



**FACULTAD DE CIENCIAS**  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**ESTUDIO Y DESARROLLO DE MATERIALES  
FOTOLUMINISCENTES CON PIGMENTOS DE ALTA  
EMISIÓN EN SOPORTE VÍTREO SINTERIZADO**

MEMORIA PRESENTADA POR

**María Jesús Pérez Expósito**

PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Santander, Enero de 2013



**UNIVERSIDAD DE CANTABRIA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**

Departamento de Física Aplicada  
Grupo de Óptica

**ESTUDIO Y DESARROLLO DE MATERIALES  
FOTOLUMINISCENTES CON PIGMENTOS DE ALTA  
EMISIÓN EN SOPORTE VÍTREO SINTERIZADO**

**María Jesús Pérez Expósito**

Tesis Doctoral dirigida por:

**Dr. José María Saiz Vega**

**Dr. Fernando Moreno Gracia**

Santander, Enero de 2013



D. Fernando Moreno Gracia, Catedrático de Óptica de la Universidad de Cantabria y  
D. José María Saiz Vega, Profesor Titular de Óptica de la Universidad de Cantabria  
declaran:

Que la presente memoria, titulada **“Estudio y desarrollo de materiales fotoluminiscentes con pigmentos de alta emisión en soporte vítreo sinterizado”**, ha sido realizada bajo nuestra dirección por Dña. María Jesús Pérez Expósito y constituye los trabajos correspondientes a su Tesis para optar al grado de Doctor por la Universidad de Cantabria. Asimismo emitimos nuestra conformidad para que dicha memoria sea presentada y tenga lugar su correspondiente lectura.

Santander, a 11 de Enero de 2013

Dr. José María Saiz Vega

Dr. Fernando Moreno Gracia



## **AGRADECIMIENTOS**

Toda esta historia empezó, allá por el año 2001, *gracias a Paco*, mi querido profesor de Óptica de 3º, fue el responsable de mi vuelta desde Madrid a Cantabria y de mis inicios como becaria en la Universidad de Cantabria. Tu apoyo y consejos me ayudaron a tomar una gran decisión. Gracias por ser amigo y “psicólogo” siempre que te he necesitado. Y gracias por confiar en mí y animarme a empezar el doctorado.

La fosforescencia apareció en mi vida *gracias a Fernando*. Este gran proyecto comenzó por iniciativa suya y por un bote con un polvo que “brillaba en la oscuridad” que estuvo varios meses en el maletero de su coche. Tu interés y atención en todo momento y tu buen humor en el trabajo son un gran ejemplo para mí. Gracias por guiarme en este “viaje académico” y por “cargarme las pilas” cada vez que me he sentado en tu despacho.

Las “cientos” de ensayos que hemos realizado en el laboratorio para este trabajo, y muchos más que se han quedado en el tintero, han sido *gracias a Chema*. Tu “idea genial” siempre a punto, tu motivación para ensayar con ilusión y tu paciencia para el análisis de datos y datos y más datos han sido un importante pilar en el desarrollo de este trabajo. Gracias por todos los “empujones” y frases de ánimo sin los cuales no hubiera podido acabar este trabajo.

Durante estos años han sido muchas las personas que he conocido en el Grupo de Óptica. Con algunos, como *Olivier, Oti y Omar*, he compartido risas en el despacho de becarios; con otros, como *Vidal, Pedro, Manolo, Pablo, Braulio, Rodri, Borja y Miguel* he compartido risas en el café; con *María, Rocío e Irene* he compartido proyectos, con *José Manuel*, los papeleos y gestiones. *Gracias a todos* por los buenos momentos y por el buen ambiente. Y faltan dos personas a las que quiero dar las gracias de forma muy especial, *JuanMa*, *gracias* por tu compañía en el despacho del “otro ala” y por tus “manos” en el laboratorio; tu colaboración en este trabajo ha sido muy importante. Y finalmente, *Lola*, *gracias* por tu amistad, por compartir conmigo tantas charlas y por tu forma de ver la vida; eres una persona muy especial, ¡un encanto!

La estabilidad laboral llegó cuando, *gracias a Javier Guzmán*, conseguí un contrato en HISBALIT. Tu apuesta por el I+D+i, tu colaboración con la universidad y tu confianza en mí han sido una pieza clave para la consecución de esta tesis. Gracias por darme aquella oportunidad y por seguir confiando en mí. En estos años de trabajo en HISBALIT he estado rodeada de grandes profesionales y de verdaderos compañeros; las “chicas”, *MariAngeles, Ana, Mar, Sara, Marta, Helena, Neja y Marina*, y los “chicos”, *Carlos, Nacho, Melgosa, Villaplana y Antonio*, *gracias a todos* por el buen rollo, por hacerme sentir muy a gusto en las horas de trabajo que pasamos juntos y por la convivencia tan agradable que compartimos. Y no me puedo olvidar del equipo de Calidad y Medio Ambiente, *gracias Llanos y Quique*, por aguantarme a diario, por el “buen trabajo en equipo” y por vuestra amistad. Estoy encantada de compartir despacho, reuniones, proyectos, procedimientos, etc., etc. con vosotros. Es un lujo trabajar así, ¡*gracias!* También quiero dar las gracias a todos los compañeros “de fábrica”, *Ángel, Chuchi, Lipe, Beni, etc., etc.* con los que comparto toneladas de piezas de mosaico. Gracias por enseñarme y compartir conmigo vuestra experiencia.

Por último, importantes personas que completan mi vida, personas a las que debo todo y a las que tengo que dar las *gracias* cada día; *a mis padres, Esteban y Mari, a mis hermanas, Nuria y Bea, a mis tíos, prim@s, cuñad@s, a Cristi*. Gracias por “estar siempre”, por vuestro apoyo y por creer tanto en mí. *A mis “sobris”, Marta, Daniela y Álvaro* por las sonrisas y alegría que compartimos. Y para acabar, por supuesto, tengo mucho que agradecer a mi arquero Campeón de Europa, *gracias Juan*, por acompañarme en esta aventura, por tu tiempo a mi lado “soportándome”, por lo que hemos vivido juntos y por tantas cosas que nos quedan por compartir.

A Daniela y Álvaro;  
Vuestra inocencia, cariño y alegría son  
Un regalo



# ÍNDICE

	Pág.
<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>VII</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1: MATERIAS PRIMAS Y PROPIEDADES FÍSICAS .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. EL VIDRIO .....</b>	<b>7</b>
1.1.1. Breve historia del vidrio .....	7
1.1.2. Definición, composición y fabricación .....	8
1.1.3. El vidrio <i>float</i> .....	11
1.1.4. Características de nuestro vidrio molido y sinterizado .....	12
<b>1.2. LUMINISCENCIA .....</b>	<b>18</b>
1.2.1. El fenómeno luminiscente .....	18
1.2.2. Tipos de excitación de la luminiscencia .....	20
1.2.3. Fotoluminiscencia .....	22
<b>1.3. MATERIALES INORGÁNICOS FOTOLUMINISCENTES .....</b>	<b>24</b>
1.3.1. Luminiscencia de los fósforos inorgánicos cristalinos .....	25
1.3.2. Usos de pigmentos fotoluminiscentes .....	27
1.3.3. Tipos de fósforos inorgánicos cristalinos manejados .....	28
<b>CAPÍTULO 2: MUESTRAS Y MONTAJE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>35</b>
<b>2.1. ETAPAS DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS MUESTRAS .....</b>	<b>35</b>
<b>2.2. MONTAJE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>42</b>
<b>2.3. PROCEDIMIENTO DE MEDIDA .....</b>	<b>45</b>
2.3.1. Proceso de estimulación y detección .....	46
2.3.2. Toma de datos .....	48
2.3.3. Validación de las medidas .....	50
2.3.4. Repetitividad de las medidas .....	56
<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS GENERALES .....</b>	<b>59</b>
<b>3.1. DESARROLLO DEL MOSAICO FOTOLUMINISCENTE .....</b>	<b>59</b>
3.1.1. Influencia de la composición del mosaico en la emisión .....	60
3.1.1.1. Concentración de pigmento fotoluminiscente	
3.1.1.2. Origen y granulometría del pigmento fotoluminiscente	
3.1.1.3. Composición del pigmento (espectro de emisión)	
3.1.1.4. Materia prima: vidrio de reciclaje	

3.1.2. Influencia de las etapas del proceso de fabricación en la emisión.....	68
3.1.2.1. Etapa de molienda: Granulometría del polvo de vidrio	
3.1.2.2. Etapa de mezclado: Tiempo de espera en húmedo	
3.1.2.3. Etapa de sinterizado: Temperatura de cocción	
3.1.3. Influencia de las condiciones de estimulación en la emisión .....	74
3.1.3.1. Variación de la emisión por el tiempo de excitación	
3.1.3.2. Variación de la emisión por la iluminación recibida	
3.1.4. Variabilidad de la emisión del producto final.....	77
<b>3.2. PRODUCCION INDUSTRIAL DEL MOSAICO FOTOLUMINISCENTE...79</b>	
3.2.1. Mosaico con pigmento en volumen: <i>Starlight Mosaic</i> .....	79
3.2.1.1. Comparación pruebas industriales – manuales	
3.2.1.2. Repetitividad en las pruebas industriales: muestras al 3%	
3.2.1.3. Cumplimiento de los tiempos de atenuación mínimos	
3.2.1.4. Serie <i>Starlight Mosaic</i>	
3.2.2. Mosaico con pigmento en superficie: <i>New Starlight Mosaic</i> .....	87
<b>CAPÍTULO 4: LEY DE RECIPROCIDAD .....</b>	<b>89</b>
<b>4.1. RECIPROCIDAD.....</b>	<b>89</b>
4.1.1. Descripción del estudio.....	90
4.1.2. Curvas de emisión para una exposición constante.....	92
4.1.3. Comportamiento de $P(t)$ para tiempos de emisión constante .....	95
<b>4.2. ESTUDIO DEL DECAIMIENTO SEGÚN UNA LEY DE POTENCIAS.....</b>	<b>98</b>
4.2.1. Tiempo de vida media instantáneo .....	99
4.2.2. Coeficientes de la ley de potencias y reciprocidad .....	100
<b>4.3. SIMULACIÓN MEDIANTE UN MODELO DE CONVOLUCIÓN .....</b>	<b>104</b>
<b>RESUMEN Y CONCLUSIONES .....</b>	<b>107</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....</b>	<b>117</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>XIII</b>

---

# INTRODUCCIÓN

---

## **Materiales fosforescentes**

El estudio de los fenómenos fotoluminiscentes ha sido un tema clásico en la Física Fundamental. La luminiscencia persistente, es decir, la emisión de luz durante un periodo largo de tiempo tras el cese de la excitación, es algo que ha intrigado a los observadores durante cientos de años. Muchos materiales con esta propiedad fueron descubiertos accidentalmente e incluso se consideraban sustancias misteriosas, ya que no se sabía cómo podían “almacenar” radiación luminosa durante tan largos periodos de tiempo. Con el transcurso de los años, el avance en el conocimiento de la estructura de la materia permitió que se propusieran mecanismos que podían explicar este almacenamiento interno de energía luminosa y su posterior liberación.

La investigación en torno a estos materiales es reciente. En la segunda mitad del siglo XIX se obtuvieron cristales de sulfuro de zinc que brillaban en la oscuridad y se realizaron numerosos experimentos para el estudio de su luminiscencia. Pero desde el descubrimiento, en 1995, por Matsuzawa *et al.* de los denominados *fósforos de larga duración*, basados en aluminatos de alcalinotérreos dopados con iones de tierras raras, se han incrementado los trabajos para la síntesis y caracterización de dichos compuestos. Estos fósforos presentan elevada emisión de luz y larga duración de la

fosforescencia lo que ha supuesto una importante mejora respecto a los fósforos convencionales basados en sulfuros de cinc y cadmio. Además del gran impacto en las aplicaciones tradicionales como la señalización de emergencia, en la que dichos productos fotoluminiscentes aparecen en numerosas normativas relativas a seguridad contra incendios, el desarrollo de estos materiales ha generado aplicaciones nuevas, como en la visión nocturna, en la energía solar y como sondas ópticas en *bio*-imágenes [1], por citar algunos ejemplos.

Dada la complejidad en la estructura cristalina de estos sólidos inorgánicos, es difícil conocer con precisión los diferentes procesos internos que median entre la absorción y la emisión de la energía luminosa, y que constituyen los mecanismos básicos de almacenaje de dicha energía. Actualmente es aceptado que dicho almacenaje se realiza en trampas, ya sea intrínsecas (propias del material debidas, por ejemplo, a impurezas ó defectos en la red) o bien introducidas artificialmente en el compuesto mediante procesos de dopaje, las cuales juegan un papel importante en la duración de la luminiscencia. De esta forma, asistimos a la aparición de trabajos de investigación en los que se proponen y detallan propuestas de los diferentes mecanismos que actúan para cada compuesto y que debido a su complejidad, se llega incluso a la discrepancia científica, en algunos casos [2].

Frecuentemente, para aplicaciones prácticas, los pigmentos fosforescentes se incorporan en medios translúcidos o transparentes como pinturas, polímeros, barnices, plásticos, esmaltes, etc. Por ello, en las últimas décadas existe un interés creciente en la generación de nuevo conocimiento que ayude a entender, caracterizar y optimizar el comportamiento de dichos pigmentos embebidos en diferentes medios para dar lugar a productos con utilidad en diversas aplicaciones tanto artísticas como técnicas. En nuestro caso, usamos una mezcla de polvo de vidrio y pigmento que convenientemente humectado y conformado en piezas de distintas formas, queda listo para su posterior sinterización, proceso este que da lugar a una pieza de vidrio sinterizado ó *mosaico vítreo*, este será nuestro medio matriz en el que se encuentren embebidos los pigmentos con actividad fotoluminiscente. Este medio resulta ser un excelente soporte para los pigmentos ya que presenta buenas propiedades de difusión debidas a la granulometría y

composición del vidrio y de transmisión debido a su espesor. Además, permite un buen control de la concentración de pigmento, una estabilidad y homogeneidad de las muestras y gran comodidad de manipulación. El hecho de que estos pigmentos estén embebidos en dicha matriz resistente cambia las propiedades macroscópicas de esas sustancias y permite obtener materiales con prestaciones mecánicas altas. Algunas de las propiedades de este material vítreo son su baja porosidad, la resistencia a la abrasión superficial, a los ácidos, al agua, al hielo, al choque térmico y a las manchas. Esto, unido a la posibilidad de alterar su color mediante la adición de colorantes cerámicos, proporciona un valor importante en el mercado de la decoración y de la construcción.

### **Contexto: Marco de colaboración**

El trabajo que ha dado lugar a esta Tesis Doctoral surge de la iniciativa de la empresa cántabra Hispano Italiana de Revestimientos, S. A. (HIRSA [3]) de diversificar su catálogo de productos incorporando otros nuevos de mayor valor añadido, que aprovechen tecnologías y materiales emergentes, de mayor impacto innovador y con mayor capacidad de actuación en los mercados nacionales e internacionales. La empresa pertenece al sector cerámico y es líder nacional en la fabricación de material vítreo para revestimiento de interiores y exteriores. Su producto (denominado *mosaico HISBALIT*), posee diferentes formas, tamaños y colores, y en la actualidad, se fabrica mezclando vidrio molido con pigmentos colorantes cerámicos. Dentro de su estrategia, uno de los objetivos de la empresa era dotar a su revestimiento vítreo de propiedades fosforescentes, que se añadieran a otras propiedades que ya posee este material y que le hacen capaz de soportar diversas condiciones atmosféricas debido a sus características específicas de resistencia a roturas, temperaturas, heladas, abrasión, etc. La empresa pretendía introducir este producto innovador en el mercado de la señalización, ya que es complementario de otros productos fosforescentes existentes como pinturas, plásticos, etc. Para ello, se requería que la emisión luminosa del producto fosforescente alcanzase unos niveles suficientemente altos, al tiempo que bien caracterizados y reproducibles. Este objetivo implicaba toda una serie de tareas destinadas a conocer el efecto sobre la emisión luminosa de todos los procesos involucrados en la fabricación.

En el año 2002 HIRSA establece una colaboración con el Grupo de Óptica de la Universidad de Cantabria, dado que su campo y las tareas investigadoras desarrolladas por este grupo entroncaban perfectamente con sus objetivos. Se firmó un convenio de colaboración entre HIRSA y el Departamento de Física Aplicada “*Análisis de sustancias fosforescentes destinadas a la fabricación de materiales de construcción*”, seguido de la actuación “*Propiedades ópticas y mecánicas de materiales vítreos fosforescentes: aplicación a la fabricación de revestimiento vítreo y búsqueda de mosaicos patrón que cumplan las normativas de señalización*” enmarcada en la convocatoria de ayudas para el fomento del desarrollo tecnológico en PYMES (Programa INVESNOVA 2002) publicada por la Sociedad para el Desarrollo de Cantabria, S. A. (SODERCAN). Finalmente en 2004 se realizó el proyecto “*Optimización del proceso industrial para fabricación de revestimiento vítreo fosforescente*”, que dio paso al desarrollo de un nuevo producto, denominado “*STARLIGHT Mosaic*”, destinado al mercado de la construcción en cuanto a la señalización de seguridad y que cumple los requisitos exigidos por la normativa europea a este respecto.

Aunque no sea un objetivo directo de esta tesis doctoral es importante añadir que en el marco de esta colaboración también se abordaron otros aspectos, de los que me gustaría destacar dos. En primer lugar el control de las especificaciones y la reproductibilidad del color, trabajo también financiado a través de la convocatoria de ayudas al desarrollo tecnológico en PYMES (INVESNOVA 2004), y el desarrollo de nuevas técnicas de fabricación basadas en la aerografía aplicada sobre un mosaico vítreo, con el fin de ofrecer un nuevo producto al mercado cerámico. En ambos casos se obtuvieron nuevas gamas de productos para el catálogo de la empresa y en el segundo caso se obtuvo además una patente nacional, concedida a la empresa, en colaboración con investigadores del Grupo de Óptica, en junio de 2012.

### **Objetivo de la tesis doctoral**

En el contexto que se ha descrito, podemos definir el objetivo fundamental de esta Tesis como el estudio de la emisión de luz por materiales vítreos sinterizados fabricados a

partir de pigmentos fosforescentes de alta eficiencia para el posterior desarrollo de un producto vítreo fotoluminiscente destinado a competir con garantías en el sector de la señalización de seguridad con otros productos alternativos existentes en el mercado. El logro de este objetivo ha supuesto un conjunto diverso de objetivos parciales y tareas, entre las que cabe mencionar: el proceso de selección de los pigmentos fosforescentes en un mercado muy amplio; el estudio de las magnitudes ópticas (luminancia, tiempo de persistencia de la fosforescencia, etc.) necesarias para caracterizar el producto de acuerdo a las exigencias requeridas por la aplicación final (revestimiento de interiores y exteriores, señalización de salidas de emergencia, túneles, andenes, etc.); el conocimiento de la normativa existente en señalización fotoluminiscente; y, por último, el diseño, montaje y calibrado de dispositivos experimentales para la estimulación y detección de la emisión del mosaico. Todo esto sin olvidar que estamos hablando de un proceso industrial, por lo que ha sido necesario estudiar el efecto de las variables debidas al proceso de fabricación del producto. Entre ellas destacar: la concentración del pigmento, la granulometría de la pasta de vidrio, la temperatura de fabricación, etc. Éstas fundamentalmente, y otras pueden afectar a las propiedades luminiscentes del producto final.

Un aspecto interesante de este trabajo, desde el punto de vista académico, ha sido la realización de ensayos para entender las leyes de emisión de los pigmentos fosforescentes usados, ya que presentan curvas de emisión características que no responden a un decaimiento exponencial simple, sino que se aproximan bastante bien a una ley de potencias. Asimismo, se ha analizado el comportamiento del decaimiento de la emisión de luz de dichos pigmentos al variar ciertos parámetros como la exposición recibida por las muestras, la concentración de fósforo, etc. Dado que en el caso de pigmentos de alta eficiencia las características de la excitación cobran gran importancia, en este trabajo también se estudia el papel de las magnitudes que intervienen en el proceso de “carga” de los pigmentos, iluminación y tiempo de excitación, para un perfil espectral dado. Esto ayudará a entender los mecanismos de almacenamiento y transferencia de energía de los fósforos.

### **Estructura del trabajo**

Esta tesis doctoral está organizada de la siguiente manera: En el capítulo 1 se presentan las materias primas utilizadas para la fabricación del mosaico, el vidrio de reciclaje y los pigmentos fosforescentes, con un estudio de sus principales características y sus propiedades físicas. En el capítulo 2 se describe el proceso de elaboración de las muestras fosforescentes tanto de forma manual en el laboratorio de la empresa, como de forma industrial utilizando el método habitual de fabricación a gran escala. También, se detallan las características de los elementos del dispositivo experimental realizado para llevar a cabo los procesos de estimulación de las muestras y la detección de sus propiedades de emisión (luminancia y tiempo de atenuación). En el capítulo 3 se resumen las etapas llevadas a cabo para el desarrollo del mosaico fosforescente y se analiza la influencia sobre la emisión final de variables como la composición del material, parámetros que dependen de las etapas del proceso de fabricación y las condiciones de estimulación (la iluminación recibida y el tiempo de excitación). También se muestran resultados correspondientes a efectos de interés que han surgido a lo largo del trabajo como son ciertas formas de saturación, y finalmente se muestran los resultados de la producción industrial, así como los mosaicos desarrollados y comercializados. En el capítulo 4 se presenta un estudio detallado de la influencia que el proceso de “carga de energía luminosa” tiene en las curvas de emisión. Su objetivo es profundizar en el conocimiento de los mecanismos del almacenamiento de la luz en materiales que contienen pigmentos fosforescentes de alta eficiencia. Para ello, se lleva a cabo un análisis del fenómeno de “reciprocidad” en experimentos en los que el parámetro *exposición* (entendido como el producto de la iluminación recibida por el tiempo de excitación) se mantiene constante y se estudian las curvas de decaimiento de la emisión asociada. El capítulo final está dedicado a resumir y comentar los resultados más relevantes de este trabajo y las principales conclusiones obtenidas. Como complemento, en el Anexo I se resumen los requisitos de la normativa europea existente relacionada con la señalización fotoluminiscente para la seguridad contra incendios (normas UNE y DIN) en donde se establece el procedimiento, ensayos y condiciones para la medida de la luminancia de los pigmentos fotoluminiscentes y la clasificación de dichos pigmentos y de los productos con ellos fabricados.

# CAPÍTULO 1

---

## MATERIAS PRIMAS Y PROPIEDADES FÍSICAS

---

### 1.1. EL VIDRIO

#### 1.1.1. Breve historia del vidrio

En el libro *El vidrio* [4], se habla del vidrio natural diciendo: “*De todos los materiales empleados por el hombre, es el vidrio el que ya, desde los albores de la humanidad le ha acompañado más fielmente a su paso por el mundo, permitiéndole conjugar siempre lo útil y lo bello. A lo largo de su milenaria historia, fue incorporándose a la cultura de los pueblos, entrando primero a formar parte de sus manifestaciones artísticas y contribuyendo más tarde a engrosar el acervo de sus conocimientos científicos y tecnológicos*”. Las variedades de vidrio natural se formaron a partir de magmas que durante su enfriamiento no cristalizaron y no formaron especies minerales. La más importante fue la *obsidiana*.

Las informaciones sobre la fabricación del vidrio antiguo son escasas. La obtención del vidrio requería de conocimientos técnicos y científicos que se pudieron desarrollar a través de la alfarería o a partir de la metalurgia del cobre. Se cree que Siria es el lugar del descubrimiento del vidrio, aunque existen hallazgos arqueológicos en Egipto que datan de 2.500 a.C. El desarrollo del fuelle fue un acontecimiento técnico importante que justifica la aparición de las primeras vasijas hechas completamente con vidrio. Los

procedimientos utilizados en la industria artesanal eran: el conformado en moldes abiertos, el tallado, el llenado de vidrio triturado en un molde de dos mitades, la “impregnación sobre núcleo de arena”, la técnica decorativa llamada *millefiori*, el vidrio pintado, y por último una técnica en caliente que aplicaba vidrio en la superficie.

La técnica de soplado de vidrio (uso de una caña de soplar vidrio) supuso una revolución para la artesanía vidriera, estando constatada su aparición a finales del siglo I a.C. en la costa de Siria. Esta técnica aportó nuevos métodos de trabajo y nuevos diseños con espesores más delgados. También se produjo el cambio del vidrio coloreado al vidrio incoloro, se utilizó el vidrio en el ámbito arquitectónico para pavimentos y revestimientos de paredes, se desarrolló la técnica del vidrio camafeo, la pintura sobre vidrio con colores vitrificables y el dorado en frío del vidrio. Los vidrieros bizantinos crearon la técnica de construcción de mosaico que consistía en aplicar una capa de cemento sobre la cual colocaban trozos de vidrio, mármol y nácar.

A partir del siglo XVIII se produjo un gran impulso de la ciencia y tecnología en el conocimiento del vidrio debido a la difusión de los conocimientos y técnicas de los vidrieros venecianos. En este siglo, comienzan las nuevas ideas de la ciencia de nuestros días, y las aplicaciones científicas del vidrio supusieron importantes aportaciones a campos como la Óptica; el instrumento llamado lupa, el comienzo de las lentes convergentes, el uso de gafas, la construcción de anteojos, los primeros telescopios, etc. El uso del carbón como combustible para los hornos permitió elevar la temperatura y por ello, mejoró la calidad del vidrio. El procedimiento de colar vidrio fundido sobre una superficie metálica permitió fabricar hojas de gran tamaño. A mediados del siglo XIX se producen dos factores decisivos en el desarrollo del vidrio, la fabricación de instrumentos científicos de gran precisión y el empleo de grandes hornos de balsa para la obtención de vidrio plano en régimen continuo. Finalmente, en la civilización de nuestros días, existe una gran dependencia del vidrio, destacando elementos como la fibra óptica, los vidrios láser, los vidrios semiconductores, etc. [5].

### **1.1.2. Definición, composición y fabricación**

La amplia denominación genérica de *vidrios* o de *cuerpos vítreos* comprende una gran variedad de sustancias que, aunque a temperatura ambiente tienen la apariencia de cuerpos sólidos que les proporciona su rigidez mecánica, no pueden considerarse como tales, ya que carecen de la estructura cristalina que caracteriza y define al estado sólido. Dicho de otra manera, si por la estabilidad de su forma los vidrios podrían asimilarse a sólidos, desde el punto de vista de su desorden estructural se asemejan a los líquidos. Puede decirse que los vidrios son sustancias termodinámicamente inestables, estructuralmente desordenadas, químicamente complejas y variadas, y tecnológicamente con propiedades y aplicaciones muy diversas.

Debido a esto, las definiciones propuestas para el vidrio son muy variables: sólidos no cristalinos; líquidos subenfriados; producto inorgánico amorfo constituido predominantemente por sílice, duro, frágil y transparente, de elevada resistencia química y deformable a alta temperatura; producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización. Estas dos últimas definiciones excluyen a las sustancias orgánicas amorfas, pero existen criterios para incluir a dichas sustancias independientemente de su composición química, como muchas moléculas orgánicas (glicerina, azúcares, etc.), polímeros orgánicos (polietileno, poliestireno, etc.) y copolímeros (poliésteres, poliamidas, etc.) que son productos típicamente vítreos de gran importancia técnica. Así se establece una clasificación de acuerdo con la composición en vidrios inorgánicos, orgánicos mixtos y orgánicos.

Las materias primas empleadas para la fabricación de vidrios inorgánicos convencionales pueden clasificarse, según el papel que desempeñan durante el proceso de fusión, en cuatro grupos principales: 1) vitrificantes, 2) fundentes, 3) estabilizantes y 4) componentes secundarios. Desde el punto de vista estructural:

- los *vitrificantes* corresponden a los óxidos formadores de vidrio, las más usadas en los vidrios convencionales son la sílice ( $\text{SiO}_2$ ), el anhídrido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) y anhídrido fosfórico ( $\text{P}_2\text{O}_5$ );

- los *fundentes* favorecen la formación de vidrio rebajando su temperatura de fusión y facilitan su elaboración. Los óxidos son los alcalinos, óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), óxido de bario ( $\text{BaO}$ );
- los *estabilizantes* son aquellos óxidos que estabilizan ciertas propiedades y actúan con carácter intermedio entre los formadores de red y los modificadores. Los más frecuentes son el óxido de aluminio ó alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el óxido de plomo ( $\text{PbO}$ ) y el óxido de cinc ( $\text{ZnO}$ );
- los *componentes secundarios* se incluyen las materias primas que se incorporan en proporciones minoritarias, con fines específicos tales como colorantes, decolorantes, opacificantes, fluidificantes, etc. Algunos ejemplos son los fluoruros [4].

La elaboración del vidrio es un largo y complejo proceso que comienza introduciendo en el horno la mezcla y termina con la salida del producto frío a la desembocadura del túnel del horno. El proceso puede considerarse dividido en seis etapas, las cuatro primeras se suceden dentro del horno y dan lugar a la vitrificación ó formación del material sólido amorfo:

- Reacción de los componentes y formación de vidrio: comprende una serie de transformaciones físicas y reacciones químicas a alta temperatura gracias a la cual la mezcla se convierte en una masa vítrea.
- Disolución del excedente de sílice sin reaccionar: llevado a cabo mediante un lento proceso de disolución regido por un mecanismo de difusión.
- Afinado ó eliminación de los gases disueltos y de las burbujas ocluidas para alcanzar la homogeneidad física y química de la masa vítrea fundida.
- Reposo y acondicionamiento térmico para alcanzar la homogeneidad térmica e igualar la viscosidad y la velocidad de flujo y el reparto de materia para poder ser extraído y moldeado.
- Conformación y moldeado por diversos procedimientos como colado, soplado, estirado, laminado, flotado y prensado. La variedad de posibilidades es debida al comportamiento plástico-viscoso de todos los vidrios a alta temperatura.

- Enfriamiento y recocido del vidrio mediante el cual el vidrio pasa desde un estado plástico-viscoso a un estado rígido [4].

### **1.1.3. El vidrio float**

El vidrio utilizado como materia prima de nuestro proceso concreto de fabricación es el denominado *vidrio float*. La materia prima que utiliza la empresa HISBALIT para fabricar su mosaico proviene en un 98% de los restos de corte de las empresas fabricantes de este tipo de vidrio. El *float* es una técnica que consiste en hacer flotar, a la salida del horno, el vidrio en fusión sobre un baño de estaño líquido, con objeto de lograr una planimetría perfecta y sin defectos. El vidrio fabricado de este modo no necesita ser pulido y es posible cortarlo directamente. Posteriormente, se transforma para su utilización en dos grandes mercados: la construcción y el automóvil. A continuación, se describe, de forma simplificada, el proceso de fabricación:

1. Composición vítrea: En la composición de este vidrio intervienen cuatro materias primas básicas: la arena blanca (sílice), la soda (carbonato y sulfato), la cal (caliza) y el calcín (25% de vidrio desmenuzado).
2. Horno de fusión: Las materias primas se funden a 1550°C para eliminar todas las impurezas y burbujas de gas. El horno, situado en altura, contiene hasta 2000 toneladas de vidrio en fusión.
3. Baño de estaño: El vidrio líquido se derrama sobre una superficie de estaño en fusión. El vidrio no se mezcla con el estaño, flota en su superficie, lo que aplana sus caras. Dos ruedas dentadas estiran o empujan lateralmente el vidrio, a más o menos velocidad, para obtener el espesor deseado, de 2 a 19mm.
4. Capas pirolíticas: A la salida del *float*, cuando la temperatura del vidrio es aún de 600°C, se pueden pulverizar óxidos metálicos en caliente creando unas capas que se adhieren al vidrio y le confieren diversas propiedades como aislamiento térmico, control solar, ser autolimpiables, etc.
5. Horno de recocido: La banda de vidrio, una vez rígida, entra mediante rodillos transportadores en un túnel de enfriamiento de 100m de longitud. Allí, la

temperatura del vidrio desciende progresivamente hasta 250°C y el resto del enfriamiento tiene lugar fuera del túnel.

6. Una vez enfriado el vidrio, que hasta este momento es una banda continua, entra en la zona de corte. Se controlan el espesor y los posibles defectos y después, se desbanda de forma automática longitudinalmente (reciclando los bordes) y transversalmente para obtener planchas de vidrio [6].

#### **1.1.4. Características de nuestro vidrio molido y sinterizado**

En este apartado estudiamos algunas características de la materia prima que vamos a utilizar y de los procesos que, como veremos en el capítulo 3, pueden influir en las propiedades de emisión del producto final objeto de este trabajo de investigación.

Las empresas que suministran el vidrio, materia prima del producto usado en esta investigación, no son fabricantes sino empresas de reciclaje de vidrio que recogen los restos de corte de los grandes fabricantes como SAINT GOBAIN GLASS, CRISTALGLASS, etc. y llevan a cabo tareas de recogida, selección, limpieza, cribado y machacado del vidrio. El material que recibimos se compone de trozos de vidrio de distintos espesores y tamaños, que llega en sacas (*big-bags*) de 1.500kg de peso, como se muestra en la Figura 1.1.



Figura 1.1. *Big-bags* con trozos de vidrio, tal como se reciben en HISBALIT.

Estos trozos se muelen hasta obtener un polvo de vidrio que es la base del proceso de elaboración del recubrimiento ó mosaico vítreo. El uso del vidrio como material de

revestimiento se debe a algunas de sus características, como su baja porosidad y la resistencia a la abrasión superficial, a los ácidos, al agua, al hielo, al choque térmico y a las manchas. Esto, unido a la posibilidad de alterar su color mediante la adición de colorantes cerámicos, proporciona un valor importante en el mercado de la decoración y de la construcción.

El resultado de la molienda de este material reciclado se caracteriza por su granulometría, que debe ser adecuada para las etapas posteriores de fabricación, empezando por el prensado. Por ello, se realizó un estudio para conocer si existe homogeneidad entre el vidrio de reciclaje recibido. En la Figura 1.2 se muestra un estudio comparativo de la variabilidad en la granulometría existente entre distintos lotes del vidrio de reciclaje recibido de los dos proveedores principales de la empresa. Es un histograma de la pasta de vidrio con los porcentajes en masa de distintos tamaños de grano (en micras). Para obtener estas medidas la molienda y el tamizado del vidrio se realizaron con un molino de laboratorio, por lo que los porcentajes en masa pueden diferir del proceso de molienda industrial. El procedimiento seguido ha sido siempre el mismo: se pesan 500 gramos de vidrio en trozos, se muelen durante 4 minutos en el molino de laboratorio y por último se tamiza. Los trozos de vidrio con un tamaño superior a 500 $\mu$ m, tal y como se establece en el proceso industrial, se consideran rechazo (este vidrio será añadido de nuevo al molino para la siguiente molienda).

Es interesante apuntar que independientemente del proveedor, aproximadamente el 35% del vidrio molido se convierte en rechazo, debido a que tiene un tamaño superior a 500 $\mu$ m. Además, entre un 30 y un 35% se convierte en un polvo muy fino, menor de 80 $\mu$ m; aproximadamente un 25% se distribuye entre las 80 y 250 $\mu$ m, y el resto del polvo analizado (menos del 10%) corresponde con trozos mayores, entre 250 y 500 $\mu$ m. Se comprueba así que para lotes y proveedores distintos se consigue una distribución en grano muy similar, lo que nos garantiza que tras la etapa de molienda conseguimos un polvo de vidrio con distribución de grano adecuada para nuestro proceso, lo que nos garantiza similares características granulométricas del polvo de vidrio.

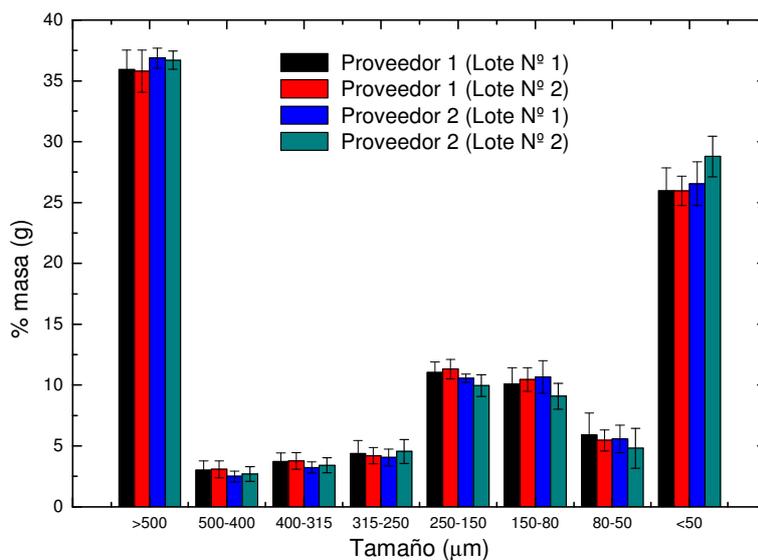


Figura 1.2. Variabilidad de la distribución de la granulometría del vidrio de los dos proveedores tras la etapa de molienda.

En la siguiente figura se muestra el vidrio recibido de los proveedores habituales y la pasta de vidrio obtenida tras la etapa de molienda.



Figura 1.3. Trozos de vidrio recibido y polvo de vidrio molido en HISBALIT.

La distribución granulométrica del polvo de vidrio útil (llamado *pasta* de vidrio) que se utiliza para el proceso de fabricación y elaboración de las muestras, tras la etapa de molienda y eliminar el material de rechazo, se muestra en la Figura 1.4. Para llevar a cabo este ensayo, se envió polvo de vidrio a un laboratorio externo donde utilizaron un analizador de distribución de tamaño de partículas por difracción láser comercial Beckman Coulter LS. Este análisis consiste en irradiar la muestra con radiación electromagnética de una longitud de onda específica. Cada partícula actúa como un

centro de dispersión y se obtiene un “patrón de dispersión” que es la intensidad de luz en función del ángulo detectada por un conjunto de detectores para capturar toda la luz dispersada en un análisis que finalmente se analiza matemáticamente para determinar la distribución de tamaño.

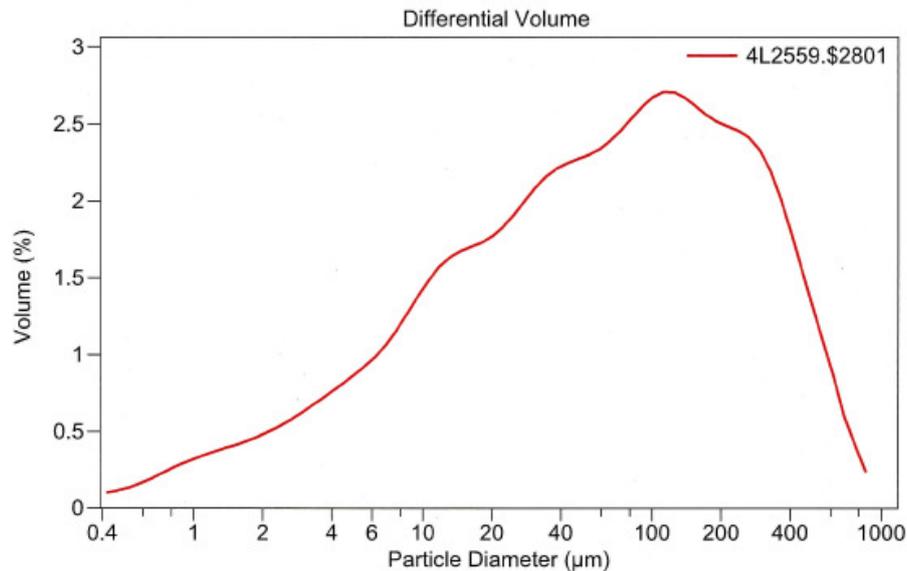


Figura 1.4. Distribución de grano en volumen en función del tamaño de partícula.

Los resultados del ensayo enviados por el laboratorio nos indican que el grano menor de  $5\mu\text{m}$  ocupa aproximadamente un 10% del volumen, por debajo de las  $25\mu\text{m}$  existe un 25% del volumen, menor de unas  $100\mu\text{m}$  es el 50% del volumen, menor de  $250\mu\text{m}$  es el 75% y por debajo de las  $400\mu\text{m}$  está el 90% del volumen.

Otro ensayo llevado a cabo para conocer el comportamiento del polvo de vidrio ha sido el estudio de la *dilatometría óptica* mediante el uso del microscopio de calefacción o de alta temperatura, realizado por colaboradores del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del CSIC [7]. Mediante una cámara acoplada a un horno tubular de alta temperatura y alta estabilidad térmica, y usando un sistema de análisis de imagen provisto de una rejilla calibrada, se estudia la evolución de muestras sólidas (polvo prensado o piezas de forma geométrica sencilla) en función de la temperatura. Se obtienen así algunas temperaturas características de los materiales, como la temperatura de deformación, la temperatura de formación de esfera y/o semiesfera y también se determina el comienzo de la *sinterización*, proceso de fabricación de las muestras utilizadas en esta

investigación, y su evolución. (*Sinterizar* consiste en producir una pieza sólida de gran resistencia y dureza calentando, sin llegar a la temperatura de fusión de todos sus constituyentes, conglomerados de polvo a los que se ha compactado por presión).

El ensayo se realizó con una muestra cilíndrica de polvo de vidrio prensado de 3mm de altura que se situó en el interior de un horno. El perfil de calentamiento de la muestra durante el ensayo fue de 5°C/min hasta alcanzar 1150°C y el enfriamiento se realizó a 10°C/min hasta los 25°C. Como se muestra en la Figura 1.5, durante la medida se registró la variación del área de la muestra, de los ángulos de contacto de ésta con el sustrato, de los ángulos formados por las esquinas superiores de la muestra, y de la anchura y de la altura, así como la variación de un factor de forma calculado en base a algunos de estos parámetros.

**MEASUREMENT PROTOCOL**

**Characteristic temperatures:**

Sintering temperature:	n.d.
Deformation temperature:	777°C
Deformation range:	777°C - 890°C
Sphere temperature:	n.d.
Hemisphere temperature:	890°C
Flow range:	n.d.
Flow temperature:	n.d.

DIN 51730 (1998-4) / ISO 540 (1995-03-15) Detemination of sphere temperature according to

**Heating profile:**

Segm.	Heating rate	End temp.	Dwell time
1	5°C/min	1150°C	00:00
2	10°C/min	25°C	00:00
3			
4			
5			
6			

**Measurement parameters:**

Images:	39
Measured data count:	983
Tracked corner angle:	left
Operator:	Soco
Device:	EMI2
Measured data folder:	C:\EMI2\DATEN\G1010210\I1010210

**Conditions for new images:**

First image at:	200°C
Images at least every:	-
Area change:	5%
Corner angle change:	10%
Shape factor change:	5%
Temperature change:	50°C

Notes:

('n.d.' = 'not determined')

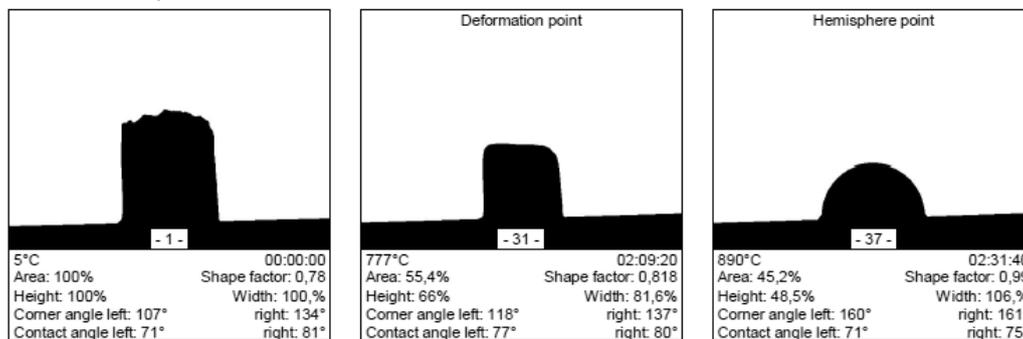


Figura 1.5. Parámetros del ensayo de dilatometría y fotos del vidrio a tres temperaturas.

El resultado de la dilatometría óptica se muestra en la Figura 1.6 y nos da información acerca del proceso de sinterización de nuestro polvo de vidrio, del que sabemos que a partir de 600°C hasta los 700°C comienza a contraer de forma rápida. Después la contracción es más lenta hasta la temperatura a la cual comienza la deformación del vidrio, 777°C, (A en la Figura 1.6). Esta contracción continúa hasta los 890°C, la temperatura de hemiesfera.

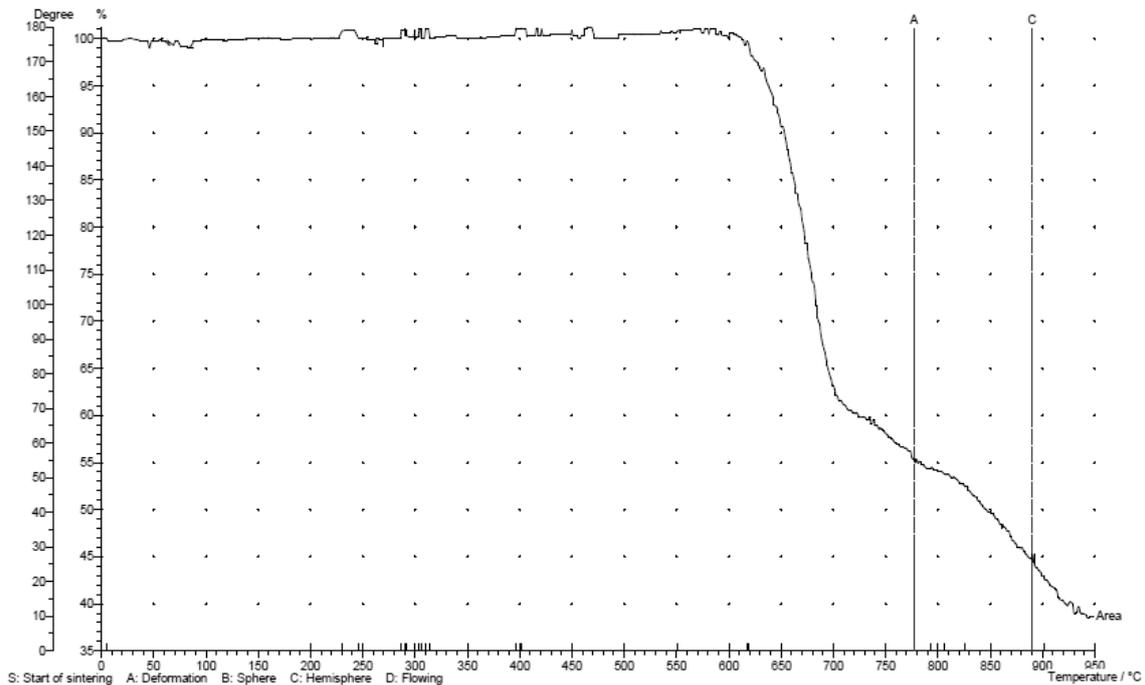


Figura 1.6. Curva de sinterización de nuestro polvo de vidrio.

Una vez sinterizado el polvo de vidrio se obtiene una pieza sólida translúcida formada por un conjunto de granos de vidrio de distintos tamaños y burbujas de aire en su interior (ver Figura 1.7) que presenta propiedades de difusión debidas a la granulometría, el espesor y la composición del vidrio. Podemos utilizar esta pieza como un medio matriz soporte para otras sustancias, como pueden ser pigmentos colorantes con absorción selectiva, blanqueantes con alta sección eficaz de difusión, matizantes, etc. A lo largo de esta tesis, este vidrio sinterizado será la matriz en la que se encuentran embebidos los pigmentos con actividad fotoluminiscente. El hecho de que estos pigmentos estén embebidos en dicha matriz resistente cambia las propiedades macroscópicas de esas sustancias y permite obtener materiales con prestaciones mecánicas altas.

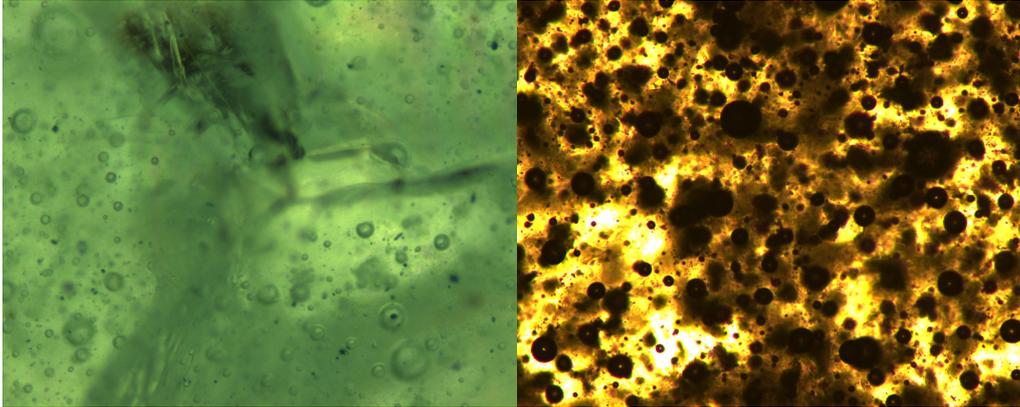


Figura 1.7. Pieza de mosaico vítreo sinterizado observada al microscopio óptico.

El estudio de las propiedades del mosaico vítreo sinterizado HISBALIT se ha llevado a cabo mediante ensayos según la norma de referencia UNE-EN 14411 ISO 13006 sobre “*Baldosas Cerámicas: Definiciones, clasificación, características y marcado*” realizados en laboratorios acreditados. Algunos de estos ensayos miden la absorción de agua, la resistencia a la abrasión superficial, a los ácidos, al hielo, al choque térmico, a los productos de limpieza, a las manchas, al deslizamiento, etc. [8].

## 1.2. LUMINISCENCIA

### 1.2.1. El fenómeno luminiscente

Desde siempre se han conocido sustancias, o incluso seres vivos, que resplandecían en la oscuridad, lo que ha despertado la curiosidad y alimentado las supersticiones. Las primeras referencias a las luciérnagas y gusanos luminiscentes aparecen en las crónicas chinas Shih Ching (Libro de las Odas) en el período de 1.500 a 1.000 a.C. En Grecia, Aristóteles (384-322 a.C.) observó la luz emitida por los peces en descomposición y lo registró en *De Coloribus*: “...*algunas cosas no arden por su naturaleza, ni tienen fuego de ningún tipo, aún así parecen producir luz*”. También el avistamiento de luminosidad en los mares tropicales dio lugar a leyendas. Cristóbal Colón vio esas luces en su primer viaje a América, “... *y era como una candelita de cera que se alzaba y levantaba, lo cual a pocos le parecía ser indicio de tierra, pero el Almirante tuvo por cierto estar junto a tierra...*”.

En 1565, el español Nicolás Monarde escribió acerca del extraordinario color azul intenso de un extracto acuoso de la madera llamada “*lignum nephriticum*”. Esa misma solución fue estudiada 90 años más tarde por varios científicos europeos que observaron que cuando la solución era iluminada con luz blanca aparecía una luz reflejada azul intensa, mientras que la luz transmitida era amarilla. En 1852, el físico inglés George Stokes usando filtros y prismas demostró que la luz incidente de una región espectral era absorbida y transformada por la solución en una luz emitida en una región espectral diferente, de mayor longitud de onda ( $\lambda$ ). Esta emisión luminiscente desaparecía aparentemente de forma instantánea cuando se apagaba la luz incidente, tal como hacían los espatos minerales. Stokes acuñó el nombre de fluorescencia derivado de *fluor-spar* (espatos, en inglés).

La luminiscencia de los sólidos fue descrita por primera vez en 1603 por Vincenzo Cascariolo de Bolonia, quien calentó polvos de barita natural (sulfato de bario) con carbón y encontró que la mezcla resultante en forma de torta brillaba en la noche. Observó que la piedra aparentemente se “cargaba” de luz solar por el día y brillaba durante horas en la oscuridad. Por esto le llamó *lapis solaris* (piedra del Sol). La piedra fue estudiada también por los científicos italianos Galileo Galilei y Gulio Lagulla. Por su aspecto poroso también la denominaron *spongia solis* (esponja solar), en la suposición de que absorbiera la luz. En 1652, sin embargo, Nicolás Zucchi demostró, por medio de filtros ópticos, que el color de la luz emitida durante la noche era la misma que cuando la piedra era expuesta a luz blanca o de otros colores, como azul o verde. En 1640, Fortuni Liceti escribió la primera monografía acerca de la piedra de Bolonia a la que los griegos llamaban *litosforo* o *piedra de fósforo*, donde *fósforo* significa “*dador de luz*”. A partir de Cascariolo se designó como fosforescentes a las sustancias que presentaban la propiedad de brillar durante largo tiempo después de excitadas [9].

El término “*luminiscencia*” fue usado por primera vez en 1888 por el físico e historiador alemán, Eilhardt Wiedermann, como “*todos aquellos fenómenos de emisión de luz que no están únicamente condicionados por la elevación en la temperatura*”, refiriéndose al hecho de que todos los líquidos y sólidos emiten radiación de longitudes de onda cada vez más cortas cuando su temperatura va progresivamente elevándose por

encima del cero absoluto. Finalmente, las longitudes de onda pueden percibirse por el ojo humano y el material empieza a ser rojo caliente y finalmente blanco caliente. Esta propiedad es la incandescencia ó “luz caliente” en contraste con la luminiscencia ó “luz fría”.

La *luminiscencia*, emisión de luz que experimentan ciertos materiales cuando están relativamente fríos, puede verse en lámparas de neón y fluorescentes; televisión, radar, pantallas fluoroscópicas de rayos X; sustancias orgánicas como el luminol, fluorescina, rodamina, etc. o animales como luciérnagas; ciertos pigmentos usados en publicidad exterior; y también fenómenos naturales eléctricos como relámpagos y las auroras boreales. En todos estos fenómenos, la emisión de luz surge del material estando a temperatura ambiente. La emisión de *luminiscencia* ocurre después de que un material apropiado haya absorbido energía procedente de una fuente de energía, que puede ser en forma de radiación de frecuencia alta en relación a la de emisión, es decir, ultravioleta o rayos X, o en otras formas, como haces de electrones, reacciones químicas, etc. La eficiencia de la luminiscencia depende del grado de transformación de la energía de excitación en luz [10].

### **1.2.2. Tipos de excitación de la luminiscencia**

La emisión de luz de rango espectral correspondiente al visible (ó zona visible) se extiende desde longitudes de onda de los 380nm (violeta profundo) a los 780nm (rojo profundo). Teniendo en cuenta que:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia de la luz,  $c$  la velocidad de la luz en el vacío y  $\lambda$  la longitud de onda.

La energía requerida para la excitación en ese rango varía desde 1.8 a 3.1eV (1eV =  $1.6 \times 10^{-19}$ J). Esta energía es transferida a los electrones responsables de la luminiscencia, los cuales, pasan del estado fundamental a un nivel de energía mayor. Los niveles de energía que los electrones pueden ocupar están especificados por las leyes de la

mecánica cuántica. Los diferentes mecanismos de excitación dependen de si la excitación del electrón ocurre en átomos aislados, en moléculas aisladas, en combinaciones de moléculas, o en un cristal. Dependiendo del tipo de excitación al fenómeno se le asignan diferentes nombres. Dada la abundancia de términos que se han acuñado hacemos a continuación un repaso de los más frecuentes:

- Quimioluminiscencia: es un fenómeno universal pero normalmente las intensidades de luz son tan pequeñas que se necesitan detectores muy sensibles para observarlas. Algunos compuestos exhiben una brillante quimioluminiscencia, como el luminol, que cuando se oxida por el peróxido de hidrogeno produce una intensa luz azul ó azul verdosa. La Bioluminiscencia es un tipo especial de quimioluminiscencia catalizada por enzimas. Es la emisión de luz por organismos vivientes, sin calor apreciable. Todas las reacciones conocidas son reacciones de oxidación que ocurren en presencia de aire. Bacterias, algas, hongos y varios grupos invertebrados tienen especies bioluminiscentes. Algunos peces de mares profundos están equipados con órganos que producen luminiscencia hacia la que se ve atraída la presa. La luz emitida por la luciérnaga hembra atrae al varón para el apareamiento. El plancton marino tiene una débil luminiscencia que, como se ha comprobado recientemente, se activa por agitación del agua.
- Triboluminiscencia: luminiscencia que resulta de la rotura, rascado o despedazamiento de ciertos materiales; la palabra viene del griego *tribo* que quiere decir frotar, consiste en la mayoría de los casos en descargas eléctricas que tienen lugar entre partes diferentes del sólido, cuando éstas se separan por acciones mecánicas externas.
- Electroluminiscencia: incluye distintos fenómenos con una característica común, la luz emitida es debida a descargas eléctricas en presencia de gases enrarecidos o con vapores de ciertas sustancias, líquidos y materiales sólidos. En 1752 se identificó la luminiscencia de los relámpagos debida a una descarga eléctrica a través de la atmósfera. Un gran número de materiales se excitan debido al impacto de electrones acelerados, catodoluminiscencia, de aplicación en pantallas tradicionales de tubo de rayos catódicos.

- Fotoluminiscencia: es producida por la radiación electromagnética incidiendo sobre la materia, desde luz visible hasta ultravioleta. La longitud de onda de la luz emitida generalmente es igual o mayor que la de la luz incidente (es decir, de igual o menor energía). Esta diferencia de energía se transforma en energía de vibración no radiativa de los átomos o iones.
- Radioluminiscencia es la luminiscencia producida por la acción de los elementos radiactivos que pueden emitir partículas alfa, beta y rayos gamma actuando sobre materiales apropiados. Se utiliza en los sistemas de centelleo para la detección y conteo de partículas. Una radioluminiscencia natural es la aurora boreal. Existen pinturas luminosas formadas por un pigmento y una sustancia radiactiva.
- Sonoluminiscencia: se ha observado en algunos líquidos orgánicos, es la luminiscencia producida por ondas sonoras de ultra altas frecuencias, o ultrasonidos.
- Termoluminiscencia: es el aumento de la emisión de luz debido a la aplicación de calor producido sobre materiales ya excitados electrónicamente [11].

### **1.2.3. Fotoluminiscencia**

La *fotoluminiscencia* tiene su origen en la absorción de radiación electromagnética incidente como forma de excitación. La banda de absorción es característica del material y suele encontrarse tanto en la zona visible como en el ultravioleta. El color de la luz emitida es una señal característica del mecanismo de fotoluminiscencia. En un experimento de fotoluminiscencia el espectro de la luz excitadora debe contener frecuencias o longitudes de onda dentro de la banda de absorción del material, aunque el espectro de luminiscencia no cambia al variar la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la luz excitadora dentro de los límites de la banda de absorción. Por tanto, el espectro de luminiscencia es una característica del material.

La emisión fotoluminiscente es de una longitud de onda mayor (frecuencia menor) que la luz excitadora. Esta diferencia en longitud de onda es causada por una transformación de la luz excitante, en mayor o menor grado, en energía de vibración no-radiativa de los átomos del material. Este hecho se enuncia mediante la regla de Stokes conforme a la cual la luz luminiscente se caracteriza por tener mayor longitud de onda (menor energía)

que la luz absorbida por el cuerpo y la luz que provoca la luminiscencia. La disposición de las bandas espectrales de luminiscencia y de absorción se representa en la Figura 1.8. Esto significa que el máximo de la banda de absorción se halla desplazado hacia las longitudes de onda menores respecto al máximo de la banda de luminiscencia.

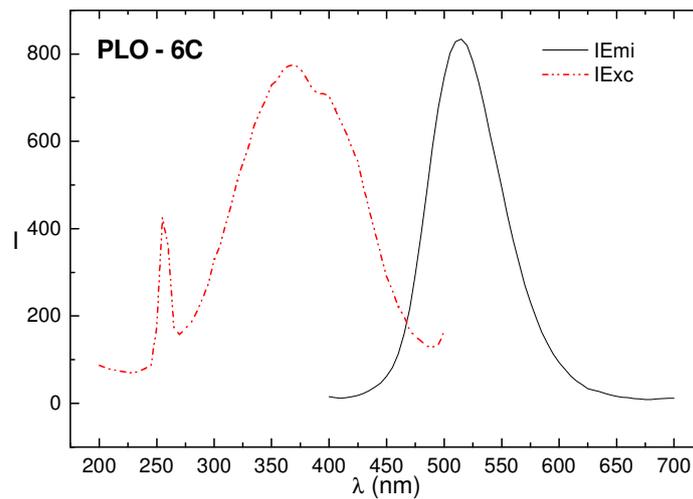


Figura 1.8. Ejemplo del espectro de absorción y emisión de un material fotoluminiscente.

La interpretación teórica de la regla de Stokes se puede expresar suponiendo que cada fotón ( $h\nu$ ) emitido durante la luminiscencia se obtiene a expensas de un fotón cualquiera absorbido ( $h\nu_0$ ). Una parte de la energía ( $A$ ) del fotón absorbido se gasta en ciertos procesos intermoleculares, (la magnitud  $A$  es positiva, lo que determina el desplazamiento de Stokes), de forma que, según el principio de conservación de la energía, tenemos:

$$h \cdot \nu = h \cdot \nu_0 - A \quad (1.2)$$

siendo  $A/h$  el denominado *desplazamiento de Stokes*.

Debido a que no toda la energía absorbida se emite en forma de energía luminiscente, se define el término *salida energética* o *factor de luminiscencia*  $\eta$  como la relación entre la energía emitida y la energía absorbida.  $\eta$  varía según la sustancia. En general, este parámetro depende de las condiciones exteriores: temperatura, concentración, impurezas, etc. [12].

Se distinguen dos fenómenos diferentes según el tiempo de duración de la emisión fotoluminiscente. La emisión de luz que ocurre durante el tiempo que dura la excitación y hasta  $10^{-8}$ s después de la excitación es llamada *fluorescencia*, mientras que el brillo que continúa más de  $10^{-8}$ s es conocido como *fosforescencia* o, en la literatura anglosajona también, *afterglow*.

### 1.3. MATERIALES INORGÁNICOS FOTOLUMINISCENTES

Los materiales inorgánicos luminiscentes están sintéticamente producidos por compuestos cristalinos que absorben energía y posteriormente la emiten en forma de luz, bien inmediatamente o bien durante un período largo de tiempo, en exceso de radiación térmica. Los compuestos inorgánicos luminiscentes son también conocidos como *luminofósforos* ó *fósforos*.

La fosforescencia de compuestos inorgánicos era ya conocida en la antigüedad. Existen referencias bibliográficas que sitúan la existencia de una pintura fosforescente en la China del siglo X (d.C.). En el libro “*A History of Luminescence*” [10], Harvey relata una historia acerca de una pintura que fue presentada al emperador Tai Zang (976-998) de la dinastía Song. En dicha pintura había un dibujo de una vaca que durante el día aparecía pastando hierba fuera de un corral, mientras que por la noche la vaca se veía durmiendo en el interior del mismo. El monje Zan Ning explicó que la tinta que se veía en la oscuridad estaba mezclada con trozos de una clase de conchas marinas, mientras que la tinta que se veía por el día estaba hecha con una roca molturada. Aunque este relato muestra que los chinos conocían las “pinturas luminosas” desde hace más de mil años, la investigación en torno a los fósforos de larga duración es mucho más reciente [13]. Entre finales del siglo XIX y principios del XX se sintetizaron fósforos basados en calcogenuros de alcalinotérreos (sulfuros y seleniuros) y sulfuros de cinc. La fosforescencia de estos materiales está basada en la introducción de impurezas metálicas denominadas *activadores de la luminiscencia*. El mayor avance en el desarrollo de los materiales fosforescentes de muy diversa naturaleza se produjo después de la II Guerra Mundial gracias a los nuevos conocimientos en áreas como la física de estado sólido y

la espectroscopia óptica de sólidos. En las últimas dos décadas, ha existido un interés creciente en los materiales fosforescentes debido al desarrollo de nuevos fósforos a principios de los '90 [14]. La mejora en la eficiencia de estos fósforos ha generado un impacto no sólo en las aplicaciones convencionales sino también en el desarrollo de otras nuevas como la visión nocturna y la energía solar.

### **1.3.1. Luminiscencia de los fósforos inorgánicos cristalinos**

La fosforescencia de compuestos inorgánicos se lleva a cabo mediante una secuencia de procesos: 1) absorción y excitación, 2) transferencia de energía, y 3) emisión. Cuando el material tiene una estructura ordenada o bien conocida (átomos o moléculas en forma de gas, un cristal no muy complejo) es posible caracterizar los niveles y bandas de excitación, y por tanto, las transiciones existentes y sus vidas medias. Sin embargo, en muchos casos, la estructura de niveles energéticos y los mecanismos de transferencia de energía son de gran complejidad y no se conocen en detalle. Por este motivo es habitual usar modelos aplicables y simplificados para la interpretación de la luminiscencia [15].

El modelo de bandas de energía es usado para sustancias luminiscentes en las cuales la excitación y la emisión no tienen lugar dentro de un átomo o molécula. En un cristal, los electrones externos no pueden estar asociados a átomos individuales sino a la propia la red cristalina. La interacción en el cristal produce un solapamiento de los orbitales atómicos en bandas de energía. A baja temperatura, el nivel más alto de la banda de valencia (BV) completamente ocupado está separado del nivel energéticamente más bajo vacío de la banda de conducción (BC) por una zona prohibida, en la cual en los cristales ideales, no hay estados permitidos. En el estado fundamental, prácticamente todos los electrones se encuentran en la BV y alcanzan la BC después de una excitación de suficiente energía. La diferencia de energía entre la BV y la BC suele corresponder a fotones en el ultravioleta o regiones de longitud de onda menor. En los cristales reales, la secuencia periódica de la celda unidad del cristal está distorsionada por los defectos y límites de la red y por iones impurezas. Por estas causas en esta zona prohibida se pueden formar niveles de energía discretos adicionales que sirven de puente para la energía del gap entre la BV y la BC y, cuando un electrón es transferido desde la BV a

tal nivel de energía adicional debido a la energía de excitación, puede producir luz visible en el retorno al estado fundamental. Los niveles de energía cerca de la BV son niveles llamados *donantes* y aquellos cerca de la BC niveles *aceptores* o trampas. Las vidas medias de esos niveles intermedios no suelen ser iguales que las de la BC, hecho de gran importancia como veremos.

En la Figura 1.9 se muestra el diagrama de niveles de un fósforo y los procesos involucrados. Por absorción de radiación con suficiente energía, un electrón es promovido desde la BV a la BC (a), donde se relaja hasta el borde de la banda con pérdida de energía no-radiativa de la red (d). El hueco positivo en la BV es inmediatamente rellenado por un electrón de un nivel donante (b, c, i). Si tiene lugar una transición radiante del electrón desde la BC hasta el hueco positivo formado en el nivel activador, el fenómeno se conoce como *fluorescencia* (e). La longitud de onda de la luz emitida es dada por la diferencia entre el límite de la BC y el nivel activador. Antes de la recombinación, el electrón puede también ser capturado no-radiativamente por niveles aceptores (trampas) (f) desde los cuales es sólo liberado debido a energía térmica o por absorción de radiación de longitud de onda larga (g). Entonces, habiendo sido retardado, se recombinan con emisión de luz denominada *fosforescencia* (h).

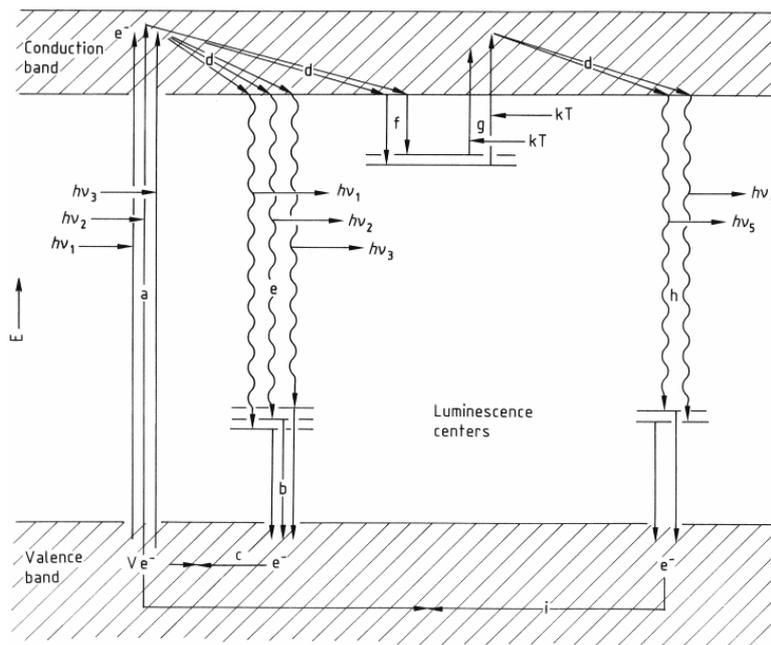


Figura 1.9. Modelo de bandas de energía. Diagrama de niveles de energía de un fósforo [15].

### **1.3.2. Usos de pigmentos fotoluminiscentes**

A continuación, se detallan algunas de las aplicaciones actuales de los fósforos:

- **Iluminación:** Muchos fósforos inorgánicos se usan en las lámparas de vapor de mercurio. En estas fuentes de luz, mediante una descarga eléctrica se genera un plasma de un gas inerte y vapor de mercurio. El plasma emite intensa radiación ultravioleta que se convierte en luz visible gracias a los fósforos aplicados como una fina capa en el interior del vidrio de la lámpara. Algunos ejemplos son las lámparas fluorescentes (lámparas de mercurio de baja presión), las lámparas de mercurio de alta presión, las lámparas ultravioleta, los tubos de alto voltaje (para iluminación de publicidad).
- **Tecnología de Rayos X:** Por medio de fósforos, la imagen invisible sombreada formada por la penetración de un objeto por los rayos X se convierte en una imagen visible que puede ser examinada. Estos fósforos tienen alta absorción efectiva a energía de los rayos X (20-60 keV). Ejemplos: las pantallas fluoroscópicas, las pantallas intensificadoras, los paneles de almacenaje, los intensificadores de imagen de rayos X, la tomografía computerizada, etc.
- **Tubos de Rayos Catódicos:** Los fósforos son un importante componente que determina la calidad de los tubos de rayos catódicos. En las pantallas de fósforos, electrones modulados se convierten en una imagen visible. Ejemplos: tubos de televisión y monitor, osciloscopios, tubos de radar, convertidores optoelectrónicos de imagen, etc.
- **Productos para Codificación:** Los fósforos se utilizan de una manera muy extensa para codificación de materiales fabricados en masa ó artículos de marcas de alto valor que permite un reconocimiento rápido de imitaciones en la lucha contra la piratería de productos. Los fósforos se aplican por medio de tintas transparentes en forma de códigos de barras, números o logotipos de las compañías.
- **Odontología:** Los dientes naturales presentan fluorescencia azul-blanca con una característica distribución espectral bajo la acción de luz UV. La luminiscencia se atribuye a ciertos componentes del colágeno. Por razones cosméticas, la imitación de este fenómeno siempre se ha intentado en la fabricación de dientes artificiales cerámicos.

- **Prevención de Accidentes y Señalización de Seguridad:** Los pigmentos inorgánicos luminiscentes con larga fosforescencia han sido usados para marcar áreas peligrosas, salidas de emergencia y señalización de interruptores, señalización de seguridad para exteriores e interiores o señalización para vehículos y peatones. Las directrices para la medida y caracterización de los productos y sistemas de larga fosforescencia tiene especial importancia en este trabajo, por lo que se describen en la norma española UNE 23 035 [16] y la alemana DIN 67 510 [17] (Ver Anexo I). Esta es la principal aplicación de los materiales vítreos sinterizados desarrollados en este trabajo.

### **1.3.3. Tipos de fósforos inorgánicos cristalinos manejados**

Los sulfuros de cinc (ZnS), los sulfuros de cinc-cadmio y, con ciertas limitaciones, los sulfuros de alcalinotérreos han sido las bases de estos *fósforos* convencionales. Numerosos estudios, realizados en los años 20, demostraron que la luminiscencia del ZnS es característica del metal presente en la calcinación. Una pequeña cantidad de cobre (Cu) da lugar a luminiscencia verde y si el metal es la plata (Ag), la luminiscencia es de color azul. Por ello, el Cu y la Ag se denominan *activadores* de la luminiscencia. Los ZnS activados con Cu son los fósforos más usados para propósitos de seguridad, ya que sus espectros corresponden bien con la curva de sensibilidad espectral del ojo adaptado a la oscuridad (ver Figura 1.10) y se excitan mediante luz de día y artificial. Estos ZnS son resistentes a todos los medios excepto a ácidos minerales fuertes y se vuelven grises debido a la acción de luz UV en presencia de agua, efecto que limita las aplicaciones en exteriores.

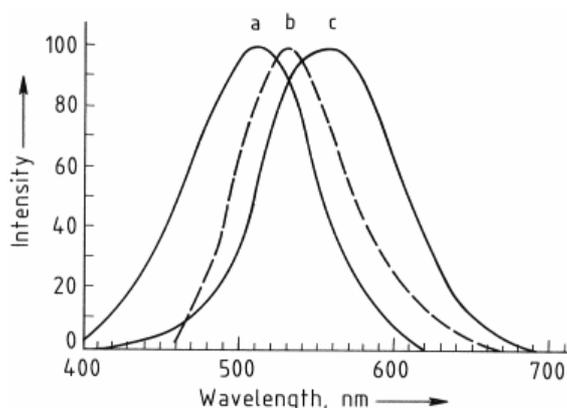


Figura 1.10. (a) Sensibilidad espectral del ojo humano (de noche); (b) Espectro de emisión de (Zn, Cd)S:Ag; (c) Sensibilidad espectral del ojo humano (de día) [15].

En los años 40, Kröger *et al.* añadieron haluros como fundente en la calcinación de los fósforos de ZnS, que favorecían el crecimiento de cristales y además introducían iones haluro en la red, iones que formaban centros luminiscentes, llamados *coactivadores* de la luminiscencia. Estos fósforos también se usaban en pinturas radioluminosas, capaces de emitir luz de forma continuada pero con una fuente de excitación externa, ya que contenían radioisótopos para proporcionar una fuente de energía constante para excitar el fósforo. Esto presentaba una serie de inconvenientes: problemas de seguridad, medioambientales, de tratamiento térmico, etc.

En los últimos quince años, los materiales fotoluminiscentes han mejorado sus propiedades de emisión, especialmente desde la aparición, en 1996 [18], de los denominados *fósforos de larga duración*, basados en aluminatos de alcalinotérreos dopados con iones de tierras raras ( $MA_2O_4$ , donde M es un metal perteneciente al grupo de los alcalinotérreos), obteniéndose productos con alto poder de emisión y largos tiempos de decaimiento, características drásticamente superiores a los fósforos convencionales. Su estructura cristalina tiene una gran capacidad para absorber, almacenar y emitir luz. Su brillo y tiempo de persistencia es 10 veces mayor que en los fósforos convencionales de ZnS. Presentan un ancho espectro de absorción (200-450nm) aunque los mejores resultados se obtienen con una energía de activación en torno a 365nm. Poseen dos propiedades interesantes desde el punto de vista medioambiental y de duración: no poseen aditivos radiactivos para emitir durante largo tiempo y la excitación y emisión puede repetirse indefinidamente.

Como ocurría con los fósforos convencionales, la luminiscencia de los fósforos de larga duración más estudiados en las últimas décadas para aplicaciones de seguridad es verde. Esto se debe a que se perciben mejor por el ojo humano ya que el máximo de su espectro de emisión está cercano al valor máximo de la curva de sensibilidad espectral del ojo humano adaptado a la oscuridad. Pueden usarse para aplicaciones en el exterior, ya que poseen buena estabilidad y resistencia al clima. Sus aplicaciones son ilimitadas, ya que, aunque fueron desarrollados para la industria relojera, pueden usarse para la fabricación de productos fotoluminiscentes como plásticos, pinturas, tintas, recubrimientos, cerámicas, esmaltes, vidrios, acrílico, goma, silicona, etc.

En la búsqueda de fósforos de larga duración la mayoría de las investigaciones tenían como base común el dopaje de compuestos tipo  $MA_2O_4$  con tierras raras. Se estudiaron, por ejemplo, las propiedades luminiscentes del ion  $Eu(II)$  cuando se incorporaba en ciertas redes de tipo aluminato y un segundo elemento perteneciente al grupo de las tierras raras. Las variables consideradas fueron la naturaleza de la segunda tierra rara [19, 20], la composición [21, 22, 23] y las condiciones de calcinación. Algunos de estos fósforos son  $SrAl_2O_4: Eu^{+2}$ ;  $SrAl_2O_4: Eu^{+2}, Dy^{+3}$ ,  $CaAl_2O_4: Eu^{+2}, Nd^{+3}$ ,  $BaAl_2O_4: Eu^{+2}, Dy^{+3}$ , etc. El fósforo base utilizado en este trabajo corresponde al de estequiometría  $SrAl_2O_4: Eu^{+2}, Dy^{+3}$ , cuyo cristal tipo tridimita emite una banda ancha de luminiscencia verde con pico a 520nm debido a las transiciones 4f-5d del  $Eu^{+2}$  y tiene larga persistencia de fosforescencia. Añadiendo los iones de  $Dy^{+3}$  como activador auxiliar aumenta drásticamente el brillo inicial [24].

El mecanismo de almacenaje de la energía que explica la fosforescencia de larga persistencia de los iones  $Eu^{2+}$  en estos aluminatos está basado en el atrapamiento de los huecos por los iones  $Dy^{3+}/Nd^{3+}$  añadidos como activadores auxiliares. Los huecos se generan por la excitación de  $Eu^{2+} \longrightarrow Eu^{1+}$  desde el estado fundamental  $4f^n$  al estado  $4f^{n-1}5d^1$ , capta un electrón y genera un hueco que es liberado térmicamente hasta la banda de valencia. Los huecos se mueven por la BV hasta que son atrapados por un ión  $Dy^{3+}/Nd^{3+}$ , que como consecuencia se transforma en  $Dy^{4+}/Nd^{4+}$ ; estos iones crean niveles aceptores (trampas) cerca de la BV a una profundidad aproximada de 1.1eV, valor adecuado para que a temperatura ambiente, los huecos atrapados sean moderadamente liberados y se recombinen con electrones de los iones  $Eu^{2+}$  y producir así una larga fosforescencia. El mecanismo de fosforescencia está unido a la fotoconductividad de huecos, al atrapamiento y liberación térmica de los huecos por los iones  $Dy^{4+}/Nd^{4+}$ . Es importante para la existencia de larga fosforescencia a temperatura ambiente que los niveles aceptores estén localizados a una profundidad adecuada en relación con la velocidad de liberación térmica a dicha temperatura [25].

Tras un estudio del mercado existente en materiales fosforescentes y basándonos en nuestras necesidades de luminancia requeridas por la normativa de señalización, contactamos con varias empresas fabricantes o distribuidoras de pigmentos

fotoluminiscentes. En la Tabla 1.1 se incluye información sobre las características de una parte de los materiales ofertados por estas cuatro empresas:

- **Honeywell Specialty Chemicals Seelze, GmbH.** 30918 Seelze, Germany.
- **Global Trade Alliance, INC.** Arizona, USA.
- **RC TRITEC AG.** Teufen, Switzerland.
- **Risk Reactor.** Huntington Beach, California, USA.

	PRODUCTO	TAMAÑO ( $\mu\text{m}$ )	PRECIO (por kg)	COLOR	I <sub>2min</sub>	I <sub>5min</sub>	I <sub>10min</sub>	I <sub>60min</sub>
<b>Honeywell</b>	LUMILUX SN- F2	25	255.53€	Green	1200	550	270	40
	LUMILUX Effect N-FG	30	21.04€	Green	190	68	30	
	LUMILUX SN- F3	17		Green	840	370	190	27
	LUMILUX SN- F4	6		Green	550	240	120	17
	LUMILUX Green N2	37		Yellow- Green	180	62.4	28.4	3.4
<b>GTA</b>	PLO-7B	45-60	\$92	Yellow- Green	2780 (1min)	870	470	
	PLO-6C	20-40	\$55.30	Green	1470 (1min)	440	135	
	RR-7	20-50	\$71	Red				
	SB-8C	20-40	\$58.50	Blue				
<b>RC TRITEC</b>	SuperLuminova GL C1		17.39€/gr	Green				
	SuperLuminova GL dark green		17.39€/gr	Green				
	SuperLuminova GL C3		15.61€/gr	Green				
<b>Risk Reactor</b>	PPSB-06B	45-65	\$220	Yellow- Green	3122 (1min)	911	478	67
	PPSB-06C	20-40	\$220	Yellow- Green	2041 (1min)	592	310	45
	PPWB-06B	45-65	\$220	Yellow- Green	525 (1min)	98	41	5

Tabla 1.1 Resumen de fabricantes y características de sus productos fosforescentes.

De esta primera selección y tras evaluar todos estos productos, se decidió utilizar el pigmento PLO-6C de la empresa americana *GLOBAL TRADE ALLIANCE, S. A. (GTA)* para realizar algunos de los estudios que se presentan en esta tesis. Se fabricaron

muestras a partir de mezclas de pasta de vidrio con dicho pigmento ya que, PLO-6C presentaba buena relación entre sus propiedades de emisión (que se adecuan a nuestras necesidades) y su precio. Debido a nuestro objetivo de desarrollo de un producto comercial era importante encontrar un compromiso para garantizar las propiedades de emisión y optimizar los costes de fabricación.

En el año 2003 la normativa de señalización que indica las exigencias de emisión de un producto fotoluminiscente se revisa y cambian los valores mínimos de emisión (comentado en el Anexo I). Por ello, nos vimos obligados a retomar la búsqueda de fósforos con propiedades de emisión más elevadas para así poder garantizar el cumplimiento de dicha normativa. De nuevo contactamos con empresas fabricantes y suministradores de fósforos como:

- **EVOLUZION.** Barcelona, España.
- **LANXI Minhui Photoluminescent Co., Ltd.** Lanxi, Zhejiang, China.
- **NEMOTO & Co., Ltd.** Tokyo, Japan.

En la Tabla 1.2 se resumen las propiedades de los nuevos pigmentos ensayados de la empresa LANXI. El pigmento seleccionado para todos los estudios posteriores fue el MHG-4B debido a su adecuado tamaño de grano y sus características de emisión. Sus espectros de excitación y emisión se muestran en la Figura 1.11.

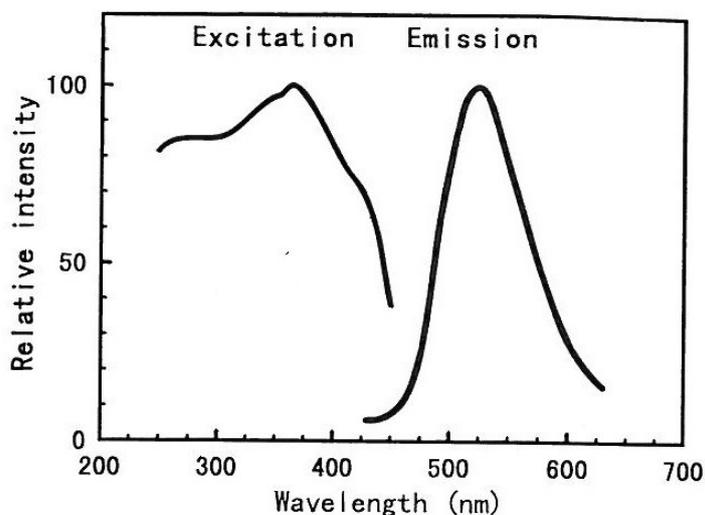


Figura 1.11. Espectro de excitación y emisión del fósforo  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$  [18].

	Model	Size ( $\mu\text{m}$ )	AFTERGLOW INTENSITY ( $\text{mcd}/\text{m}^2$ )				FOB Price (USD/kg)	Glowing color (Night)	
			1 min	5 min	30 min	60 min			
			Glow time						
$\text{Al}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z\text{O}_z:\text{DyEu}$	MHG-4B	65~75	3840	1120	238	115	43	 Yellow-green	
	MHG-4C	45~55	3040	950	184	90			42
	MHG-4D	25~35	2300	650	120	61			40
	MHG-4E	5~15	1130	320	55	28			40
	MHG-4CY	45~55	1452	410	70	36			48
	MHG-4DY	25~35	1100	315	53	27			45
	MHG-2C	55~75	1800	460	80	42			20
	MHG-2D	15~45	1250	350	53	26			20
	MHG-1D	15~45	1000	300	35	16	13	 Blue-green	
	MHB-4B	65~75	2480	736	150	80	45		
	MHB-4C	45~55	1800	640	130	65	43		
	MHB-4D	15~35	1365	470	96	52	40		
	MHB-2C	55~75	1800	550	110	58	22		
	MHB-2D	15~45	1080	330	93	41	22		
	MHP-6D	15~50	480	165	21	9	25		 Purple
	MHSB-8D	15~50	980	300	31	15	25		 Blue

Tabla 1.2. Características de los pigmentos fosforescentes suministrados por LANXI [26].  
Condiciones de excitación: fuente de luz estándar D65 excitando 10min a 1000lux.

Los pigmentos con colores de emisión, morado, azul y azul-verdoso (ver Figura 1.12) se descartaron para su aplicación en señalización debido a la exigencia de la normativa respecto al color de emisión pero si se utilizaron para la fabricación de productos con fines decorativos.



Figura 1.12. Aspecto de los fósforos suministrados por LANXI con luz y en la oscuridad [26].



## CAPÍTULO 2

---

### MUESTRAS Y MONTAJE EXPERIMENTAL

---

#### 2.1. ETAPAS DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras utilizadas para nuestro estudio han sido elaboradas en HISBALIT usando polvo de vidrio como materia prima y pigmentos fosforescentes añadidos en distintas proporciones según el estudio a realizar. El proceso de fabricación consta de varias etapas, algunas de ellas se pueden realizar en el laboratorio de la empresa mediante métodos manuales aunque todas se pueden realizar en cantidades mayores utilizando la maquinaria industrial. A continuación, se detallan las etapas generales del proceso industrial de fabricación:

1. Etapa de Molienda: La materia prima, vidrio de reciclaje de diferentes tamaños y espesores, se muele en potentes molinos (Marca G. B., Figura 2.1) usando bolas de alúmina de alta densidad como elemento de molienda debido principalmente a su dureza. Los molinos también tienen un revestimiento interior del mismo material. El molino se carga con unos 1.500kg de vidrio y unos 5.500kg de bolas de alúmina de diferentes diámetros. Las bolas nuevas cuando se introducen en el molino tienen 60mm de diámetro, pero debido al rozamiento con el vidrio sufren un desgaste hasta

alcanzar unos 20mm de diámetro, momento en el que son extraídas del molino durante las descargas. Mediante movimientos de rotación, los trozos de vidrio se van machacando. Los molinos giran a 19 revoluciones por minuto. El tiempo de la primera molienda tiene una duración de 12 minutos, transcurridos los cuales se descarga la mitad del vidrio, el resto seguirá moliéndose durante 10 minutos más para obtener un polvo de vidrio con granulometría menor. El polvo de vidrio se va depositando en una cinta que lo transporta hasta los tamices donde se criba y se separa la *pasta de vidrio* del material no molido, llamado *rechazo* (es el vidrio de tamaño mayor de 0,75mm) y se obtienen aproximadamente 400kg de vidrio por molienda. La pasta de vidrio cae a un depósito con capacidad para 240kg de polvo para su envío al silo de almacenamiento, mediante el empuje con aire a presión.



Figura 2.1. Zona de molienda de HISBALIT.

2. Etapa de Pesado: Mediante el uso de una balanza automática, se pesan cargas de 80kg de pasta de vidrio que se transportan mediante un sistema de aspiración desde los silos donde estaba almacenada hasta las mezcladoras. Con básculas de precisión se pesa la cantidad adecuada de los distintos pigmentos, ya sean pigmentos colorantes cerámicos, fosforescentes, matizantes, etcétera y se añaden manualmente al interior de la mezcladora.

3. Etapa de Mezclado: Esta etapa se realiza en las mezcladoras (Marca Newtek, Figura 2.2), mediante movimientos de rotación de sus palas se mezcla en seco la pasta de vidrio con los pigmentos seleccionados durante aproximadamente 10min y posteriormente de forma automática se añade el agua necesaria para el moldeado adecuado de las muestras, la cantidad estándar utilizada es 20ml/kg de pasta.



Figura 2.2. Zona de mezcladoras de HISBALIT.

4. Etapa de Moldeado/Conformado: Mediante prensas mecánicas (Marca Newtek) se conforman las piezas de mosaico con el tamaño y la forma deseada gracias a una matriz de machos y hembras fabricados con acero y metal duro (carburo de tungsteno), material resistente a la abrasión del polvo de vidrio. Los machos con el formato deseado ejercen una fuerza de unas 150 toneladas sobre la matriz de hembras y confieren la forma al mosaico de vidrio (Figura 2.3). Habitualmente los tamaños utilizados son 2.5cm x 2.5cm y 4cm x 4cm, aunque también se fabrican muestras redondas y hexagonales. El número de golpes por minuto es de 65 para el mosaico de 2.5 x 2.5cm y de 34 para el mosaico de 4 x 4cm.



Figura 2.3. Detalle de los machos y hembras de las prensas.

5. Etapa de Sinterizado: Esta es la etapa de cocción, que se realiza en hornos eléctricos continuos de atmósfera libre con solera de cinta móvil de longitud aproximada de 25m (Marca TECRESA, Figura 2.4). Están formados por 5 ó 6 grupos de resistencias eléctricas encargadas del aumento gradual de la temperatura en el ciclo de cocción. Las temperaturas máximas alcanzan los 880°C hacia la mitad del horno, la otra mitad del horno no posee resistencias para conseguir una disminución progresiva de la temperatura. Existen cinco ó seis cañas pirométricas para medir la temperatura en el proceso de calentamiento. Las resistencias están enrolladas en un tubo cerámico y están colocadas a 5cm de la cinta transportadora. Las cintas son de una aleación de Cromo-Níquel, material que soporta las altas temperaturas del interior del horno y transportan la pasta de vidrio prensada. Su velocidad depende del tiempo de cocción necesario para cada formato de mosaico. Para el formato de mosaico 2,5cm x 2,5cm, la velocidad de la cinta es 2m/min y transporta las muestras prensadas por el interior del horno durante un tiempo de aproximadamente 12min, alcanzando la temperatura máxima que depende del material fabricado. El proceso de cocción viene caracterizado por una curva de calentamiento, de gran importancia para configurar las propiedades del producto, aproximadamente hasta la mitad del horno. En los últimos 10m del horno se produce el enfriamiento libre del material.



Figura 2.4. Vista panorámica de los hornos eléctricos de HISBALIT.

6. Etapa de Pegado: Las líneas de pegado sirven para emplacar las piezas de mosaico en moldes de 33cm x 33cm. Existen 3 tipos de pegado, con papel encolado, plástico y malla de silicona. En la actualidad, el sistema de pegado en continuo con malla de adhesivo termofusible está implantado en tres líneas de pegado mediante un brazo robotizado Marca COMAU C4G. Una vez pegado, las placas de mosaico se embalan en cajas cuyo contenido es 2m<sup>2</sup>.

Para la realización de muestras manualmente, algunos de los pasos anteriores pueden hacerse con el material de laboratorio de la empresa usando pequeñas cantidades de polvo de vidrio. Así, por ejemplo:

- El molino planetario de bolas (Marca MMS, Figura 2.5) sirve para los procesos de trituración y mezcla. Tiene dos vasijas de distinto tamaño, de forma que admite cargas desde 100g hasta 2kg de vidrio y es posible variar los tiempos de molienda desde 2 a 120min.



Figura 2.5. Molino de bolas Marca MMS (laboratorio de HISBALIT).

- El cribado se realiza en un tamiz vibratorio regulable, Figura 2.6, que permite seleccionar distintas distribuciones granulométricas. Nuestra tamizadora electromagnética es de la marca CISA-Cedacería Industrial Mod. RP09. Tiene un juego de 8 tamices con los siguientes pasos de luz: 25, 50, 80, 150, 250, 315, 400 y 500micras.



Figura 2.6. Tamizadora Mod. RP09 Marca CISA (laboratorio de HISBALIT).

- El pesado se realiza en una báscula de precisión Marca KERN (sensibilidad 0.1g/2kg).
- Para el mezclado se utiliza un almirez cerámico o el molino de bolas de alúmina de laboratorio.
- Para la humectación se utilizan pipetas calibradas (1.5ml agua/100g pasta de vidrio).

- Para el conformado se usa una prensa manual con moldes para los distintos tamaños de mosaico (Figura 2.7). Las muestras fabricadas para los ensayos fueron cuadradas de lado  $l = 4\text{cm}$ .



Figura 2.7. Prensa manual (laboratorio de HISBALIT).

Aunque pueden existir diferencias entre ambos procesos (manual e industrial), realizaremos una comparación para comprobar si esas diferencias pueden afectar a los valores de luminancia ó potencia luminosa de las muestras obtenidas. En el apartado 3.2.1.1 del capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos.

En la Figura 2.8 se muestra uno de los lotes de muestras (cuadradas,  $l = 4\text{cm}$ ) realizadas siguiendo las etapas de fabricación descritas anteriormente.

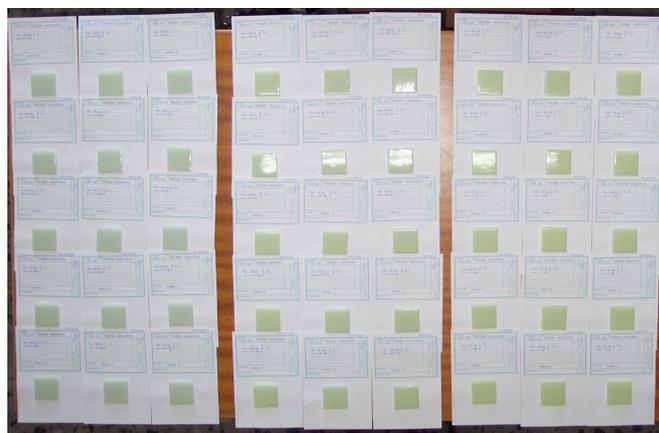


Figura 2.8. Lote de muestras fabricadas en HISBALIT

## 2.2. MONTAJE EXPERIMENTAL

El montaje experimental, configurado en el laboratorio del grupo de Óptica de la Universidad de Cantabria, se ha realizado con el fin de estimular de forma controlada las muestras luminiscentes desarrolladas y poder después detectar la emisión en función del tiempo. Debido al interés industrial por obtener un producto destinado al sector de la señalización de emergencia, los ensayos y las características del montaje experimental de partida son los detallados en la parte 1 de la norma UNE 23035 denominada *SEGURIDAD CONTRA INCENDIOS. SEÑALIZACION FOTOLUMINISCENTE. PARTE 1: MEDIDA Y CALIFICACIÓN* (Ver Anexo I). Durante el tiempo transcurrido para la realización de este trabajo, el montaje experimental ha sufrido varias modificaciones para la mejora de aspectos como la disminución del ruido de fondo, la adquisición de datos a través de equipos informáticos, etc.

A continuación, se detallan los principales elementos del montaje experimental:

- LÁMPARA DE XENON (Xe)

Basada en un arco corto de Xenon (HAMAMATSU, Figura 2.9) constituye una fuente de luz intensa cuasi-puntual, de alta temperatura de color, que emite un espectro continuo de luz en los rangos ultravioleta próximo (NUV), visible e infrarrojo (IR). Se caracteriza por su alta estabilidad y larga vida. La lámpara utilizada en nuestro montaje es de 150W de potencia. Tiene la misma forma que las convencionales de arco corto con dos electrodos, cátodo y ánodo en un bulbo de sílice fundido relleno con gas Xenon de alta pureza [27].



Figura 2.9. Bulbos de la lámpara de arco corto de Xe HAMAMATSU utilizada.

La lámpara debe tener una emisión de luz estable, lo que requiere a su vez una adecuada fuente de alimentación. Presenta la ventaja de un espectro de emisión bastante plano prácticamente en todo el rango visible (curva gruesa superior en la Figura 2.10, en la que se muestra por comparación la curva de una lámpara halógena). Por su caída suave en la zona NUV hace conveniente el uso de una cubierta con apantallamiento que tiene una ventana de salida de diámetro  $\phi_F = 20\text{mm}$  y exige el uso de gafas de protección.

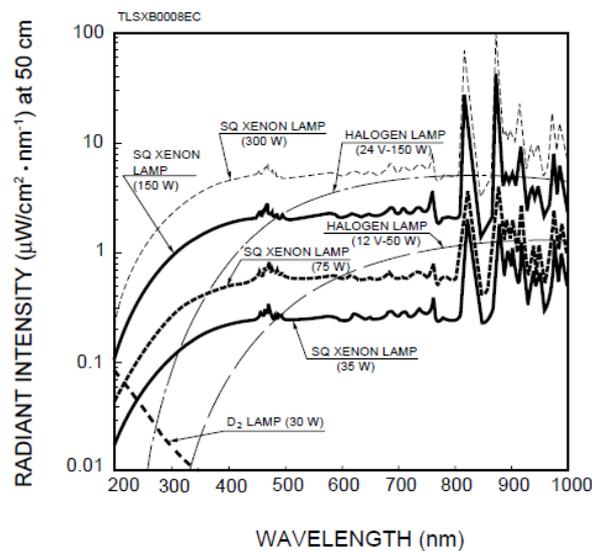


Figura 2.10. Comparación de la distribución espectral de la lámpara de Xe de arco corto usada (150W, curva gruesa superior) con otras fuentes como las halógenas [27].

- MEDIDOR DE ILUMINANCIA (LUXÓMETRO)

El medidor de iluminancia,  $E$ , utilizado (MINOLTA, Figura 2.11) posee un mini receptor con un diámetro de 14mm y un cordón de 1m de longitud, útil para medir la iluminancia en espacios pequeños, como es nuestro caso. Permite medir en un amplio rango de iluminancia desde 0.01 – 299900lx [28].



Figura 2.11. Medidor de iluminancia MINOLTA Mod. T-10M.

- DETECTOR DE ESTADO SÓLIDO

Pertenece a la serie 818-SL de fotodetectores cilíndricos de silicio de baja potencia de NEWPORT (Figura 2.12). Está optimizado, de manera que posee alta estabilidad y proporciona un bajo nivel de ruido. Cubre un rango de longitud de onda desde 400 a 1100nm. Se puede utilizar con un atenuador óptico calibrado de densidad óptica 3 (OD3) para incrementar su rango dinámico (en nuestro montaje no es necesario). Los niveles de potencia detectables van desde  $10^{-12} - 10^{-3}$  W [29].



Figura 2.12. Detector de baja potencia NEWPORT Mod. 818-SL.

La respuesta espectral del fotodiodo presenta una dependencia con la longitud de onda dando lugar a un perfil de responsividad espectral único al tipo de material específico (Figura 2.13).

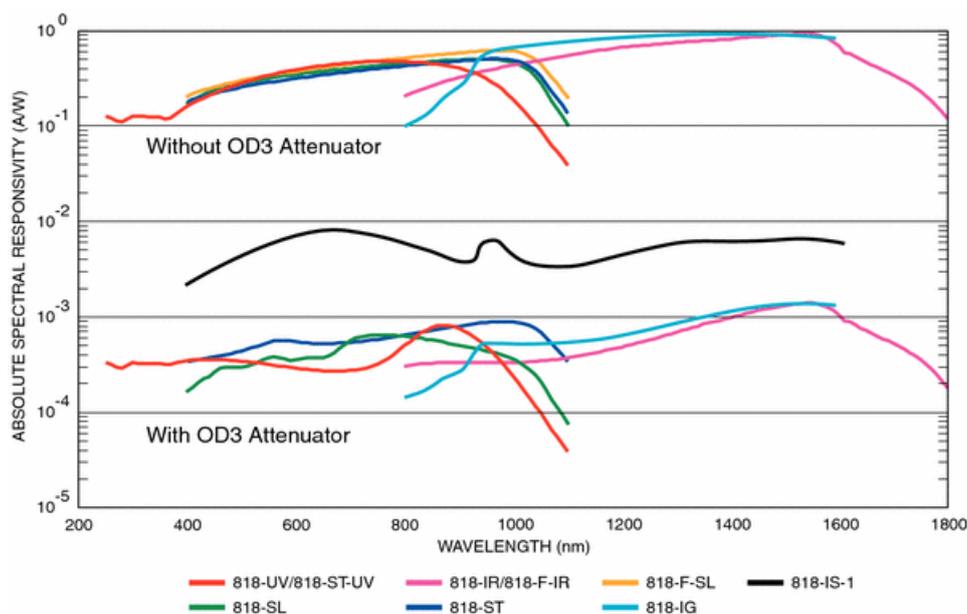


Figura 2.13. Típica responsividad espectral de varios detectores de NEWPORT. Mod. 818-SL (línea verde) [29].

- MEDIDOR DE POTENCIA

La señal del detector llega a un medidor de potencia (Mod. 1830-C de NEWPORT, Figura 2.14). Las medidas se muestran en un display ó pueden tomarse en modo remoto. Puede tomar medidas de potencia de forma continua desde 100fW hasta 2W.



Figura 2.14. Medidor de potencia de 1 canal NEWPORT Mod. 1830-C.

### 2.3. PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

Un esquema del montaje experimental para los procesos de estimulación de las muestras y detección de la emisión es el mostrado en la Figura 2.15.

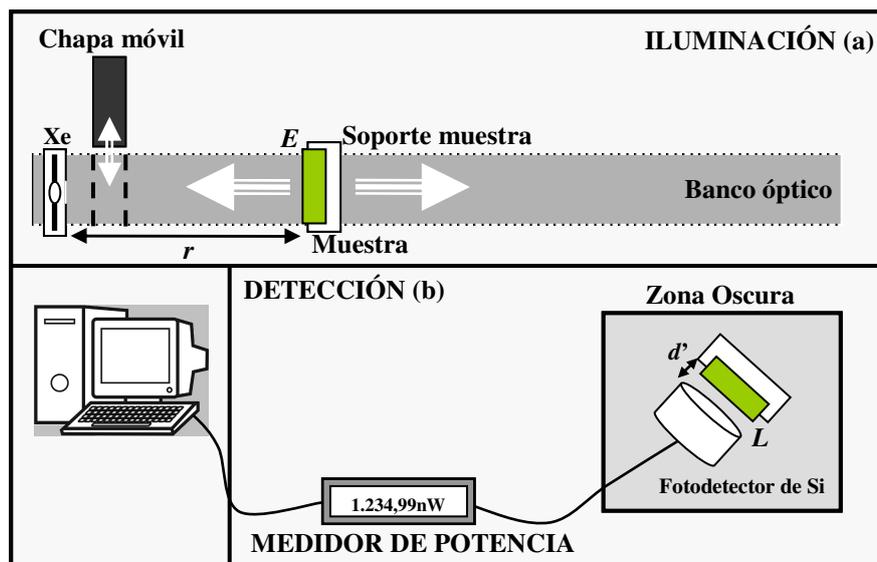


Figura 2.15. Esquema del dispositivo experimental para los procesos de (a) iluminación y (b) detección.

### **2.3.1. Proceso de estimulación y detección**

Siguiendo las indicaciones detalladas en la norma UNE 23025-1, la muestra se sitúa a una distancia de la lámpara de Xenon, tal que recibe una iluminación  $E$  de  $(1000 \pm 30)$ lx durante 5min (la distancia,  $r$ , es aproximadamente de 50cm). Previamente, estas muestras han estado situadas en un lugar oscuro durante al menos 24h. El tiempo de excitación se controla usando un cronómetro y la iluminación recibida por la muestra se comprueba usando el luxómetro. Junto a la lámpara se dispone de una gruesa chapa móvil que nos sirve para obstaculizar el haz e interrumpir la estimulación cuando transcurre el tiempo deseado de excitación. En la Figura 2.15(a) se muestra un esquema del dispositivo de iluminación de la muestra.

El cese de la estimulación corresponde con el tiempo  $t = 0$  de emisión. Durante un corto intervalo de tiempo que sigue al cese de la excitación se recoloca manualmente la muestra en una zona oscura, bien apantallada, en cuyo interior se encuentra todo el sistema de detección. El detector está situado a 5cm de la muestra,  $d'$ , orientado hacia ésta y apantallado para reducir al máximo cualquier ruido de fondo. Se mide el flujo radiante recibido de la muestra y que alcanza el detector (en unidades de potencia, por lo que lo representamos con  $P$ ). Este flujo radiante es proporcional a la *luminancia* de la muestra ( $P \propto L$ ) suponiendo que sustraigamos el fondo que pueda existir, y que en nuestras condiciones ha sido reducido al mínimo. La constante de proporcionalidad entre  $P$  y  $L$  depende de la configuración escogida, del tamaño de la muestra y de la respuesta de nuestro detector. Esta configuración, Figura 2.15(b), por sí misma tan sólo puede ofrecer resultados relativos aunque lo hace con gran sensibilidad y precisión.

Las fotografías mostradas en la Figura 2.16 corresponden a la misma panorámica del dispositivo experimental, y muestran el aspecto en tres situaciones diferentes: a) Lámpara apagada y luz ambiente (esta situación se incluye a efectos de una buena visualización, pero no corresponde a ninguna situación real de medida); b) Lámpara encendida (sin luz ambiente), como corresponde al proceso de estimulación; c) Lámpara tapada y muestra emitiendo, antes de ser colocada en el montaje de detección.

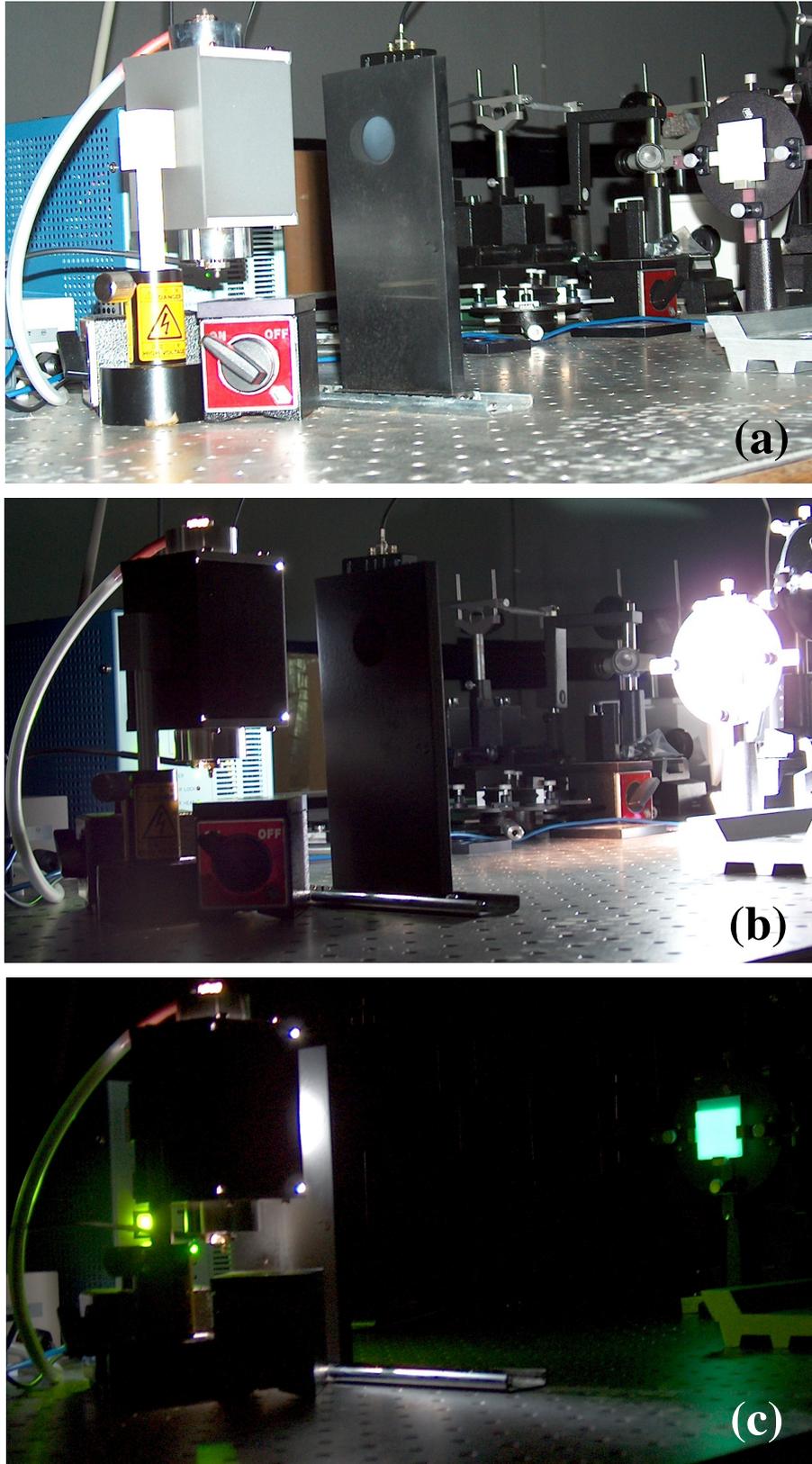


Figura 2.16. Montaje experimental del laboratorio; (a) lámpara, soporte para la estimulación y detector; (b) proceso de estimulación; (c) muestra emitiendo antes de colocarse en el detector.

### 2.3.2. Toma de datos

La adquisición de los datos de potencia emitidos por la muestra y detectados se llevó a cabo de forma manual durante los primeros meses de trabajo. Seguidamente, se elaboró un algoritmo para la toma de datos con el lenguaje de programación Instrumental Basic. A partir de dicho algoritmo, posteriormente se desarrolló un entorno más visual con el software de toma de datos Agilent VEE Pro 6.0, conectando con el ordenador mediante un puerto RS-232. El diagrama de flujo de dicho programa se muestra en la Figura 2.17.

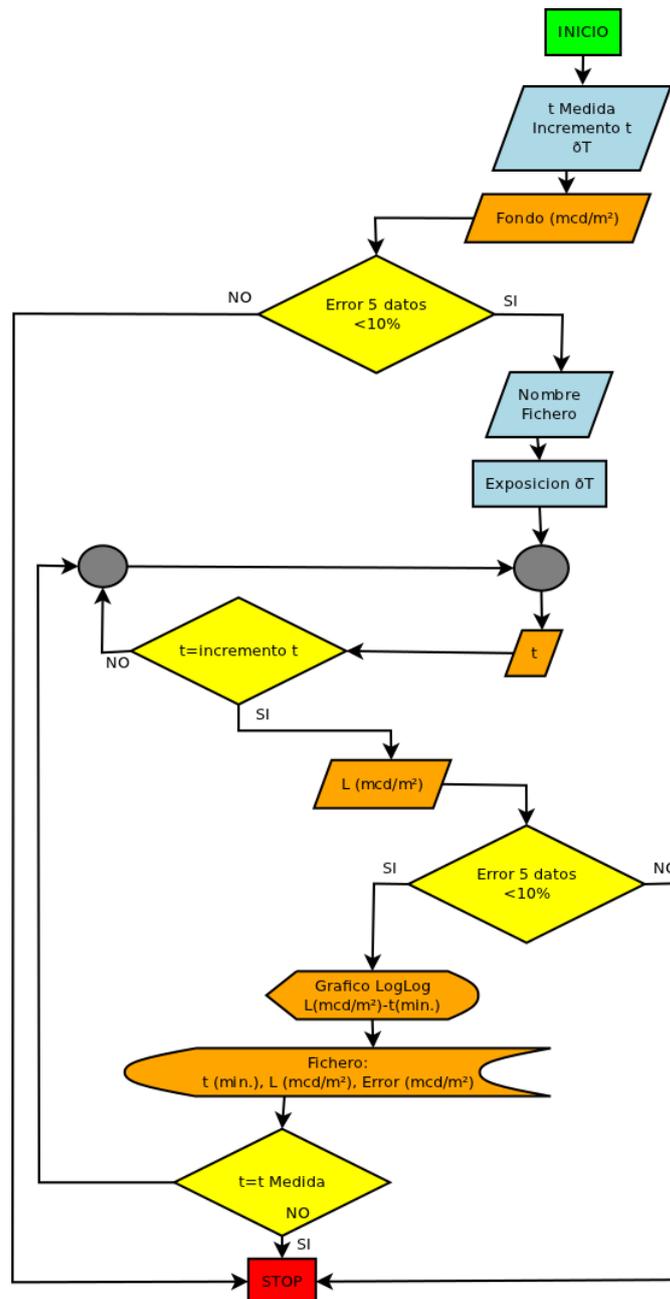


Figura 2.17. Diagrama de flujo del programa de toma de datos.

Al inicio de cada ensayo, el programa toma una medida del ruido de fondo (para ello, situamos la muestra que vamos a medir delante del detector), valor que restará a todas las medidas sucesivas. Después el programa comienza a pedir los siguientes datos de entrada:

- El tiempo de variación en la medida dado en minutos, que nos indica cada cuantos minutos queremos que tome medidas (en nuestros ensayos seleccionamos 1min).
- El tiempo de retardo en segundos, es el tiempo que el técnico tarda en colocar la muestra en el soporte frente al detector. Este valor lo resta para tomar los valores en el tiempo correcto de emisión (en nuestros ensayos seleccionamos 30s).
- El tiempo de medida de la emisión de la muestra en minutos. (según las necesidades del ensayos se varía, habitualmente se mide durante 120min)
- El nombre del fichero de datos (.dat) donde almacenará los valores medidos.

Una vez excitada la muestra y transcurrido el tiempo de retardo, que es el tiempo necesario para colocar la muestra delante del detector apantallado, el programa comienza a tomar valores. Para cada minuto de emisión, el detector realiza la media de 5 valores y almacena en el fichero de datos, el tiempo de emisión, la media y su error. Además, como se muestra en la Figura 2.18, el programa va representando la potencia detectada en función del tiempo y va mostrando los valores medidos en cada instante de tiempo.

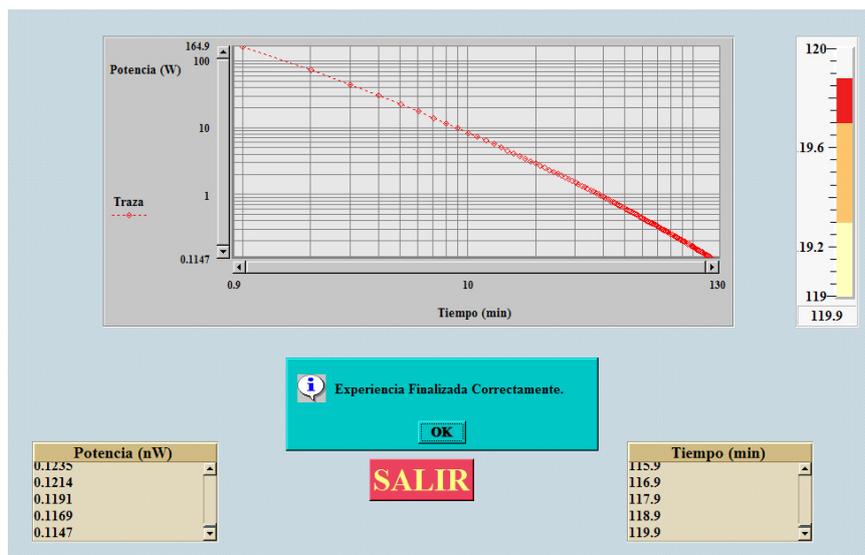


Figura 2.18. Pantalla del programa donde se muestra la gráfica de  $P$  en función  $t$  y los valores.

### 2.3.3 Validación de las medidas

Los estudios de la emisión luminiscente que se plantean a lo largo de esta tesis se pueden llevar a cabo, en su mayoría, con los dispositivos de excitación y detección de emisión que se han descrito. Sin embargo, alguno de los objetivos hace aconsejable el uso de medidas absolutas de *luminancia*,  $L$ , en  $\text{mcd/m}^2$ . Es el caso de la optimización de la emisión para el cumplimiento de requisitos especificados en las normas de señalización. Así, por ejemplo, uno de los propósitos de nuestro trabajo es poder determinar el tipo de mosaicos que cumplen la norma UNE 23035. Con el fin de calibrar el sistema y poder transformar el valor obtenido con nuestra configuración experimental, potencia luminosa detectada,  $P$ , en valores de  $L$ , solicitamos la realización de ensayos a dos institutos acreditados para conocer los valores de emisión de ciertas muestras ya caracterizadas en nuestra instalación, de forma que nos sirvieran de referencia para las sucesivas medidas realizadas en nuestro laboratorio.

#### 1ª Calibración: INSTITUTO DE METROLOGÍA DEL C.S.I.C.

Se enviaron cuatro muestras, que denominaremos M1, M2, M3 y M4, fabricadas con distinto tipo de pigmento y concentración, cuyas características se detallan en la Tabla 2.1. El informe proporcionado contenía, entre otros datos, las curvas de emisión en función del tiempo en las condiciones establecidas por la norma y obtenidas con su montaje experimental. A esta magnitud proporcionada por el Instituto de Metrología la denotamos  $L_M$ .

	M1	M2	M3	M4
<b>Pigmento</b>	GTA. PLO-6C	GTA. PLO-6C	GTA. PLO-6C	LUMILUX SN-F2
<b>m pasta (g)</b>	38,2	40	41,9	26,7
<b>m pigmento (g)</b>	6,8	5	3,1	3,3
<b>%</b>	15,1	11,1	6,9	11

Tabla 2.1. Características de las muestras M1, M2, M3 y M4. Tipo de pigmento utilizado; cantidad de pasta de vidrio y pigmento en gramos.

En la Figura 2.19(a) se muestran las curvas de luminancia,  $L_M(t)$ , en escala logarítmica, proporcionadas por el Instituto de Metrología para las cuatro muestras en unidades de  $\text{mcd/m}^2$ . En la Figura 2.19(b) mostramos las curvas de potencia  $P(t)$  medidas con nuestro montaje para las mismas muestras, una vez sustraído el fondo. Es interesante

señalar que el fondo debe obtenerse en las condiciones de medida que equivalgan a la emisión de la pastilla cuando  $t \rightarrow \infty$ . Esto supone medir el fondo con la fuente excitadora encendida y tapada, como está durante la medida, y la pastilla sin excitar colocada en su posición de medida. Estos detalles son de importancia a la hora de determinar ese fondo con gran precisión. Este procedimiento, unido al hecho de utilizar material más moderno y sensible hace que nuestras curvas de emisión tengan menores errores relativos que los obtenidos en el Instituto de Metrología.

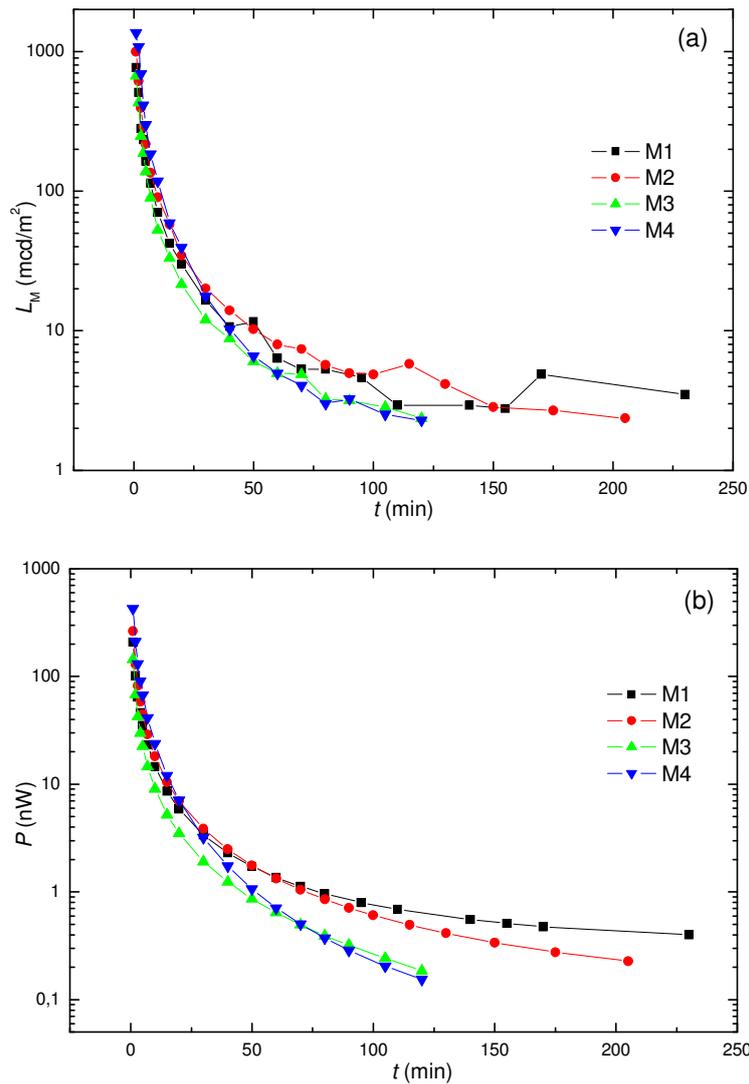


Figura 2.19. (a) Resultados de luminancia  $L_M(t)$  proporcionadas por el Instituto de Metrología del C.S.I.C. (b) Resultados de potencia luminosa  $P(t)$  medida en nuestro laboratorio.

Entre las medidas de  $L_M(t)$  que nos han suministrado y la potencia luminosa  $P(t)$  que hemos medido existe, a priori, un factor de conversión y una constante aditiva (debido a la existencia de un diferente fondo y a las posibles diferencias en los umbrales de

detección). Una desviación de la proporcionalidad evidenciaría una falta de linealidad en alguno de los sistemas o diferente temperatura de operación, factores ambos que pueden producir pequeñas diferencias. La dependencia entre  $L_M(t)$  y  $P(t)$  puede expresarse como se indica en la expresión,

$$L_M \cong C_1 \cdot P + C_2 \quad (2.1)$$

donde  $C_1$  representa el factor de proporcionalidad y  $C_2$  la constante aditiva.

Para las cuatro muestras citadas y representando un rango común a todas ellas (de [0-5]nW de potencia en el eje X ó de [0-20]mcd/m<sup>2</sup> de luminancia en el eje Y) obtenemos los ajustes lineales entre los valores de *luminancia* (medidos por el C.S.I.C.) y nuestras medidas de *potencia luminosa*. En la Figura 2.20 se muestra uno de estos ajustes a modo de ejemplo, y en la Tabla 2.2 se detallan los valores obtenidos para las cuatro muestras.

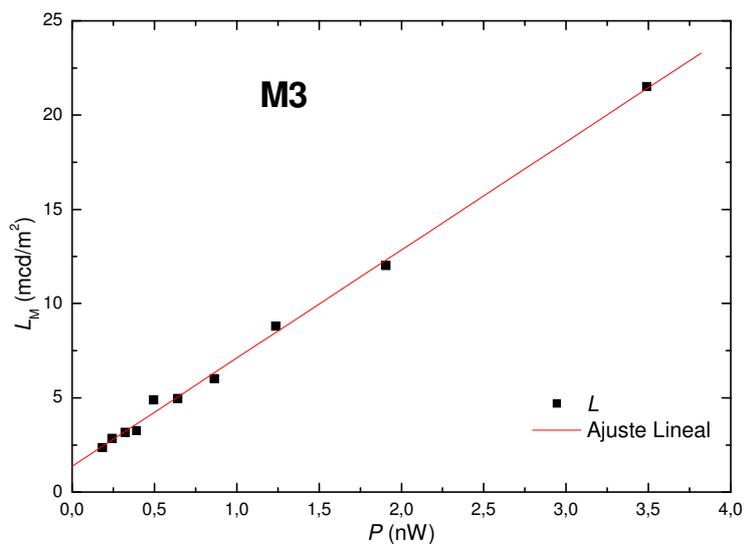


Figura 2.20. Ajuste lineal entre la luminancia y la potencia luminosa para la muestra M3.

	$C_1$ (mcd·m <sup>-2</sup> ·nW <sup>-1</sup> )	$C_2$ (mcd·m <sup>-2</sup> )
M1	4.6	1.0
M2	4.8	1.9
M3	5.7	1.4
M4	5.0	1.5

Tabla 2.2. Resultados del ajuste lineal  $L_M$  vs  $P$  para las muestras M1, M2, M3, M4.

El valor medio de las constantes  $C_1$  y  $C_2$  es el siguiente:

$$C_1 = (5.0 \pm 0.4) \text{mcd} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nW}^{-1} \quad (2.2)$$

$$C_2 = (1.4 \pm 0.3) \text{mcd} \cdot \text{m}^{-2}$$

Estos valores permiten escribir  $L_M \approx 5.0 \cdot P + 1.4$ . Es importante señalar aquí que el valor positivo de  $C_2$  indica una diferencia positiva entre los fondos, o lo que es lo mismo, que el fondo es sistemáticamente menor en nuestras medidas que en las de calibración.

Sobre estos resultados podemos hacer dos comentarios:

1. La constante  $C_1$  nos permite a partir de ahora expresar todas las medidas obtenidas con nuestro montaje en unidades de  $\text{mcd}/\text{m}^2$ , ya que es la medida de proporcionalidad entre  $P$  y  $L_M$  (y por tanto entre  $P$  y  $L$  ya que  $L$  y  $L_M$  sólo se distinguen por una constante).
2. Puesto que somos capaces de determinar nuestro fondo con gran precisión (de aproximadamente  $0.02 \text{nW}$ , ó  $0.1 \text{mcd}/\text{m}^2$ ), podemos asociar la constante  $C_2$  directamente a las medidas de  $L_M$ , como una buena primera aproximación. Esto nos permite incluso eliminar el término de fondo de la relación lineal entre  $P$  y  $L$ , lo cual nos obliga a caracterizar siempre el fondo con gran precisión. La precisión mencionada de  $0.02 \text{nW}$  es la que se obtiene al imponer  $P(t) \rightarrow 0$  cuando  $t \rightarrow \infty$ .

De lo anterior concluimos que la relación entre  $P$  y  $L$  se puede expresar como:

$$L(\text{mcd} / \text{m}^2) \approx 5.0 \cdot P(\text{nW}) \quad (2.3)$$

Las exigencias de la normativa UNE 23035-4 (Ver Anexo I) para la luminancia a los 10 y 60min se expresan, utilizando esta equivalencia, en la Tabla 2.3.

	UNE 23035-4:1999 Luminancia	Potencia luminosa
10min	$\geq 15 \text{mcd}/\text{m}^2$	$\geq 3.0 \text{nW}$
60min	$\geq 1.5 \text{mcd}/\text{m}^2$	$\geq 0.3 \text{nW}$

Tabla 2.3. Equivalencia para la potencia luminosa de las exigencias de la norma.

Los valores de la columna derecha constituyen el criterio para decidir si las muestras fabricadas cumplen los valores exigidos por la normativa de señalización de emergencia.

2ª Calibración: INSTITUTO DE ÓPTICA, COLOR E IMAGEN (AIDO)

El dispositivo experimental se trasladó (en febrero de 2005) de laboratorio para poder aislar en un cuarto oscuro los elementos de iluminación y detección. Así, la toma de datos se realizaba desde el exterior del laboratorio con un ordenador conectado al detector y se eliminó el ruido de fondo. En consecuencia el montaje de detección sufrió algunas modificaciones que, aunque pequeñas, hacían necesario un recalibrado de la instalación. Para ello, se enviaron muestras al laboratorio de Colorimetría del departamento de Color del Instituto Tecnológico de Óptica (AIDO) de Valencia.

Se fabricaron muestras de 7x7cm de vidrio sinterizado con un 7% añadido del pigmento fosforescente PLO-6C del proveedor Global Trade Alliance, Inc., valor que como se verá más adelante, corresponde a la concentración óptima. Se fabricó en este tamaño, dado que AIDO nos exigía un tamaño de medida de diámetro superior a 5cm. Se realizó el ensayo de Señales Fotoluminiscentes conforme a UNE 23035-1:2003 donde se midió la luminancia, el tiempo de atenuación y el color de la muestra durante la estimulación y la atenuación. Los resultados se muestran en la Tabla 2.4.

<i>t</i> (min)	<i>L</i> (mcd/m <sup>2</sup> )
5	301.5
10	130.0
30	28.3
60	9.6
120	3.0
525	0.3

Tabla 2.4. Valores de luminancia vs tiempo, medidos por AIDO

En nuestro laboratorio, la muestra de 7x7cm se midió utilizando una máscara de dimensiones 4x4cm debido al tamaño del cabezal de nuestro detector y para simular el tamaño habitual de las muestras fabricadas. En la Figura 2.21 se muestran los valores de la potencia óptica detectada para la muestra medida en nuestro laboratorio y los valores de luminancia medidos en AIDO. También se incluyen los valores de potencia

multiplicados por el nuevo factor de conversión 6.5, resultado de la comparativa entre la medida de AIDO y la medida en nuestro montaje en las nuevas instalaciones del laboratorio.

$$L(\text{mcd} / \text{m}^2) \approx 6.5 \cdot P(\text{nW}) \quad (2.4)$$

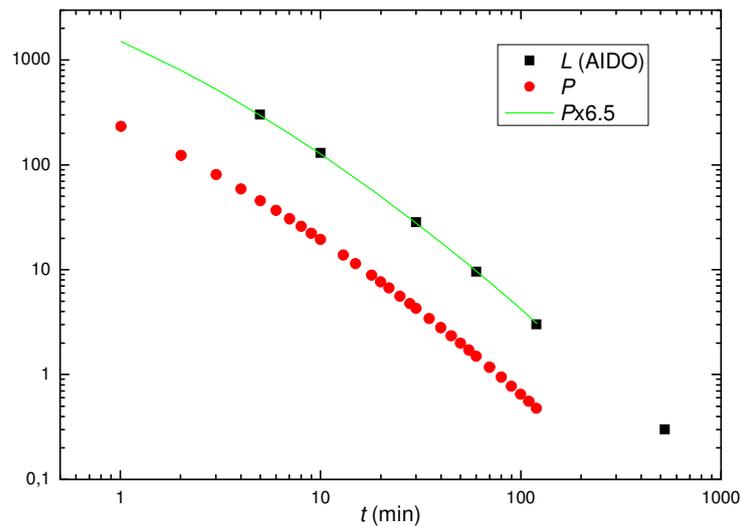


Figura 2.21. Comparativa entre los valores de potencia detectada y luminancia.

Algo muy interesante de esta comparativa es el valor del tiempo de atenuación. Calculado conforme a la norma UNE 23025-1, se obtiene el valor de 525min, superior a los valores esperados que seguiría el decaimiento. Esto es debido al método de ajuste lineal que indica la citada norma para el cálculo por extrapolación del tiempo de atenuación, realizado con los cinco puntos medidos, 5, 10, 30, 60 y 120min (Ver Anexo D). Sin embargo, en el año 2003, la normativa española UNE 23035 se modifica y cambian los valores exigidos para la caracterización de los materiales fotoluminiscentes, de forma que el producto comercial desarrollado hasta la fecha no cumplía con el nuevo requisito del tiempo de atenuación, sino con el de la norma anterior UNE 23025 de 1999. Por ello, se seleccionó un nuevo fósforo, denominado MHG-4B, del proveedor Lanxi Minhui Photoluminescent, Co., y se fabricaron muestras de tamaño 7x7cm añadiendo una concentración de 7g de pigmento por cada 100g de pasta de vidrio. Este nuevo mosaico se envió a ensayar a los laboratorios de AIDO y los resultados comparativos se muestran en la Tabla 2.5 y se representan en la Figura 2.22 junto con la potencia detectada en nuestro laboratorio y multiplicada por el factor de conversión.

$t$ (min)	$L$ (mcd/m <sup>2</sup> )
5	421.1
10	181.7
30	41.61
60	15,06
120	5.2
844	0.3

Tabla 2.5. Valores de luminancia vs tiempo, medidos por AIDO

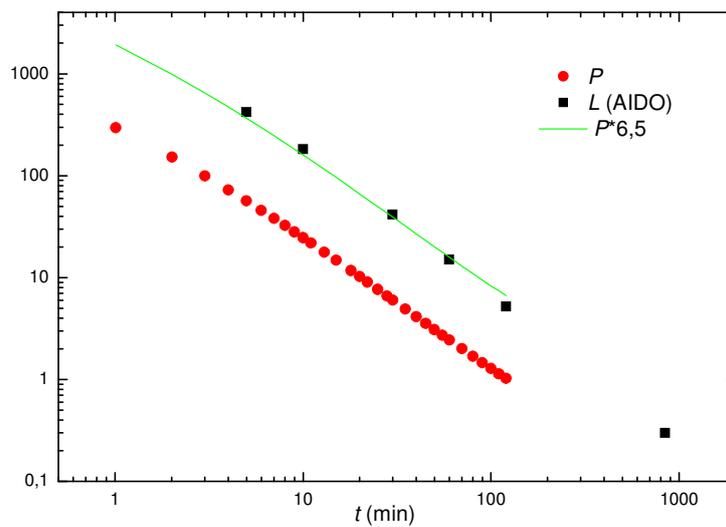


Figura 2.22. Comparativa entre los valores de potencia detectada y luminancia.

Tras este proceso de calibración de nuestro montaje experimental, ya podemos conocer de forma aproximada los valores de luminancia y tiempo de atenuación del resto de muestras realizadas en este proyecto. Al disponer de esta equivalencia fuimos capaces de establecer el cumplimiento de cualquier requisito en nuestro laboratorio, y por tanto de enviar a ensayar a un laboratorio acreditado por ENAC sólo los mosaicos que sabíamos que iban a satisfacer la norma.

### **2.3.4. Repetitividad de las medidas**

Dada la variedad de muestras empleadas y parámetros involucrados en el proceso de fabricación y medida en el laboratorio, es interesante analizar la repetitividad de las

medidas. Se han realizado 5 medidas de la potencia luminosa detectada, para cada una de las muestras M1, M2 y M3, en función del tiempo transcurrido desde el cese de la excitación.

La Figura 2.23 representa los valores medios y la variabilidad de cada valor de potencia de medida, en cada instante de emisión, viene dada por las barras de error. Esto significa que nuestro dispositivo es sensible a pequeñas variaciones en las características de composición de la muestra (diferencias descritas en la Tabla 2.1), siempre que mantengamos unas condiciones estables en el dispositivo de medida y en la temperatura ambiente.

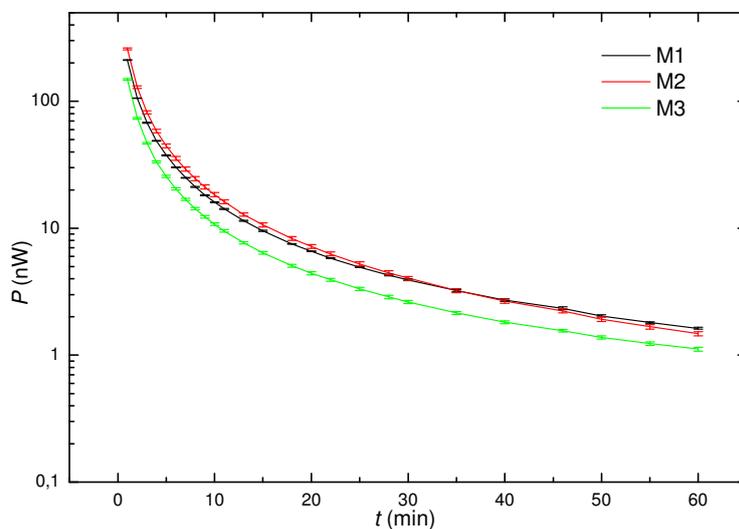


Figura 2.23. Curvas de potencia luminosa detectada para distintas muestras junto con los errores correspondientes a la desviación típica del proceso de medida para cada muestra.

La desviación típica, originada por la variabilidad de los elementos de la toma de medida y también por la variación de la temperatura ambiente, a la que son sensibles los pigmentos, representa una fuente de error (algunos puntos porcentuales), aunque no tendrá mucha influencia a la hora de establecer el margen de tolerancia del producto final para asegurar el cumplimiento de la norma. Es interesante señalar que todas las medidas están realizadas dentro del intervalo de temperaturas [19°C-25°C] como indica la norma UNE 23035-1.



## CAPÍTULO 3

---

### RESULTADOS GENERALES

---

Bajo este epígrafe he agrupado varios conjuntos de medidas de luminancia realizadas sobre muestras de vidrio sinterizado con pigmentos fosforescentes. Un primer bloque, 3.1, está asociado a medidas sobre el material en su fase de desarrollo, mientras que el segundo, 3.2, presenta un grupo de medidas correspondientes a las pruebas industriales para su comparación con las muestras elaboradas manualmente.

#### **3.1. DESARROLLO DEL MOSAICO FOTOLUMINISCENTE**

La emisión de luz por materiales que contienen pigmentos fosforescentes está condicionada por circunstancias “controlables”, como son el tipo de pigmento utilizado, su concentración en el material, la cantidad de superficie de emisión del material y la estimulación a la que es sometido antes de emitir, entre otros. Pero además, existen una serie de factores “menos controlables” cuya variación influye en la emisión y que deben ser tenidos en cuenta si se quiere conseguir un control efectivo sobre los niveles de emisión del producto fabricado. Ya que la variabilidad de estos factores introduce una imprecisión en la caracterización del producto, podemos considerarlos como una desviación sobre el resultado esperado, ó también como fuentes de error. Estos factores son los referentes a las variables implícitas en el proceso de fabricación: la variación de

la granulometría de la pasta de vidrio, el tiempo de espera en húmedo antes de entrar al horno y la temperatura de los hornos. Por ello, para cada factor estudiado, se representará el valor medio de la potencia luminosa emitida con sus barras de error, que nos indican la variación en los valores finales de fosforescencia debidos a dicha fuente de error [30].

Esta sección está organizada como sigue: un primer conjunto de medidas pretende cuantificar la dependencia de la luminancia con la composición de las materias primas, como son la concentración de pigmento y la granulometría de la pasta de vidrio (3.1.1). Un segundo conjunto de medidas trata de aislar y cuantificar cada uno de los factores del proceso de fabricación (3.1.2) que afectan a los valores de las curvas de luminancia. Un tercer grupo de medidas pretende cuantificar la dependencia de la luminancia con las condiciones de estimulación (3.1.3), el tiempo de estimulación y la iluminación recibida.

### **3.1.1. Influencia de la composición del mosaico en la emisión**

#### ***3.1.1.1. Concentración de pigmento fotoluminiscente***

La suposición de que existe una relación lineal, como hipótesis de inicio, entre la luminancia de una muestra fosforescente (que, como se ha explicado, consideramos proporcional a la irradiancia sobre un detector situado frente a ella) y la concentración de pigmento fosforescente que contiene debe ser comprobada, puesto que es de suponer que dicha dependencia tenga algún límite (es decir, que antes o después presente algún efecto de saturación). Para comprobarlo, se han fabricado varias muestras con distintas proporciones (en peso) del pigmento fosforescente PLO-6C de GTA (0.5%, 1%, 3%, 5%, 7% y 9% añadido a la pasta de vidrio). A modo de resumen, en la Figura 3.1, se representan las curvas de decaimiento de la potencia media emitida en función del tiempo para cada concentración.

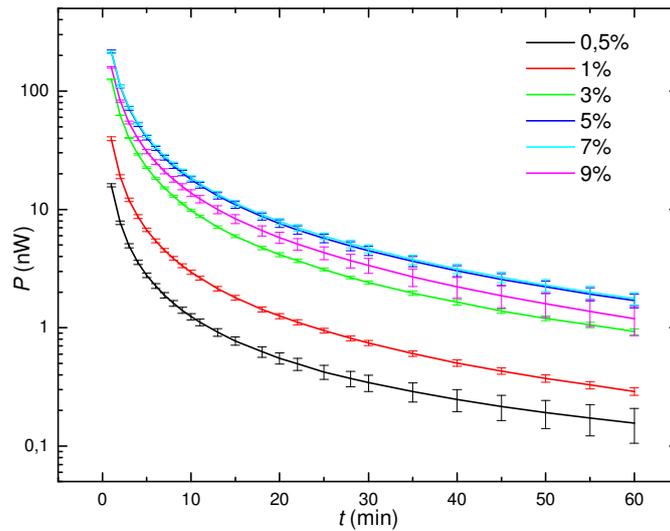


Figura 3.1. Potencia luminosa media en función del tiempo de emisión para 6 concentraciones del pigmento fosforescente PLO-6C.

Representando la potencia luminosa detectada en función de la concentración para distintos tiempos de emisión, 10, 30 y 60min (Figura 3.2), hemos comprobado la existencia de una extinción de la fosforescencia con la concentración ó saturación de la concentración [31].

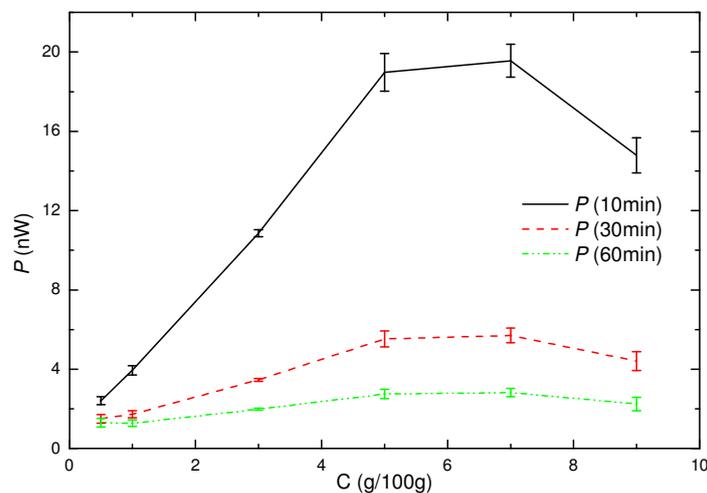


Figura 3.2. Potencia luminosa para tres tiempos de emisión 10, 30 y 60min en función de la concentración del pigmento fosforescente PLO-6C.

La relación es lineal hasta un valor de concentración de pigmento (aproximadamente 5%) y a partir de este valor, la potencia no aumenta, e incluso disminuye, al aumentar la concentración por encima del 7%. Este fenómeno es atribuible, entre otras causas, por

una parte, a la importancia que adquieren en altas concentraciones los procesos de reabsorción; y por otra a la alteración producida en las propiedades mecánicas y de compactación del vidrio sinterizado al contener una alta concentración de un material refractario. Este es el motivo por el que en algunos estudios utilizamos una concentración del 7% aunque en algunos casos cuando se trata de optimizar el consumo de fósforo se han utilizado otros valores como el 3% ó 5%, como se verá más adelante.

Resulta muy útil para el fabricante disponer de una relación directa entre luminosidad y concentración de pigmento, y también conocer el rango de validez de esa relación. Por ello, hemos seleccionado la zona lineal, sobre la que mediante un simple ajuste se puede determinar la potencia luminosa para cada concentración. Hemos realizado dicho ajuste para tiempos de emisión desde que cesa la excitación de 10, 30 y 60 minutos, Figuras 3.3 (a), (b) y (c).

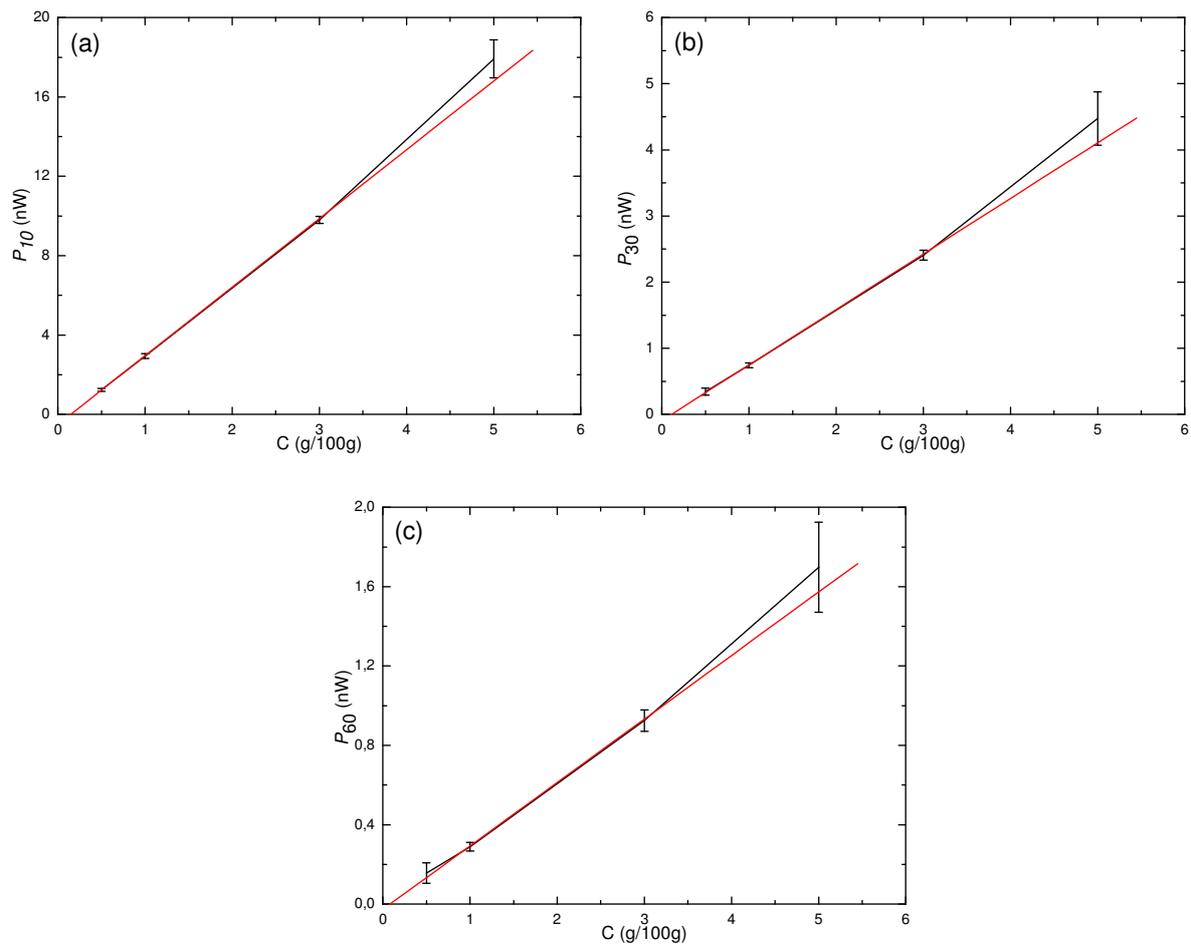


Figura 3.3. Ajuste de la zona de dependencia lineal entre la luminancia y la concentración de pigmento para distintos tiempos de emisión; (a) 10min, (b) 30min, (c) 60min.

Estas gráficas, unidas al conocimiento de la variabilidad, proporcionan la herramienta fiable de selección de una concentración para obtener una luminancia deseada con garantía, algo que resulta útil, por ejemplo, para cumplir los valores especificados en las normas de seguridad. Los ajustes lineales de la potencia luminosa en función de la concentración de pigmento,  $C$ , son  $P = A \cdot C + B$ , y se muestran en la Tabla 3.1.

	<b>A</b>	$\Delta A$	<b>B</b>	$\Delta B$
<b><math>t = 10\text{min}</math></b>	3.46	0.07	-0.50	0.08
<b><math>t = 30\text{min}</math></b>	0.84	0.02	-0.09	0.03
<b><math>t = 60\text{min}</math></b>	0.32	0.01	-0.03	0.02

Tabla 3.1. Valores de las constantes A y B y sus errores obtenidas de los ajustes lineales entre la potencia luminosa y la concentración de pigmento.

Desde el punto de vista práctico, estos resultados suponen, por ejemplo, que teniendo en cuenta los requisitos de la normativa de señalización (UNE 23035-4: 1999 y DIN 67510-4: 1996, Ver Anexo I), podemos proponer una concentración del 3% añadido como idónea para las necesidades del fabricante, superando con suficiente garantía los valores de luminancia requeridos por las normas citadas anteriormente.

Es interesante hacer notar en este punto, basándonos en los distintos aspectos experimentales que afectan a la luminancia y que hemos ido conociendo al realizar este trabajo, que la concentración admite aún un grado de optimización. La evidencia es que algunas muestras al 3% de granulometría fina han conseguido luminancias bastante por encima del resto. Sin embargo, la pieza sufre un deterioro ya que se funde en exceso y se deforma. El elevado coste del material fosforescente hace que utilizar con garantías bajas concentraciones sea algo deseable.

### 3.1.1.2. Origen y granulometría del pigmento fotoluminiscente

Como se comentó en el capítulo 1, tras estudiar el mercado y contactar con varios proveedores de fósforos, se decidió utilizar varios pigmentos fosforescentes, con espectro de emisión adecuado para nuestro propósito de señalización de seguridad, unos suministrados por Lanxi Minhui Photoluminescent Co., Inc. y otros de Global Trade Alliance, Inc. Todos ellos son fósforos de larga duración basados en aluminato de

alcalinotérreo dopado con iones de tierras raras ( $\text{Eu}^{+2}$ ,  $\text{Dy}^{+3}$ ). El pigmento MHG-4B (suministrado por LANXI) tiene un tamaño medio de grano dentro del intervalo  $[65 - 75]\mu\text{m}$  y el PLO-6C (suministrado por GTA) tiene un tamaño menor  $[20 - 40]\mu\text{m}$  y el color de emisión de ambos es amarillo verdoso (espectro centrado en  $515\text{-}520\text{nm}$ ).

En la Figura 3.4 se muestra una típica representación, tipo log-log, de la potencia emitida frente al tiempo de emisión desde el final de la excitación. Las curvas corresponden a dos muestras fosforescentes (pigmentos MHG-4B y PLO-6C) con una concentración de pigmento, en este caso, del 7% añadido. Las muestras se excitaron durante 5min con una iluminación en torno a  $1000\text{lx}$  a una temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , de manera que estas condiciones suponen la saturación de la capacidad de absorción de las muestras, como se verá en el apartado 3.1.3. Este tipo de curvas es típico de una emisión fosforescente al ser representada en escala log-log, y ponen de manifiesto lo próximo que está su comportamiento a una ley de potencias, aspecto que será discutido en detalle más adelante.

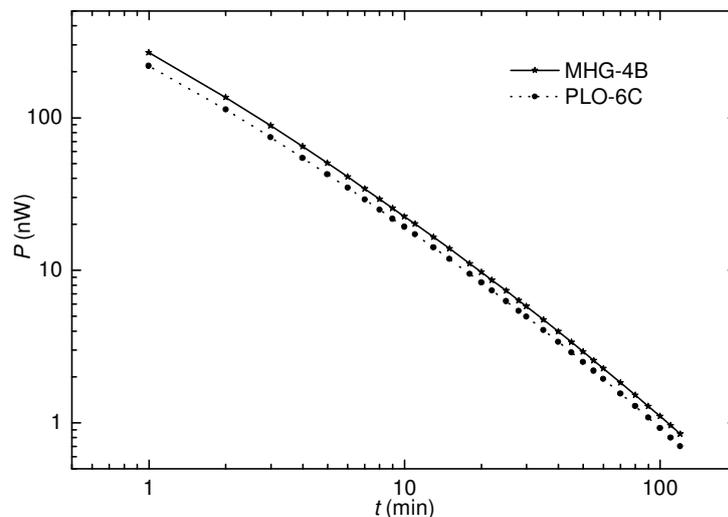


Figura 3.4. Curvas de emisión en función del tiempo para la misma composición de pigmento y concentración (7% añadido) pero con diferente tamaño de grano.

En el caso particular de las dos curvas que se muestran, se pone de manifiesto que apenas hay diferencia en la forma de la curva de emisión, como corresponde a muestras del mismo tipo de fósforo que han sido estimuladas en las mismas condiciones. Sin embargo, existe una diferencia en la eficiencia de la emisión de aproximadamente un 20-25% a favor del pigmento MHG-4B, lo cual puede ser atribuible a dos causas: la

diferencia en la estequiometría del aluminato de alcalinotérreo dentro del pigmento comercial (que se desconoce, ya que no la proporciona el fabricante), o la diferencia en la granulometría de los pigmentos.

### 3.1.1.3. Composición del pigmento (espectro de emisión)

El color de emisión del pigmento fosforescente viene dado por la distribución espectral de su emisión luminosa. En las normas de señalización de seguridad (UNE 23035 y DIN 67510, Ver Anexo I) se requiere que dicha distribución esté centrada en el máximo de la sensibilidad espectral del ojo humano adaptado a la oscuridad (515nm). Por este motivo, la mayoría de los ensayos llevados a cabo en este trabajo se han realizado con pigmentos cuyo espectro de emisión está centrado en 515-520nm.

Aún así, los proveedores de pigmentos fotoluminiscentes suministran fósforos con diferente tamaño de partícula y composición y, por tanto con diferentes espectros de emisión. En la Tabla 3.2 se resumen las propiedades de cuatro fósforos del proveedor Lanxi Minhui Photoluminescent Co., Inc. Para este estudio, se realizaron muestras con todos ellos añadiendo una concentración de 7g por cada 100g de pasta de vidrio.

Pigmento	Composición	Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	Color de emisión (nm)
MHG-4B	$\text{Al}_x\text{Sr}_y\text{O}_z:\text{DyEu}$	[65-75]	520
MHB-4C	$\text{Al}_x\text{Sr}_y\text{O}_z:\text{DyEu}$	[45-55]	490
MHSB-8D	$\text{Al}_x\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{O}_z:\text{DyEu}$	[15-50]	480
MHP-6D	$\text{Al}_x\text{Ca}_y\text{O}_z:\text{DyEu}$	[15-50]	440

Tabla 3.2. Resumen de las propiedades de los fósforos suministrados por LANXI.

En la Figura 3.5 se representa la potencia emitida por cada pigmento en función del tiempo de emisión. Se observa similitud en la forma del decaimiento entre los pigmentos azules (440, 480 y 490nm). Aunque los valores de emisión del pigmento MHG-4B no son especialmente altos, hay que recordar que emite en la zona en la que el ojo es más eficiente.

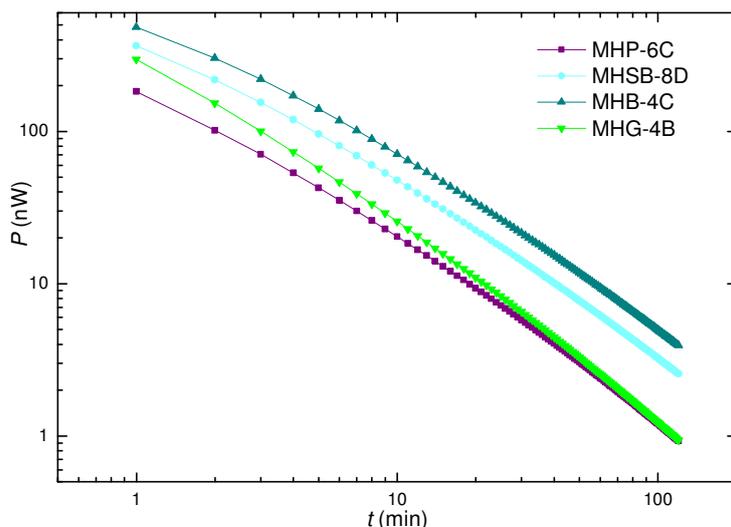


Figura 3.5. Potencia luminosa detectada en función del tiempo para mosaicos fabricados con el 7% añadido de cuatro fósforos de LANXI MINHUI.

Al igual que en apartado 3.1.1.1 se fabricaron mosaicos con distinta masa de pigmento añadido al polvo de vidrio y se estudió el efecto de saturación en la emisión con la concentración, encontrándose una evolución muy similar a la descrita en dicho apartado.

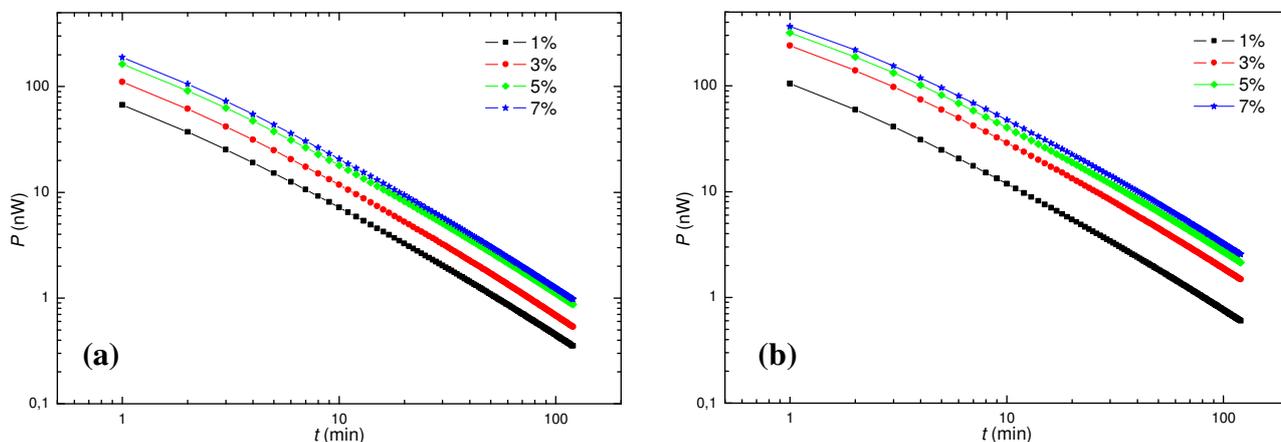


Figura 3.6. Potencia luminosa detectada en función del tiempo para mosaicos fabricados con el 1, 3, 5 y 7% añadido del pigmento (a) MHP-6C y (b) MHSB-8D.

El mosaico fosforescente desarrollado con colores de emisión azul-verdoso (490nm), azul cielo (480nm) y morado (440nm) se incluyen en la serie de productos fotoluminiscentes con finalidad decorativa tanto para exterior como interior. Una foto de la emisión de estos mosaicos se muestra en la Figura 3.7.

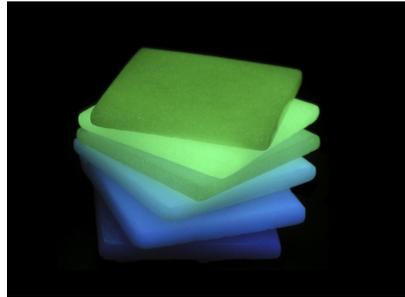


Figura 3.7. Color de emisión en la oscuridad de los mosaicos descritos en 3.1.1.2 y 3.1.1.3.

#### 3.1.1.4. Materia prima: vidrio de reciclaje

Realizamos un estudio de la variación de la luminancia en función de la pasta de vidrio utilizada para su mezcla con el pigmento. Para ello, se escogen aleatoriamente 10 pastas diferentes cada una de ellas correspondiente a material recibido en la empresa en 10 días diferentes aunque todas sometidas al mismo proceso de molienda. De cada muestra se separó una parte para fabricar los mosaicos y otra para hacer un estudio de su granulometría. Dicho estudio se lleva a cabo con el tamiz vibratorio de laboratorio en el que podemos separar distintos tamaños de grano en intervalos del orden de 100 micras y el diagrama de barras obtenido se representa en la Figura 3.8.

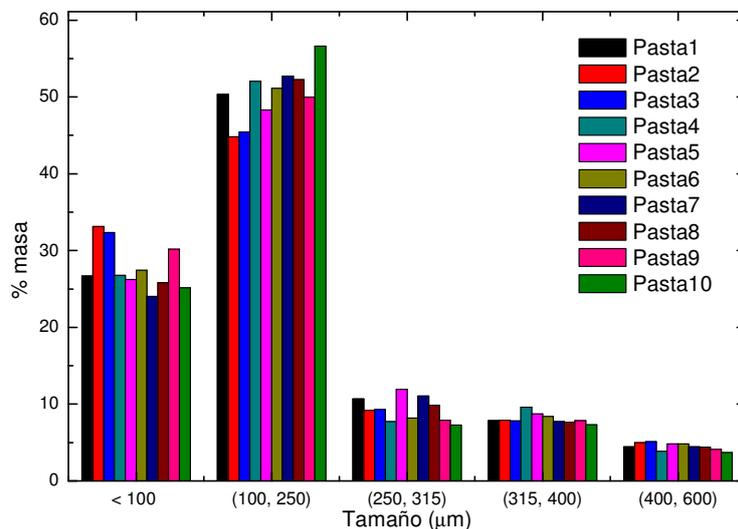


Figura 3.8. Porcentajes en masa del tamaño de grano de 10 pastas de vidrio.

Se observa que existe una distribución general en el tamaño del grano de las distintas pastas, predominando el grano de (100, 250)μm y el grano con tamaño <100μm. Es

decir, la pasta de vidrio empleada se caracteriza por contener mayor proporción de grano fino.

Con estas pastas de vidrio se realizaron muestras mezclando con el pigmento PLO-6C y la concentración de pigmento se mantuvo en un valor del 7% añadido al polvo de vidrio. En la Figura 3.9 se representa el valor medio de potencia luminosa detectada en función del tiempo transcurrido desde el cese de la excitación. La barra de error representa la variabilidad debida a la variación de pasta, que implica un error relativo de entre el 13 y 14%. Esta variabilidad pone de manifiesto que ha de existir una relación entre la luminancia y la granulometría del material, algo que se mostrará en el apartado 3.1.2.1, al hablar del efecto de la molienda.

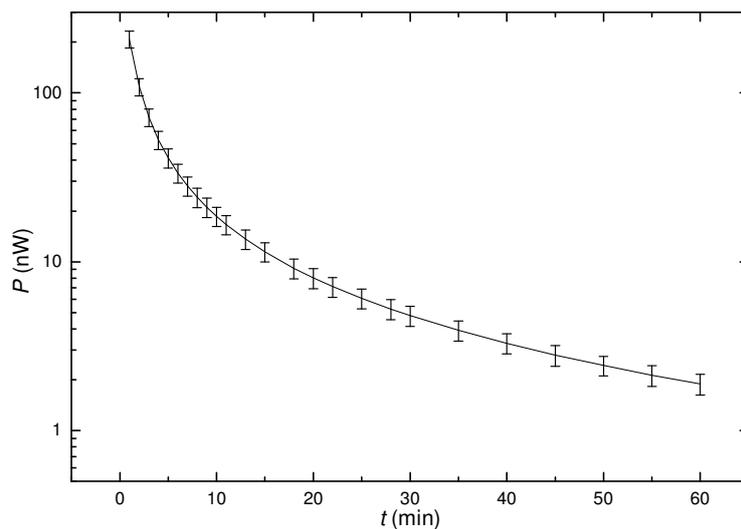


Figura 3.9. Valor medio de la potencia luminosa en función del tiempo de emisión de muestras con 10 pastas de vidrio distintas. La barra de error expresa la variabilidad observada.

### **3.1.2. Influencia de las etapas del proceso de fabricación en la emisión**

#### ***3.1.2.1. Etapa de molienda: Granulometría del polvo de vidrio***

En el último apartado de la sección anterior se estudió el efecto de la variabilidad en la pasta de vidrio sobre la luminancia de la muestra final. Este efecto está relacionado con la influencia de la granulometría del polvo de vidrio sobre las características de emisión, además de afectar al aspecto superficial y a las propiedades mecánicas, del producto

final. Para realizar nuestro estudio hemos seguido los siguientes pasos: A partir de una muestra típica de polvo de vidrio, separamos cada tamaño de grano de la pasta usando el tamiz y realizamos mezclas con distintas proporciones de los dos niveles más finos de la granulometría. Es decir, se tomaron valores fijos del porcentaje en masa del grano de mayor tamaño y se variaron los porcentajes en masa de los granos finos. En la Tabla 3.3 se muestran dichos porcentajes y los relativos a la pasta de vidrio estándar.

% (masa)	TAMAÑO ( $\mu\text{m}$ )				
	(400, 600)	(315, 400)	(250, 315)	(100, 250)	(<100)
<b>Mezcla 1 (P1)</b>	4	9	9	60	18
<b>Mezcla 2 (P2)</b>	4	9	9	50	28
<b>Mezcla 3 (P3)</b>	4	9	9	39	39
<b>Mezcla 4 (P4)</b>	4	9	9	28	50
<b>Mezcla 5 (P5)</b>	4	9	9	18	60
<b>Pasta estándar (P)</b>	7.11	9.76	9.28	40.25	31.82

Tabla 3.3. Porcentajes en masa de las mezclas de vidrio fabricadas variando el grano fino y porcentajes de la pasta de vidrio estándar.

En la Figura 3.10 se representa la potencia luminosa emitida por las muestras fabricadas con las mezclas de vidrio llamadas P1, P2, P3, P4 y P5 y el pigmento PLO-6C añadido en un 7%. Se observa que la emisión de las muestras se incrementa al aumentar la concentración del grano más fino (<100 $\mu\text{m}$ ).

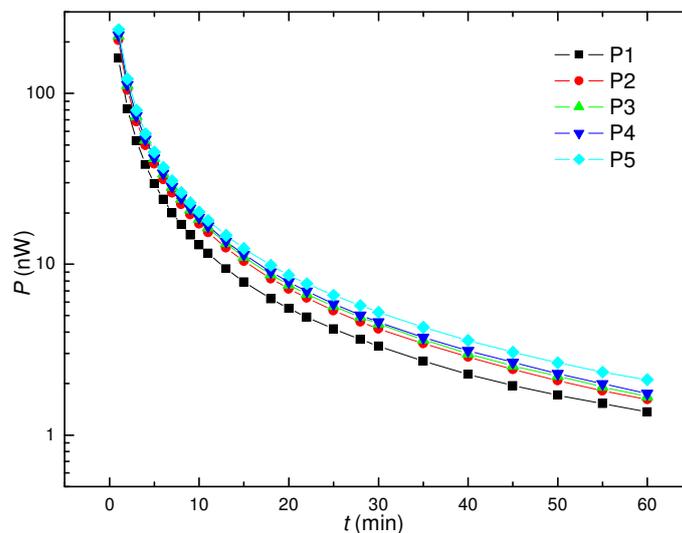


Figura 3.10. Curvas de decaimiento de la emisión de muestras fabricadas con distintas proporciones de grano fino en la pasta de vidrio.

Si representamos, a modo de ejemplo, la potencia emitida a los 10min por las distintas muestras en función de concentración del grano de tamaño  $<100\mu\text{m}$ , se observa que los valores de la potencia luminosa aumentan, como se puede comprobar en la Figura 3.11.

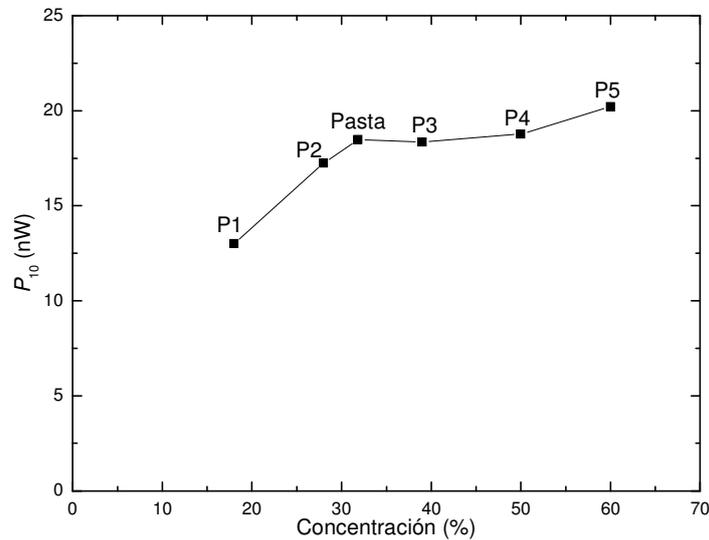


Figura 3.11. Potencia emitida a los 10min en función de la concentración de grano fino ( $<100\mu\text{m}$ ). Se incluye el valor de emisión para la pasta de vidrio original.

### 3.1.2.2. Etapa de mezclado: Tiempo de espera en húmedo

Se ha encontrado que el tiempo que transcurre desde que se añade agua a la mezcla de materias primas y se moldea la pastilla hasta que se introduce en el horno tiene gran influencia en el resultado final. La razón está en los procesos que es capaz de mantener el agua en frío (bien del tipo de un “fraguado” o bien por el secado superficial). Para estudiar este efecto, se realizan 6 muestras, con la misma pasta de vidrio y sinterizadas en el mismo ciclo de cocción (el correspondiente a la fabricación de mosaicos de la Serie NIEBLA, descrito en el apartado siguiente), con una proporción del 7% añadido del pigmento PLO-6C y con tiempos de espera de  $t_1=5\text{min}$ ,  $t_2=10\text{min}$ ,  $t_3=15\text{min}$ ,  $t_4=20\text{min}$ ,  $t_5=30\text{min}$ ,  $t_6=60\text{min}$ . La Figura 3.12 muestra una caída drástica de la emisión con el tiempo de espera, lo que aconseja la reducción de dicho tiempo al mínimo durante el proceso de fabricación, y que, en cualquier caso, esté siempre controlado.

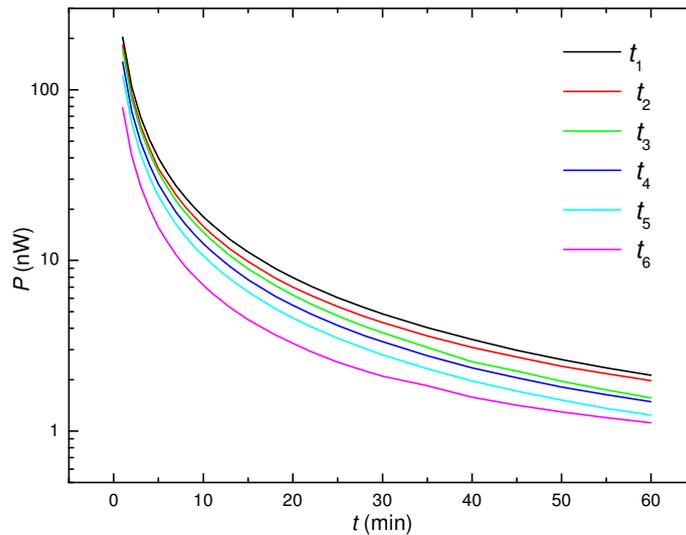


Figura 3.12. Potencia luminosa detectada para muestras fabricadas con distintos tiempos de espera en húmedo,  $t_1=5\text{min}$ ,  $t_2=10\text{min}$ ,  $t_3=15\text{min}$ ,  $t_4=20\text{min}$ ,  $t_5=30\text{min}$ ,  $t_6=60\text{min}$ .

La importancia del tiempo de espera también se pone de manifiesto al observar la potencia emitida en un tiempo determinado en función de los tiempos de espera en la fabricación. En las Figuras 3.13 (a) y (b) se observa, como ejemplo, para un tiempo de emisión de 10 y 60 minutos respectivamente, la disminución de la luminancia al aumentar el tiempo de espera.

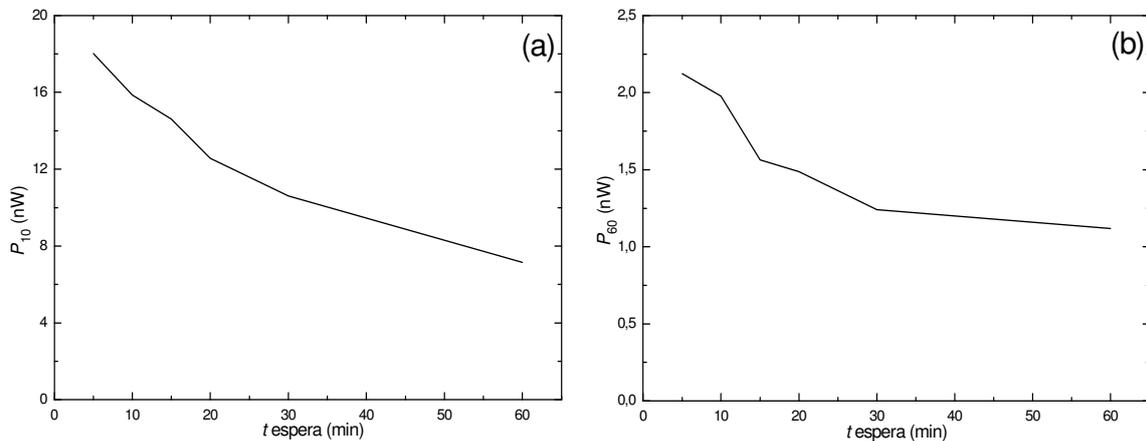


Figura 3.13. Disminución de la emisión de la muestra al aumentar el tiempo de espera en húmedo; (a) a los 10min de emisión y (b) a los 60min de emisión.

Si suponemos una variación en el tiempo de espera de 5min obtenemos una variación en la luminancia de entre un 7 al 9%, como se muestra en las barras de error que se representan en la Figura 3.14. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que en la

fabricación industrial este efecto será mínimo, ya que, las muestras, una vez prensadas, se depositan en la cinta transportadora que seguidamente las introduce en el horno.

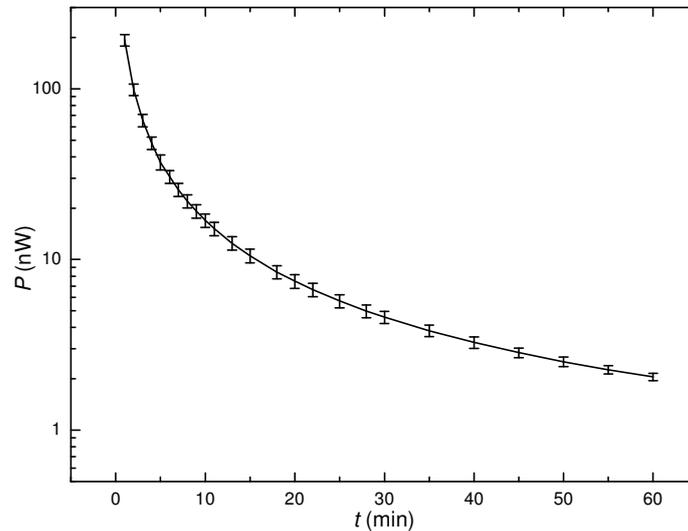


Figura 3.14. Valor medio y desviación típica para la potencia luminosa en función del tiempo de emisión para una variación de 5min en el tiempo de espera en húmedo.

### 3.1.2.3. Etapa de sinterizado: Temperatura de cocción

Con el fin de determinar el efecto de la temperatura de sinterizado en los hornos sobre la emisión del producto, se fabrican muestras idénticas de mosaico (7%, PLO-6C) y únicamente se varía el horno de fabricación. Se utilizan distintos ciclos de cocción, que son de uso común en los procesos industriales de la fábrica (recordemos que la denominación corresponde al proceso para el que se aplica):

- Serie Niebla (Hornos: H1, H2, H3, H4)
- Serie Unicolor (Hornos: H5, H6, H7)

Tenemos, por lo tanto, un total de 7 hornos cuyas curvas de calentamiento vienen representadas en la Figura 3.15. Los valores de la temperatura se toman de 5 ó 6 cañas pirométricas colocadas a lo largo de los 25m de longitud del horno. La velocidad de avance del material en el horno es 2m/min.

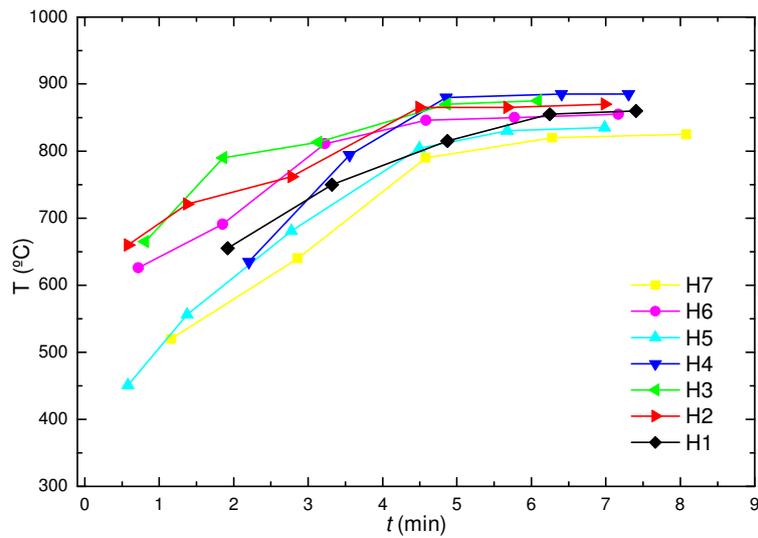


Figura 3.15. Perfil de calentamiento de 7 hornos en función del tiempo.

Las curvas de potencia luminosa junto con su variación debida a la temperatura de cocción se representan en la Figura 3.16. Cada curva supone la media y varianza de los valores de su clase (Niebla: 4 hornos y Unicolor: 3 hornos). El error relativo debido a este factor está en torno al 5% y 6% en los ciclos de Niebla y Unicolor respectivamente. Se observa que la luminancia disminuye al fabricar las muestras a temperaturas menores.

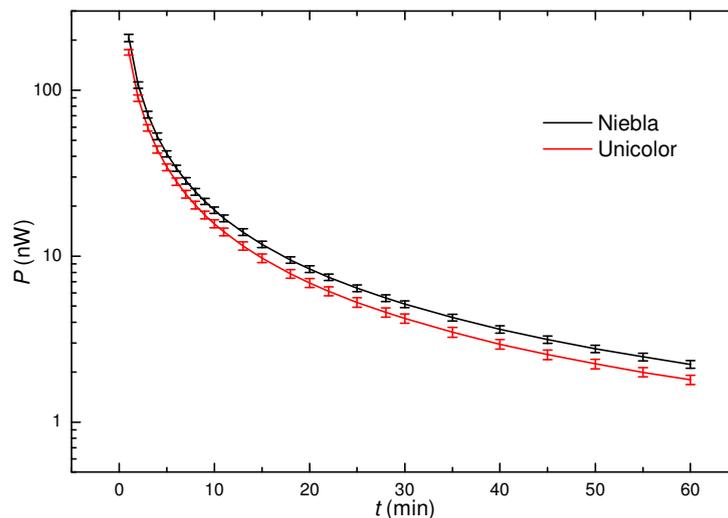


Figura 3.16. Valor medio de la potencia luminosa en función del tiempo de emisión para diferentes temperaturas de cocción.

Por ello, el ciclo de temperatura de fabricación utilizado para el resto del estudio será el denominado “Serie NIEBLA”.

### 3.1.3. Influencia de las condiciones de estimulación en la emisión

Uno de los factores que determinan la luminancia de un material fosforescente es la *exposición* a la que ha sido sometida, expresada como  $H = E \cdot t_{exc}$ , que representa la cantidad de energía total recibida, definida como el producto de la *iluminación*,  $E$ , por el *tiempo de excitación*,  $t_{exc}$ . Una orientación interesante respecto a los valores de  $H$  que conviene adoptar se encuentra en la propia descripción de la norma, donde se establecen unos valores de  $E$  de  $(1000 \pm 30)$ lx con un espectro continuo de luz en los rangos ultravioleta (UV), visible e infrarrojo (IR) y  $t_{exc}$  de 300s como forma de asegurar una excitación completa del material, sin especificar lo que ocurre con excitaciones más breves ó con iluminaciones más débiles. Esas dependencias son las que intentaremos conocer en este apartado [31].

#### 3.1.3.1. Variación de la emisión por el tiempo de excitación

Dada la fuerte dependencia de la emisión con el tiempo de estimulación, hemos realizado un estudio de la potencia emitida para una misma muestra (PLO-6C, 7%), con una iluminación fija de 1000lx con la lámpara de Xenon y para los siguientes tiempos de excitación: 2s, 5s, 10s, 15s, 30s, 1min, 2min, 3min, 4min, 5min y 7min. En la Figura 3.17 se representa la secuencia de decaimientos obtenidos para cada uno de los casos.

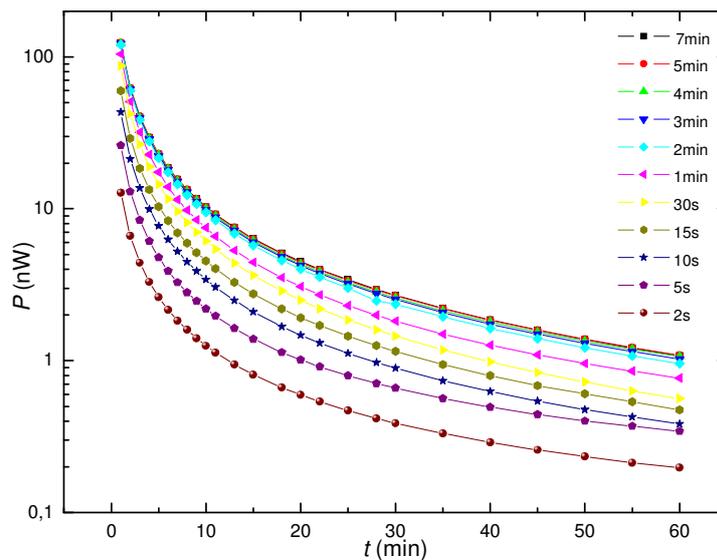


Figura 3.17. Potencia emitida en función del tiempo para distintos tiempos de excitación de la misma muestra.

Si representamos la potencia luminosa en función del tiempo de excitación para tiempos fijos de emisión, Figura 3.18, se observa que aparece de nuevo un fenómeno de saturación; aunque aumentemos el tiempo de excitación, la potencia luminosa emitida por la muestra alcanza un valor constante. Se puede observar que el valor para el cual la muestra se satura está en torno a los 3min, lo que da sentido al valor exigido por la norma, 5min, que debe garantizar un medio “bien excitado”.

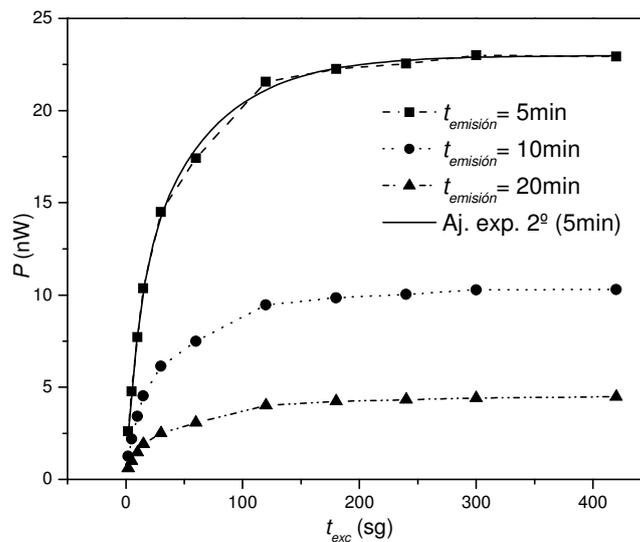


Figura 3.18. Potencia emitida en función del tiempo de excitación. Las distintas curvas corresponden a tiempos de emisión de 5, 10 y 20min.

Las curvas son análogas cuando analizamos la potencia luminosa detectada para otros tiempos de emisión (30, 40, 45, 60min). Se puede comprobar que las curvas obtenidas se ajustan bastante bien a una exponencial de segundo orden. A modo de ejemplo, en la Figura 3.18 se muestran para un tiempo de emisión de 5min el ajuste exponencial de segundo orden (trazo continuo) correspondiente con la expresión:

$$P = P_0 + Ae^{-t_{exc}/\tau_1} + Be^{-t_{exc}/\tau_2} \quad (3.1)$$

Los coeficientes de dicho ajuste son los valores  $P_0 = 23nW$ ,  $A = -9nW$ ,  $B = -13nW$ ,  $\tau_1 = 11s$ ;  $\tau_2 = 61s$ .

### 3.1.3.2. Variación de la emisión por la iluminación recibida

De manera análoga al estudio anterior, hemos analizado la emisión de una misma muestra (PLO-6C, 7%) excitada durante 5min variando la iluminación recibida por la misma. Para ello, hemos empleado filtros neutros de densidad óptica con valor desde 0.1 hasta 2.0 con paso de 0.1. El filtro se coloca entre la lámpara excitadora y la muestra. En la Figura 3.19 se representa el decaimiento de la potencia luminosa emitida por la muestra en función del tiempo, para las diferentes iluminaciones recibidas.

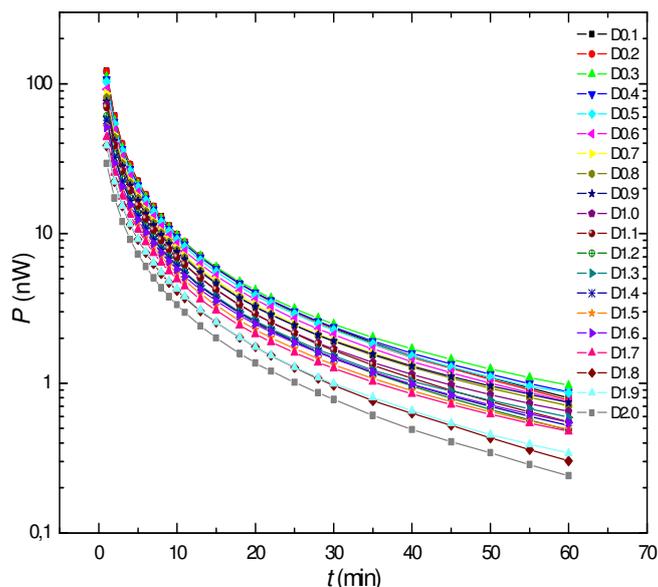


Figura 3.19. Potencia emitida por una muestra para un tiempo de excitación fijo (5min) variando la iluminación recibida usando filtros neutros de densidad óptica desde 0.1 hasta 2.0.

Interponiendo filtros neutros entre la lámpara y la muestra, hemos controlado la iluminación recibida por ésta (disminuyendo al aumentar la densidad óptica del filtro). Si representamos la potencia luminosa emitida por la muestra en función de la iluminación recibida, Figura 3.20, observamos que de nuevo aparece un fenómeno de saturación. Además comprobamos que las curvas se ajustan bastante bien a una exponencial de segundo orden (Ec. 3.1). En la Figura 3.20 se muestra el ajuste (trazo continuo) para la curva correspondiente al tiempo de emisión 2min. Los coeficientes del ajuste, en este caso representamos  $P$  vs  $E$ , corresponden a los valores  $P_0 = 63\text{nW}$ ,  $A = -35\text{nW}$ ,  $B = -27\text{nW}$ ,  $E_1 = 257\text{lx}$ ;  $E_2 = 111\text{lx}$ .

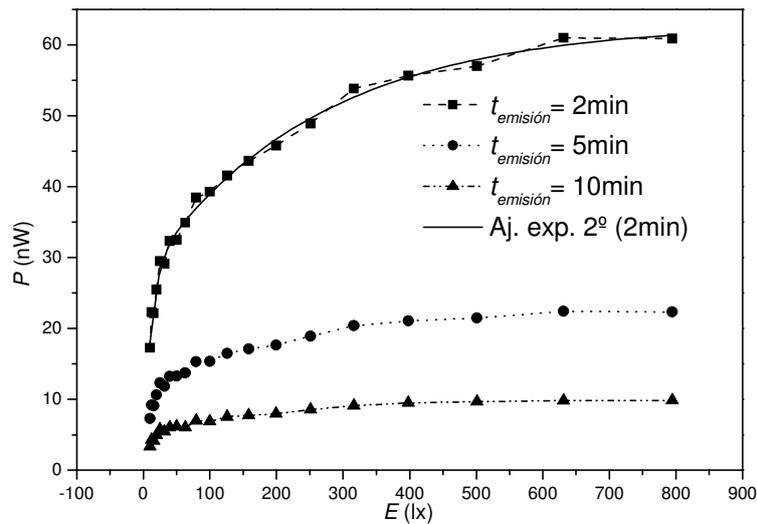


Figura 3.20. Potencia emitida en función de la iluminación recibida para tiempos de emisión de 2, 5 y 10min.

Parece lógico pensar que exista una similitud entre ambos efectos de saturación, ya que la iluminación y el tiempo de excitación son los parámetros que intervienen en la *exposición* a la que se han sometido las muestras y esto supone un fenómeno de saturación de la exposición. La suposición de la existencia de una relación recíproca entre ambos como sistemas alternativos para administrar la energía al material presenta ciertas anomalías muy interesantes que se estudian en el capítulo 4.

### 3.1.4 Variabilidad de la emisión del producto final

Hemos visto que la variabilidad de la emisión del producto final es producida tanto por la composición del material como por los procesos de fabricación y de medida, y por tanto puede estimarse a partir de las desviaciones que producen cada una de esas causas mediante un proceso similar al de propagación de errores. Si suponemos que todas esas causas de variabilidad constituyen fuentes de error independientes podemos relacionar el error total con el de cada una de las variables de la forma:

$$\sigma_T^2 = \sum_i \sigma_i^2 \quad (3.2)$$

Suponemos como fuentes de error, las variables estudiadas en este capítulo, es decir, la pasta de vidrio, la temperatura de cocción, el tiempo transcurrido desde el moldeado de la muestra hasta la cocción. También se incluye la fluctuación estadística de las medidas

de laboratorio, descritas en el capítulo 2. En la Tabla 3.4 se resumen los valores de los distintos errores en la potencia detectada asociados a las variables citadas,  $\sigma_i(P)$  obtenidos para tres tiempos de emisión  $t = 10, 30$  y  $60\text{min}$ . Se observa que la principal fuente de error es debida a la variación en la pasta de vidrio, aspecto que parece lógico ya que, como se ha comentado nuestra materia prima es vidrio de reciclaje. La segunda causa de error es el hecho de que el pigmento esté en contacto con el agua usado para la compactación durante un tiempo, aspecto conocido ya que los propios fabricantes advierten que los fósforos no son adecuados para su uso en medios acuosos.

$\sigma_i(P)$	$t_1 = 10\text{min}$ ( $\bar{P} \approx 18.2\text{nW}$ )	$t_2 = 30\text{min}$ ( $\bar{P} \approx 5.3\text{nW}$ )	$t_3 = 60\text{min}$ ( $\bar{P} \approx 2.2\text{nW}$ )
Pasta/Granulometría	3.001	0.8	0.3
Temperatura	0.8	0.2	0.1
Humedad	1.5	0.4	0.1
Medida laboratorio	0.2	0.09	0.05

Tabla 3.4. Desviaciones estándar correspondientes a la magnitud  $P$  asociados a diversos factores para 3 tiempos de emisión.

Con estos valores de  $\sigma_i(P)$  calculamos el valor de la desviación estándar  $\sigma_T(P)$  utilizando la expresión 3.2. En la Tabla 3.5 se indican los valores de  $\sigma_T(P)$  junto con el error relativo asociado (en %) para los tres tiempos de emisión citados.

	$t_1 = 10\text{min}$	$t_2 = 30\text{min}$	$t_3 = 60\text{min}$
$\sigma_T(P)$	3.5	0.9	0.4
$\epsilon_R$ (%)	19.2	17.0	18.2

Tabla 3.5 Error con el que es medido el flujo procedente de la muestra debido a los factores de fabricación y de laboratorio.

Una vez conocido el error asociado a la medida de la potencia luminosa detectada en nuestro montaje experimental, necesitamos convertir estos valores de  $P(t)$  y su error  $\sigma_T(P)$  a valores de luminancia en  $\text{mcd/m}^2$ , que es la magnitud exigida por la normativa de señalización. Para ello, utilizaremos la expresión 2.3 del capítulo anterior. Esta transformación supone añadir otra fuente de error, ya que el factor de conversión entre ambas magnitudes,  $C_1$  (factor de proporcionalidad) venía afectado de cierto error. En la Tabla 3.6 se muestran el error asociado a  $C_1$ , los valores de luminancia media  $L(t)$  y su

error total  $\sigma_T(L)$ . Estos valores nos sirven para establecer los márgenes de tolerancia de un producto a la hora de garantizar el cumplimiento de la normativa.

$\sigma_i(L)$		$t_1 = 10\text{min}$		$t_2 = 30\text{min}$		$t_3 = 60\text{min}$	
$\bar{P}(t)$	$\sigma_T(P)$	18.2	3.5	5.3	0.9	2.2	0.4
$\bar{C}1$	$\sigma_{C1}$	5.0	0.4	5.0	0.4	5.0	0.4
$\bar{L}(t)$		<b>91</b>		<b>27</b>		<b>11.0</b>	
$\sigma_T(L)$		<b>19</b>		<b>5</b>		<b>2.3</b>	

Tabla 3.6 Valor medio de luminancia y el error total asociado para 3 tiempos de emisión.

## 3.2. PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DEL MOSAICO FOTOLUMINISCENTE

A continuación se exponen resultados que ayudan a entender las propiedades de emisión en el marco específico del proceso de producción industrial del mosaico.

### 3.2.1. Mosaico con pigmento en volumen: *Starlight Mosaic*

Denominamos mosaico “en volumen”, al que lleva embebido el pigmento en todo el volumen de la pieza de vidrio, ya que es añadido y mezclado con el polvo de vidrio.

#### *3.2.1.1. Comparación pruebas industriales – manuales*

Tras finalizar el desarrollo del mosaico fotoluminiscente en la fase de laboratorio se fabricaron mosaicos siguiendo el proceso industrial para realizar una comparación entre los resultados de potencia luminosa obtenidos para las muestras realizadas manualmente y las industriales. En ambos casos los mosaicos tienen una concentración del 7% añadido del pigmento PLO – 6C de la empresa GTA, ya que, es el pigmento y la concentración usados en la fase de laboratorio para el estudio de la influencia de las distintas etapas de fabricación.

Al comparar las curvas de potencia emitida de la prueba industrial con las curvas de las muestras realizadas manualmente, se deduce que las primeras están dentro de los

márgenes de variabilidad previstos en los ensayos manuales (a las que se dedicó la sección 3.1). A modo de ejemplo se muestran, Figura 3.21, las curvas de potencia emitida y barras de error obtenidas al analizar algunos de los factores estudiados junto con la curva promedio de 15 muestras industriales elegidas de forma aleatoria.

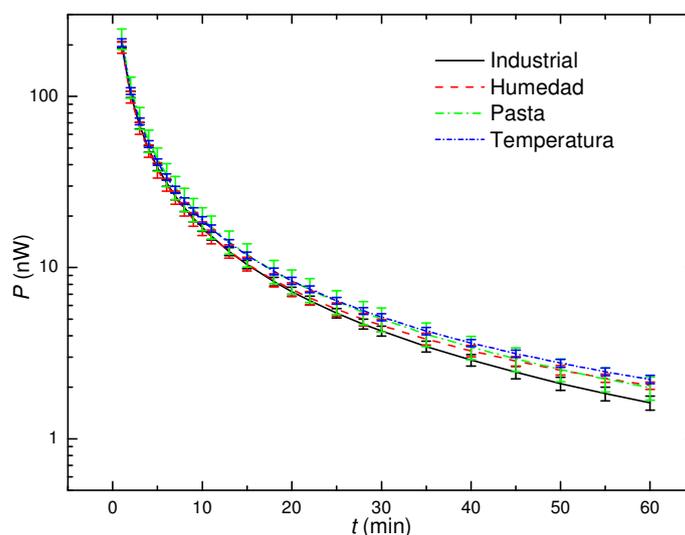


Figura 3.21. Valor medio y desviación típica de la potencia para la prueba industrial y los efectos estudiados en muestras fabricadas manualmente.

### 3.2.1.2. Repetitividad en las pruebas industriales: muestras al 3%

Para este estudio se realizaron varias pruebas industriales en diferentes días. Se fabricaron muestras con una concentración del 3% añadido del pigmento PLO-6C, en un intento por conseguir un producto comercial optimizando el coste del fósforo añadido. En este caso, la diferencia de la pasta de vidrio utilizada es el factor más determinante sobre la variación de la luminancia del producto final (la temperatura de los hornos, Serie NIEBLA, se mantuvo idéntica en todas las pruebas). Los resultados de potencia detectada se muestran en la Figura 3.22. También se señalan los valores exigidos por la normativa de señalización (Ver Anexo I) para las superficies de tipo *Cerámicas* (tipo de material con el que nuestro mosaico se asemeja en la normativa española de 1999) para los tiempos de 10 y 60min obtenidos con la conversión detallada en el capítulo 2 (Ec. 2.3).

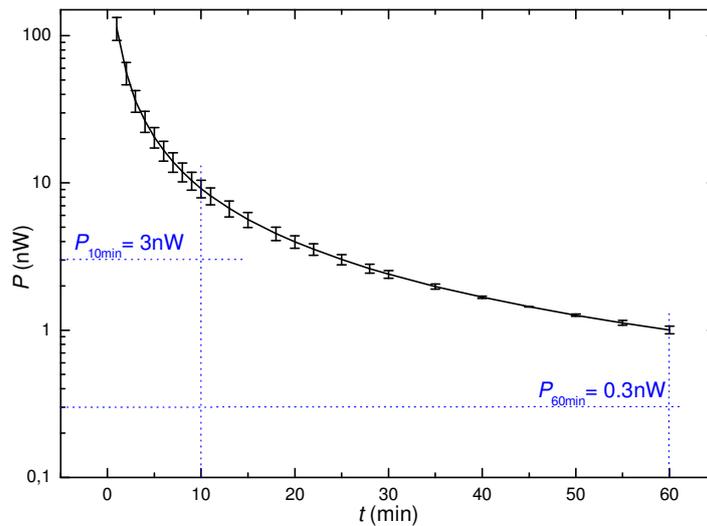


Figura 3.22. Valor medio de la potencia luminosa detectada en función del tiempo para varias muestras fabricadas con el 3% de PLO-6C. Y valores mínimos exigidos por la norma UNE 23035:1999 (en azul).

Por ajustarnos a las unidades expresadas en la norma, utilizamos la conversión entre potencia luminosa y luminancia (Tabla 3.7). También se detallan los valores mínimos exigidos por la norma UNE 23035-4:1999 y superados por las muestras medidas.

	UNE 23035-4:1999		$P$ (nW)	$L$ (mcd/m <sup>2</sup> )
	$L$ (mcd/m <sup>2</sup> )	$P$ (nW)		
<b>Tiempo emisión 10min</b>	$\geq 15$	$\geq 3$	$9.2 \pm 1.3$	$46 \pm 8$
<b>Tiempo emisión 60min</b>	$\geq 1.5$	$\geq 0.3$	$1.00 \pm 0.06$	$5.0 \pm 0.6$

Tabla 3.7. Valores de potencia y luminancia de las muestras con 3% de pigmento y los valores exigidos por la norma UNE 23035-4:1999.

### 3.2.1.3. Cumplimiento de los tiempos de atenuación mínimos

Otro requisito de la normativa es el valor mínimo del denominado *tiempo de atenuación* definido como el tiempo que tarda la luminancia de la muestra en alcanzar el valor de  $0.32\text{mcd/m}^2$  tras el cese de la excitación. Para obtener este tiempo, utilizamos las gráficas del flujo detectado en función del tiempo  $P(t)$ . La norma nos indica que si transcurridos 120min no se ha alcanzado el valor de  $L = 0.32\text{mcd/m}^2$ , el tiempo de atenuación se determinará por extrapolación, representando la curva de luminancia en forma log-log. Utilizando la relación obtenida podemos expresar el mencionado valor de luminancia como un valor equivalente de potencia luminosa:  $(0.064 \pm 0.025)\text{nW}$ .

Siguiendo las indicaciones de la norma para muestras fabricadas industrialmente con el pigmento PLO-6C con una proporción del 3% añadido, obtenemos la representación lineal que se muestra en la Figura 3.23.

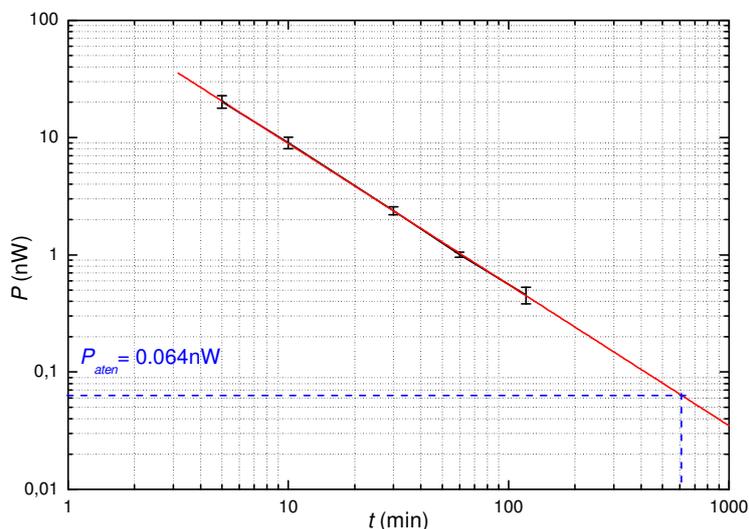


Figura 3.23. Potencia luminosa en función del tiempo en escala log-log para las muestras con proporción del 3% de pigmento. Ajuste lineal (trazo rojo).

Haciendo un ajuste lineal se obtiene la expresión:  $\log P = A + B \log t$ , que equivale a una ley de potencias  $P = 10^A \cdot t^B$  donde los valores de A y B son  $A = 2.15 \pm 0.01$  y  $B = -1.202 \pm 0.008$ . Sustituyendo para nuestro valor de potencia límite (0.064nW) y haciendo el cálculo del error asociado, obtenemos un tiempo de atenuación de  $(605 \pm 195)$ min.

También intentamos obtener el tiempo de atenuación evitando la extrapolación y realizando una medida durante un tiempo muy largo, para comprobar el valor de t para el cuál la potencia luminosa detectada es 0.064nW ( $\pm 0.025$ nW). Para ello, utilizamos una muestra de concentración 3% cuyos valores de emisión son los mostrados en la Figura 3.24. En este caso, el tiempo de atenuación se obtiene de forma directa, obtenemos un valor de 480min.

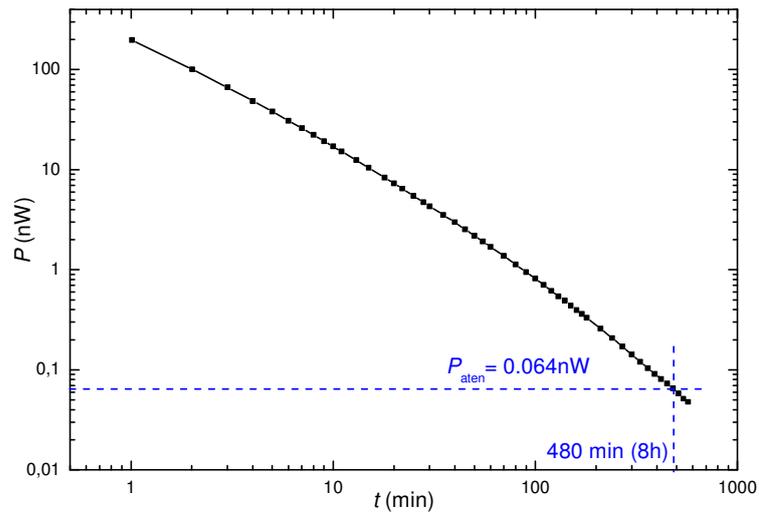


Figura 3.24. Potencia luminosa detectada durante un tiempo de 570min para una muestra de concentración 3%.

Comparando los métodos usados, podemos concluir que el método recomendado por la norma es sólo aproximativo. En ambos casos, el resultado es superior al valor mínimo exigido por la norma española (> 220min, según UNE 23025-4:1999. Ver Anexo I) para muestras tipo *Cerámicas*, pero es interesante constatar que es la propia forma de la curva la que hace que el método propuesto por la norma sobreestime notablemente el tiempo de atenuación, algo que se pone de relevancia en la diferencia de los valores presentados.

#### 3.2.1.4. Serie *Starlight Mosaic*

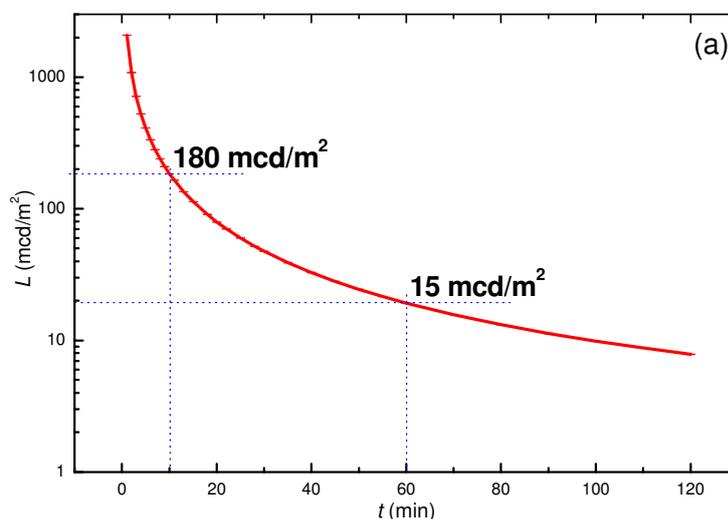
STARLIGHT  
 MOSAIC  
**REVESTIMIENTO VITREO FOTOLUMINISCENTE**



STARLIGHT

*Starlight Mosaic* es el nombre comercial del mosaico fotoluminiscente desarrollado a base de vidrio sinterizado, medio denso donde hemos embebido un fósforo o pigmento fosforescente. La materia prima, el vidrio, tiene una distribución de tamaño de grano con significativo valor en peso en el rango  $[25, 400]\mu\text{m}$  y con un pico en aproximadamente  $100\mu\text{m}$ . El fósforo es el pigmento MHG-4B a base de aluminato de alcalinotérreo dopado con iones de tierras raras ( $\text{Eu}^{+2}$ ,  $\text{Dy}^{+3}$ ) con tamaño de grano medio en el rango  $[65,75]\mu\text{m}$ , adecuado para mezclarse con el vidrio molido. Esta serie de mosaico se fabrica en diferentes tamaños,  $40\times 40\text{mm}$ ,  $25\times 25\text{mm}$ ,  $23\times 23\text{mm}$ , hexagonal, redondo: diámetro  $50\text{mm}$ , diámetro  $23\text{mm}$ . El espesor es aproximadamente  $5\text{-}6\text{mm}$ .

De acuerdo con la revisión de 2003 de la norma UNE 23035, este mosaico fosforescente se clasifica como Categoría B de emisión. En las Figura 3.24(a) y (b) se representan la luminancia emitida en función del tiempo durante  $120\text{min}$  de emisión y la representación log-log usada para determinar el tiempo de atenuación (ó *afterglow*) definido según la norma UNE 23025 y realizados por el laboratorio acreditado del Instituto Industrial de Óptica, Color e Imagen (AIDO).



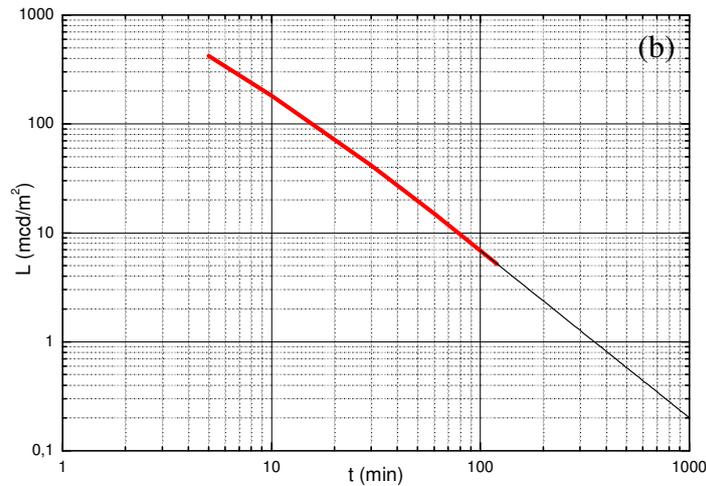


Figura 3.24 (a) Luminancia de *StarLight Mosaic* vs tiempo y (b) representación log-log para obtener el tiempo de atenuación por extrapolación.

Debido a las necesidades de uso del mosaico fotoluminiscente con fines decorativos, se fabricó una serie de mosaicos añadiendo colorantes cerámicos además de los fósforos (para esta aplicación también se utilizaron pigmentos con color de emisión azul). Por ello, la apariencia del mosaico es coloreada según el pigmento colorante usado (Figura 3.25).

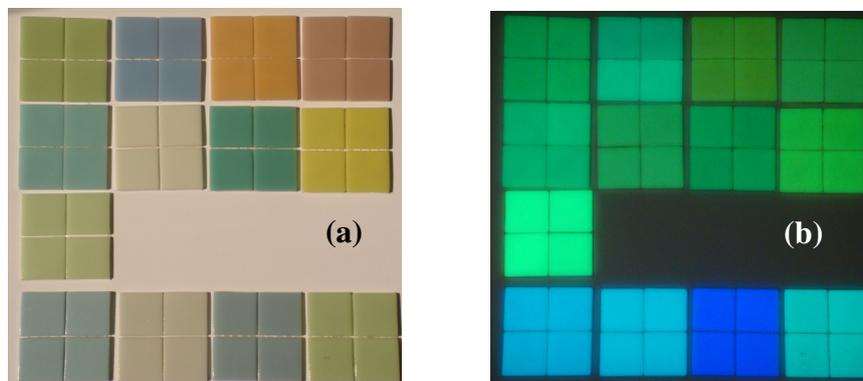


Figura 3.25. Mosaicos de la Serie *Starlight Mosaic* con luz (a) y en la oscuridad (b).

Los tiempos de atenuación del mosaico fotoluminiscente dependen en gran medida de la fuente de iluminación utilizada para su excitación. En la Tabla 3.8 se muestra la duración de la emisión (en minutos) detectable por el ojo humano a partir del cese de la excitación para una serie de fuentes de iluminación estándar y para distintos tiempos de excitación y distancia a la fuente. Y en la Figura 3.26 se representa la luminancia emitida por el modelo HYDRA (el mosaico de la serie con colorante rojo) en las

diferentes condiciones de iluminación. Este estudio se llevó a cabo para poner en evidencia la importancia de una adecuada iluminación del mosaico decorativo para obtener los mejores valores de luminancia en el tiempo.

<b>LUZ NATURAL</b>	<b><math>t_{exc}=5min</math></b>			
<b>Sol directo</b>	170min			
<b>Nublado</b>	110min			
<b>LUZ ARTIFICIAL</b>	<b><math>r = 50cm</math></b>		<b><math>r = 100cm</math></b>	
	<b><math>t_{exc}=5min</math></b>	<b><math>t_{exc}=15min</math></b>	<b><math>t_{exc}= 5min</math></b>	<b><math>t_{exc}= 15min</math></b>
<b>Incandescente OSRAM (100W)</b>	50min	85min	20min	40min
<b>Fluorescente SYLVANA (8W)</b>	65min	90min	25min	50min
<b>Halógeno (50W)</b>	90min	125min	45min	75min
<b>Luz Ultravioleta OSRAM (8W)</b>	115min	150min	65min	100min

Tabla 3.8. Tiempos de decaimiento correspondientes al modelo HYDRA en distintas condiciones de estimulación.

Se observa que las fuentes de iluminación que emiten en la zona UV (como son la luz solar, la lámpara UV y la lámpara halógena) consiguen mejores resultados en la emisión debido a la mejor excitación de los fósforos. En el capítulo 1 se muestran los espectros de absorción de los fósforos utilizados que están centrados entorno a 375-380nm (Ver Figura 1.8 y Figura 1.11).

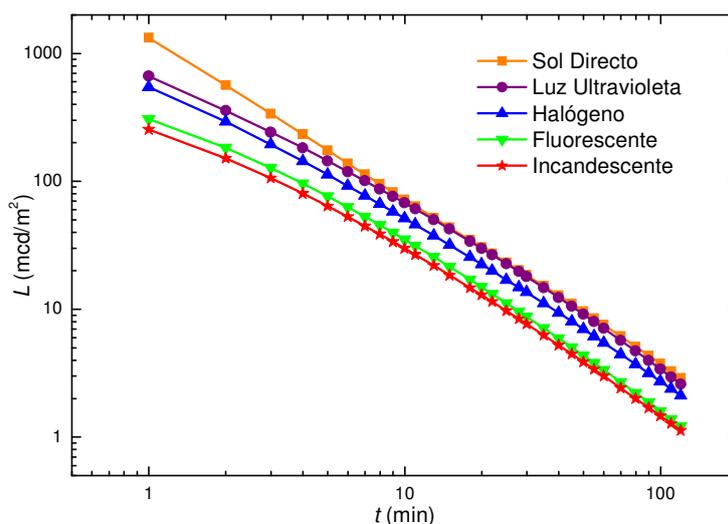


Figura 3.26. Curvas de decaimiento para las distintas fuentes de iluminación estándar iluminando a 50cm de distancia durante 15min y con sol directo durante 5min para el modelo HYDRA.

### 3.2.2 Mosaico con pigmento en superficie: *New Starlight Mosaic*

Debido a la necesidad de mejorar los valores de emisión del material y obtener un mosaico con Categoría A según la norma UNE 23035, hemos desarrollado un nuevo mosaico fosforescente usando un innovador proceso de fabricación: El pigmento fosforescente MHG-4B (20%) es embebido en un vidrio ó *frita* con baja temperatura de fusión (80%) y se deposita 1mm en crudo de la mezcla sobre la superficie del vidrio molido, de manera que se forma una capa fosforescente vitrificada sobre la base de vidrio sinterizado. Este esmalte superficial tiene excelentes propiedades de emisión, lo que puede ser debido al tipo de empaquetamiento del pigmento y a la transparencia de la frita tras la etapa de cocción.

En la Figura 3.27 se comparan las curvas de decaimiento de las dos categorías de emisión, el mosaico fosforescente estándar (el fósforo está todo el volumen del mosaico) que emite con Categoría B y el nuevo mosaico con una capa de esmalte fosforescentes que emite con Categoría A según UNE 23035:2003. Es interesante recalcar el hecho de que la distribución superficial de pigmento supone un ahorro de este caro material ya que permite altas concentraciones con poca masa total relativa.

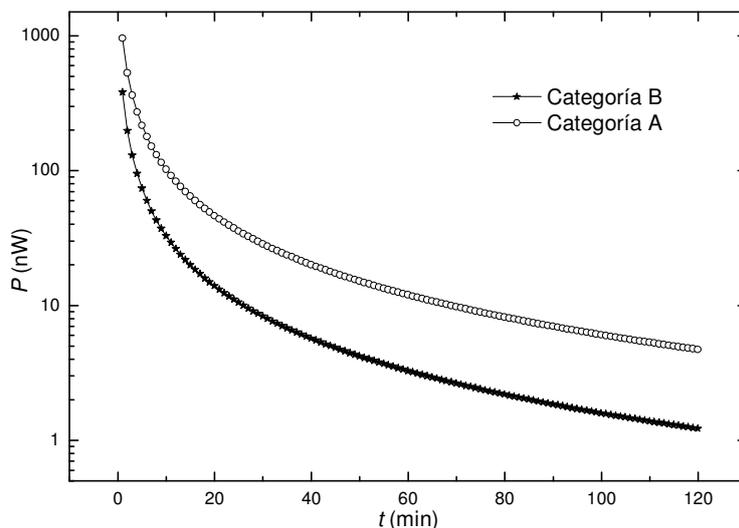


Figure 3.27. Comparativa de la emisión entre las dos categorías.

Los productos han sido ensayados en los laboratorios de la Asociación de Óptica e Imagen (AIDO), en Valencia, de acuerdo a la normativa española UNE 23035:2003. Los resultados y los requerimientos de la norma para baldosas cerámicas se muestran en la Tabla 3.9.

Mosaicos	$L_{10\text{min}}$ (mcd/m <sup>2</sup> )	$L_{60\text{min}}$ (mcd/m <sup>2</sup> )	$t_{\text{atenuación}}$ (min)
UNE 23035:2003 – <b>Cat. B</b>	≥ 40	≥ 5.0	≥ 720
<i>StarLight Mosaic</i>	180	15	840
UNE 23035:2003 – <b>Cat. A</b>	≥ 210	≥ 29	≥ 2500
<i>New StarLight Mosaic</i>	537.5	63.3	5457

Tabla 3.9. Valores comparativos entre la norma y *StarLight Mosaic*

El material *StarLight Mosaic* puede usarse como recubrimiento de suelos con propiedades antideslizantes. Hemos desarrollado este recubrimiento que mantiene sus propiedades fosforescentes y la categoría de emisión según UNE 23035:2003 después de recibir un tratamiento antideslizante. En la Figura 3.28 se presenta la potencia emitida por el mosaico fosforescente estándar y por el mosaico fosforescente antideslizante.

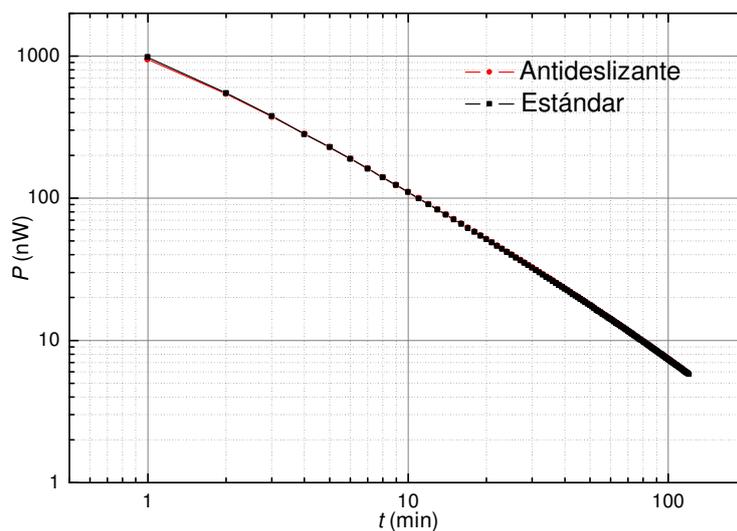


Figure 3.28. Comparativa de la emisión entre el mosaico estándar y el mosaico antideslizante.

## CAPÍTULO 4

---

### ESTUDIO DE LA LEY DE RECIPROCIDAD

---

#### 4.1. RECIPROCIDAD

En este capítulo analizamos la influencia que el almacenamiento de luz durante el tiempo de excitación, o proceso de carga, tiene en las curvas de emisión [32], esperando que pueda proporcionar algo de información sobre la física involucrada. El objetivo es profundizar, al menos fenomenológicamente, en el conocimiento de los mecanismos de dicho almacenamiento de luz en materiales que contienen pigmentos fosforescentes de alta eficiencia, como son los denominados fósforos de larga duración, embebidos, como siempre en nuestras muestras, en una matriz vítrea difusora no absorbente formada por polvo de vidrio sinterizado. Este material permite un buen control de la distribución y concentración de pigmento, es estable, no afecta al espectro y permite un fácil manejo de las muestras.

Aunque las bases de los procesos de la fosforescencia se conocen desde hace tiempo [33] y el decaimiento de la emisión ha sido descrito empíricamente [22, 25], la complejidad de los procesos internos que median entre la absorción y la emisión de estos fósforos de última generación hace difícil conocer en detalle los mecanismos de almacenamiento [34]. En este contexto, una interesante aproximación es el análisis de las curvas de decaimiento de la emisión asociada a los experimentos en los que la exposición se mantiene constante, es decir, el análisis de la reciprocidad.

El término *reciprocidad* se refiere a la dependencia de algunas propiedades de los materiales fotosensibles respecto de la cantidad de energía total recibida por medio de radiación, definida por los valores de la irradiancia,  $I$ , y el tiempo de excitación,  $t_{exc}$ , cuyo producto es la irradiancia recibida por unidad de superficie. Dicho de otra manera, existe una relación recíproca entre la iluminación y el tiempo de excitación como mecanismos alternativos para incrementar proporcionalmente la cantidad de energía recibida por un material dado. Este concepto ha sido utilizado desde el siglo pasado y se conoce como *ley de reciprocidad*. Su fallo, debido bien por bajos o altos niveles de intensidad, ha sido estudiado en películas para fotografía [35] y más recientemente en algunos materiales como sistemas de pantallas [36], materiales poliméricos [37], detectores [38], placas de rayos X, procesos de photoetching ó imágenes CCD [39]. Por lo tanto, similar respuesta es esperable, en ausencia de pérdidas, de reducir la intensidad o la duración de la excitación. Si se define la *exposición* como  $H = E \cdot t_{exc}$ , donde  $E$  es la iluminación, una magnitud fotométrica que es proporcional a la irradiancia para un perfil espectral dado [40], entonces la condición  $H = constante$  define todos los pares recíprocos  $[E, t_{exc}]$  cuyo producto es  $H$ . Aunque se supone una invariancia en el comportamiento del sistema para condiciones específicas de estos pares, se espera que en los extremos, es decir,  $t_{exc}$  muy largos con  $E$  muy bajas o  $t_{exc}$  muy cortos con  $E$  muy altas, pueden aparecer efectos que hagan que el material se comporte de forma diferente y la reciprocidad falle, produciéndose variaciones en las curvas de emisión para situaciones de excitación con un mismo  $H$ . El incumplimiento o fallo de la reciprocidad se convierte en una fuente empírica de información acerca de los procesos que están ocurriendo en el sistema.

#### **4.1.1. Descripción del estudio**

El estudio se llevó a cabo con muestras idénticas de mosaico vítreo cuadradas de dimensiones  $l = 0.04\text{m}$  y fabricadas con el fósforo MHG-4B añadido en un 7% en peso a la pasta de vidrio. Una orientación interesante respecto a los valores de  $H$  que conviene adoptar se encuentra en la propia descripción de la norma [16], donde se establecen unos valores de  $E$  y  $t_{exc}$  de  $(1000 \pm 30)\text{lx}$  y 300s respectivamente como forma de asegurar una excitación completa del material. En el capítulo 3, hemos comprobado

que nuestros mosaicos fotoluminiscentes comenzaban a mostrar efectos de saturación a los 180s para dicha iluminación por lo que los valores dados por la norma están claramente dentro de la zona saturada. El valor de  $H = 1000\text{lx} \cdot 300\text{s} = 3 \cdot 10^5 \text{lx} \cdot \text{s}$  será el último de la serie escogida para hacer nuestro estudio, y como vemos corresponde a un valor de saturación de la exposición.

Para la variación de la exposición recibida por la muestra necesitamos modificar de forma independiente los dos factores que la componen: la iluminación y el tiempo de excitación. La iluminación ha sido variada ajustando la distancia,  $r$ , entre la muestra y la fuente y haciendo uso de la ley inversa del cuadrado de la distancia. Dado que la distancia mínima utilizada en el estudio, entre la lámpara y la muestra es grande comparada con las dimensiones de la fuente ( $\phi_F = 0.02\text{m}$ ), podemos tratar la fuente como puntual. Además, la iluminación recibida en la superficie de la muestra se mantuvo homogénea dentro de un 1%, de acuerdo al criterio general de fotometría, cumpliendo que las relaciones  $\phi_F/r$  y  $l/r$  fueran menores que  $10^{-1}$ . En la Figura 4.1 se representan los valores de iluminación frente a la inversa del cuadrado de la distancia y el ajuste a una línea recta.

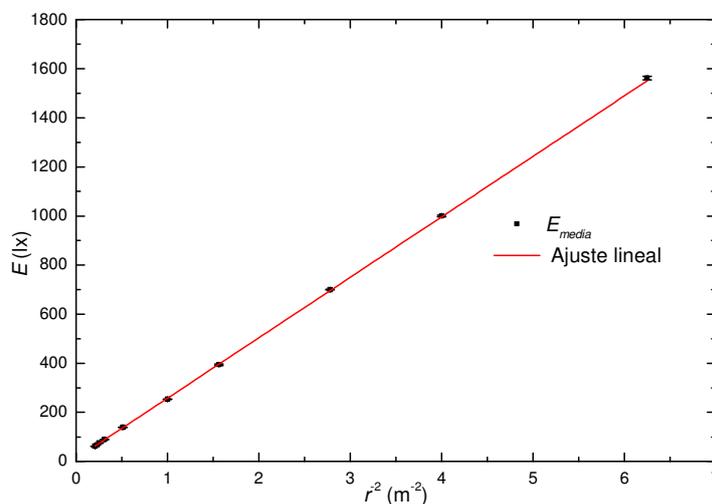


Figura 4.1. Valores de iluminación frente al cuadrado de la distancia.

El uso de la ley del cuadrado de la distancia para controlar la iluminación tiene ventajas respecto al uso de filtros neutros y es que se mantiene la forma espectral de la fuente de excitación, incluso en la región UV.

El tiempo de excitación, medido en s, fue controlado mediante un obturador metálico. En cuanto a las curvas de emisión, los primeros valores son para  $t = 1$  min ya que la manipulación segura de las muestras entre ambas instalaciones, excitación y emisión, requiere un tiempo mínimo. Para llevar a cabo el estudio, las muestras de mosaico fotoluminiscente fueron colocadas en un banco óptico a las distancias 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.4, 1.8, 2 y 2.2m, de la fuente de iluminación. Para cada valor de la iluminación, las muestras recibieron diferentes tiempos de excitación, calculados de forma que el producto entre ambas, es decir, la exposición recibida, adoptara la serie de valores fijos de  $H$  utilizada en este estudio y listado en la Tabla 4.1. En dicha tabla se muestran las combinaciones de  $E$  y  $t_{exc}$  para cada valor de  $H$ .

		distancia $r$ (m)							
		0.4	0.6	0.8	1	1.4	1.8	2	2.2
		Iluminación $E$ (lx)							
		1.562,5	694,4	390,6	250	127,6	77,2	62,5	51,7
$H$ (lx·s)	6.250	4	9	16	25	49	81	100	121
	12.500	8	18	32	50	98	162	200	242
	25.000	16	36	64	100	196	324	400	484
	37.500	24	54	96	150	294	486	600	726
	75.000	48	108	192	300	588	972	1200	1452
	150.000	96	216	384	600	1176	1944	2400	2904
	225.000	144	324	576	900	1764	2916	3600	4356
	300.000	192	432	768	1200	2352	3888	4800	5808

Tabla 4.1. Valores de los parámetros de excitación de las muestras ( $t_{exc}$  en segundos).

#### 4.1.2. Curvas de emisión para una exposición constante

En la Figura 4.2 se muestran los valores de la señal del detector situado frente a la muestra durante el tiempo de emisión, y que son proporcionales a la potencia emitida por la muestra,  $P(t)$ . Se representan en función del tiempo de emisión desde  $t = 1$  min (siendo  $t = 0$  el cese de la excitación) hasta 120 minutos. Como se muestra en la Tabla 4.1 hemos realizado medidas para los siguientes ocho valores de exposición:  $H = 6.25, 12.5, 25, 37.5, 75, 150, 225$  y  $300$  ( $\times 10^3$ )lx·s. Además, para cada valor de  $H$ , se tomaron ocho valores de iluminación,  $E$ , y del tiempo de excitación,  $t_{exc}$ , de forma que el producto fuera constante. La figura muestra los resultados para los ocho valores de  $H$  incluyendo en cada caso los ocho valores de la  $E$ , correspondientes a las distancias  $r$ , desde  $r_1 = 0.4$ m hasta  $r_8 = 2.2$ m (ver Tabla 4.1).

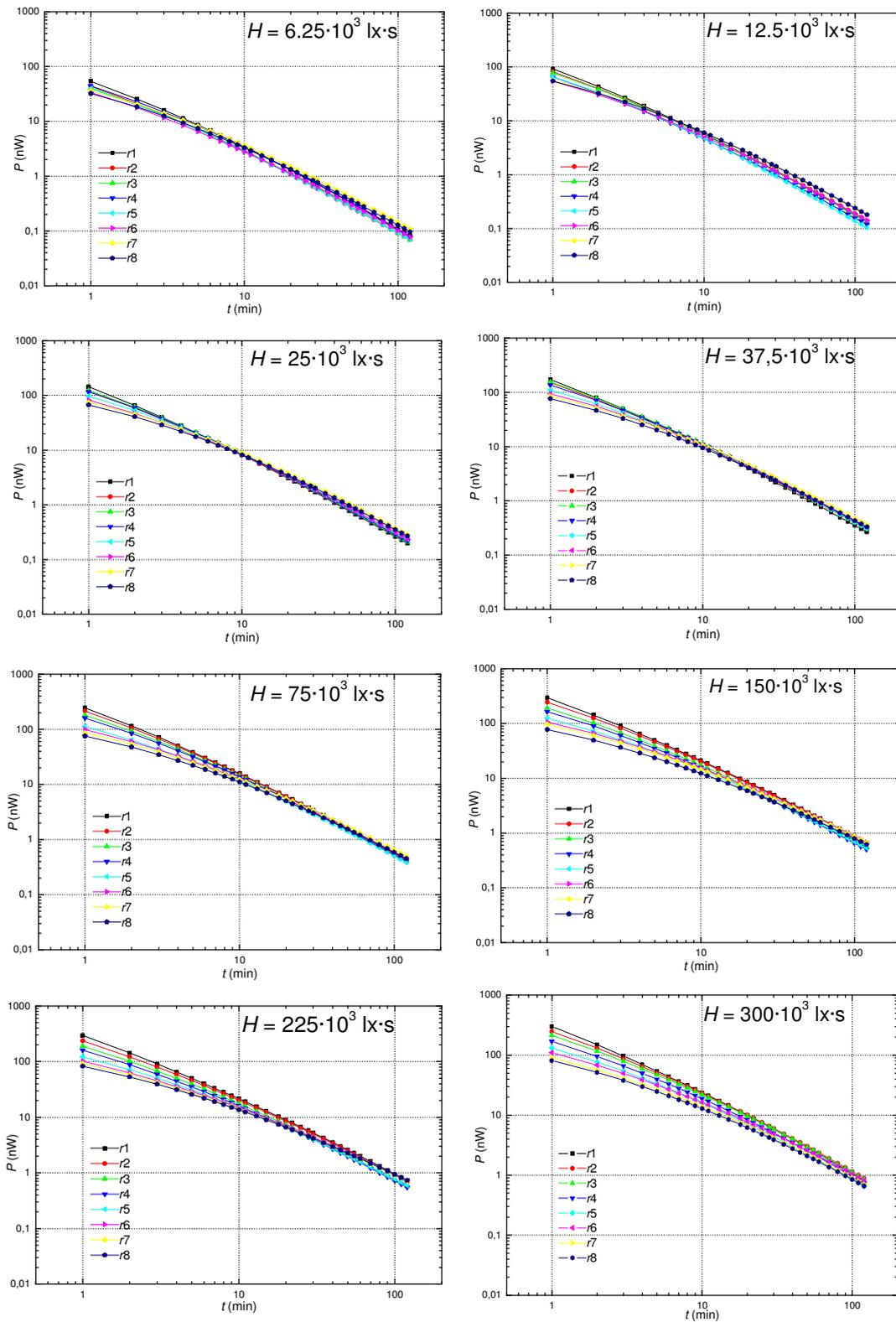


Figura 4.2. Curvas de emisión obtenidas en condiciones de  $H$  constante para 8 conjuntos de valores de iluminación y tiempo de excitación.

La superposición de las curvas obtenidas para cada valor de  $H$  nos da una primera idea de la existencia de cierta reciprocidad, ya que su perfecto cumplimiento implicaría la existencia de una sola curva para todas las condiciones de  $H = \text{constante}$ . Esta superposición de curvas de emisión es notable para tiempos de emisión medios (~10-50min) y altos (>50min). Se observa que el conjunto de valores de potencia aumenta a medida que aumenta la exposición recibida por la muestra, pero además aparecen otros efectos más llamativos:

- A tiempos de emisión cortos (< 5 minutos), los valores de la potencia emitida se dispersan y se observa una disminución de la potencia emitida a medida que aumenta el tiempo de excitación ( $t_{\text{exc}}$  aumenta, entonces  $E$  disminuye, pues  $H$  es fijo). Esta dispersión es más notoria para  $H$  altos, como se observa en las figuras mostradas. La clave de este efecto está en el tiempo de excitación. Recordemos que los pigmentos fosforescentes emiten durante todo el tiempo que dura la excitación. Dicha energía supone una pérdida, puesto que fue emitida en  $t < 0$  y la emisión se registra para  $t > 0$ . Debemos entender el proceso de carga fosforescente como un “llenado con pérdidas”. El rango de  $t_{\text{exc}}$  es mayor para el conjunto de casos con  $H$  alto, y de ahí la mayor dispersión. Esto explica también la convergencia de las curvas de emisión para un  $H$  fijo.
- También se observa que para tiempos de emisión largos, las curvas de emisión se llegan a cortar, es decir, para  $t$  altos se pueden alcanzar potencias de emisión mayores con  $t_{\text{exc}}$  más largos, a pesar de haber sufrido más pérdidas, lo que nos indica que, por alguna razón, los tiempos largos de excitación (“carga lenta”) son más eficientes para tiempos de emisión largos, hasta el punto de compensar el efecto de las pérdidas.
- Por último, cuando se observa la última gráfica de la Figura 4.2 ( $H = 300 \cdot 10^3 \text{lx} \cdot \text{s}$ ) muchas de las curvas no se llegan a cortar. Esto puede estar relacionado con el hecho de que, en este caso, la exposición ha superado con creces el valor de saturación, y sólo se observa la convergencia lógica de las curvas, sin que lleguen a cortarse (todas las cargas son “suficientemente lentas”).

### **4.1.3. Comportamiento de $P(t)$ para tiempos de emisión constante**

Otra forma interesante de analizar los resultados anteriores es mostrando los valores de la potencia emitida en función de la *exposición* recibida para los distintos tiempos de emisión medidos. En la Figura 4.3 se representa la potencia emitida para los tiempos de emisión  $t = 1, 5, 10, 30, 60, 120$ min. Cada gráfica contiene ocho curvas correspondientes a cada distancia (iluminación) estudiada, y en las que el incremento de  $H$  se obtiene mediante el incremento del  $t_{exc}$ . Se observa que para todos los tiempos de emisión aparece un fenómeno de saturación con la exposición recibida, aunque para  $t = 60$  y  $120$ min se observa un comportamiento más lineal, todavía no hay saturación. También se observan otros comportamientos en las curvas de decaimiento que varían dependiendo del instante de tiempo que estemos analizando:

- Para tiempos de emisión cortos como  $t = 1$ min, para todos los valores de  $H$ , aparecen los efectos de las pérdidas debidas a los tiempos de carga, ya que la potencia emitida es menor para las  $E$  menores ( $t_{exc}$  largos).
- Para tiempos de emisión medios,  $t = 5, 10$  y  $30$ min aparece cierta reciprocidad para las  $H$  bajas ya que los valores se agrupan. Estas exposiciones corresponden a valores de  $t_{exc}$  cortos donde no se observan los efectos de las pérdidas debido al proceso de carga (estas zonas están señaladas en las Figuras 4.3 (b), (c) y (d)).
- Para tiempos de emisión largos,  $t = 60$  y  $120$ min se aprecia el cruce en los valores de emisión para las condiciones de  $E$  bajas ( $t_{exc}$  largos). Además, cuando observamos las curvas vemos a medida que el tiempo de emisión es mayor, el cruzamiento se produce cada vez para valores de  $H$  mayores.

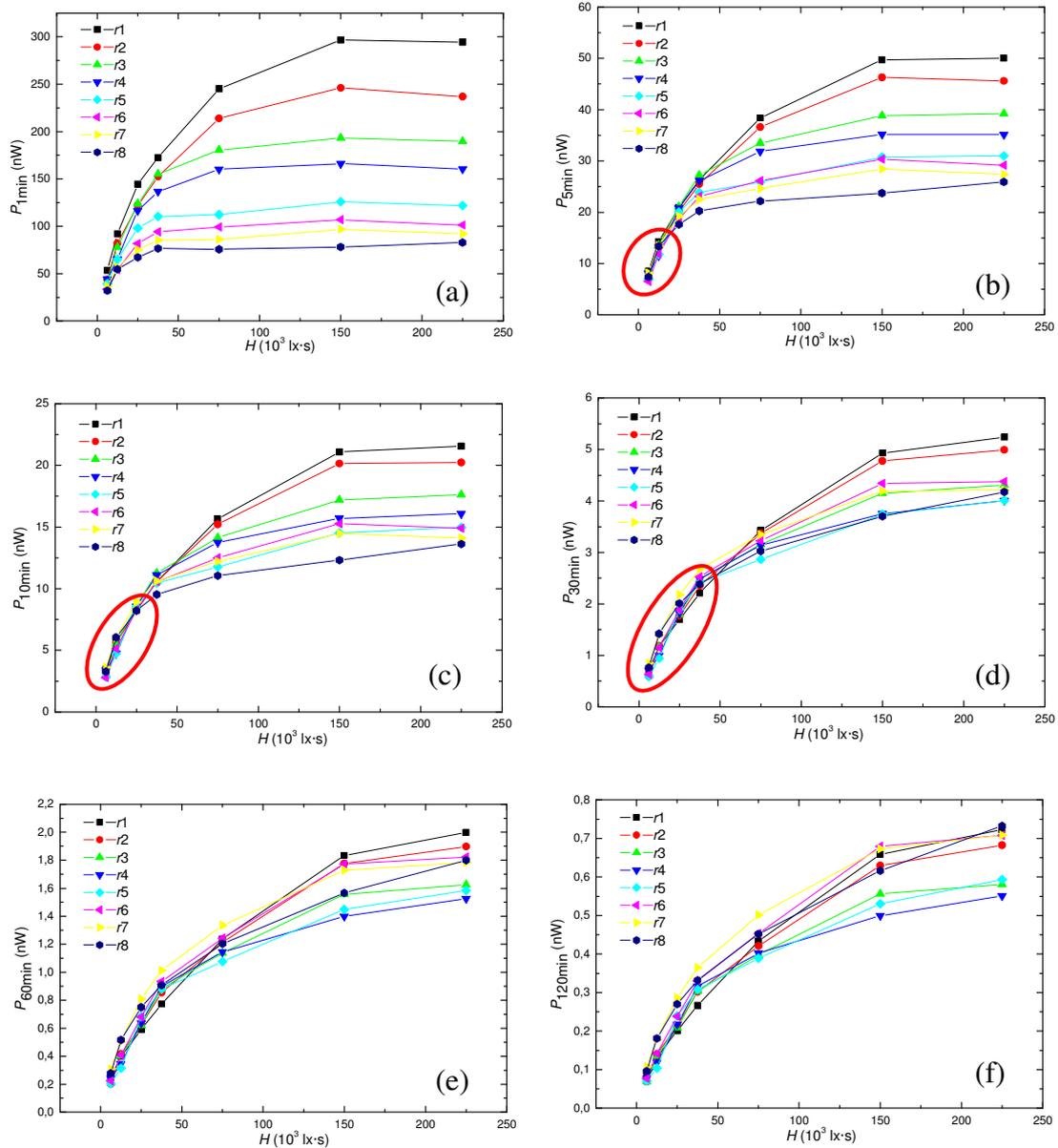


Figura 4.3. Curvas de emisión en función de  $H$  para 6 tiempos de emisión: (a) 1min; (b) 5min; (c) 10min; (d) 30min; (e) 60min; (f) 120min.

Para ilustrar los efectos que acabamos de describir, se muestran a continuación las potencias de emisión para  $H = 25 \cdot 10^3 \text{ lx}\cdot\text{s}$  a cuatro tiempos de emisión  $t = 1 \text{ min}$ ,  $15 \text{ min}$ ,  $60 \text{ min}$  y  $120 \text{ min}$  (Figuras 4.4). Para  $t = 1 \text{ min}$  las potencias de emisión crecen al aumentar  $E$ , porque esto supone  $t_{\text{exc}}$  cada vez más cortos y por tanto, menos pérdidas por emisión durante el tiempo de carga. Para  $t = 15 \text{ min}$  los valores se mantienen prácticamente constantes mostrando una buena reciprocidad. Sin embargo, para  $t = 60$  y  $120 \text{ min}$  la evolución es opuesta a la que se observaba a  $t = 1 \text{ min}$ , con potencias de

emisión más altas para  $E$  bajas ( $t_{\text{exc}}$  altos). Este fenómeno es totalmente ajeno a las pérdidas durante la carga, y lo que es más se observa a pesar de dichas pérdidas.

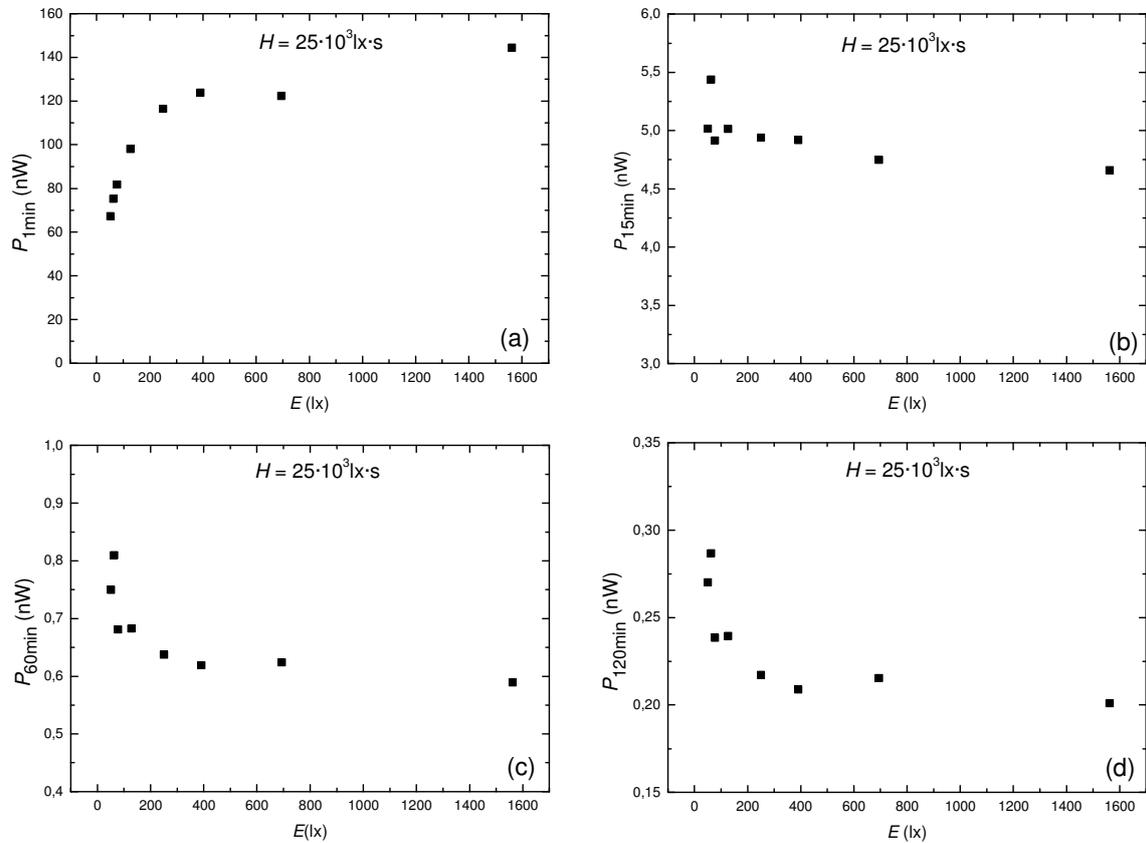


Figura 4.4. Potencia emitida en función de la iluminación para  $H = 25 \cdot 10^3 \text{ lx}\cdot\text{s}$  para cuatro tiempos de emisión: 1, 15, 60 y 120min.

No siempre esta dependencia es monótona, como en los casos mostrados. Puede ocurrir que la combinación de ambos efectos produzca un mínimo intermedio, como en el caso mostrado en las Figuras 4.5(c) y 4.5(d) para  $H = 150 \cdot 10^3 \text{ lx}\cdot\text{s}$  y tiempos de emisión  $t = 60\text{min}$  y  $120\text{min}$  respectivamente. Es importante recordar que el mínimo observado en estas dos últimas curvas representa la mínima eficiencia en la carga para estos tiempos de emisión. Es decir, para una exposición dada, o lo que es lo mismo, una energía radiante dada para cargar estas muestras, utilizar una energía mayor o menor que  $E = 250\text{lx}$  es más eficiente que hacerlo a dicho valor. Si bien hay una razón poderosa para ello en el caso de  $E > 250\text{lx}$  (reducción de las pérdidas) no está claro por qué sucede para  $E < 250\text{lx}$  ( $t_{\text{exc}}$  largos).

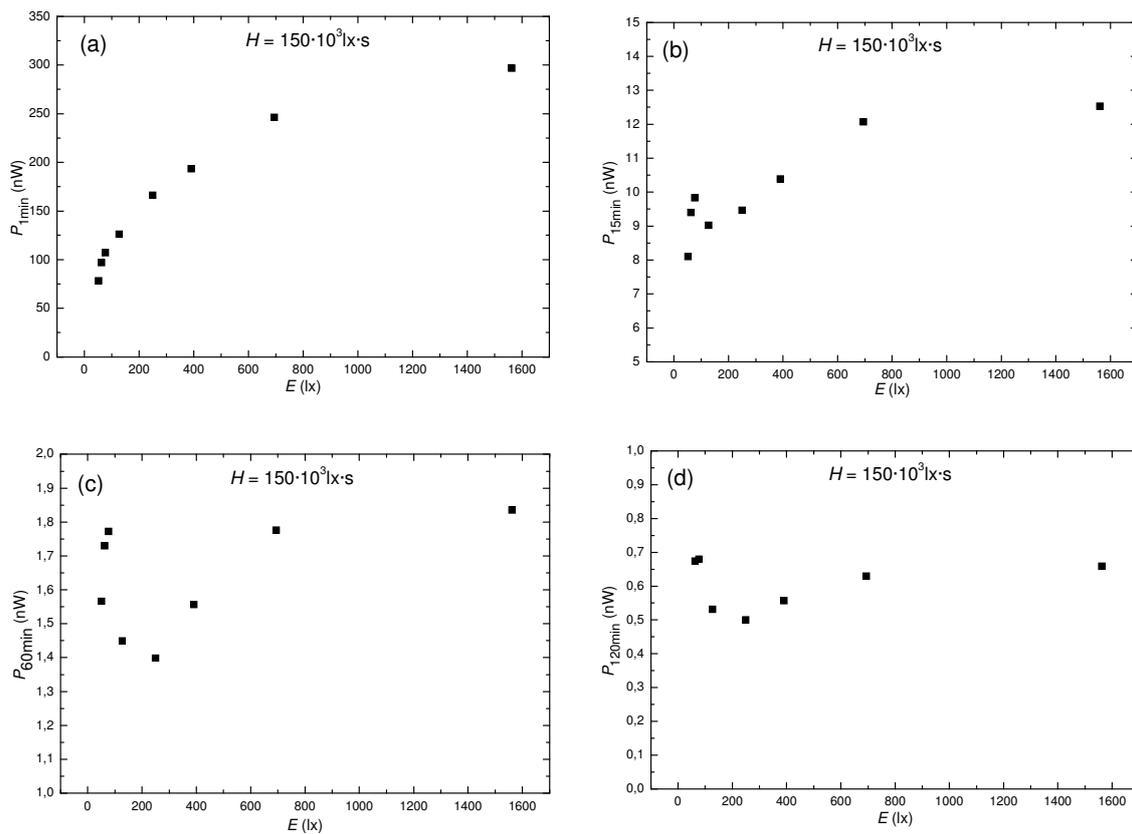


Figura 4.5. Curvas de emisión en función de la iluminación para (a) 1min, (b) 15min, (c) 60min y (d) 120min para  $H = 150 \cdot 10^3 \text{ lx}\cdot\text{s}$

## 4.2. ESTUDIO DEL DECAIMIENTO SEGÚN UNA LEY DE POTENCIAS

La curva de emisión de luz debida a estos pigmentos fosforescentes se suele aproximar bastante bien a una ley de potencias, en lugar de un decaimiento puramente exponencial simple. Este comportamiento, estudiado desde hace tiempo [33], es debido a la presencia de un conjunto de niveles trampas en el sistema, para electrones o huecos, que actúan como estados metaestables de vida larga donde el estado excitado decae en lugar de relajarse al estado fundamental. Berglund (en [41]) se muestra contrario a la interpretación de ajustar la ley de potencias a una suma de exponenciales negativas, algo bastante común [42] y que produce muy buenos resultados en el caso de una ley de potencias negativa, pero sin un significado importante en términos de obtener información acerca de los procesos de decaimiento.

### **4.2.1. Tiempo de vida media instantáneo**

Dado que la emisión de luz  $P(t)$  no sigue una ley de tipo exponencial, no es posible caracterizar su curva de decaimiento con un parámetro de tiempo asociado a su vida media como es el caso de,  $\tau$  en  $P(t) = P_0 \cdot e^{-t/\tau}$ . En los fósforos de larga duración el decaimiento se parece más a una ley de potencias, del tipo  $P(t) \approx P_0 \cdot t^{-\alpha}$ , donde  $\alpha$  es un coeficiente adimensional [43, 44] y  $P_0$  es la emisión en el instante  $t = 1$ , en las unidades de tiempo escogidas. Para evaluar el ritmo de decaimiento instantáneo de la emisión hemos definido una función  $\mathcal{T}(t)$ , que llamaremos tiempo de decaimiento *dependiente del tiempo* [31], y que definimos como:

$$\mathcal{T}(t) = - \left[ \frac{d}{dt} (\ln P(t)) \right]^{-1} \quad (4.1)$$

Esta función representaría la vida media asociada a la exponencial que podríamos ajustar en cada punto de la curva de emisión, o vida media instantánea, y en conjunto nos informa de la forma de la curva de decaimiento. Así, en el caso de una exponencial simple el resultado es la constante  $\tau$ , el tiempo de vida media. En un caso general, el resultado depende del tiempo. Por ejemplo, en el caso de una ley de potencias negativa, de la forma  $P(t) \approx P_0 \cdot t^{-\alpha}$ , la función  $\mathcal{T}(t)$  es lineal y la pendiente resultante representa la inversa del coeficiente de la ley de potencias  $\mathcal{T}(t) = (1/\alpha)t$ . De esta forma,  $\alpha$  se obtiene fácilmente con un ajuste lineal y su evolución se monitoriza de manera bastante directa. A diferencia de la representación del tipo log-log, en esta se prescinde de los valores absolutos y ajustamos la forma de la función de una manera menos ambigua.

En la Figura 4.6 se representa en una misma gráfica la función  $\mathcal{T}(t)$  para cinco valores de la exposición (en cada curva se representa el promedio de los experimentos correspondientes a dicha exposición). Para cualquiera de estas curvas, el tiempo de vida media instantáneo es mayor a medida que aumenta el tiempo de emisión (los decaimientos, analizados instantáneamente, se hacen más lentos cuanto mayor es el tiempo de emisión) y muestran una dependencia aproximadamente lineal, como cabe esperar de una ley de potencias aproximada.

La característica más interesante es que la pendiente de la función  $\mathcal{T}(t)$  toma valores ligeramente más altos para exposiciones  $H$  altas, lo que, en principio, supone valores de  $\alpha$  más bajos. En otras palabras, las exposiciones altas dan lugar a decaimientos algo más lentos, aunque siempre alcanzando un comportamiento muy aproximado a una ley de potencias.

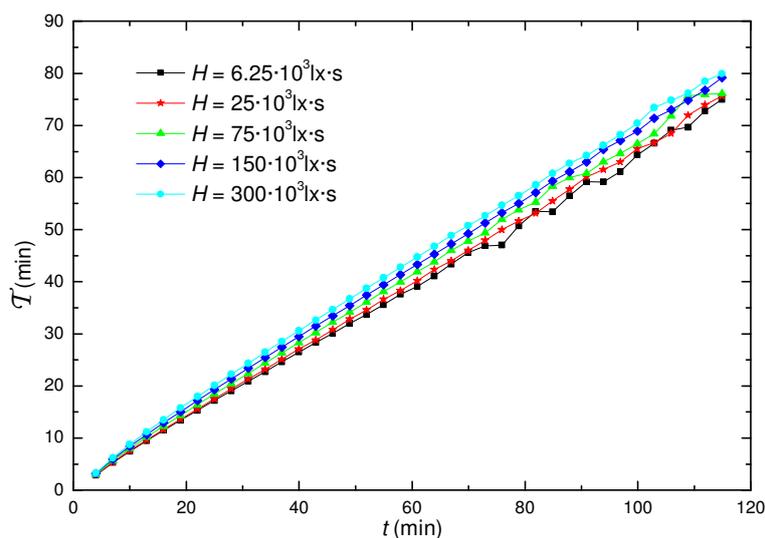


Figura 4.6. Tiempo de decaimiento instantáneo (medio) en función del tiempo de emisión para cinco exposiciones:  $6,25 \cdot 10^3$ ,  $25 \cdot 10^3$ ,  $75 \cdot 10^3$ ,  $225 \cdot 10^3$  y  $300 \cdot 10^3$  lx·s.

#### **4.2.2. Coeficientes de la ley de potencias y reciprocidad**

Si observamos con más detenimiento las rectas de la Figura 4.6 y buscamos la pendiente para conocer el coeficiente de la ley de potencias del decaimiento, comprobamos que aparecen dos zonas con pendientes ligeramente diferenciadas: una primera zona hasta aproximadamente 20 minutos y otra hasta los 120 minutos medidos. Estas pendientes se pueden representar separadamente en función de la exposición de las muestras (Figura.4.7). Se observa una evolución algo distinta en ambas zonas. Cuando  $H$  aumenta, el coeficiente del primer tramo,  $\alpha_1$ , disminuye, es decir, los decaimientos son más lentos en los instantes iniciales al aumentar la exposición. Sin embargo, el coeficiente de la ley de potencias del segundo tramo, aunque también se observa una ligera disminución, se mantiene aproximadamente constante para todos los  $H$  medidos.

La existencia de un coeficiente  $\alpha_2$ , mayor y más estable que el  $\alpha_1$ , se corresponde con la aceleración del decaimiento en la representación log-log, una curva típicamente cóncava. Este hecho tiene su importancia, ya que las normativas, a la hora de conocer el comportamiento de una curva para largos tiempos de emisión, piden hacer una extrapolación lineal usando punto a lo largo de la gráfica log-log. Lo que se observa aquí (y mencionaremos de nuevo más adelante) es que a la hora de extrapolar para obtener puntos fuera del rango de medida hay que utilizar puntos situados en tiempos altos de emisión ( $t > 30\text{min}$ ). Posiblemente estos valores tuvieran demasiado ruido con los materiales y sistemas de detección existentes hace 20 o 30 años, pero no es el caso hoy días (podemos medir curvas de emisión de varios días).

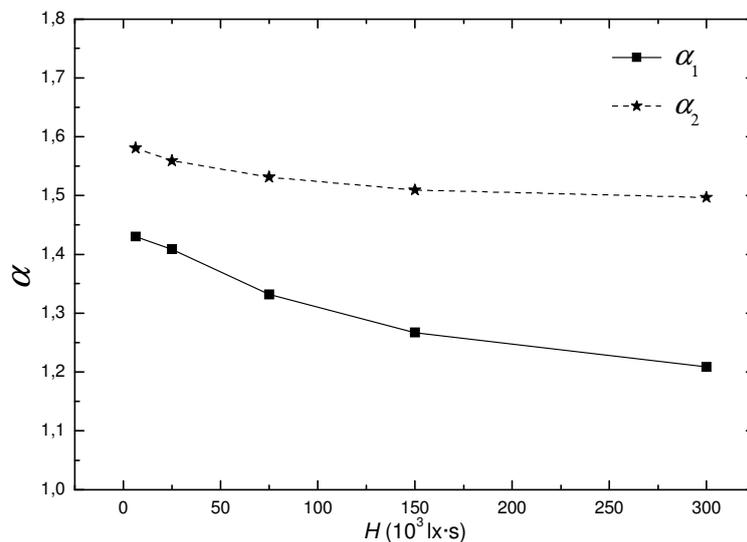


Figura 4.7. Coeficientes de la ley de potencias de los dos tramos en función de  $H$ .

Finalmente, y para analizar el comportamiento de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  en condiciones de reciprocidad, examinaremos la forma de las curvas, para un  $H$  dado y distintas  $E$ , a través de sus coeficientes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ . En la Figura 4.8 se representan los coeficientes para tres valores de  $H$  y para todos los pares  $(E, t_{exc})$  medidos experimentalmente.

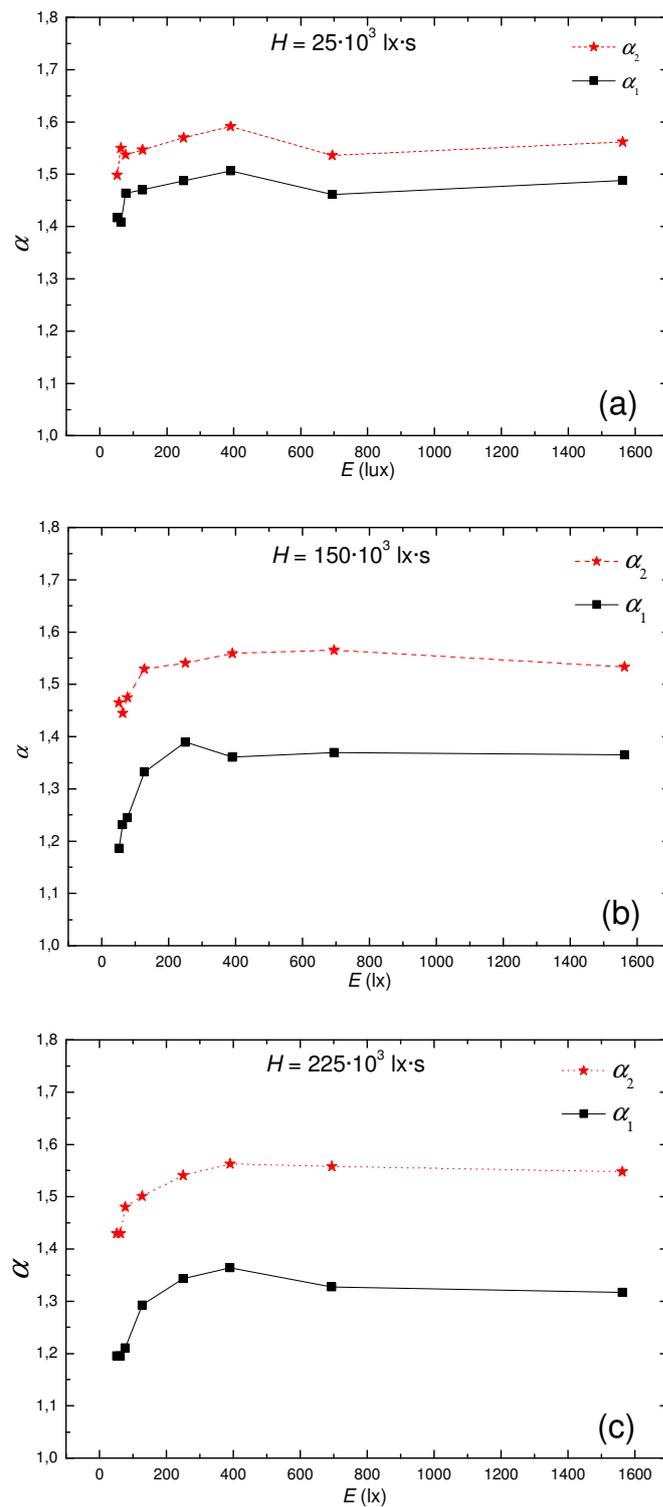


Figura 4.8. Evolución de los coeficientes de la ley de potencias que rigen el decaimiento de la emisión en función de la iluminación recibida (para tres valores de exposición).

Vemos que los coeficientes aumentan de forma rápida para iluminaciones pequeñas, pero alcanzan pronto un valor estable. Esta zona aproximadamente constante para

ambos coeficientes de emisión implica reciprocidad, ya que significa que la forma de la curva permanece estable en sus dos zonas para distintos productos  $E \cdot t_{exc}$ . Esta caída de los valores de  $\alpha$  a  $E$  bajas, ilustra lo que ya se ha comentado acerca de los efectos de los largos tiempos de carga, aunque no añade ninguna información sobre el mecanismo de ese efecto. De la misma forma que para  $E$  bajas ( $t_{exc}$  altos) se rompe la reciprocidad, es esperable que ocurra algo similar para un régimen de  $E$  suficientemente alto (con sus correspondientes  $t_{exc}$  bajos). Sin embargo, ni el control de obturación ni las posibilidades de iluminación nos han permitido alcanzar ese supuesto límite (Eventualmente, no sólo fallará la reciprocidad para  $t_{exc}$  bajos, sino que la propia ley de potencias ha de truncarse para  $t$  muy bajos (si no  $P(t) \rightarrow \infty$ ), y es esperable que lo haga hacia alguna forma de decaimiento de tipo exponencial, pero esto ocurrirá en un rango de tiempos asociados a las vidas medias de fluorescencia, en el rango  $10^{-7} - 10^{-9}$ s aproximadamente).

Analizando las variaciones en función de la exposición, se observa que los valores del coeficiente  $\alpha_2$  se mantienen constante en torno a 1.55, para las tres exposiciones (a excepción de las  $E$  bajas), es decir, independientemente de la exposición recibida la forma del decaimiento es similar para los tiempos de emisión de 20-120min. En cambio, el coeficiente del primer tramo de emisión,  $\alpha_1$  va disminuyendo a medida que  $H$  aumenta, comportamiento que ya se ha descrito en la Figura 4.7.

Resumiendo lo observado en este apartado, concluimos que cuando la forma de las curvas de emisión es analizada, mediante una función instantánea como  $\mathcal{I}(t)$ , se observan tres hechos interesantes: (i) el coeficiente de la ley de potencias disminuye al aumentar la exposición, hasta saturar; (ii) cada curva de emisión presenta dos leyes de potencias, cuya transición está alrededor de los 20min, y mientras la segunda zona tiene un coeficiente muy estable, la primera tiene un coeficiente que se reduce al aumentar  $H$ , y (iii) para cada exposición  $H$ , la forma de la curva de emisión es estable por debajo de cierto valor de  $t_{exc}$  y los coeficientes se reducen significativamente al incrementarlo. En otras palabras, tanto los valores de las curvas de emisión como su forma funcional presentan una simetría entre  $t_{exc}$  y  $E$ , a la que nos hemos referido como reciprocidad, que se rompe para  $t_{exc}$  muy largos.

### 4.3. SIMULACIÓN MEDIANTE UN MODELO DE CONVOLUCIÓN

Para simular los resultados experimentales con un sencillo modelo, hemos realizado la convolución de una función estimulación cuadrada,  $E(t)$  definida en el intervalo  $[-t_{exc}, 0]$ , con la función respuesta de estos materiales que se aproxima a una ley de potencias del tipo  $P(t) \approx P_0 \cdot t^{-\alpha}$ . Obtenemos la función  $P(t)$  dada por la expresión:

$$P(t) = E(t) \otimes P_o(t) = \int_{-t_{exc}}^0 E \cdot P_o(t-t')^{-\alpha} dt' = \frac{E \cdot P_0}{\alpha - 1} \left[ t^{1-\alpha} - (t + t_{exc})^{1-\alpha} \right] \quad (4.2)$$

Esta curva está considerando el hecho de que la emisión se produce también durante el tiempo de carga. Aunque la consideración de que el material responde a una función impulso instantánea (delta) con una ley de potencia exacta es una simple aproximación, el modelo nos permite dar cuenta de lo que hemos llamado “carga con pérdidas”.

Si simulamos la emisión para dos valores de exposición como alguno de los casos experimentales,  $E = 250\text{lx}$  y  $t_{exc} = 150\text{s}$  y  $900\text{s}$ , se observa un buen ajuste entre los resultados de la simulación y los valores experimentales en la típica representación log-log (Figura 4.9). Como vemos, la curva simulada es capaz de reproducir la falta de linealidad observada casi siempre al representar en doble logaritmo la emisión en función del tiempo. Este acuerdo da soporte a la idea de que la principal causa de discrepancia con una ley de potencias para bajos tiempos de emisión es la existencia de emisión durante el tiempo que la muestra está siendo excitada. A pesar del interés de este resultado, por ser capaz de reproducir las pérdidas debidas a los tiempos de carga, el modelo no explica en ningún caso la inversión observada en las curvas de emisión para tiempos de emisión largos. Esto es lógico, ya que el proceso de convolución puede dar cuenta de la emisión durante el tiempo de excitación, pero el modelo no contiene ninguna información sobre la respuesta del material cuando los tiempos de carga son más prolongados.

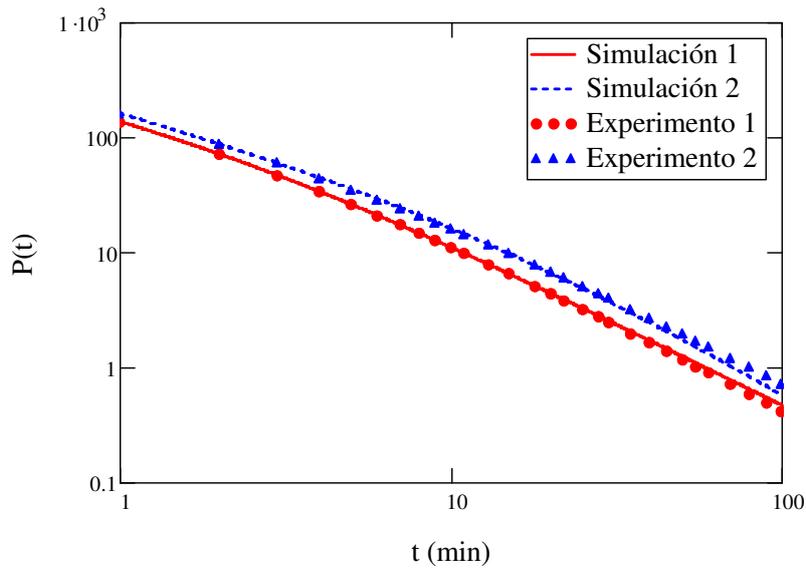
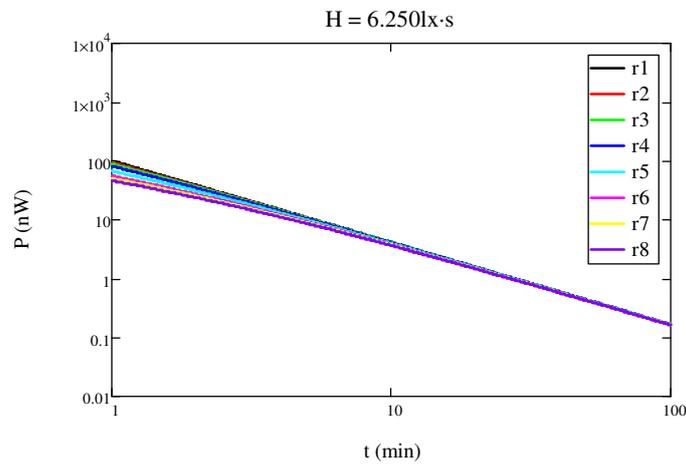


Figura 4.9. Comparativa entre los resultados experimentales y la simulación en condiciones de excitación  $E = 250\text{lx}$  y  $t_{exc} = 150\text{s}$  (1) y  $t_{exc} = 900\text{s}$  (2).

Por último, resulta interesante simular un conjunto de pares  $[E, t_{exc}]$  correspondientes a una exposición constante de forma que podemos observar el efecto de la carga sobre un conjunto de situaciones “recíprocas”, tal como se mostró en la Figura 5.2. En la Figura 4.10 se muestran los casos de  $H = 6.250\text{lx}\cdot\text{s}$ ,  $H = 75\cdot 10^3\text{lx}\cdot\text{s}$  y  $H = 300\cdot 10^3\text{lx}\cdot\text{s}$ .



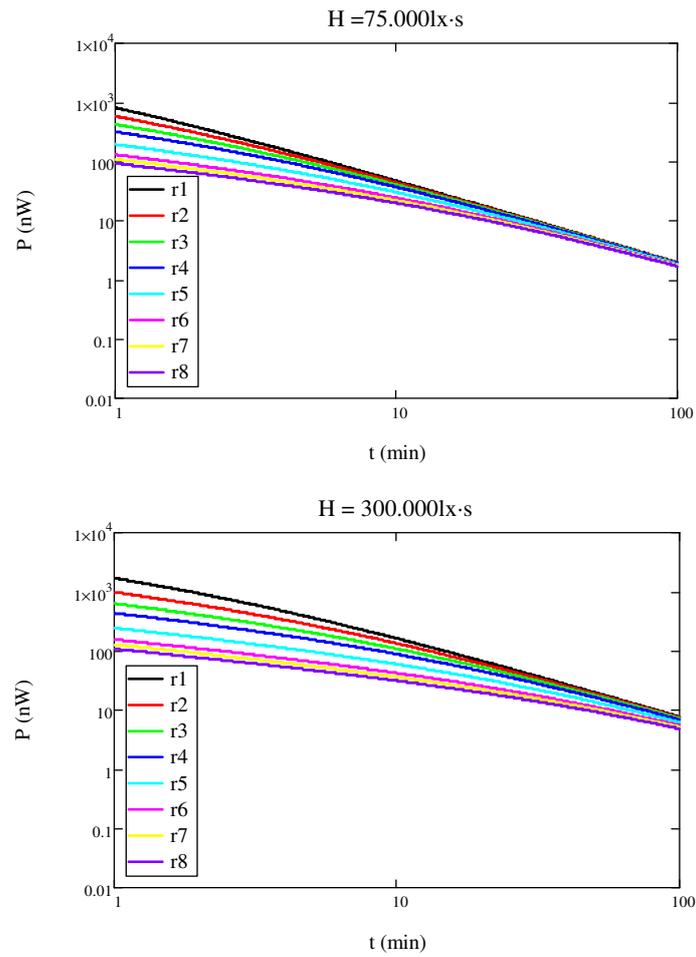


Figura 4.10. Simulación de la potencia emitida para pares  $[E, t_{exc}]$  correspondientes a tres valores de  $H$  constante.

---

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

---

### 1. Tareas desarrolladas

El trabajo realizado en esta Tesis Doctoral ha supuesto el desarrollo de un gran número de tareas. A continuación se enumeran y resumen las más importantes:

Para el conocimiento de las características de las materias primas:

- Se ha estudiado la homogeneidad del vidrio de reciclaje recibido de los distintos proveedores, ya que es la principal material prima del producto. Se ha comparado la distribución de grano de dicho vidrio tras la etapa de molienda.
- Se ha analizado la distribución granulométrica de la *pasta* de vidrio para garantizar las características granulométricas óptimas para la etapa de prensado.
- Se ha estudiado la evolución de muestras de la pasta de vidrio en función de la temperatura para conocer las temperaturas características: de deformación, de formación de esfera y semiesfera. Así hemos obtenido información acerca del proceso de *sinterización* que sufre el vidrio y de su evolución.
- Se ha realizado un estudio de mercado y se han seleccionado materiales inorgánicos fosforescentes desarrollados durante los últimos veinte años y conocidos como *fósforos de larga duración*, basados en aluminatos de alcalinotérreos dopados con iones de tierras raras. Son productos con alto poder de emisión y largos tiempos de decaimiento, capaces de emitir luz visible en la zona del espectro cercano al máximo

de la sensibilidad espectral del ojo humano adaptado a la oscuridad. Esto los hace adecuados para su uso en aplicaciones como la señalización en los sistemas de seguridad contra incendios. El pigmento fosforescente PLO-6C de la empresa Global Trade Alliance, INC. y el MHG-4B de la empresa LANXI Minhui Photoluminescent Co., Ltd. han sido seleccionados con criterios de eficiencia luminosa y de precio. Poseen características de emisión de luz, espectro de absorción y color de emisión adecuados para ser utilizados como materia prima en la elaboración del mosaico fosforescente que ha de cumplir los requisitos de emisión exigidos en el apartado de  *baldosas cerámicas*  de la norma española UNE 23035 “Seguridad contra incendios. Señalización fotoluminiscente. Parte 4: Condiciones generales. Mediciones y clasificación”.

- Se han elaborado las muestras de mosaico vítreo necesarias para el estudio, usando polvo de vidrio como materia prima y pigmentos fosforescentes añadidos en distintas proporciones, siguiendo las etapas del proceso de fabricación de la empresa Hispano Italiana de Revestimiento, S. A. Algunas de ellas se han llevado a cabo en el laboratorio de la empresa mediante métodos manuales y otras utilizando la maquinaria industrial.

#### Para el conocimiento de las características de emisión luminiscente

- Se ha estudiado el fenómeno de la luminiscencia y en particular, la fotoluminiscencia como la emisión de luz en el rango espectral correspondiente al visible (ó zona visible) producida por la radiación electromagnética (desde luz visible hasta ultravioleta) incidiendo sobre la materia. Se ha partido del conocimiento clásico del fenómeno, pasando por su descripción física del siglo XX y hasta las propuestas de mecanismos de almacenaje de energía propios de los fósforos de última generación.
- Se ha configurado un montaje experimental en el laboratorio del Grupo de Óptica de la Universidad de Cantabria con el fin de estimular de forma controlada las muestras luminiscentes desarrolladas y poder después detectar la emisión en función del tiempo. Las características del montaje experimental cumplen con los requisitos exigidos en la norma UNE 23 035 “Seguridad contra incendios. Señalización fotoluminiscente. Parte 1: Medida y calificación”.

- Se ha elaborado un programa para la adquisición automatizada de los datos de potencia emitida por la muestra, que son detectados y almacenados en un ordenador.
- Se ha validado el sistema de medida mediante la comparación con ensayos realizados por dos laboratorios acreditados para conocer los valores de emisión de ciertas muestras ya caracterizadas en nuestra instalación y así poder transformar el valor obtenido con nuestra configuración experimental, potencia luminosa detectada,  $P$ , en valores de luminancia,  $L$ .

## **2. Principales resultados alcanzados**

Una gran parte de la tesis está dedicada a estudiar la influencia de los distintos factores de fabricación sobre las propiedades luminiscentes del producto final. Agrupamos estos resultados bajo tres epígrafes:

### Dependencia de la luminancia con la composición de las materias primas:

- La concentración de los fósforos en el producto final es un factor clave en las propiedades de emisión. Al estudiar la relación entre la potencia emitida por la muestra y la concentración del fósforo se observa un comportamiento lineal hasta un valor de concentración de pigmento (aproximadamente 5% añadido) y a partir de este valor comienza a saturar, alcanzando un máximo para el 7% de pigmento añadido. A partir de esta concentración la emisión disminuye, se produce una extinción de la fosforescencia con la concentración. Se ha obtenido una expresión que relaciona la potencia emitida con la concentración de fósforo y que nos ha permitido proponer una concentración del 3% como idónea para las necesidades iniciales de cumplimiento de requisitos de emisión.
- Se ha observado que el pigmento MHG-4B con tamaño de grano entre [65-75] $\mu\text{m}$  presenta los mejores resultados en los valores de emisión fosforescente. Esta información es importante ya que los pigmentos seleccionados, PLO-6C y MHG-4B, basados en aluminatos de alcalinotérreos dopados con  $\text{Eu}^{+2}$  y  $\text{Dy}^{+3}$ , presentan no sólo distinta composición estequiométrica sino también distinto tamaño de grano.
- Y en cuanto al vidrio, y dado que es material de desecho, puede existir mucha variación entre partidas (a pesar de ser suministrado por proveedores fijos). Esto provoca cambios en la granulometría y el color del polvo de vidrio, que pueden

afectar a las propiedades del producto final. Hemos comprobado que la variabilidad en la emisión fotoluminiscente debida a la variación de la pasta de vidrio implica una desviación típica (en valor relativo) de entre el 13 - 14%.

#### Dependencia de la luminancia con las etapas del proceso de fabricación:

La fabricación del mosaico fosforescente se realiza siguiendo las etapas del proceso productivo de la empresa: molienda, mezclado, prensado y sinterizado. Hemos tratado de aislar y cuantificar el efecto de cada una de dichas etapas sobre la luminancia final del mosaico.

- La granulometría del vidrio molido, además de afectar al aspecto superficial y a las propiedades mecánicas de producto, influye sobre las características de emisión. Se ha observado que la emisión de las muestras se incrementa para concentraciones altas del grano más fino ( $<100\mu\text{m}$ ).
- Se ha encontrado que el tiempo que transcurre desde que se añade agua a la mezcla de materias primas y se moldea la pastilla hasta que se introduce en el horno tiene gran influencia en el resultado final. Se aconseja la reducción de dicho tiempo al mínimo durante el proceso de fabricación, ya que se ha observado una disminución en la luminancia al aumentar el tiempo de espera.
- Se ha observado que la temperatura de sinterización de las muestras en el horno afecta a la emisión fosforescente. La luminancia disminuye al fabricar las muestras a temperaturas menores. Por ello, el ciclo de temperatura de fabricación utilizado ha sido el correspondiente a la “Serie NIEBLA” ( $T_{\text{máx}} = 880^{\circ}\text{C}$ )

#### Dependencia de la luminancia con las condiciones de estimulación:

- Se observa la existencia de un fenómeno de saturación de la potencia luminosa emitida por la muestra al aumentar los parámetros que intervienen en la *exposición* a la que se someten las muestras, es decir el tiempo de excitación y la iluminación recibida. Esta saturación está relacionada con la capacidad máxima de almacenamiento de energía del material. En nuestro caso se observó que, para el pigmento PLO-6C con una concentración del 7% añadido, esta saturación aparecía, por ejemplo para una iluminación de 1000lx durante 180s ó para 700lx de iluminación durante 300s de excitación.

Finalmente, hemos intentado profundizar en el conocimiento de los mecanismos de almacenamiento de luz en materiales con pigmentos fosforescentes de alta eficiencia embebidos en una matriz vítrea, un medio altamente difusor y poco absorbente. Es difícil conocer en detalle dichos mecanismos debido a la complejidad de los procesos internos que median entre la absorción y la emisión de estos fósforos, por lo que se hace necesario disponer cuando menos de una buena caracterización de su comportamiento. Los resultados más interesantes en este apartado han sido:

- Al medir y estudiar la forma de las curvas de decaimiento para la emisión del mosaico fosforescente, se comprueba que estos procesos, como es bien sabido, se ajustan a una ley de potencias, aunque hay una desviación significativa de ese comportamiento que requiere un análisis. Optamos por plantear un conjunto de experimentos en los que la cantidad de energía total recibida por las muestras se mantuviese constante (examinando la posible relación recíproca entre la iluminación y el tiempo de excitación como mecanismos alternativos para suministrar la energía al material).
- Se ha observado que la energía emitida por materiales vítreos fosforescentes depende de cómo el material haya almacenado la energía durante el tiempo que dura la exposición a la fuente excitadora, es decir, depende de la iluminación y del tiempo de excitación. Esto supone una desviación muy interesante de la ley de reciprocidad ya que aparece una variación de la eficiencia con dicho tiempo de excitación. Las diferencias a  $t$  (tiempos de emisión) bajos son esperables ya que son debidas a las pérdidas durante el proceso de carga, pero aparece un cruce de curvas de igual  $H$  para  $t$  altos que indica una falta de reciprocidad cuya causa no está clara, pero que tiende a favorecer las estimulaciones lentas y débiles, frente a las rápidas e intensas. Para tiempos de emisión intermedios ambos efectos se equiparan y puede aparecer un mínimo en la eficiencia de la carga.
- Se ha realizado una simulación mediante un sencillo modelo de convolución y se han reproducido las pérdidas debidas a los tiempos de carga, es decir, se observa cierta curvatura en la función  $P(t)$  que hace que su forma se aleje de una ley de potencias. Este modelo de convolución, como es lógico, no reproduce el entrecruzamiento de curvas de igual  $H$  observado en el experimento.

- Hemos analizado la forma de las curvas de emisión, mediante una función temporal, semejante a una vida media instantánea,  $\mathcal{T}(t)$ , y se han observado tres hechos interesantes:
  - i) El coeficiente de la ley de potencias disminuye al aumentar la exposición, hasta saturar;
  - ii) Cada curva de emisión puede ajustarse cómodamente con dos leyes de potencias, cuya transición está alrededor de los 20min, y mientras la segunda zona tiene un coeficiente muy estable, la primera tiene un coeficiente que se reduce al aumentar  $H$ ;
  - iii) Para cada exposición  $H$ , la forma de la curva de emisión es estable por debajo de cierto valor de  $t_{exc.}$  y los coeficientes se reducen significativamente al incrementarlo.

### **3. Desarrollo de productos**

Los resultados obtenidos durante esta tesis doctoral nos han permitido proponer un nuevo producto destinado a servir de revestimiento para interiores y exteriores fabricado con vidrio de reciclaje y un pigmento fotoluminiscente para su comercialización por la empresa Hispano Italiana de Revestimientos, S. A. Este producto cumple con los requisitos exigidos por la normativa europea de señalización fotoluminiscente para la seguridad contra incendios.

- El mosaico vítreo fosforescente desarrollado se comercializa en dos gamas de producto en función de la categoría de emisión definida en la norma. Denominamos *Starlight Mosaic* (Categoría B) al mosaico que lleva embebido el pigmento en todo el volumen de la pieza de vidrio, ya que es añadido y mezclado con el polvo de vidrio y *New Starlight Mosaic* (Categoría A) al mosaico que lleva un depósito de un esmalte fosforescente con excelentes propiedades de emisión, compuesto por un vidrio con baja temperatura de fusión y el fósforo, sobre la pieza de vidrio sinterizado. Además, éste último puede usarse como recubrimiento de suelos con propiedades antideslizantes manteniendo sus propiedades fosforescentes y su categoría de emisión.

#### **4. Futuras propuestas de estudio**

##### Dependencia de la luminancia con la temperatura de ensayo

La forma de la curva de emisión de un material fosforescente depende fuertemente de la temperatura. La distribución de Boltzmann nos dice que habrá más emisión cuanto más se acerque  $K_B T$  a la diferencia entre las energías de las trampas y las energías de los niveles de partida de la transición responsable de la emisión. Esta es la razón por la que se han llevado a cabo muchos estudios de la dependencia de la emisión con la  $T$  [45]. Este es también el motivo por el que la norma fija un intervalo de temperaturas [19°C-25°C] para el desarrollo de los ensayos, intervalo que hemos mantenido durante las medidas presentadas en este trabajo. Sería interesante, por tanto, contemplar algunos de los estudios presentados en esta tesis, desde el punto de vista de su dependencia con  $T$  (efectos de saturación, forma de las curvas, etc.)

##### Estudio de la fosforescencia para tiempos de emisión cortos

Por razones prácticas los tiempos de emisión en todos los ensayos comienzan a medirse a partir de minuto 1. La razón fundamental es que el dispositivo de excitación y el de medida de la emisión son diferentes. Sin embargo, es obvio que una ley de potencias deja de verificarse para tiempos de emisión muy cortos (predice emisión infinita para  $t = 0$ ). La transición entre una ley de potencias y lo que ha de ser una ley exponencial, queda en un dominio de tiempos mucho más cortos. Dicha transición tendría gran interés en la caracterización de los pigmentos y de sus mecanismos de emisión, pero exigiría un montaje único bastante diferente del que disponemos.

##### Estudio de la reciprocidad para valores extremos de la exposición $H$

En los ensayos realizados se han observado algunas desviaciones importantes de la ley de reciprocidad para  $E$  bajos y  $t_{exc}$  largos. Sin embargo, sería muy interesante explorar el comportamiento de la ley en el otro extremo, es decir, para  $t_{exc}$  muy cortos y  $E$  altos. Esto requiere lámparas más potentes y sistemas de obturación más rápidos a la vez que aptos para estas potencias. Estos experimentos permitirían confirmar alguno de nuestros resultados más interesantes, como el de los entrecruzamientos de las curvas descrito en el capítulo 4.

## **5. Otros resultados de la investigación**

- **SPIN-OFF**: A raíz del desarrollo y estudios llevados a cabo la empresa junto con investigadores del grupo de Óptica, han constituido la empresa **FOTOGLASS, S. L.**, premiada en el V Concurso de Creación de Empresas de Base Tecnológica de SODERCAN en noviembre de 2008.

- **PATENTE**: A lo largo del desarrollo del producto se ha implementado un nuevo proceso productivo que ha dado lugar a una patente titulada **“Proceso para la decoración de soportes vítreos sinterizados”**. Patente de Invención P200900958 concedida en junio de 2012.

- **TESINA DE LICENCIATURA**

**“Desarrollo de materiales vítreos fotoluminiscentes destinados al revestimiento y señalización en la construcción”**. M<sup>a</sup> Jesús Pérez Expósito. Universidad de Cantabria. Marzo 2004, Santander.

- **PUBLICACIONES**

**“Saturation processes of photoluminescent pigments embedded in sinterized glass”**, M. J. Pérez, I. González, J. M. Saiz, F. Moreno, F. González, Journal of Modern Optics, Vol. 56, No. 13, pp. 1466-1474 (2009).

**“Emission curves vs charging conditions in phosphorescent pigments embedded in sintered glass: Is there a reciprocity law?”**. M. J. Pérez, J. M. Saiz and F. Moreno, Optics Communications, Vol. 285, pp. 4413–4419 (2012).

- **CONGRESOS**

**“Desarrollo de materiales vítreos fotoluminiscentes destinados al revestimiento y señalización en la construcción”**. M. J. Pérez, J. M. Sanz, J. M. Saiz, F. González, F. Moreno. VIII Reunión Nacional de Óptica. Septiembre 2006, Alicante.

**“Saturación del color en vidrio sinterizado”**. J. M. Sanz, M. J. Pérez, J. M. Saiz, F. González, F. Moreno, VIII Reunión Nacional de Óptica. Septiembre 2006, Alicante.

**“Propiedades Ópticas en vidrio sinterizado”**. M. J. Pérez, J. M. Sanz, J. M. Saiz, F. González y F. Moreno. XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Octubre 2007, Toledo.

**“Leyes de potencias para el decaimiento de la emisión de luz por pigmentos fosforescentes embebidos en materiales vítreos”**. M. J. Pérez, J. M. Saiz, F. Moreno y F. González. IX Reunión Nacional de Óptica. Septiembre 2009, Orense.

**“New glass-based phosphorescent material for construction and safety applications”**. M. J. Pérez, J. M. Saiz, J. M. Sanz, F. González and F. Moreno. XXXVII IAHS World Congress on Housing. October 2010, Santander.

**“Emisión de luz en materiales vítreos fosforescentes: comparación modelo teórico – experimento”**. M. J. Pérez, F. Moreno, J. M. Saiz y F. González. XXXIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física. Septiembre 2011, Santander.

**“Emisión fosforescente en pigmentos de alta eficiencia y la ley de reciprocidad”**. M. J. Pérez, J. M. Saiz y F. Moreno. X Reunión Nacional de Óptica. Septiembre 2012, Zaragoza.

- ASISTENCIA A FERIAS DEL SECTOR

**“CEVISAMA Salón Internacional de Cerámica para Arquitectura, Equipamiento de Baño, Piedra natural, Materias primas, Esmaltes, Fritas y Maquinaria”**. Presentación de *Starlight Mosaic*. Valencia, Febrero, 2006.

**“CERSAIE Feria Internacional para baldosas cerámicas y equipamiento de baño”**, Presentación de *Starlight Mosaic*. Bolonia, Italia. Septiembre, 2006.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] Pan, Z., Lu, Y. and Liu, F. “Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr<sup>3+</sup>-doped zinc gallogermanates”, *Nat. Mater.*, 11, 58-63, 2012.
- [2] Smet, P.F., Poelman, D. and Hehlen, M.P. “Focus issue introduction: persistent phosphors”, *Opt. Mater. Express*, 2 (4), 452-454, 2012.
- [3] Hispano Italiana de Revestimientos, S. A.  
<http://www.hisbalit.es>, <http://www.starlightmosaic.es>
- [4] Fernández Navarro, J.M. “El vidrio: constitución, fabricación, propiedades”. *Instituto de Cerámica y Vidrio*, C.S.I.C. Madrid, 1985.
- [5] Sorroche, A., Dumont, A. “Historia del vidrio”, *Técnica Industrial*, 257, 26-32, 2005.
- [6] Saint Gobain Glass España. <http://www.saint-gobain-glass.com>
- [7] Microscopía de calefacción. Instituto de Cerámica y Vidrio. C. S. I. C.  
<http://www.icv.csic.es>
- [8] “UNE-EN 14411 Baldosas Cerámicas: Definiciones, clasificación, características y marcado” (ISO 13006:1998, modificada), *Asociación Española de Normalización y Certificación*, Grupo 42, 2004.
- [9] Henríquez, B. “La luz sin llamas: breve historia de la luminiscencia”,  
<http://www.cubasolar.cu>
- [10] Harvey, E.N. “A history of luminescence”, *Amer. Phil. Soc.*, Philadelphia, USA, 1957.
- [11] Encyclopaedia Britannica, CD. Ed. Encyclopaedia Britannica, 15<sup>a</sup> Ed., 1999.
- [12] Lándsberg, G.S. “Óptica”, 2<sup>o</sup> Tomo, Ed. Mir, 1984
- [13] Shionoya, S. and Yen, W.M. “Phosphor Handbook”, Ed. CRC Press, USA, 1999.
- [14] Brito, H.F., Hölsä, J., Laamanen, T., Lastusaari, M., Malkamäki, M. and Rodrigues, L.C.V. “Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work”, *Opt. Mater. Express*, 2 (4), 371-379, 2012.
- [15] Franz, K.A., Kehr, W.G., Siggel, A., Wiczoreck, J., Adam, W. “Luminescent Materials”. *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6<sup>a</sup> Ed. Electronic Release, Ed. Wiley-VCH, Germany, 1999.

Referencias bibliográficas

- [16] “UNE 23 035 Seguridad contra incendios. Señalización fotoluminiscente. Partes 1-4”, *Asociación Española de Normalización y Certificación*, Madrid. 1995, 1999 y 2003.
- [17] “DIN 67 510 Photoluminescent pigments and products. Parts 1-4”, *Deutsches Institut für Normung e. V.*, Germany. 2001, 2008 y 2009.
- [18] Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N. and Murayama, Y. “A new long phosphorescent phosphor with high brightness,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ”, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2670-2673, 1996.
- [19] Nakazawa, E. and Mochida, T. “Traps in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  phosphor with rare earth ion doping”, *J. Lumin.*, 72-74, 236-237, 1997.
- [20] Katsumata, T., Nabae, T., Sasajima, K. and Matsuzawa, T. “Growth and characteristics of long persistent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  based phosphor crystals by a floating zone technique”, *J. Cryst. Growth*, 183, 361-365, 1998.
- [21] Katsumata, T., Nabae, T., Sasajima, K., Komuro, S. and Morikawa, T. “Effects of composition on the long phosphorescent  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor crystals”, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (9), L243-L245, 1997.
- [22] Katsumata, T., Sakai, R., Komuro, S., Morikawa, T. and Kimura, H. “Growth and characteristics of long duration phosphor crystals”, *J. Cryst. Growth*, 198/199, 869-871, 1999.
- [23] Katsumata, T., Sasajima, K., Nabae, T., Komuro, S. and Morikawa, T. “Characterization of strontium aluminate crystals used for long-duration phosphors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (2), 413-416, 1998.
- [24] Jia, W., Yuan, H., Lu, L., Liu, H. and Yen, W.M. “Phosphorescent dynamics in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  single crystal fibers”, *J. Lumin.*, 76-77, 424-428, 1998.
- [25] Katsumata, T., Toyomane, S., Tonegawa, A., Kanai, Y., Kaneyama, U., Shakuno, K., Sakai, R., Komuro, S. and Morikawa, T., “Characterization of trap levels in long-duration phosphor crystals”, *J. Crystal Growth*, 237-239, 361-366, 2002.
- [26] LANXI Minhui Photoluminescent Co., Ltd. <http://www.mphotoluminescent.com>
- [27] HAMAMATSU PHOTONICS K.K., Electron Tube Center. 1999. <http://www.hamamatsu.com>
- [28] MINOLTA SPAIN, S. A. <http://www.minolta.es>
- [29] NEWPORT CORPORATION. <http://www.newport.com>
- [30] Pérez, M.J. “Desarrollo de materiales vítreos fotoluminiscentes destinados al revestimiento y señalización en la construcción”, *Tesina de Licenciatura*, Universidad de Cantabria, 2004.

- [31] Pérez, M.J., González, I., Saiz, J.M., Moreno, F. and González, F. “Saturation processes of photoluminescent pigments embedded in sinterized glass”, *J. Mod. Opt.*, 56, 1466-1474, 2009.
- [32] Pérez, M.J., Saiz, J.M. and Moreno, F. “Emission curves vs charging conditions in phosphorescent pigments embedded in sintered glass: Is there a reciprocity law?”, *Opt. Commun.*, 285, 4413-4419, 2012.
- [33] Randall, J.T. and Wilkins M.H.F. “Phosphorescence and electron traps. II: The interpretation of long-period phosphorescence”, *Proc. Roy. Soc. A*, 184, 390-407, 1945.
- [34] Yamaga, M., Ohsumi, Y., Nakayama, T., Kashiwagura, N., Kodama, N. and Han, T.P.J. “Long-lasting phosphorescence in Ce-doped oxides” *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 20, S471-S475, 2009.
- [35] Webb, J.H. “Low intensity reciprocity-law failure in photographic exposure: energy depth of electron traps in latent-image formation; number of quanta required to form the stable sublatent image”, *J. Opt. Soc. Am.*, 40 (1), 3-13, 1950.
- [36] Almeida, A., Sobol, W.T., Barnes, G.T. “Characterization of the reciprocity law failure in three mammography screen-film systems”, *Med. Phys.*, 26 (5), 682-8, 1999.
- [37] Martin, J.W., Chin, J.W. Nguyen, T. “Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review”, *Prog. Org. Coat.*, 47, 292-311, 2003.
- [38] Biesiadzinski, T., Lorenzon, W., Newman, R., Schubnell, M., Tarlé, G., Weaverdyck, C. “Measurement of reciprocity failure in near infrared detectors”, *P. Astron. Soc. Pac.*, 123, 179-186, 2011.
- [39] Ferrero, A. Campos, J. and Pons, A. “Apparent violation of the radiant exposure reciprocity law in interline CCDs”, *Appl. Opt.*, 45 (17), 3991-3997, 2006.
- [40] Casas Peláez, J. “Óptica”.7ª Ed. Librería Pons, 1994.
- [41] Berglund, A.J. “Nonexponential statistics of fluorescence photobleaching”, *J. Chem. Phys.*, 121, 7, 2899-2903, 2004.
- [42] Jia, D. “Charging curves and excitation spectrum of long persistent phosphor  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ”, *Opt. Mater.*, 22, 65-69, 2003.
- [43] Fondado, A., Mira, J. and Rivas, J. “Power-law decay in first-order relaxation processes”, *Phys. Rev. B*, 72, 024302-1-6, 2005.
- [44] Huntley, D.J. “An explanation of the power-law decay of luminescence”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, 1359-1365, 2006.
- [45] Kato, K., Tsutai, I., Kamimura, T., Kaneko, F., Shinbo, K., Ohta, M., Kawakami, T. “Thermoluminescence properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  sputtered films with long phosphorescence”, *J. Lumin.*, 82, 213-220, 1999.



# ANEXO I

---

## LA NORMATIVA

---

### **AI.1. Estándar español UNE**

Las siguientes son Normas Españolas relativas a señalización fotoluminiscente elaboradas por el comité técnico AEN/CTN 23 *Seguridad Contra Incendios* cuya Secretaría desempeña TECNIFUEGO-AESPI. Estas normas, editadas e impresas por AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación), son las siguientes:

#### UNE 23035-1

SEGURIDAD CONTRA INCENDIOS. SEÑALIZACION FOTOLUMINISCENTE.  
PARTE 1: MEDIDA Y CALIFICACIÓN.

#### UNE 23035-2

SEGURIDAD CONTRA INCENDIOS. SEÑALIZACION FOTOLUMINISCENTE.  
PARTE 2: MEDIDA DE PRODUCTOS EN EL LUGAR DE UTILIZACION.

#### UNE 23035-3

SEGURIDAD CONTRA INCENDIOS. SEÑALIZACIÓN FOTOLUMINISCENTE.  
PARTE 3: SEÑALIZACIONES Y BALIZAMIENTOS FOTOLUMINISCENTES.

#### UNE 23035-4

SEGURIDAD CONTRA INCENDIOS. SEÑALIZACIÓN FOTOLUMINISCENTE.  
PARTE 4: CONDICIONES GENERALES. MEDICIONES Y CLASIFICACIÓN.

Durante el tiempo que ha durado la elaboración de esta tesis doctoral la citada norma ha sido revisada y modificada (en el año 2003). Por ello, en los estudios iniciales nos hemos referido a los requisitos de la normativa editada en 1995 (partes I y II) ó 1999 (partes III y IV) pero a partir del año 2003, todos los ensayos y resultados se adecuaron a los requisitos establecidos en la nueva edición de todas las partes de la norma.

La norma que resulta de aplicación para nuestro estudio en el laboratorio es la primera de las citadas, UNE 23035-1. Esta norma establece el procedimiento, ensayos y condiciones para la medida de la luminancia de los pigmentos fotoluminiscentes y la clasificación de dichos pigmentos y de los productos con ellos fabricados. Debido a los requerimientos de la normativa vamos a utilizar una serie de conceptos cuyas definiciones son las dadas por dicha norma [16]:

- *Pigmentos fotoluminiscentes*: son aquellos que, después de ser estimulados por una radiación ultravioleta, visible o infrarroja, emiten luz visible, sin ningún otro estímulo, durante un cierto periodo de tiempo, con una luminancia determinada.
- *Productos fotoluminiscentes*: son aquellos que se fabrican utilizando pigmentos fotoluminiscentes, como pinturas ó materiales de recubrimiento (láminas, esmaltes, placas, u otros elementos).
- *Estimulación de pigmentos y productos fotoluminiscentes*: es el suministro a dichos pigmentos o productos de la energía necesaria para producir luminosidad, mediante radiación ultravioleta, visible o infrarroja.
- *Luminancia*: es la intensidad luminosa radiada por unidad de superficie aparente de cualquier cuerpo que emita luz.
- *Atenuación*: es la reducción de la luminancia de los pigmentos fotoluminiscentes o de los productos con ellos fabricados, después de finalizada la estimulación, en función del tiempo.
- *Tiempo de atenuación*: es el transcurrido desde que finaliza la estimulación, hasta que la luminancia se reduce a  $0.3\text{mcd/m}^2$  (aproximadamente 100 veces el valor del límite de visualización para la sensibilidad de un ojo humano adaptado a la oscuridad).
- *Color durante la atenuación*: es el color de los pigmentos fotoluminiscentes, o de los productos con ellos fabricados, durante el tiempo de atenuación.

Según la parte 1 de la norma, los productos fotoluminiscentes se clasifican y califican de acuerdo con los parámetros siguientes:

- Luminancia en  $\text{mcd/m}^2$ , a los 10 y 60min después de finalizada la estimulación.
- Tiempo de atenuación en segundos.
- Color durante la estimulación, se indicará el nombre del campo en el que se sitúe el color durante la estimulación de acuerdo con la Figura AI.1.
- Color durante la atenuación, se indicará el nombre del campo en el que se sitúe el color durante la atenuación de acuerdo con la Figura AI.1.
- Número de esta norma

Para obtener los parámetros anteriores el material fotoluminiscente deberá ser estimulado en unas condiciones determinadas según indica la citada norma. Esta estimulación debe hacerse utilizando luz Xenon, la cual no deberá ser alterada por la anteposición de difusores o de protectores. El objeto recibirá una iluminancia media de 1000lx y homogénea dentro del área evaluada. Este área será circular de diámetro <50mm. La estimulación tendrá una duración de 5min y la temperatura ambiente en el lugar de estimulación será  $(22\pm 3)^\circ\text{C}$ .

Para determinar el tiempo de atenuación, se medirá la luminancia en función del tiempo. Si tras 120min no se ha alcanzado el valor  $0.3\text{mcd/m}^2$ , el tiempo de atenuación se determinará por extrapolación. Se representarán en forma de logaritmo doble los valores de luminancia a los 5, 10, 30, 60 y 120min, después de finalizar la estimulación y se extrapolará linealmente en esta representación gráfica.

Pongamos un ejemplo de clasificación:  $5.0/1.0 - 270 - K - W/UNE 23035$

Interpretación: Clasificación de un pigmento o de un producto, con una luminancia de  $5.0\text{mcd/m}^2$ , 10min después de finalizada la estimulación, y de  $1.0\text{mcd/m}^2$  a los 60min, con un tiempo de atenuación de 270min, con color amarillo verdoso (K) durante la estimulación y de color blanco (W) durante la atenuación.

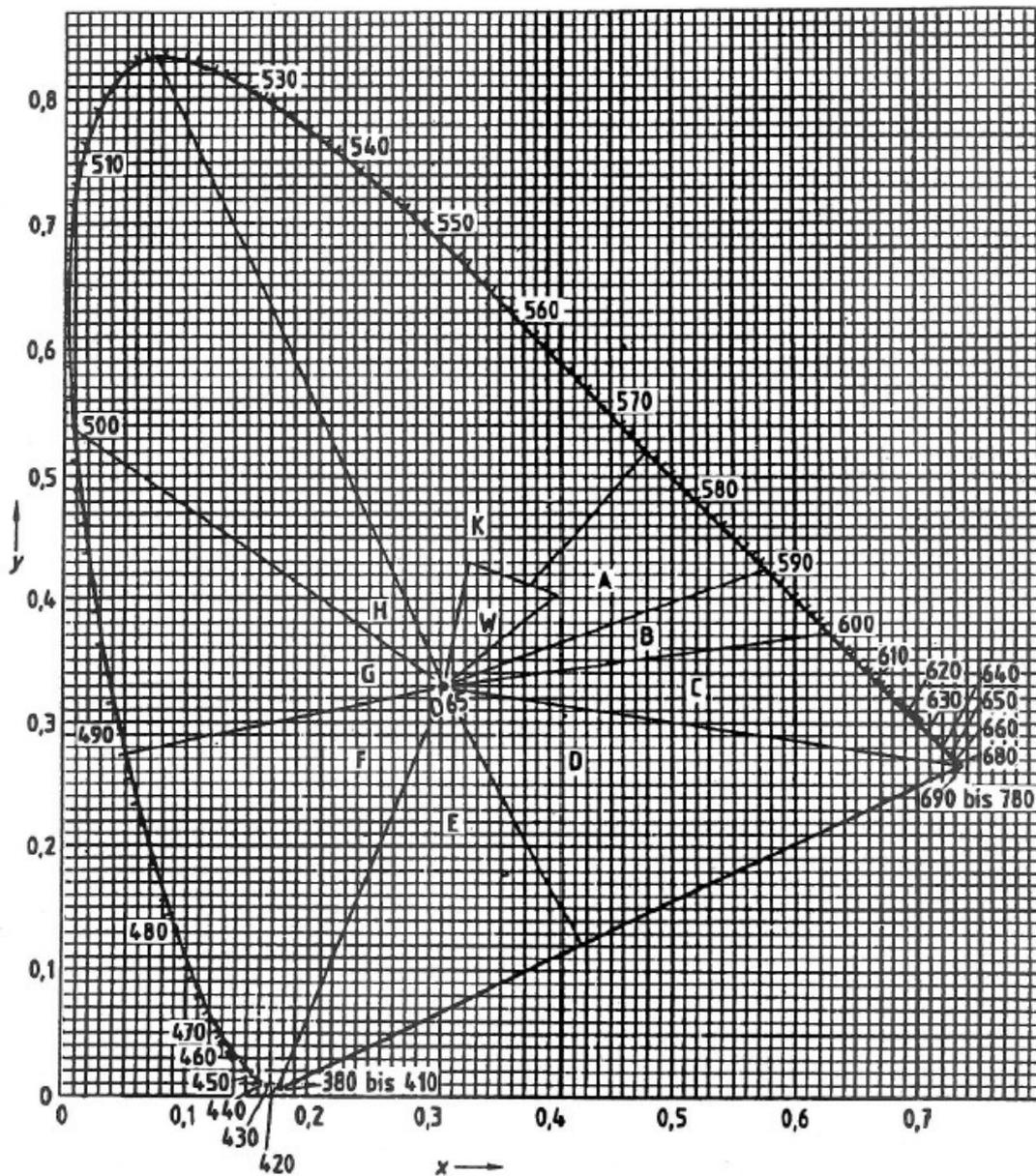


Figura AI.1 Tabla de colores con las áreas de color definidas en Amarillo (A), Naranja (B), Rojo (C), Púrpura rojiza (D), Púrpura azulada (E), Azul (F), Azul verdoso (G), Verde (H), Amarillo verdoso (K) y Blanco (W) [16].

La norma UNE 23035-2 establece el procedimiento para la medida de los valores de emisión de luz de productos fotoluminiscentes en el local de su utilización. La medida ha de hacerse en el lugar de utilización bajo las condiciones normalmente existentes. Antes del comienzo de las medidas, las instalaciones de iluminación deben estar funcionando durante al menos 15min. La medida de la luminancia debe realizarse según las indicaciones de la norma, tipo A (la luminancia del producto fotoluminiscente se

mide 10min después de finalizada la estimulación) o tipo B (la luminancia del producto fotoluminiscente se mide 10min, 30min y 60min después de finalizada la estimulación). Debe elaborarse un informe de la ejecución de la medida en el que se hagan constar los siguientes datos:

- a) Indicación de “medida según la Norma UNE 23035-2”.
- b) Tipo del producto fotoluminiscente.
- c) Local de medida (identificación: dirección, edificio, habitación, etc.).
- d) Indicación precisa de la posición de los puntos de la medición.
- e) Temperatura ambiente en el momento de la medición.
- f) Iluminancia sobre el producto fotoluminiscente.
- g) Fuentes de luz en el local donde se midió.
- h) Luminancia o valor en minutos según tipo A o tipo B.
- i) Fecha de la medida.
- j) Nombre de la persona que haya realizado la medida.
- k) Aparato de medida, modelo, etc.

En la parte 4 de la norma UNE 23035 se definen las características, composición, propiedades, mediciones y demás exigencias que se deben aplicar a los fabricados fotoluminiscentes que vayan a intervenir en la señalización y balizamiento de seguridad. Existen diversas clases y tipologías de productos base para la fabricación de las señalizaciones y balizamientos. El revestimiento vítreo fotoluminiscente objeto de nuestro estudio se asemeja al producto, según la norma de 1999, denominado *Cerámicas*. Se realizan con una base soporte de material cerámico o gres, una capa intermedia donde el pigmento fotoluminiscente queda encapsulado y un esmalte vítreo para protección del pigmento. En la revisión de 2003, el tipo de producto fotoluminiscente pasa a denominarse *Baldosas* y se establecen dos categorías A y B según sus valores de emisión.

El mosaico vítreo, debido a la similitud en el proceso de fabricación y al uso final del producto, se puede considerar similar a una baldosa. Las características de luminiscencia requeridas para este tipo de material se muestran en la Tabla AI.1.

	UNE 23035-4 (1999)	UNE 23035-4 (2003) Categoría A	UNE 23035-4 (2003) Categoría B
<b>Luminancia a 10min</b>	$\geq 15\text{mcd/m}^2$	$\geq 210\text{mcd/m}^2$	$\geq 40\text{mcd/m}^2$
<b>Luminancia a 60min</b>	$\geq 1.5\text{mcd/m}^2$	$\geq 29\text{mcd/m}^2$	$\geq 5.0\text{mcd/m}^2$
<b>Tiempo de atenuación</b>	$\geq 220\text{min}$	$\geq 2500\text{min}$	$\geq 720\text{min}$

Tabla AI.1 Exigencias de las características de emisión para el mosaico vítreo según la norma UNE 23035-4 para los resultados en el laboratorio.

### **AI.2 Estándar alemán DIN**

La normativa alemana DIN 67510 del Deutsches Institut für Normung e.V. está dedicada a los productos y pigmentos fosforescentes. Esta norma está dividida en cuatro partes, de forma análoga a la española UNE 23035.

La parte I detalla los métodos para la iluminación de las muestras y la detección de la emisión en el laboratorio (la luminancia debe medirse cada 2min), éstos son similares a la norma española salvo en el cálculo del tiempo de atenuación explicado en el Anexo A. Se determinará el tiempo de atenuación por aproximación, se deben medir los valores de luminancia a los 10, 30 y 60min después del cese de la excitación. Se representan los valores logarítmicos de luminancia y tiempo y se realiza una extrapolación lineal o parabólica hasta el valor de  $0.3\text{mcd/m}^2$  utilizando al menos los tres valores de tiempo indicados.

Respecto a la parte IV de la norma, donde se detallan los productos fosforescentes, se habla de las *Cerámicas* como un producto donde el pigmento fosforescente está encapsulado en un vidriado (similar a la norma UNE). La principal diferencia está en los valores exigidos para dichos productos fosforescentes, luminancia a los 10 y 60min de emisión y tiempo de atenuación, que se detallan en la Tabla AI.2.

	DIN 67510-4 (1996)	DIN 67510-4 (2008)
<b>Luminancia a (10 ± 0.1)min</b>	$\geq 15\text{mcd/m}^2$	$\geq 20\text{mcd/m}^2$
<b>Luminancia a (60 ± 0.3)min</b>	$\geq 1.6\text{mcd/m}^2$	$\geq 2.8\text{mcd/m}^2$
<b>Tiempo de atenuación</b>	$\geq 220\text{min}$	$\geq 340\text{min}$

Tabla AI.2. Exigencias de las características y pruebas para *Cerámicas* según la norma DIN 67510-4 para los resultados de emisión en el laboratorio.

### **AI.3 Estándar internacional ISO**

El estándar internacional ISO 16069:2004 denominado “*Graphical symbols – Safety signs – Safety way guidance systems (SWGS)*” describe los principios para el diseño y aplicación de componentes visuales para crear un sistema de señalización de salidas de emergencia y contiene principios generales válidos para componentes fosforescentes.

En su Anexo B detalla el ensayo para la medida de la luminancia fotópica de componentes fosforescentes en el laboratorio. Algunos de los parámetros que establece esta norma es que se deben medir 3 muestras y el área de material fosforescente debe ser al menos 35mm de diámetro. Las muestras deben estar colocadas completamente a oscuras al menos durante 48h.

El método para la medida de la luminancia indica que se debe medir al menos cada 2min después del cese de la excitación hasta los 60min e incluirá los valores 2, 10, 30 y 60min. Se realizará la media de las tres muestras. El tiempo de atenuación deberá medirse hasta alcanzar  $0.3\text{mcd/m}^2$  ó podrá estimarse usando uno de los siguientes procedimientos:

- a) Si el tiempo medido a  $3\text{mcd/m}^2$  es menor que 80min, la luminancia se continuará hasta  $2\text{mcd/m}^2$  o menos. Se representará  $\lg L$  frente  $\lg t$  y usando el método de mínimos cuadrados se ajustarán los datos a un polinomio de primer orden en el rango de tiempo desde 20min hasta el último tiempo medido.
- b) Si el tiempo medido a  $3\text{mcd/m}^2$  es 80min ó mayor, la luminancia se continuará hasta  $2\text{mcd/m}^2$  o menos. Se representará  $\lg L$  frente  $\lg t$  y usando el método de mínimos cuadrados se ajustarán los datos a un polinomio de segundo orden en el rango de tiempo desde 20min hasta el último tiempo medido.

