

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PIEZAS DE RESINA DOPADAS CON MATERIAL LUMINISCENTE PARA SU APLICACIÓN COMO SENSORES ÓPTICOS DE TEMPERATURA Y FUERZA

P. I. Martín-Hernández¹, C. Hernández-Álvarez², F. Rivera-López¹, I. R. Martín², H. Hemmerich²

¹Departamento de Ingeniería Industrial, Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología, Universidad de La Laguna, San Cristóbal de La Laguna, Apdo. 456, Santa Cruz de Tenerife, E-38200 Spain, Email: pabloimh15@gmail.com

²Departamento de Física, MALTA- Consolider Team, IMN and IUdEA, Apdo. Correos 456, E-38206, Universidad de La Laguna, San Cristóbal de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain.

Resumen: En este trabajo se han analizado dos piezas fabricadas mediante estereolitografía (SLA). La impresión 3D de los prototipos se ha basado en dos mezclas compuestas mayoritariamente por resina y dopadas con muestras ópticamente activas sensibles a diferentes magnitudes físicas. Por un lado, se ha estudiado la temperatura superficial de una rueda dentada en movimiento (primera pieza), que contiene un pequeño porcentaje de una muestra ópticamente activa. Este engranaje emite luz verde cuando es excitado por un láser a una cierta longitud de onda. Analizando la relación de las intensidades emitidas, se puede estimar la temperatura a la que se encuentra el engranaje en funcionamiento. Por otro lado, se ha investigado una segunda pieza compuesta por resina y otra muestra capaz de emitir luz cuando es sometida a una presión o fuerza. Los resultados obtenidos en este estudio constituyen el punto de partida para la creación de nuevos sensores ópticos de determinadas magnitudes interesantes para la ingeniería.

Palabras clave: Impresión 3D, luminiscencia, sensor óptico, temperatura, presión.

1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad se requiere de la utilización de muchos tipos de sensores para controlar diferentes parámetros como, por ejemplo, la temperatura o la presión. Entre los diferentes tipos de sensores, los ópticos, que se fundamentan en analizar la luz para medir variables físicas [1], presentan ventajas frente a los sensores convencionales, entre las que cabe destacar que están libres de interferencias electromagnéticas y pueden trabajar sin necesidad de contacto físico. Cabe destacar los sensores que se basan en analizar la luminiscencia de iones, principalmente los iones lantánidos con su valencia 3+. Estos iones se utilizan para aplicaciones tan diversas como termometría, bioimagen o la terapia fototérmica [2]. La temperatura es una de las variables más medidas en el equipamiento industrial y el mercado de los sensores termométricos sobrepasa los 7 billones de USD en 2019 y se espera que continúe creciendo en la actualidad. Concretamente, los sensores con iones de Er³⁺ actuando como dopantes están entre los más utilizados. En este ion los niveles ²H_{11/2} y ⁴S_{3/2} están térmicamente acoplados y poseen emisiones en el verde cuando decaen radiativamente al nivel fundamental. La intensidad de emisión de estos niveles en equilibrio térmico sigue la ley de distribución de Boltzman [3], siendo la relación de intensidad R de las emisión:

$$R = I_{31}/I_{21} = B \exp(-\Delta E/K_B T) \quad (1)$$

donde I₃₁ e I₂₁ son las intensidades producidas entre los niveles indicados, K_B es la constante de Boltzman, ΔE es el gap de energía entre los dos niveles térmicamente acoplados, es decir, la separación de energía entre los niveles 3 y 2 y, finalmente B es una constante pre-exponencial [3].

En este proyecto se utilizan los procesos de ‘upconversion’ para la excitación de los iones de Er³⁺ a los niveles excitados. Estos procesos se basan en la acumulación de sucesivas excitaciones en los iones lantánidos mediante energía infrarroja y, finalmente, obtener emisiones desde niveles con mayor energía [4].

También, se puede producir emisión de un material cuando se somete a una deformación mecánica o se le aplica presión. Este tipo de emisión de luz se produce debido a la excitación de los electrones en el material y su posterior relajación a estados de menor energía. La longitud de onda de la luz emitida depende de las características del material y de la energía liberada durante la relajación de los electrones [5]. Algunos ejemplos de materiales que exhiben este fenómeno son el sulfuro de zinc (ZnS) dopado con cobre (Cu) y el sulfuro de estroncio (SrS) dopado con europio (Eu) [5]. La emisión mecano-luminiscente tiene aplicaciones prácticas en campos como la detección de daños en estructuras, sensores de presión, dispositivos de iluminación y marcadores de seguridad.

Hay muchos parámetros que describen la eficiencia y rendimiento de un sensor, pero los más importantes para nuestro trabajo son: la sensibilidad relativa y la incertidumbre de temperatura [2]. La sensibilidad relativa se define como la velocidad a la que el parámetro medido R cambia con respecto a la temperatura y se define como [2]:

$$S_R = 100 \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right| \quad (2)$$

donde S_R está expresado en porcentaje y por lo tanto sus unidades son $\% K^{-1}$. Para un sensor de temperatura basado en la técnica de analizar la relación de intensidades de dos niveles termalizados Δ corresponde a la relación R expresada por la Eq. (1).

El objetivo es buscar sensores ópticos con la mayor sensibilidad relativa posible.

2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

2.1. Fabricación del engranaje para medidas de temperatura.

Para la fabricación de los engranajes de este trabajo se empleó como base la resina Siraya Tech dopada con un 5% en peso de material ópticamente activo $NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F_4$, cristales que presentan un aspecto de polvo blanco con tamaño de 1-5 μm . En el trabajo también se estudiaron cristales de $Y_2WO_6: Er, Yb$ pero con peores sensibilidades relativas que las obtenidas con $NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F_4$, por lo que no son expuestas en estos resultados finales. En la Fig. 1 se muestra una imagen de una de las ruedas dentadas obtenidas impresas mediante estereolitografía.



Figura 1. Rueda dentada impresa de mezcla resina – $NaYF_4:Er, Yb$.

2.2. Piezas para medidas mecano-luminiscentes.

Para el estudio de las medidas mecano-luminiscentes se ha empleado la misma resina que la utilizada para las medidas térmicas (Siraya Tech) dopada con un 3% en peso de $ZnS/CaZnOS:Mn^{2+}$ [6], material activo ópticamente bajo fuerza y presión. Estas piezas consisten en prismas de unos 2 cm de longitud, como se muestra en la Fig. 2.

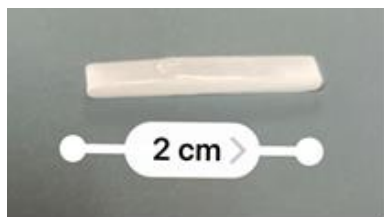


Figura 2. Pieza mecano-luminiscente y estimación de su medida mediante tecnología de Realidad Aumentada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Materiales ópticamente activos para medidas de temperatura.

Inicialmente, se analizaron las emisiones ópticas de los materiales ópticamente activos antes de introducirlos en la resina con el fin de analizar su eficiencia como sensores ópticos. El montaje experimental se basó en colocar un poco de material entre dos cubres de microscopio y se excitó a 980 nm con un láser de Titanio-Zafiro bombeado con un láser DPSS Millenia (Fig. 3). El control de la temperatura de la muestra se hizo con ayuda de un sistema Linkam que permite controlar la temperatura desde $-195^{\circ}C$ hasta $600^{\circ}C$ con un sistema de manipuladores para controlar su correcta posición. La emisión de la muestra fue recogida por una lente convergente con una focal de 6 cm y focalizada en una fibra óptica conectada a un espectrómetro HR4000 de la compañía Ocean Optics.



Figura 3. Láser de diodo DPSS a 532 nm bombeando un láser de Titanio-Zafiro sintonizado a 980 nm.

En la Fig. 4 se muestran los espectros de emisión obtenidos en la muestra de $NaYF_4:Er, Yb$ bajo excitación a 980 nm y en función de la temperatura. Como se puede ver en dicha Figura se observan intensas emisiones en el verde (525 y 550 nm) y en el rojo (650 nm) que pueden ser identificadas con las transiciones $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \Rightarrow ^4I_{15/2}$ y con $^4F_{9/2} \Rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente. A medida que se aumenta la temperatura las intensidades relativas de emisión cambian ligeramente.

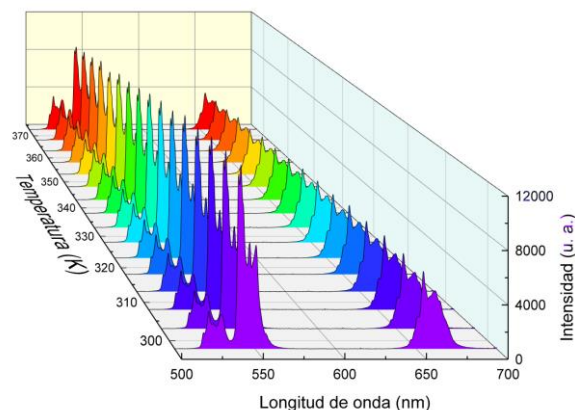


Figura 4. Espectros de emisión en función de la Temperatura obtenidos para la muestra $NaYF_4:Er, Yb$ bajo excitación a 980 nm.

Con idea de usar estos cambios como un posible sensor de temperatura se ha calculado la relación de las intensidades de las bandas de emisión centradas en 525 nm y 550 nm. Dicha relación R se presenta en la Fig. 5. Atendiendo a la Fig. 5, a medida que aumenta la temperatura la población del nivel superior $^2H_{11/2}$ es mayor de manera que la intensidad de emisión desde dicho nivel (525 nm) aumenta respecto al nivel $^4S_{3/2}$ (550 nm). La dependencia sigue la ley de distribución

de Boltzman expresada por la Eq. (1) y como se puede apreciar el ajuste es muy bueno.

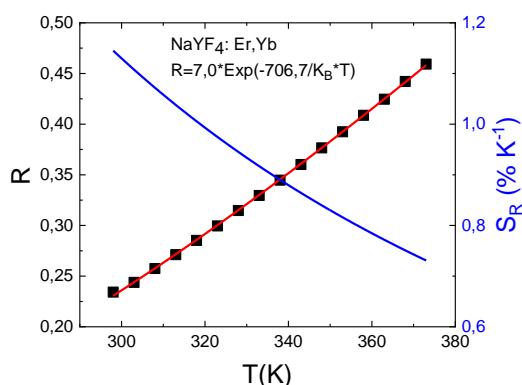


Figura 5. Relación de intensidades R en función de la temperatura (símbolos) y ajuste a la distribución de Boltzman (línea roja) para el material NaYF4. También se incluye la sensibilidad relativa (línea azul).

3.2. Medidas ópticas en engranajes de resina dopados con NaYF4:Er,Yb.

El engranaje dopado con NaYF4:Er,Yb se ha conectado a un motor que permite cambiar su velocidad según el voltaje aplicado. Como se puede observar en la fotografía mostrada en la Fig. 6 cuando la rueda dentada fabricada con material activo es excitada con un láser a 980 nm empieza a emitir luz visible con un espectro igual al observado en la Fig. 4. La emisión predominante es la verde (525 nm y 550 nm) y por ello predomina ese color. A continuación, se obtuvieron los espectros correspondientes a la luz emitida para cada velocidad angular definida del motor. Los espectros de emisión se calibraron usando las bandas de emisión en el verde y con la ecuación de correlación dada en la Fig. 5 se obtienen las temperaturas del engranaje.



Figura 6. Fotografía del engranaje acoplado, excitando la rueda izquierda con un láser a 980 nm.

En la Fig. 7 se representan las temperaturas en función de las revoluciones por minuto del motor (rpm). Además, cabe destacar que se han representado simultáneamente otros valores de temperatura obtenidos durante el experimento mediante una cámara termográfica situada cenitalmente.

Se observa que los valores de temperatura obtenidos aumentan en función de la velocidad angular del motor como se muestra en la Fig. 7. Además, se comprueba que para este rango de revoluciones el comportamiento es prácticamente lineal. A medida que la velocidad angular del motor aumenta también lo hace la

temperatura del engranaje, provocando en total un incremento de 8 K. Es interesante destacar que con este tipo de experimentos se podrían llegar a detectar cambios menores a 0,1 K, por lo que se logra una alta resolución de medida. Por otro lado, la cámara termográfica no detecta cambios en la temperatura de la zona de engranajes (curva de color verde en la Fig. 7).

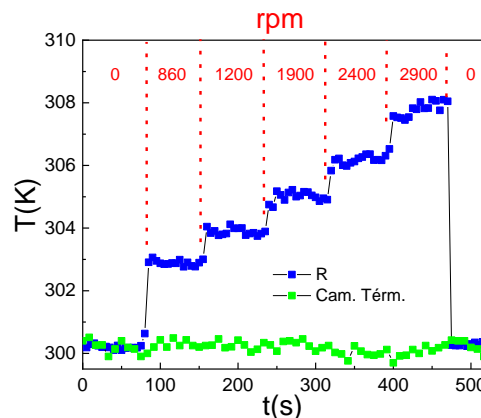


Figura 7. Temperatura obtenida en el engranaje en función del tiempo para distintas revoluciones por minuto del motor. Valores medidos utilizando el método de relación de intensidades R y la cámara termográfica (curva verde).

3.3. Materiales ópticamente activos para medidas de fuerza o presión.

En esta parte, del trabajo se estudian los resultados obtenidos para el experimento correspondiente a las emisiones generadas por la pieza en función de la fuerza o presión ejercida. En el experimento diseñado, se emplearon dos varillas metálicas paralelas que guían a un tornillo que puede ser soltado en caída libre, a diferentes alturas, impactando directamente sobre la pieza (ver Fig. 8). La señal de la emisión producida por la muestra es registrada directamente por un detector fotomultiplicador conectado a un osciloscopio digital.

Cuando se aplica una presión o fuerza sobre el material mecano-luminiscente aparece una emisión de color naranja cuyo espectro está representado en la Fig. 9. Como se puede observar en dicha figura la emisión corresponde a una banda ancha de emisión que abarca desde los 500 nm hasta los 750 nm. Realizando diferentes medidas de intensidad en función de la altura se han obtenido los resultados que se presentan en la Fig. 10.

Para cada ejecución del experimento, la energía inicial es mgH , donde m es la masa del tornillo que cae (49 gr), g la aceleración de la gravedad y H es la altura inicial. Si asumimos que toda la energía en el impacto se transfiere en forma de trabajo [7], se puede estimar la Fuerza y Presión sobre el material mecano-luminiscente teniendo en cuenta que la superficie del impacto es circular con 3,3 mm de diámetro y que a la altura de 20 cm el tiempo de contacto con el material es de aproximadamente 1.0 ms (obtenido a partir de las medidas con el osciloscopio). Como se puede ver en la Fig. 10 existe una dependencia perfectamente cuadrática

con la altura hasta unos 20 cm. A partir de ese valor el comportamiento es muy diferente por lo que podría indicar que se ha alcanzado el límite elástico.

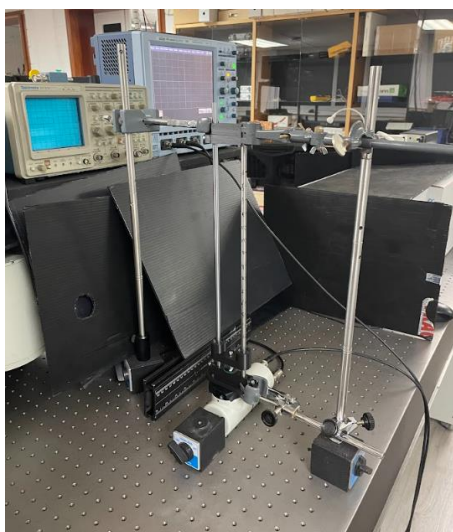


Figura 8. Fotografía del montaje utilizado para realizar medidas mecano-luminiscentes.

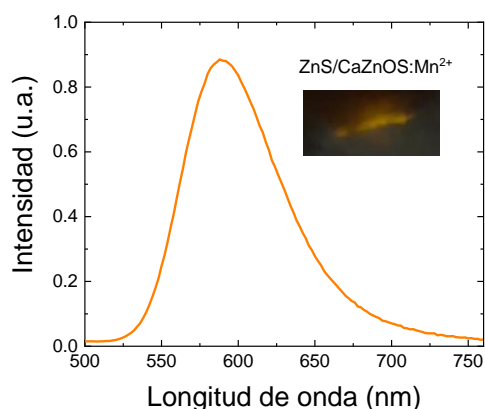


Figura 9. Espectro correspondiente a la luz emitida por la pieza mecano-luminiscente. En el recuadro interior aparece una foto de la muestra emitiendo en el naranja después de ser golpeada.

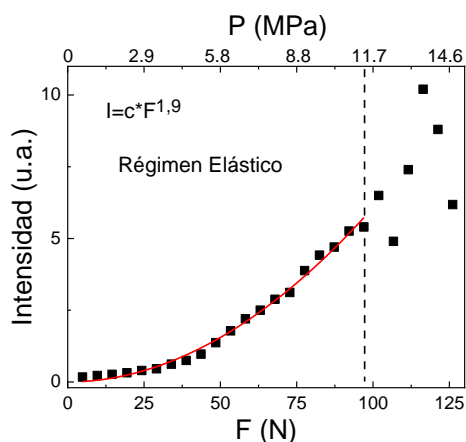


Figura 10. Intensidad de emisión de la muestra mecano-luminiscente (símbolos) con la fuerza o presión y ajuste a la expresión indicada en el texto (línea roja).

4. CONCLUSIONES.

Tras el diseñado y fabricado un engranaje dopado con NaYF4:Er,Yb se ha logrado estimar sin necesidad de contacto y con una gran resolución, en torno a 0,1 K, su temperatura cuando se encuentra en funcionamiento. Además, se ha comprobado que emplear un sensor óptico como sensor de temperatura puede ser más fiable que el empleo de una cámara termográfica convencional. Destacar también las siguientes ventajas:

- Gran resolución espacial, ya que se puede analizar zonas de las piezas mecánicas inferiores a $100 \mu\text{m}^2$.
- Insensibilidad a las interferencias electromagnéticas debidas a las conexiones de cables.
- Permite mediciones en puntos y superficies donde es inaccesible las mediciones por contacto.
- Libertad de diseño y fabricación del sensor.

Se han analizado las propiedades ópticas de la resina dopada con un material mecano-luminiscente. Los daños producidos por impacto de un objeto sobre mezcla producen una intensidad de luz que es función a la fuerza o presión del impacto. Estos experimentos pueden permitir analizar las propiedades mecánicas de un determinado material.

5. REFERENCIAS

- [1] M. A. Butt, N. L. Kazanskiy, S. N. Khonina, G. S. Voronkov, E. P. Grakhova y R. V. Kutluyarov, "A Review on Photonic Sensing Technologies: Status and Outlook", Biosensors-Basel, p. 568, 2023.
- [2] C. Brites, A. Millán y L. D. Carlos, "Lanthanides in luminescent thermometry", Hand. Phys. Chem. Rare Earths. Elsevier B. V., pp. 339-427, 2016.
- [3] D. Jaque y F. Vetrone, "Luminescence nanothermometry", Nanoscale, pp. 4301-4326, 2012.
- [4] F. Auzel, "Upconversion processes in coupled systems", J. Luminescence, pp. 341-345, 1990.
- [5] C. Chen, Y. Zhuang, X. Li, F. Lin, D. Peng, D. Yu, A. Xie y R. Xie, "Achieving Remote Stress and Temperature Dual-Modal Imaging by Double-Lanthanide-Activated Mechanoluminescent Materials", Adv. Func. Materials, vol. 31, p. 210567, 2021.
- [6] D. Peng, Y. Jiang, B. Huang, Y. Du, J. Zhao, X. Zhang, R. Ma, S. Golovynski, B. Cheng y F. Wang, "A ZnS/CaZnOS Heterojunction for Efficient Mechanical-to-Optical Energy Conversion by Conduction Band Offset", Advanced Materials, vol. 32, p. 1907747, 2020.
- [7] B. P. Chandra, «Development of mechanoluminescence technique for impact studies,» J. Lumin. , vol. 131, pp. 1203-1210, 2011.