



IKER  
GAZTE  
NAZIOARTEKO  
IKERKETA EUSKARAZ

## II. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2017ko maiatzaren 10, 11 eta 12  
Iruñea, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:  
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

### ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Material zeramikoen tenperatura  
altuko propietate infragorriak:  
boro nitruro kubiko eta  
hexagonala**

*Iñigo González de Arrieta,  
Gabriel Alejandro López,  
Raquel Fuente, Telmo Echániz  
eta Manuel José Tello*

82-87 or.  
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.ii.05.12>

ANTOLATZAILEA:



ELKARLANEAN:



LAGUNTZAILEAK:



UDALBILTZA



# Material zeramikoen tenperatura altuko propietate infragorriak: boro nitruro kubiko eta hexagonala

I. González de Arrieta eta G.A. López<sup>1</sup> R. Fuente<sup>2</sup> T. Echániz eta M.J. Tello<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Fisika Aplikatua II Saila. UPV/EHU. Sarriena auzoa s/n, E-48940 Leioa, Bizkaia

<sup>2</sup> Matematika Aplikatua Saila. UPV/EHU. Urkixo zumarkalea s/n, E-48013, Bilbo

<sup>3</sup> Materia Kondentsatuaren Fisika Saila. UPV/EHU. Sarriena auzoa s/n, E-48940 Leioa, Bizkaia

## Laburpena

Metodo esperimental eta marko teoriko bat deskribatu ditugu, material zeramikoen tenperatura altuko propietate optikoak aztertzeko. Metodo honen gaitasuna erakusteko, boro nitrurozko (BN) bi materialen emisibitate infragorria neurtu dugu. Material hauen propietate optikoak espektro infragorrian ezagutzea beharrezkoak dira hainbat aplikaziotarako (pirometria eta sateliten estaldurak, adibidez). Eredu teori-koek, konposizio kimikoa eta egitura kontuan hartuz, espektro esperimentalen arteko desberdintasunak azal ditzake.

**Hitz gakoak:** boro nitruro, emisibitatea, erdi-infragorria, erradiazio termikoa

## Abstract

*We describe an experimental method and a theoretical framework for the study of the optical properties of ceramics at high temperature. We show the capability of this method by measuring and interpreting the infrared emissivity of two boron nitride (BN)-based materials. Knowledge of the infrared optical properties of these materials is necessary for several applications, from pyrometry to solar coatings in satellites. Besides, the theoretical framework can explain the differences among experimental spectra taking into account the effects of chemical composition and structure.*

**Keywords:** boron nitride, emissivity, mid-infrared, thermal radiation

## 1 Sarrera eta motibazioa

Erradiazio termikoa bero-transmisioaren modu nagusia da tenperatura altuko edo huts-egoeratan. Hor-taz, garrantzia handia dauka hainbat industria-arlotan: eguzki-energia, aeronautika... (Setién-Fernández *et al.*, 2013; del Campo *et al.*, 2010). Gainera, metalurgia eta makina-erreminta industrietan ere beharrezkoa da erradiazio termikoa ulertzea termometria infragorria erabiltzeko (Pujana *et al.*, 2007). Sektore teknologiko hauek Euskal Herriko industriaren zati handia osatzen dute eta hori izan zen Leioan zehaz-tasun handiko erradiometro infragorri bat eraikitzeo arrazoietako bat (del Campo *et al.*, 2006).

Erradiazio termikoen parametro nagusia emisibitatea da: material baten eta erreferentziako gorputz beltz baten erradiazioen zatidura. Emisibitatea uhin-luzerarekin eta tenperaturarekin alda daitake. Gai-nera, aldaketa nabarmenak ikus ditzakegu material bereko bi lagin ezberdinen emisibitateen artean, gainazalen parametroak aldatzen badira (zimurtasuna, oxido geruzaren zabalera, ezipurutasunak...) (Ro-zenbaum *et al.*, 2009). Aldaketa horiek ikerketa sistematikoak eta zehatzak egitea zailtzen dute eta teoria sinpleak baliogabetzen dituzte. Beraz, ahalegin handiak egin dira azken urteotan erradiometroak eta neurketa-metodoak hobetzeko (Honner eta Honnerová, 2015).

Boro nitruro (BN) konposatu polimorfiko bat da eta karbonoaren egitura elektronikoa berdina dauka. Karbonoa bezala, bere egitura egonkorrena hexagonala da (h-BN), baina beste fase kubiko gogor bat dauka (c-BN). Bi fase horiek oxidazioaren eta tenperatura altuen aurka erresistentzia handia dauka-te, karbonoaren fase homologoek baino gehiago. Horregatik, oso erabilgarriak dira hainbat sektoretan: potentzia handiko mikroelektronika, makina-erreminta, espazioa, estaldura babesgarriak, etab. (Engler *et al.*, 2007; Neves Monteiro *et al.*, 2013). Lehen aipatu dugunez, aplikazio guzti hauetarako erradiazio termikoa kontuan hartzea beharrezkoa da ingeniari-tza kalkuluetan eta tenperatura neurtzean.

## 2 Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Lan hau Mondragon Unibertsitateko eskaera baten ondorioz sortu zen. Errendimendu Handiko Mekani-zazioa taldea boro nitruro kubikozko ebaketa-tresnak ikertzen ari zen eta haien emisibitatea jakin behar zuen kamara termografikoak erabiltzeko. Horregatik, artikulu bilaketa bat egin genuen eta oso datu gutxi aurkitu genituen BN-aren bi faseen emisibitateari buruz. Gainera, datu urri horien arteko desadostasun nabarmenak ikusi genituen, azalpenik gabekoak.

Hortaz, ikerketa honek hiru helburu nagusi ditu:

1. Mondragon Unibertsitateak behar dituen datu esperimentalak zehaztasunez neurtzea.
2. Literaturan BN-aren emisibitateaz aurkitu ditugun datuak osatzea.
3. Espektroen arteko desberdintasunak azaltzeko eredu teorikoa deskribatzea.

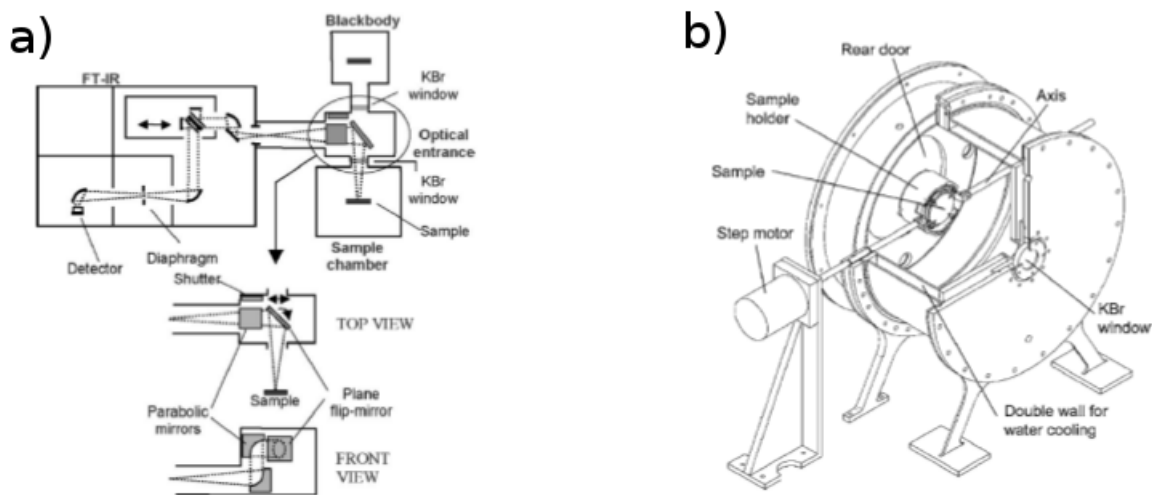
## 3 Ikerketaren muina

### 3.1 Laginen eta metodoen deskribapena

Lehen lagina c-BN/TiCN ebaketa-tresna konposatua da (%55 c-BN, TiCN-aren matriz batean). Material horri industrian PCBN (boro nitruro kubiko polikristalino) deritzo eta material gorrak mekanizatzeko erabiltzen da, c-BN purua baino apurkor gutxiago baita. Bigarren lagina boro nitruro hexagonalezkoa da (h-BN) eta pirolisis metodo batekin sintetizatu zen, grafito-oinarri baten gainean. Sintesi-metodogatik, lagin mota horri boro nitruro pirolitiko (pBN) deitzen diote. Laginen egitura X izpien difrakzioaren eta SEM mikroskopiaren bidez aztertu genituen, eta grafitozko irlak lagin osoan zehar ikusi genituen. Laginen konposizioa eta egitura jakitea beharrezkoa da propietate optikoak zuzentasunez azaltzeko.

Lagin hauen emisibitatea EHU eta Orléanseko CEMHTIn neurtu genituen elkarlanean. Bi kasuetan, neurtzeko metodoa berbera da: lagina eta erreferentziako gorputz beltz bat berotzen ditugu eta haien erradiazio termikoa FTIR espektrometro batekin neurtzen ditugu (del Campo *et al.*, 2006; De Sousa Meneses *et al.*, 2015). Laginaren emisibitatea bi erradiazio termikoen zatidura da. EHUko neurtzeko tresnaren irudi eskematikoa ikus daiteke 1. irudian.

1 Irudia: EHUko neurtzeko tresna (a) eta laginen kamararen (b) irudi eskematikoak.

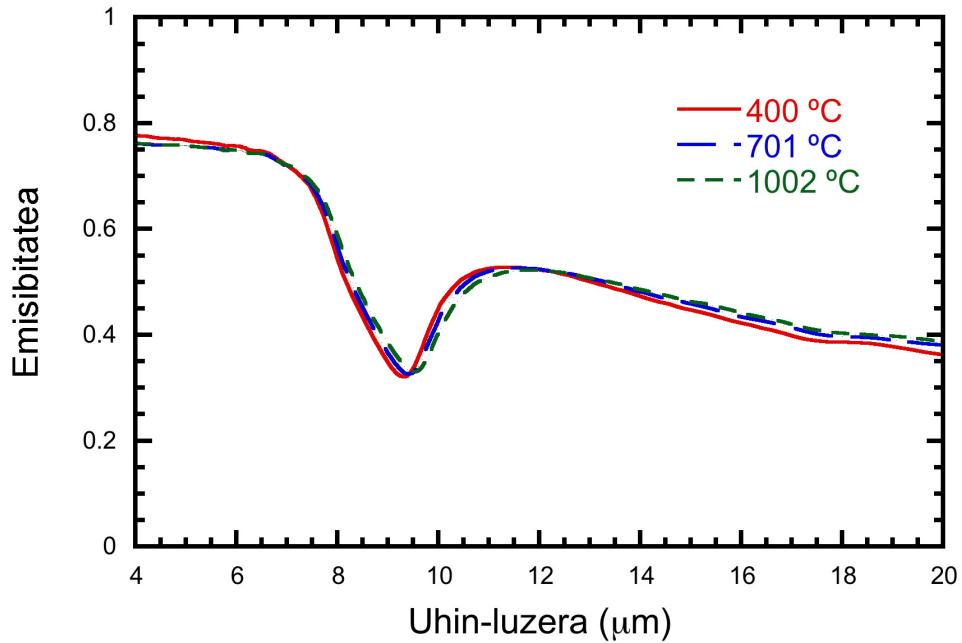


Bi laborategien artean hainbat desberdintasun daude: temperatura-tartea, temperatura neurtzeko metodoa, detektagailuak, atmosfera, etab. Hala ere, bi tresnen oinarriko ezaugarriak berdinak dira eta lan honetan detektagailu eta temperatura tarte berdinak erabili ditugu, neurketak baliokideak izan daitezela.

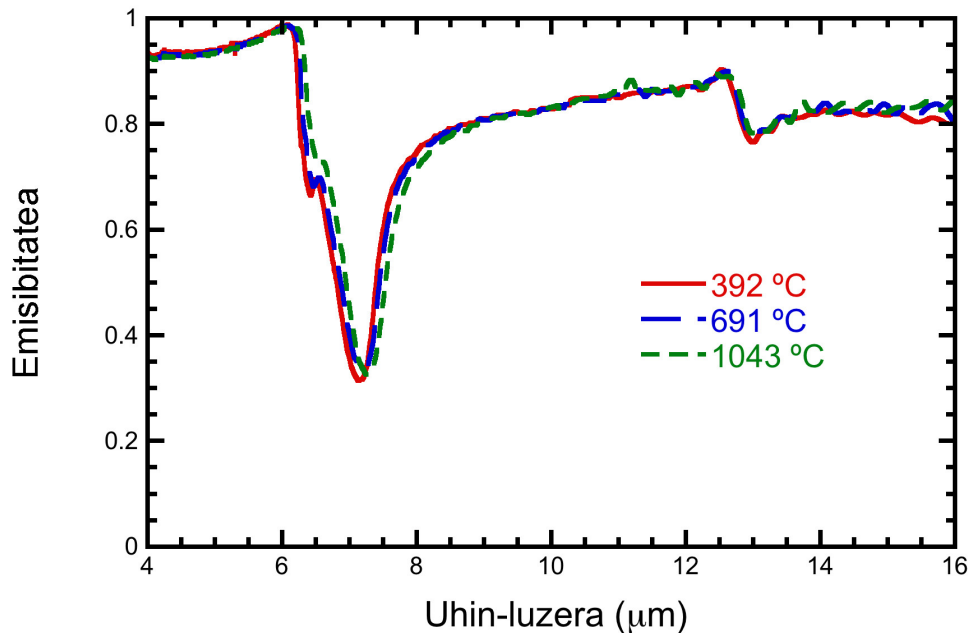
### 3.2 Emisibitate-neurketak eta interpretazio teorikoa

1. irudiak PCBN-aren emisibitate espektroak erakusten ditu hiru tenperaturatan. Espektroek minimo lokalak dauzkate  $9\ \mu\text{m}$ -en inguruan (materialaren bibrazio-moduekin lotuta dagoena), c-BN puruak bezala (Kutsay *et al.*, 2010). Hala ere, espektroaren joera orokorra beherantz doa, metal baten antzera. Material konposatu (c-BN/TiCN) honen espektroa, beraz, konposatua da: material zeramikoaren minimo lokal bat eta metalen itxura orokorra erakusten baititu.

2 Irudia: PCBN ebaketa-tresnaren emisibitate espektrala hiru tenperaturatan.



3 Irudia: pBN-aren emisibitate espektrala hiru tenperaturatan.



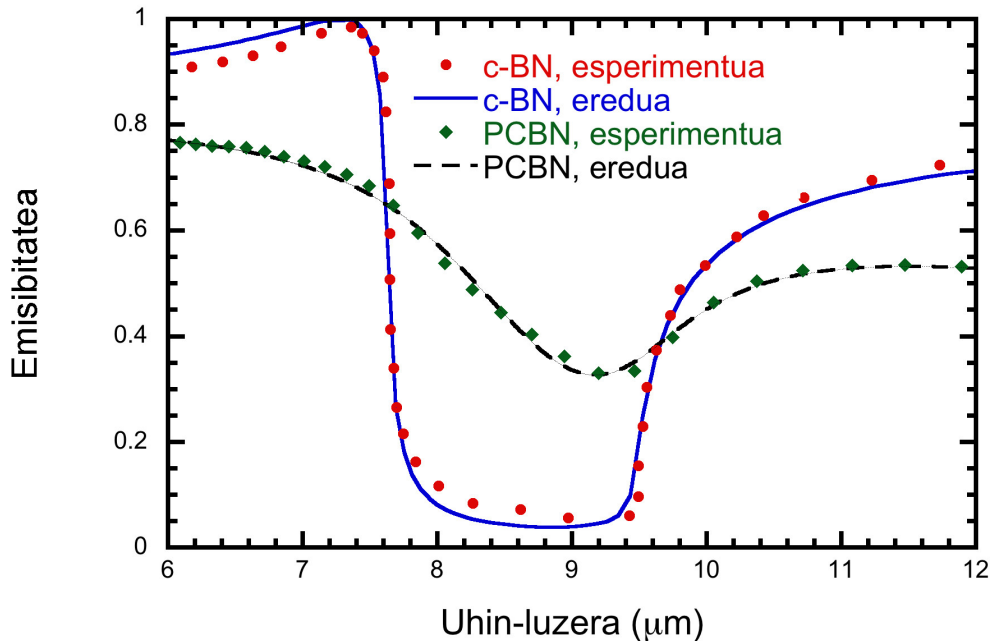
pBN-aren emisibitatea erakusten dugu 2. irudian hiru tenperaturan, CEMHTIn neurtutakoa. Bi minimo lokal ikus ditzakegu,  $6 - 8 \mu\text{m}$  eta  $12 - 14 \mu\text{m}$  tartean, eta gailur txiki bat  $6.4 \mu\text{m}$ -tan. Ezau-garri horiek literaturako lagin pirolitikoaren antzekoak dira (De Sousa Meneses *et al.*, 2016). Hala ere, hainbat desberdintasun ikus dezakegu beste lagin-hexagonal mota desberdinen artean. Desadostasun hauek sintesi-metodo ezberdinetan dute jatorria (pirolisia, prentsa beroa, haziera orientatua, etab.).

Aipatu dugunez, hainbat desadostasun aurkitu ditugu gure emaitzen eta literaturako datuen artean. Desberdintasun horiek laginen konposizio kimikoarekin eta egiturarekin lotuta daude. PCBN-zko ebaketa-tresnaren kasuan, desadostasunaren arrazoi nagusia TiCN-aren presentzia da. Zeramikoa izan arren, TiCN materialak nahiko erresistibitate elektriko baxua dauka ( $\sim 50 \mu\Omega\text{m}$ , grafitoen antzekoa) eta horrek beheranzko joera metalikoa azal dezake. pBN-aren kasuan, kristalak hexagonalak dira eta bi norabide optikoak daukate, bakoitza modu normal batekin lotuta dagoena. Sintesi-metodoen arabera, kristalak orientatuta ala desorientatuta egon daitezke eta modu bakarra ala biak ikus ditzakegu. Lagin prentsatutak ordenatuta hazten dira (presio uniaxialen eraginpean daudelako), baina lagin pirolitikoaren haziera librea da. Gainera, ikusi ditugun grafitozko ezpurutasunen eragina kontuan hartu behar da.

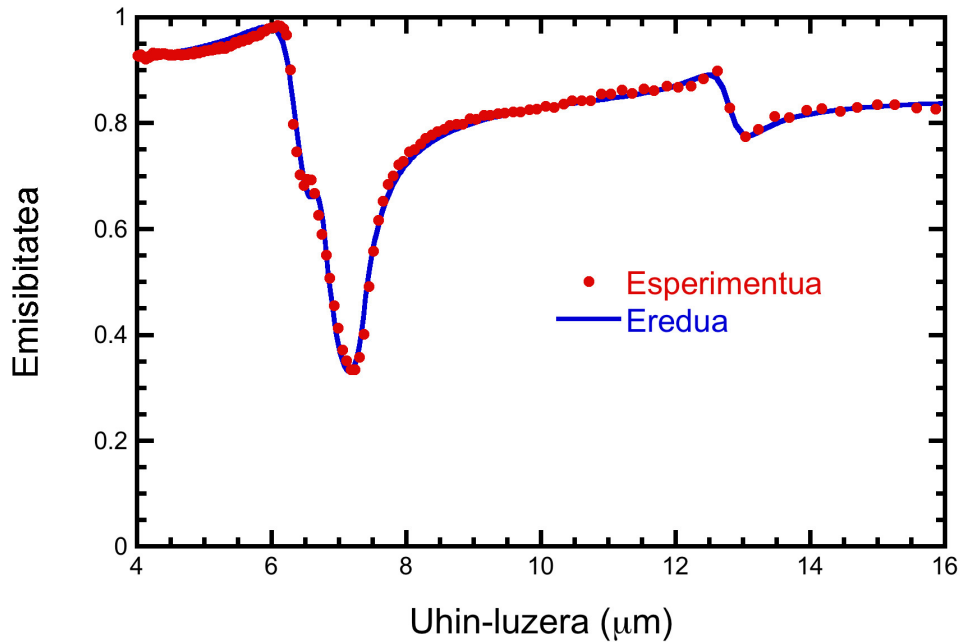
Desberdintasun horiek azaltzeko, Kurosawaren eredu erabili dugu. Eredu honek moduen arteko interekintza deskribatzen du bi parametro fenomenologikoen bidez eta moduen maiztasunak kalkulatzeko balio du. Gainera, beste zenbait eredurekin konbinatu dezakegu propietate fisiko desberdinak kontuan hartzeko. Horrela, emisibitate neurketen eta materialen propietate elektrikoaren (erresistibitatea) eta egiturazko-propietateen (ordena, grafito ezpurutasunak) arteko lotura ikus dezakegu. Oinarri teorikoa eta kalkulu metodoa argitaratu ditugun artikuluetan azalduta daude (González de Arrieta *et al.*, 2016, 2017).

3. eta 4. irudietan datu esperimental eta eredu teorikoen arteko konparaketak erakusten ditugu. Aipatu ditugun hipotesiak erabili ditugu ereduaren (TiCN-aren erresistibitatea, pBN-aren kristalaren orientazioa eta grafito ezpurutasunak). PCBN-aren kasuan, konparaketa hori literaturako c-BN lagin batentzat ere egiten dugu, TiCN matrizeak sortu dituen desberdintasunak hobeto ikusteko. Ereduak oso ondo erreplikatzen ditu datu esperimentalak kasu guztietan, beste artilukuetakoak baino hobeto (De Sousa Meneses *et al.*, 2016).

4 Irudia: PCBN ebaketa-tresnaren ( $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) eta literaturako c-BN puruaren ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) espektro esperimentalak eta eredu teorikoen iragarpenak.



5 Irudia: pBN-aren emisibitate espektro esperimental (  $T = 691 \text{ }^\circ\text{C}$  ) eta eredu teorikoak egiten duen iragarpena.



#### 4 Ondorioak

Boro nitruoaren bi fasezko materialen emisibitate infragorria neurtu dugu  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra arte. Material hauek oso erabilgarriak dira temperatura altuko aplikazio askotan eta haien erradiazio termikoa kontuan hartzeak garrantzi handia dauka industrian. Bi faseen emisibitateaz datu gutxi eta desberdinak daude literaturan. Lan honetan egoera hori hobetzen saiatu gara datu esperimental zehatzak lortuz eta hauen interpretazio teorikoen bidez. Eredu teorikoak oso ondo erreplikatzeko emaitza esperimentalak eta gure hipotesiak baieztatzen ditu. PCBN-aren kasuan, desadostasunaren arrazoia TiCN-aren presentzia da, eta pBN-aren kasuan, kristalen ordena eta grafito ezpurutasunak.

#### 5 Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Boro nitruoaren bi faseak gero eta gehiago erabiltzen ari dira temperatura altuko aplikazio desberdinetan. Aplikazio hauetan emaitza zehatzak eta sistematikoak neurtzea beharrezkoa da. Horregatik, BN familiaren beste materialen neurketak prestatzen ari gara: c-BN purua, h-BN prentsatuta, beste konposizio duten ebaketa-tresnak...

#### Erreferentziak

- DE SOUSA MENESES, D., M. BALAT-PICHELIN, O. ROZENBAUM, L. DEL CAMPO, eta P. ECHEGUT. 2016. Optical indices and transport scattering coefficient of pyrolytic boron nitride: a natural thermal barrier coating for solar shields. *Journal of Materials Science* 51.4660–4669.
- , P. MELIN, L. DEL CAMPO, L. COSSON, eta P. ECHEGUT. 2015. Apparatus for measuring the emittance of materials from far infrared to visible wavelengths in extreme conditions of temperature. *Infrared Physics and Technology* 69.96–101.
- DEL CAMPO, L., R.B. PÉREZ-SÁEZ, X. ESQUISABEL, I. FERNÁNDEZ, eta M.J. TELLO. 2006. New experimental device for infrared spectral directional emissivity measurements in a controlled environment. *Review of Scientific Instruments* 77.113111.
- , R.B. PÉREZ-SÁEZ, L. GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, X. ESQUISABEL, I. FERNÁNDEZ, P. GONZÁLEZ-

- MARTÍN, eta M.J. TELLO. 2010. Emissivity measurements on aeronautical alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 489.482–487.
- ENGLER, M., C. LESNIAK, R. DAMASCH, B. RUISING, eta J. EICHLER. 2007. Hexagonal boron nitride (hBN) - applications from metallurgy to cosmetics. *CFI-Ceram Forum Int* 84.49–53.
- GONZÁLEZ DE ARRIETA, I., T. ECHÁNIZ, R. FUENTE, L. DEL CAMPO, D. DE SOUSA MENESES, G.A. LÓPEZ, eta M.J. TELLO. 2017. Mid-infrared optical properties of pyrolytic boron nitride in the 390 - 1050 °C temperature range using spectral emissivity measurements. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* (onartuta).
- , T. ECHÁNIZ, R.B. PÉREZ SÁEZ, eta M.J. TELLO. 2016. Thermo-radiative and optical properties of a cutting tool based on polycrystalline cubic boron nitride (PCBN). *Materials Research Express* 3.045904.
- HONNER, M., eta P. HONNEROVÁ. 2015. Survey of emissivity measurement by radiometric methods. *Applied Optics* 54.669–683.
- KUTSAY, O., C. YAN, Y.M. CHONG, Q.YE, I. BELLO, W.J. ZHANG, J.A. ZAPIEN, Z.F. ZHOU, Y.K. LI, V. GARASHCHENKO, A.G. GONTAR, N.V. NOVIKOV, eta S.T. LEE. 2010. Studying cubic boron nitride by Raman and infrared spectroscopies. *Diamond and Related Materials* 19.968 – 971.
- NEVES MONTEIRO, S., A.L. DIEGUES SKURY, M. GIARDINIERI DE AZEVEDO, eta G. SERGUEEVITCH BOBROVNITCHII. 2013. Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material an overview. *Journal of Materials Research and Technology* 2.68 – 74.
- PUJANA, J., L. DEL CAMPO, R.B. PÉREZ-SÁEZ, M.J. TELLO, I. GALLEGO, eta P.J. ARRAZOLA. 2007. Radiation thermometry applied to temperature measurement in the cutting process. *Measurement Science and Technology* 18.3409–3416.
- ROZENBAUM, O., D. DE SOUSA MENESES, eta P. ECHEGUT. 2009. Texture and porosity effects on the thermal radiative behavior of alumina ceramics. *International Journal of Thermophysics* 30.580–590.
- SETIÉN-FERNÁNDEZ, I., T. ECHÁNIZ, L. GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, R.B. PÉREZ-SÁEZ, E. CÉSPEDES, J.A. SÁNCHEZ-GARCÍA, L. ÁLVAREZ-FRAGA, R. ESCOBAR GALINDO, J.M. ALBELLA, C. PRIETO, eta M.J. TELLO. 2013. First spectral emissivity study of a solar selective coating in the 150-600 °C temperature range. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117.390–395.

## 6 Eskerrak eta oharrak

Lan hori I. González de Arrietaren tesiaren kapitulu bat izango da. Bi artikulutan agertu dira emaitza hauek (González de Arrieta *et al.*, 2016, 2017).

EHUko ikerkuntza programak partzialki finantzatu du proiektu hau. T. Echániz eskerrak ematen dizkio EHUri doktorego osteko bekagatik. I. González de Arrieta eskerrak ematen dizkio CEMHTIko Radiative and Transport Properties Group-ari (CNRS Orléans) bere laguntzagatik.