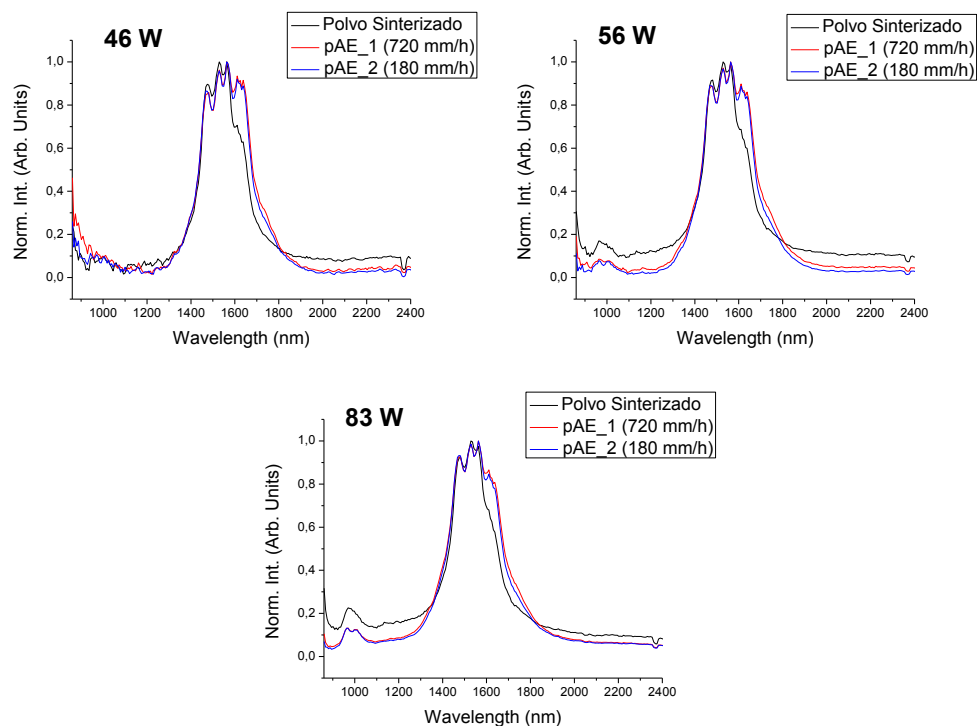


**Figura 4.12.** Emisión termoestimulada normalizada de los polvos eutécticos pAE\_1 y pAE\_2 a 46 W, 56 W y 83 W.

Se observa que al normalizar las gráficas de la emisividad de los polvos eutécticos, estas apenas muestran cambios apreciables, siendo incluso en el caso de la potencia de 56 W casi idénticas para ambos polvos. Los cambios más apreciables son que la banda de emisión de 1500 nm es ligeramente más estrecha con los polvos procesados a 720 mm/h a las potencias de 46 W y 83 W, además de presentar en la banda de 1000 nm más intensidad a 83 W. Además, los dos picos en la banda de 1000 nm para el polvo procesado a menor velocidad aparecen a menor temperatura que en los polvos procesados a gran velocidad, y para ambos polvos, la intensidad de esta banda aumenta conforme aumenta la temperatura.

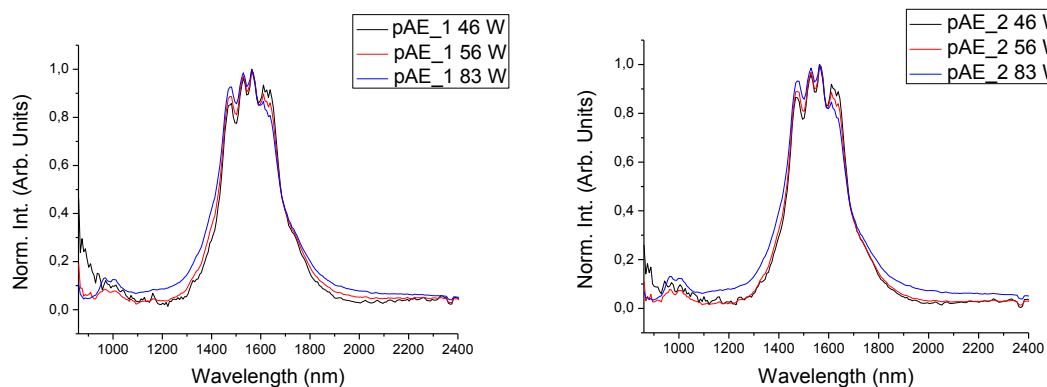
Se puede apreciar mejor en la figura 4.12 la aparición de la banda de emisión en 1000 nm, que está perfectamente definida a 83 W, así como el aumento de la emisividad del fondo, debida en gran medida al  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Si ahora se compara la forma de las gráficas de los polvos eutécticos con las de los polvos de composición eutéctica sinterizados, figura 4.13, se puede apreciar que en este caso sí que hay una clara diferencia en la forma de las curvas. En los polvos sinterizados la banda de emisión situada entre 1600 nm y 1800 nm es de menor intensidad, aunque entre 1400 nm y 1600 nm presentan el mismo comportamiento que los polvos eutécticos. También cabe destacar que el background, o fondo, es de más intensidad en los polvos sinterizados.



**Figura 4.13.** Emisión termoestimulada normalizada del polvo sinterizado y de los polvos eutécticos pAE\_1 y pAE\_2 a 46 W, 56 W y 83 W.

Si finalmente, se comparan los polvos eutécticos a las distintas potencias y normalizando las gráficas, se puede observar el cambio de forma que sufren las curvas, figura 4.14.

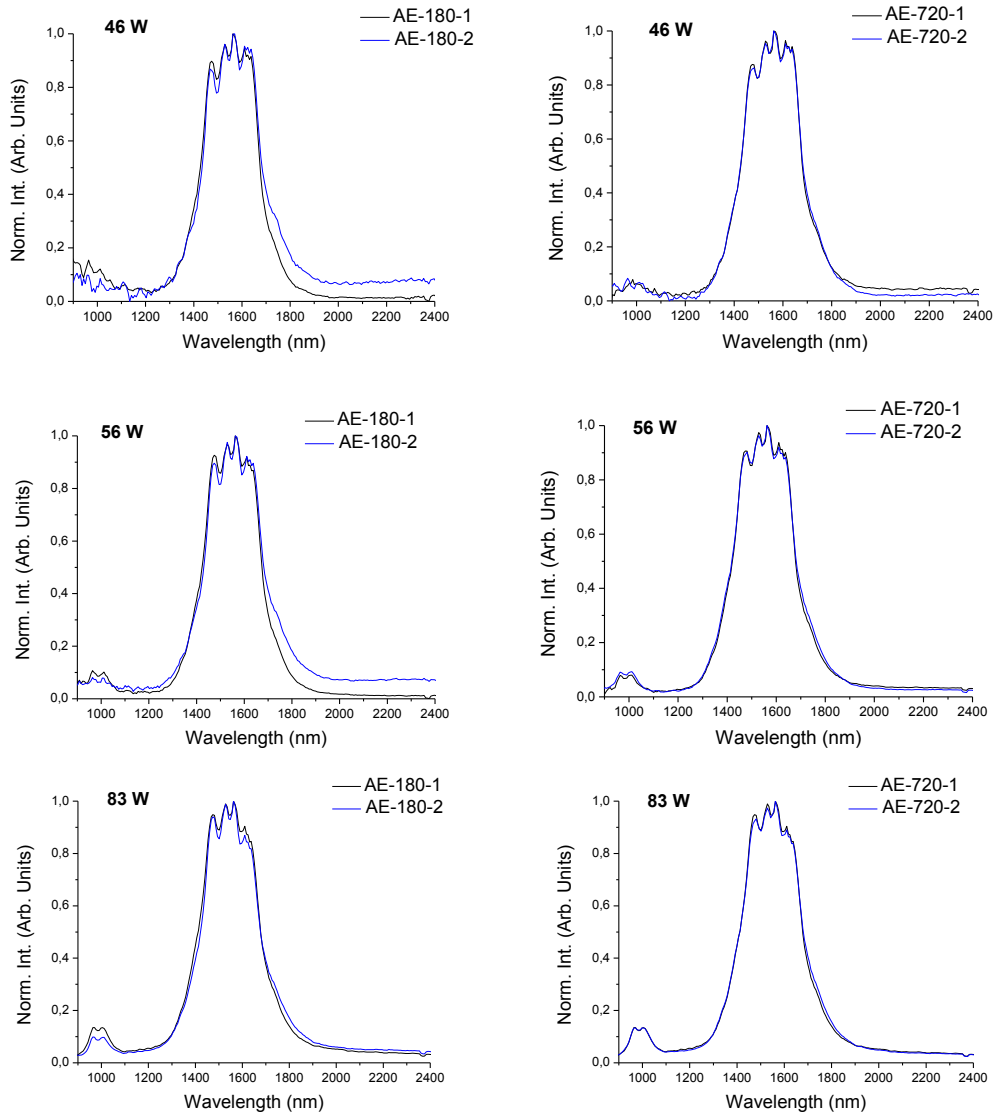


**Figura 4.14.** Emisión termoestimulada normalizada de los polvos eutécticos pAE\_1 y pAE\_2 a 46 W, 56 W y 83 W.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, se puede apreciar a partir de 56 W la aparición de la banda de emisión de 1000 nm, además del incremento de la emisividad del fondo debida al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el ensanchamiento de las bandas de emisión de 1000 nm y 1500 nm conforme aumenta la temperatura. También cabe destacar en la banda de 1500 nm que conforme aumenta la potencia, disminuye la intensidad a mayores longitudes de onda (disminuye el último pico de intensidad, situado entre 1600

nm y 1650 nm), y por el contrario, aumenta para menores longitudes de onda (el primer pico, situado entre 1450 nm a 1500 nm).

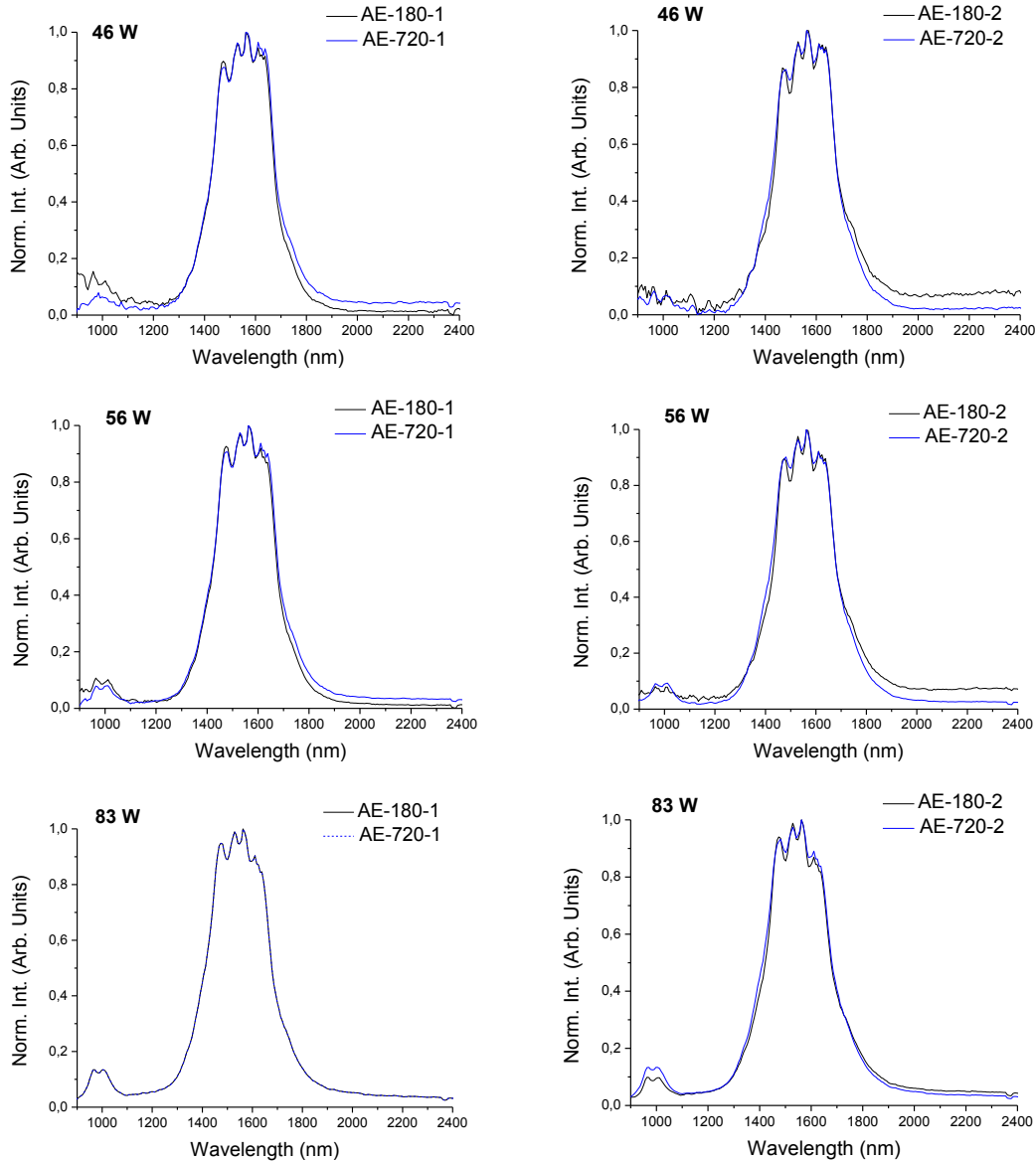
Una vez estudiada la emisividad de los polvos eutécticos y habiéndolos comparado con el polvo sinterizado de composición eutéctica, se pasa a estudiar las capas refundidas de material eutéctico. Para ello, al igual que con los polvos, se trabaja con las gráficas de las emisividades normalizadas, para poder comparar sus formas y estudiar si hay algún cambio significativo en ellas.



**Figura 4.15.** Emisión termoestimulada normalizada de las capas refundidas AE\_180\_1, AE\_180\_2, AE\_720\_1 y AE\_720\_2 a 46 W, 56 W y 83 W.

Como se puede apreciar en la figura 4.15, para baja velocidad de procesamiento de la capa refundida (180 mm/h), se observa que la fabricada con polvos de partida de velocidad de procesamiento mayor (720 mm/h), presenta a bajas temperaturas (46 W y 56 W) una intensidad de fondo menor en la zona de emisión no selectiva de longitudes de onda de 1700 nm a 2400 nm que la capa refundida fabricada con polvos de partida de velocidad de procesamiento menor (180 mm/h). Este efecto sin embargo no se observa en

las capas refundidas a la velocidad rápida (720 mm/h), donde ambas muestran el mismo comportamiento independientemente de la temperatura.



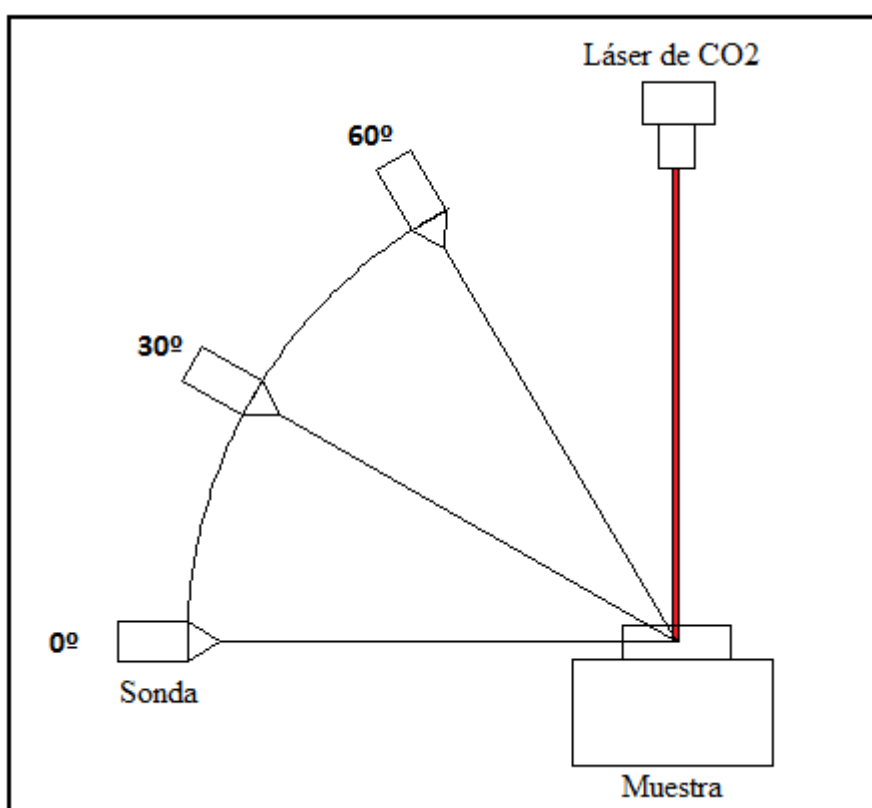
**Figura 4.16.** Emisión termoestimulada normalizada de las capas refundidas AE\_180\_1, AE\_180\_2, AE\_720\_1 y AE\_720\_2 a 46 W, 56 W y 83 W.

En esta ocasión, en la figura 4.16 se han comparado las capas refundidas a distintas velocidades pero procedentes de los mismos polvos eutécticos, y se puede observar que la emisividad de fondo en la zona de emisión no selectiva de 1700 nm a 2400 nm es mayor a velocidades de refusión mayores (720 mm/h) en el caso de las capas refundidas procedentes de polvos eutécticos procesados a alta velocidad, y en el caso de las capas refundidas procedentes de polvos eutécticos procesados a baja velocidad, se observa lo contrario, ya que la emisividad en esta zona es mayor a velocidades de refusión menores (180 mm/h). Esta variación en la emisividad de fondo, se ve mitigada con el aumento de la temperatura, llegando a igualarse las intensidades a altas temperaturas. También se puede apreciar la aparición de picos más acusados en la

banda de emisión de 1500 nm en las muestras con polvos eutécticos de baja velocidad de procesado.

Una vez vistos los resultados, se puede concluir que tanto la velocidad de procesado de los polvos eutécticos estudiados, como la velocidad de fabricación de la capa refundida, apenas influyen en la forma de las curvas de la emisividad (recordar que no se sabe si influyen en la emisividad absoluta, ya que ha sido imposible medirla correctamente). Sin embargo, sí que se ha observado una clara diferencia en las curvas de la emisividad comparando estas muestras con los polvos sinterizados.

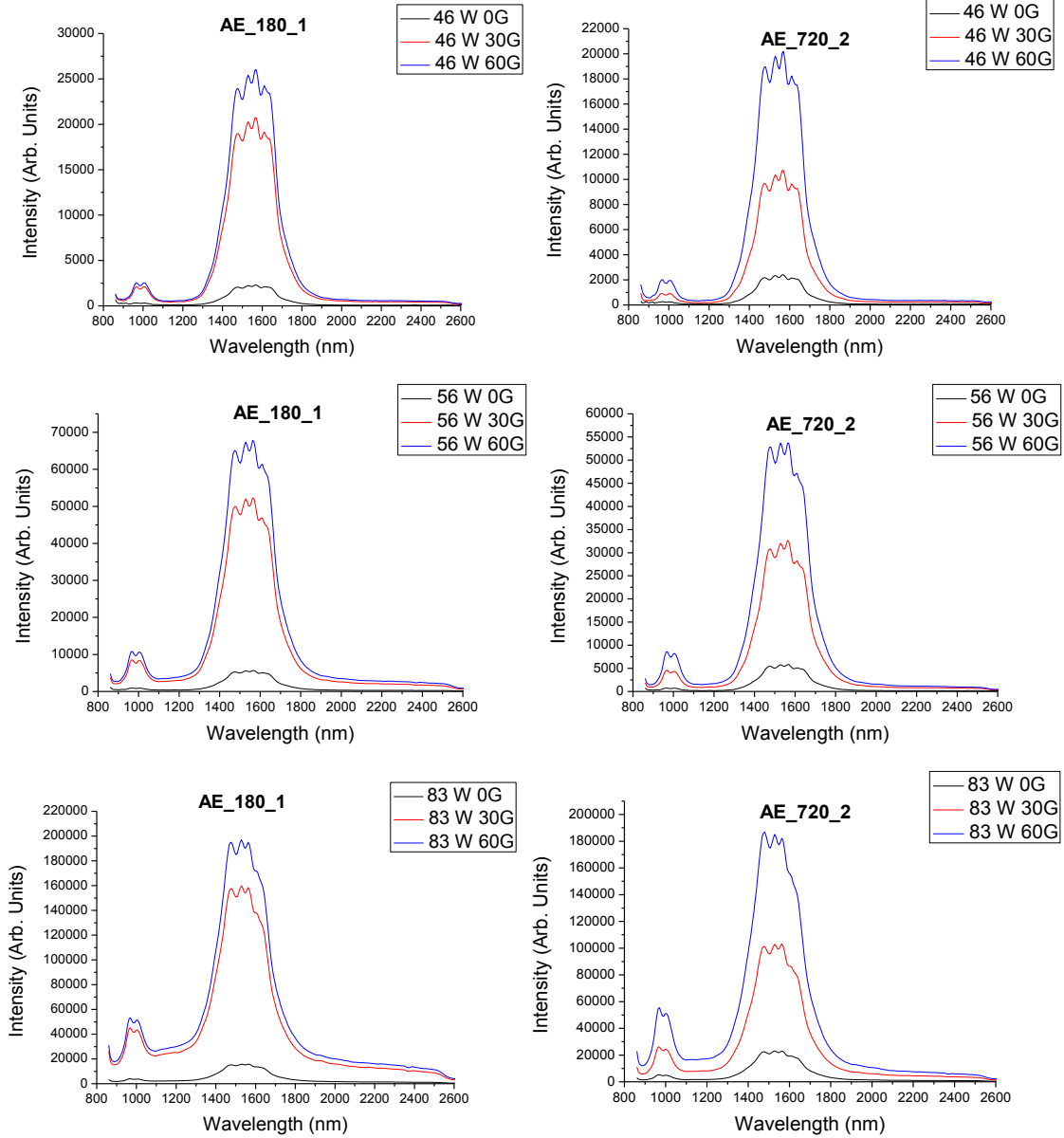
Para finalizar el estudio de la emisividad térmica, se procede a analizar la influencia del ángulo de recepción de la sonda para posiciones de  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $60^\circ$  tal y como muestra la figura 4.17.



**Figura 4.17.** Posición de la sonda para medir la emisividad de las muestras a  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $60^\circ$ .

Debido a la complejidad de mantener la distancia de la sonda a la muestra constante, y a la dificultad de conseguir a  $0^\circ$  que la sonda enfoque al mismo punto de las muestras (a esta posición corresponden los datos mostrados hasta el momento), se prepara en el laboratorio un dispositivo capaz de mantener la distancia de la sonda prácticamente constante y variar el ángulo de captación de emisión de la sonda. En la figura 4.18 se muestran algunos resultados representativos de la dependencia del ángulo de la sonda en la emisividad absoluta medida.

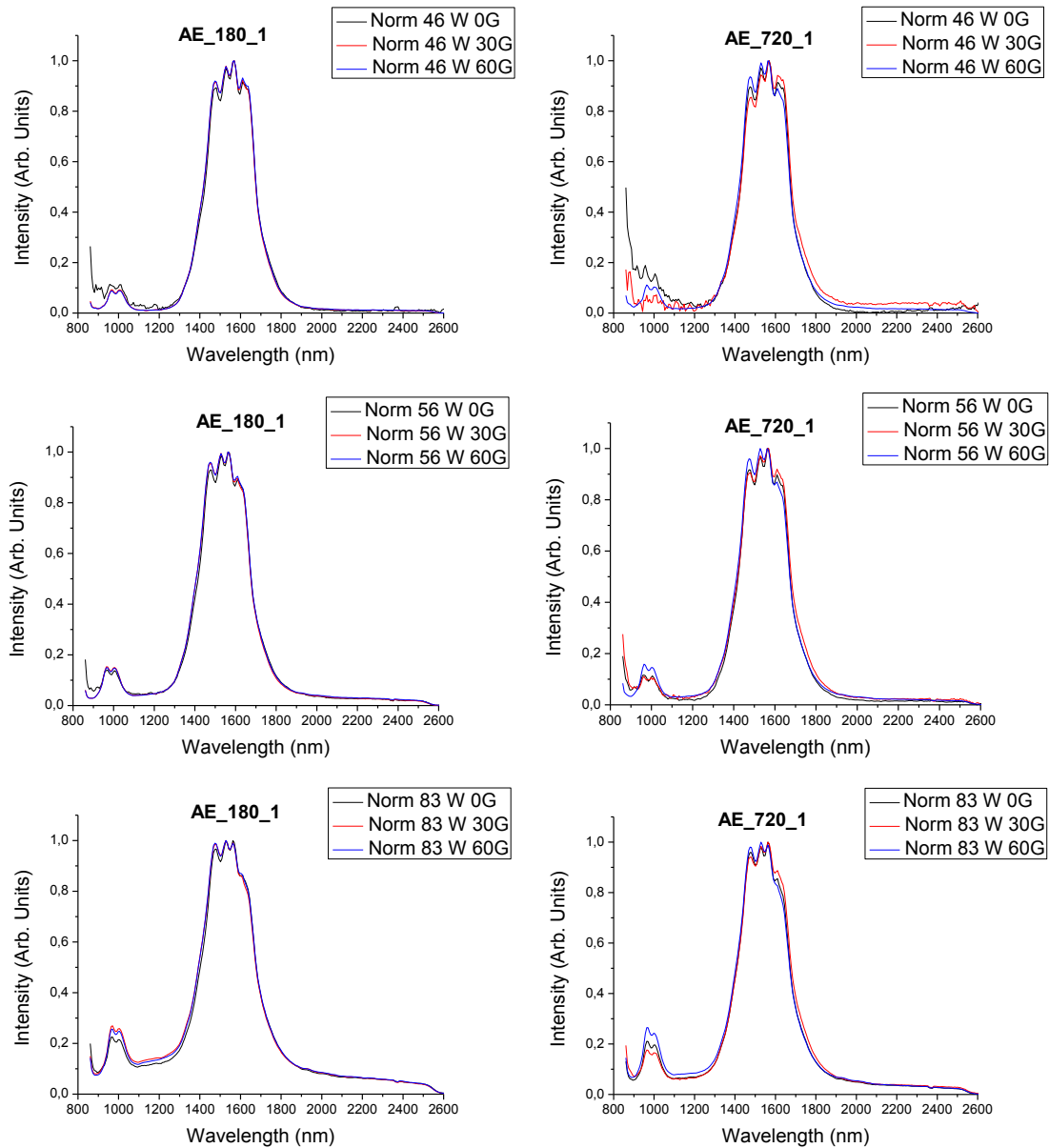




**Figura 4.18.** Emisión termoestimulada de los eutécticos AE\_180\_1 y AE\_720\_2 con la sonda en ángulos de 0°, 30° y 60°.

Como se puede observar en la gráfica, la dependencia de la emisividad absoluta captada por la sonda es muy alta con el ángulo de posicionamiento de esta, llegando a ser un orden de magnitud mayor la emisividad captada a 60° comparada con la emisividad captada a 0°.

Como se ha hecho con anterioridad pasamos a normalizar las gráficas para observar si hay algún cambio en la forma del espectro al variar el ángulo, figura 4.19.

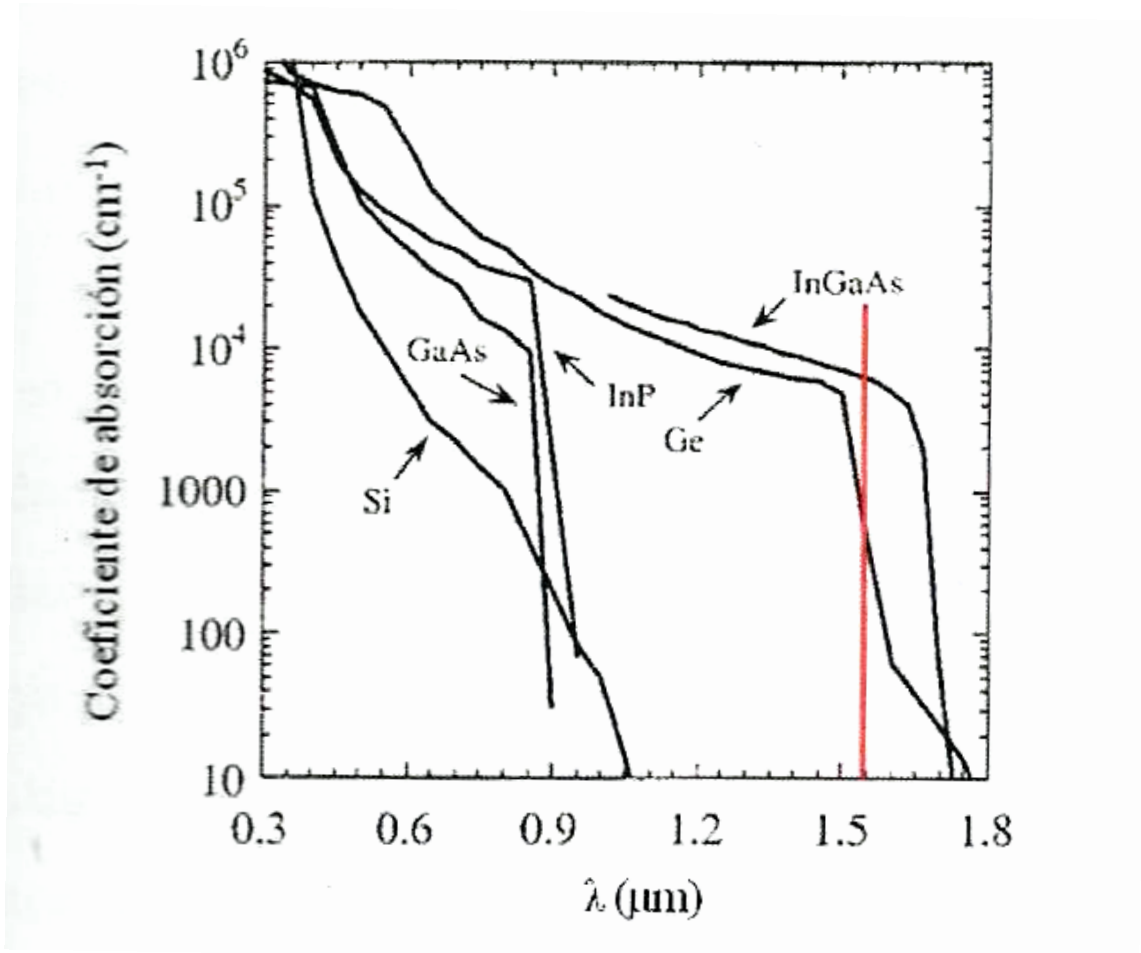


**Figura 4.19.** Emisión termoestimulada normalizada de los eutécticos AE\_180\_1 y AE\_720\_1 con la sonda en ángulos de 0°, 30° y 60°.

Se puede observar que pese a que con el ángulo de la sonda varía la emisión absoluta registrada, no varía apenas la forma de las gráficas salvo en el caso de la banda de emisión de 1000 nm, la cual se va definiendo mejor y va incrementando su intensidad conforme aumenta la temperatura, aunque esto se debe a las propias muestras estudiadas y no al posicionamiento de la sonda. Por todo esto, se puede concluir que el ángulo de posicionamiento de la sonda influye principalmente en la cantidad de energía captada, pero no modifica la forma de las curvas de emisión.

En vista de todos estos resultados, este material eutéctico a priori podría ser utilizado como emisor selectivo de dispositivos termofotovoltaicos. En la figura 4.20, se muestra la absorción de distintos semiconductores utilizados en dispositivos termofotovoltaicos. De acuerdo con esta figura y los resultados obtenidos en las

medidas de emisión termoestimulada, este eutéctico podría ser utilizado como emisor selectivo de dispositivos termofotovoltaicos con células fotovoltaicas tanto de Ge como de InGaAs.



**Figura 4.20.** Absorción de distintos semiconductores empleados en células fotovoltaicas (Palik, 1985).

## Capítulo 5

# CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo ha sido el estudio de muestras eutécticas del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$  solidificadas direccionalmente. Concretamente, se han procesado pastillas del eutéctico binario  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  con la técnica de solidificación direccional en geometría plana mediante láser, utilizando un láser de  $\text{CO}_2$  y velocidades de procesamiento de 180 mm/h y 720 mm/h. Estas pastillas se han sometido después a un proceso de refusión de una de sus caras, también a velocidades de 180 mm/h y 720 mm/h. La utilización de distintas velocidades de procesamiento ha permitido obtener eutécticos con distintas microestructuras.

Tras el procesamiento de las muestras eutécticas se ha realizado la caracterización de las mismas estudiando su microestructura, sus propiedades ópticas (emisión termoestimulada), y sus propiedades mecánicas (dureza y módulo de Young). Los principales resultados de esta caracterización son los presentados a continuación.

En el caso de los polvos eutécticos, para ambas velocidades, presentan una gran heterogeneidad, ya que se pueden encontrar zonas con material eutéctico de microestructura interpenetrada de tamaño muy fino, y a la vez, zonas donde predomina una de las dos fases. Por otro lado, en el caso de las capas refundidas, se aprecia el aumento de la homogeneidad de fases, ya que sólo se obtiene microestructura eutéctica de tipo interpenetrada de pequeño tamaño de fases y casi libre de defectos.

Con respecto al tamaño de las fases, se ha observado en el polvo eutéctico un afinamiento de la microestructura con el aumento de la velocidad de procesamiento según la ley  $\lambda^2 * v = C$ . En cuanto a las capas refundidas, se ha observado que las que partían de polvos eutécticos procesados a mayor velocidad tenían una microestructura más fina, y cabe destacar que para ambos polvos de partida, al realizar la refusión, se obtienen fases eutécticas más pequeñas para los polvos procesados a velocidades más bajas.

De la caracterización mecánica de las capas refundidas se pueden extraer las siguientes conclusiones: las capas refundidas analizadas, presentan una mayor dureza y módulo de Young que los polvos eutécticos, siendo casi un orden de magnitud mayor. Esto se debe a que las capas refundidas son mucho más compactas que los polvos, y presentan una estructura homogénea y sin defectos. A su vez, partiendo del mismo polvo eutéctico, las capas refundidas a mayor velocidad, presentan unos valores ligeramente más altos de dureza y módulo de Young que las capas refundidas a velocidades más bajas. Esto es debido a la microestructura más fina que se obtiene al procesar la capa refundida a mayor velocidad, lo cual le da mejores propiedades mecánicas.

En cuanto a la caracterización mecánica de los polvos eutécticos, se ha caracterizado sólo el polvo eutéctico procesado a baja velocidad, observándose valores más bajos de dureza y módulo de Young que las capas refundidas, presentando además una variación en los valores obtenidos, debida a la gran heterogeneidad que presentan los polvos.

La emisión termoestimulada se ha medido para todos los casos usando potencias de entre 31 W y 83 W. En todas las muestras se ha observado una emisión termoestimulada selectiva, consistente en una banda intensa en torno a 1550 nm y otra mucho menos intensa en torno a 1000 nm. Al comparar la emisión termoestimulada de las diversas muestras, se ha observado que las muestras con polvo eutéctico presentan la banda de 1550 nm más ancha, y con menos emisión de fondo que la muestra constituida de polvo sinterizado, lo cual es más beneficioso para ser usado como emisor selectivo.

También se ha estudiado la influencia de la posición de la sonda en la emisión captada, comprobando que ésta influye en la intensidad de la emisión medida, siendo mayor la intensidad cuanto menor es el grado de separación entre el haz incidente y la posición de la sonda, pero que apenas influye en la forma de la curva de la emisión.

## Capítulo 6

# REFERENCIAS

**Callister et al., 1995:** W.D. Callister. “Ciencia e Ingeniería de los Materiales,” Ed. Reverté (1995).

**Chubb et al., 1999:** D. L. Chubb, A. M. T. Pal, M. O. Patton, P. P. Jenkins, « Rare Earth Doped High Temperature Ceramic Selective Emitters,” *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 2551-2562 (1999).

**Chubb et al., 2001:** D. L. Chubb, A. M. T. Pal, M. O. Patton, P. P. Jenkins, “Rare earth doped yttrium aluminum garnet (YAG) selective emitters,” *Mater. And Design*, 22, 591-599 (2001).

**Jackson y Hunt, 1966:** K. A. Jackson, J. D. Hunt, “Lamellar and Rod Eutectic Growth,” *Trans. Met. Soc. AIME*, 236, 1129-1142 (1966).

**LLorca y Orera, 2006:** J. Llorca, V. M. Orera, “Directionally solidified eutectic ceramic oxides”, *Prog. Mater. Sci.*, 51, 711-809 (2006).

**Marchenko, 2006:** V. M. Marchenko, “Selective visible and near-IR emission of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  excited by a 10.6- $\mu\text{m}$   $\text{CO}_2$  laser,” (2006).

**Marchenko, 2007:** V. M. Marchenko, “Dependence of the  $\text{Er}_2\text{O}_3$  Selective Emission on the Intensity of Laser Thermal Excitation,” (2007).

**Martínez-Fernández et al., 2003:** J. Martínez-Fernández, A. Sayir, S. C. Farmer, “High temperatura creep deformation of direcctionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,” *Acta Mater.*, 51, 1705-1720 (2003).

**M. Cristina, 2012:** M. Cristina Mesa, “Solidificación direccional por zona flotante con láser y caracterización de barras eutécticas del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,” (2012).

**Mizuno, 1979:** M. Mizuno, “Phase diagrams of the systems  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ ,” *Yogyo Kyokai Shi*. 87, 405-412 (1979).

**Nakagawa et al., 2005:** N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Waku, H. Yugami, “Thermal emission properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 1285-1291 (2005).

**Pastor et al., 2005:** J. Y. Pastor, J. Llorca, A. Salazar, P. B. Oliete, I. de Francisco, J. I. Peña, “Mechanical Properties of Melt-Grown Alumina-Yttrium Aluminium Garnet Eutectics up to 1900 K,” *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [6] 1488-1495 (2005).

- Sai et al., 2000:** H. Sai, H. Yugami, K. Nakamura, N. Nakagawa, H. Ohtsubo, S. Maruyama, "Selective Emission of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  Eutectic Composite for Thermophotovoltaic Generation of Electricity," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 1957-1961 (2000).
- Salazar et al., 2005:** A. Salazar, J. I. Pastor, J. Llorca, J. I. Peña, I de Francisco y P. B. Oliete "Propiedades mecánicas de cerámicos eutécticos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$  procesados por solidificación direccional," *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*, 44(4) 193-198 (2005).
- Sayir et al., 1995:** Sayir A., S. C. Farmer, P. O. Dickerson and H. M. Yun "high temperature mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  fibers," *Mater. Rec. Soc. Symp. Proc.*, 365, 21-27(1995).
- Waku et al., 1998:** Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Sjimizu, and Y. Kohtoku, "The Creep and Thermal Stability Characteristics of a Unidirectionally Solidified Alumina/YAG Eutectic Composite," *J. Mater. Sci.*, 33, 4943-4951 (1998).
- Waku et al., 2001:** Y. Waku, N. Nakagawa, H. Ohtsubo, A. Mitani, K. Shimizu, "Fracture and deformation behavior of melt-grown composites at very high temperature," *J. Mater. Sci.*, 36, 1585-1594 (2001).
- Wu y Pelton, 1992:** P. Wu, A. D. Pelton, "Coupled thermodynamic phase assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems," *J. All. and Comp.*, 179, 259-287 (1992).
- Yoshikawa et al., 2000:** A. Yoshikawa, K. Hasegawa, J. H. Lee, S. D. Durbin, B. M. Epelbaum, D. H. Yoon, T. Fukuda, Y. Waku, "Phase identification of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAlO}_3$  (RE=Sm-Lu, Y) eutectics," *J. Cryst. Growth*, 218 67-73 (2000).