Análisis de la zona fundida en el crecimiento del compuesto eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ por fusión zonal con láser

F. J. ESTER¹, J.I. PEÑA²

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (UZ-CSIC)

¹Departamento de Física de la Materia Condensada,

²Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos

c/ María de Luna, 3. 50018 ZARAGOZA

En este trabajo se presenta un estudio de la zona flotante durante el crecimiento de barras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ por la técnica de fusión zonal por láser. Se ha calculado el gradiente térmico axial existente en la intercara de solidificación y comparado con el que se ha medido de forma experimental, siendo éste de $6,5 \cdot 10^5$ K/m. Para este cálculo se han determinado los coeficientes de transferencia de calor durante el proceso de resolidificación. También se ha estudiado el perfil de la zona flotante y analizado el rango de estabilidad en términos de longitud máxima de zona, verificándose experimentalmente los límites teóricos establecidos por algunos autores. El estudio se completa con una estimación de la potencia necesaria para llevar a cabo el crecimiento confirmando su validez para el caso particular de cilindros de 2 mm de diámetro.

Palabras clave: zona fundida, sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, solidificación direccional.

Analysis of the molten zone in the growth of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ eutectic by the laser floating zone technique.

In this work a study of the floating zone during the growth of bars of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ by the laser floating zone technique is presented. The axial thermal gradient in the solidification interface has been calculated and compared with the experimental one of $6.5 \cdot 10^5$ K/m. For this calculation the coefficients of heat transference during the solidification process have been determined. The floating zone profile has been also studied and the maximum stable length for the zone determined, verifying the stability criterion established by some authors. The study is completed with an estimation of the laser power necessary to carry out the growth. This value is compared with the measured one during the growth of 2 mm diameter bars.

Keywords: floating zone, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ system, directional solidification

1. INTRODUCCIÓN

La técnica de fusión zonal con láser resulta ser una de las más apropiadas para una rápida exploración de nuevos materiales incluso si éstos tienen alto punto de fusión y son tecnológicamente difíciles de obtener (1,2). Desarrollada inicialmente para el crecimiento de silicio de alta pureza se basa en la formación de un fundido de pequeño tamaño sostenido por tensión superficial entre dos cilindros sólidos (precursor y semilla) que se desplaza a lo largo del precursor dando lugar a un cilindro solidificado direccionalmente. El diseño de la instalación permite focalizar el haz láser produciendo un calentamiento localizado con gradientes térmicos muy pronunciados entre el fundido y el sólido. Esta característica ha permitido aumentar de forma considerable la velocidad de crecimiento de los cristales, incluso fuertemente dopados, antes de que ocurra el subenfriamiento constitucional. La ausencia de crisoles reduce de forma significativa la contaminación del sólido resultante. Con esta técnica se han conseguido crecer vidrios, monocristales, superconductores cerámicos texturados, fases metaestables de ciertos compuestos, dominios ferroeléctricos alineados u óxidos eutécticos alineados con fases de tamaño submicrométrico. Se obtienen cilindros que resultan adecuados para su caracterización o para poder

ser aplicados en dispositivos eléctricos (p.ej. piezoeléctricos, ferroeléctricos, conductores iónicos, limitadores de corriente), ópticos (p.ej. fibra láser, sensores de temperatura, fibra de zafiro) o como componentes estructurales en los que sólo una alto grado de perfección química y estructural permiten alcanzar los requerimientos necesarios (3,4,5). Concretamente, los sistemas eutécticos basados en Al_2O_3 tales como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ combinan elevadas resistencias y tenacidades y su microestructura se mantiene estable hasta temperaturas próximas a las de fusión, lo cual les hacen ser buenos candidatos para cubrir la creciente demanda de materiales para aplicaciones de alta temperatura (6).

En la práctica, se deben cumplir ciertos requisitos relacionados con la forma del sólido resultante (uniformidad en el diámetro), con la homogeneidad composicional (evitando la segregación) y perfección estructural (libres de grietas y poros). Esto implica resolver un buen número de problemas de estabilidad en el crecimiento de manera que cualquier desviación se verá reflejada en alguno de los defectos anteriormente comentados.

En este artículo se presentan los resultados del estudio de las condiciones de estabilidad durante el crecimiento del

sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ en su composición eutéctica. Este estudio se puede extender a otros compuestos que produzcan fundidos estables.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los cilindros precursores se obtuvieron a partir de polvos comerciales de Al_2O_3 (99.99%, Aldrich), ZrO_2 (99+%, Alfa) y Y_2O_3 (99.99%, Aldrich). Los polvos de partida se molieron en un micromolino (modelo MM2000, Resch, Haan, Germany) con acetona en vasijas de alúmina hasta obtener un tamaño medio de grano inferior a 5 micras. Se calcinaron en aire a 1000 °C, se molieron en mortero de ágata hasta eliminar los aglomerados y se mezclaron en la composición $62\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}36.85\text{ZrO}_2\text{-}1.15\text{Y}_2\text{O}_3$, expresada en porcentaje de moles. El polvo resultante se prensó isostáticamente durante 2 minutos a 200 MPa, obteniendo cilindros que fueron sinterizados a 1500 °C durante 12 h.

La instalación de crecimiento se compone de un láser de CO_2 semisellado de 600W (Electronic Engineering, Firenze, Blade600) y una cámara de tratamiento de diseño propio que contiene la óptica de focalización y los dos ejes de posicionamiento de los cilindros. Ambos ejes tienen movimientos independientes de traslación y rotación. El sistema de focalización incorpora un reflexicono que transforma el haz cilíndrico en un anillo que es focalizado sobre la cerámica con la ayuda de un espejo parabólico dando lugar a un calentamiento homogéneo. El correcto alineamiento óptico se consigue con la ayuda de un láser de diodo rojo. El crecimiento se inicia generando una gota en la parte inferior del cilindro precursor. Se introduce una semilla en la gota y se retira a la vez que el precursor se desplaza hacia la zona fundida de manera que ésta mantenga su volumen constante. Las velocidades de alimentación y de crecimiento se mantuvieron iguales obteniendo barras de aproximadamente dos milímetros de diámetro.

Las imágenes de la zona fundida se obtuvieron a través de un filtro neutro con una cámara de video y un programa de captura de imágenes. Las medidas de temperatura se obtuvieron con un pirómetro (modelo Minolta/Land Cyclops 52) que cubre el rango de temperaturas entre 600 °C y 3000 °C. La potencia de la radiación láser se midió con un medidor de potencia Synrad PW-250.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se determinan y discuten los perfiles de temperatura, gradientes y condiciones de estabilidad de la zona fundida durante el proceso de crecimiento. Estos cálculos se apoyan en los datos de las propiedades térmicas de la alúmina, de la circonita y del aire disponibles en la literatura, recopilados en la tabla 1. Algunos datos correspondientes al compuesto eutéctico no se conocen y ha sido necesario utilizar el valor obtenido por la regla de las fases a partir de los correspondientes de la alúmina y de la circonita.

3.1 Transferencia de calor en la zona fundida.

La determinación de la distribución de temperaturas en la barra solidificada se ha calculado a partir del modelo de Brice (14), que requiere la constante de enfriamiento, h , cuya determinación se puede realizar a partir de los coeficientes de

convección y radiación del cilindro.

3.1.1 Determinación del coeficiente de convección en cilindros de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$

Para el cálculo del coeficiente de convección consideramos que los coeficientes de transferencia de calor y la conductividad térmica del cilindro son constantes a las temperaturas próximas a las de fusión. El cilindro se encuentra en posición vertical dentro de una cámara cerrada donde el aire está a presión atmosférica, a temperatura ambiente y en un régimen laminar (se encuentra aislado del exterior). El coeficiente de convección h_c se puede calcular a partir del número adimensional de Nusselt definido como:

$$Nu = \frac{h_c D}{k} \quad [1]$$

con Nu = Numero de Nusselt, k = conductividad térmica del aire y D = diámetro del cilindro.

La conductividad térmica del aire se toma para la temperatura promedio entre la temperatura ambiente y la temperatura en la superficie del cilindro (15). Este problema se puede tratar como una placa vertical (16) corregido según el método de Churchill y Chu del modo siguiente (17):

$$Nu = \left\{ 0.825 + \frac{0.387 Ra_{T,L}^{1/6}}{[1 + (0.492/Pr)^{9/16}]^{8/27}} \right\}^2 \quad [2]$$

Donde Ra es el número térmico de Rayleigh y Pr el número de Prandtl. Sin embargo, como el diámetro del cilindro de 2 mm es comparable a la capa límite térmica (longitud del cilindro), el valor del número de Nusselt tiene que ser corregido de la forma siguiente, tal como proponen Raithby y Hollands (18):

$$Nu_2 = \frac{2}{\ln(1 + 2 / Nu)} \quad [3]$$

Con este número de Nusselt se puede aplicar la correlación para placa vertical y a partir de ésta se calcula el coeficiente de convección. Los resultados obtenidos son $Nu = 1.26$ y $Nu_2 = 2.104$, con lo que $h_c = \frac{Nu k}{D} = 75.6 \text{ (W / m}^2\text{K)}$

Fejer (19) da una expresión para el cálculo de h_c en fibras de alúmina durante el crecimiento por fusión zonal con láser, que permite obtener un valor similar para el mismo diámetro de cilindro:

$$h_c(T_f)(W / m^2 K) = 4.3k(T_f)[D(m)]^{-0.785} = 61.14(W / m^2 K) \quad [4]$$

Donde $k(T_f)$ es la conductividad térmica del aire a la temperatura de fusión de la alúmina.

3.1.2 Determinación del coeficiente de radiación en cilindros de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$

Aunque el fundido se comporta como un medio radiante volumétricamente que puede intercambiar calor con otro fluido

TABLA I. TABLA DE PROPIEDADES TÉRMICAS

	Alúmina (α -Al ₂ O ₃)		Circona		Aire (7)	Eutéctico Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ (Y ₂ O ₃ 3mol%)	
	sólido	líquido	sólido	líquido		sólido	líquido
Densidad (ρ) (g/cm ³)	3.73 (8)	3.053 (8)	5.56			4.59 (rf)	3.85 (rf)
Temperatura de fusión (T_m) (K)	2333		2677 °C			2139	
Coefficiente de expansión volumétrica (β) (K ⁻¹)		2*10 ⁻⁴					
Conductividad térmica (k) (W/mK)	33 (273K) 3-6 (alta T°)	10	2-5 (293K) 2-4 (1273K)		5.05E-12T ³ - 2.33E-08T ² + 7.07E-05T + 2.37E-02	4.0 (rf)	
Calor específico (C_p) (J/K*kg)	7.96*10 ² (9) (300K)	1.26*10 ³ (8) (2350K)	5*10 ⁻² -6*10 ²		976+3.68*10 ⁻² T+1.88*10 ⁻⁴ T ² -7.11*10 ⁻⁸ T ³		
Calor latente de fusión (ΔH_f) (J/kg)	1.07*10 ⁶ (10)		7.07*10 ⁵			1.05. 10 ⁶	
Tensión superficial (σ) (cerca del punto de fusión) (kg/s ²)	0.7 (11) γ = kg/s ² K						
Difusividad térmica (α) (m ² /s)	1*10 ⁻⁶ (12)	2.6*10 ⁻⁶ (11)	2*10 ⁻⁶		2.85*10 ⁻⁵ +1.45*10 ⁻⁷ T+4.51*10 ⁻¹¹ T ²		
Viscosidad cinemática (ν) (m ² /s)	8.9*10 ⁻⁷ (8)	3.5*10 ⁻⁵ (12)			-2.81*10 ⁻¹⁴ T ³ + 1.07*10 ⁻¹⁰ T ² + 8.80*10 ⁻⁸ T + 1.38E-05		
Viscosidad de cizalladura (μ) (kg/ms)		2.7*10 ⁻³ (8)			5.09*10 ⁻⁶ +4.85*10 ⁻⁸ T-1.11*10 ⁻¹¹ T ²		
Emisividad efectiva (ϵ)	0.78 (300K) (9) 0.4 (1500K) (9)		0.31 (2000K) (13)			0.35 (rf)	

(rf): Calculado mediante la regla de las fases.

como puede ser aire, vamos a suponer que el fundido no es transparente a la radiación y por tanto que su transferencia de calor por radiación es un fenómeno puramente superficial. Por otro lado, también supondremos que el fundido se comporta como un cuerpo gris de emisividad conocida.

La estimación de este coeficiente se ha realizado para la región del cristal crecido próximo a la intercara líquido/sólido, despreciando los efectos del guiado de luz (cilindro opaco). Suponiendo el cilindro como un cuerpo gris las pérdidas por radiación vienen dadas por la expresión:

$$q_r = \epsilon \sigma A_s (T_m^4 - T_0^4) = h_r A_s (T_m - T_0) \quad [5]$$

$$\text{con } h_r = \epsilon \sigma (T_m^2 + T_0^2)(T_m + T_0) = 221.5 \text{ W/m.K}$$

Donde $\epsilon = 0.35$ es una estimación para la emisividad del eutéctico Al₂O₃/ZrO₂ (Y₂O₃), obtenida como valor promediado de los valores de cada fase por separado, T_m la temperatura de fusión y σ la constante de Stefan. Así, el coeficiente de transferencia de calor total queda:

$$h_t = h_r + h_c = 221.5 + 75.6 = 297.1 \text{ (W / m}^2 \text{K)} \quad [6]$$

$$\text{Y la constante de enfriamiento } h, h = \frac{h_t}{k} = 0.74 \text{ cm}^{-1} \text{ con } k$$

$\approx 4 \text{ W/m K.}$

Utilizando el modelo de Brice, la distribución de temperaturas a lo largo de la barra durante el crecimiento viene dada por la expresión:

$$T(r, z) = T_0 + (T_m - T_0) \frac{1 - \frac{hr^2}{2R}}{1 - \frac{1}{2}hR} \exp \left[- \left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2} z \right] \quad [7]$$

Donde T_0 es la temperatura ambiente que rodea a la zona fundida y r representa la dirección radial. Esta ecuación nos permite obtener el gradiente axial tanto en el centro como en la superficie de la intercara de solidificación ($z=0$):

$$\left(\frac{dT}{dz} \right)_{r=0} = (T_m - T_0) \frac{\left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2}}{1 - \frac{1}{2}hR} = 7.3*10^5 \text{ K/m} \quad [8]$$

$$\left(\frac{dT}{dz} \right)_{r=R} = (T_m - T_0) \left(\frac{2h}{R} \right)^{1/2} = 7.1*10^5 \text{ K/m} \quad [9]$$

donde se ha utilizado en la valor el valor del coeficiente de

enfriamiento determinado anteriormente y un radio de barra de 1 mm. Con la ayuda de un pirómetro se ha medido el gradiente en la superficie del cilindro cerca de la isoterma de solidificación obteniéndose un valor de $G_{\text{exp}} \approx 6,5 \cdot 10^5 \text{ K/m}$ que se aproxima al calculado. La diferencia de temperaturas calculadas en el interior y en la superficie $\Delta T = T_{\text{int}} - T_{\text{ext}} = 2203 - 2139 = 64 \text{ }^\circ\text{C}$, nos da una estimación del gradiente radial existente en la intercara de solidificación.

El crecimiento bajo gradientes térmicos tan elevados impone serias restricciones en cuanto al diámetro de las barras crecidas de modo que por encima de un cierto diámetro no es posible obtener cilindros sin grietas. En un próximo trabajo se presentará un análisis que tiene en consideración estos aspectos.

3.2 Perfil de la zona fundida

Una zona fundida flotante durante el proceso de crecimiento cristalino, se puede considerar como un puente de líquido entre dos sólidos, el material solidificado y el precursor. Su estabilidad depende de la forma (relación entre la longitud y diámetro) y de condiciones externas tales como la gravedad y presión de la atmósfera en la cámara de tratamiento. Las inestabilidades se suelen manifestar de modo que el perfil adopte formas cambiantes. El análisis de este perfil se puede utilizar en el crecimiento cristalino para prevenir problemas asociados con la composición, tensiones o falta de regularidad en el diámetro de las barras crecidas. El análisis de la forma y estabilidad del fundido para la técnica de fusión con zona flotante ha sido realizado por Saitou (20) mediante la resolución numérica de las ecuaciones diferenciales en coordenadas cartesianas. De esta manera se ha podido predecir con un buen grado de aproximación el perfil real del fundido, determinar algunos parámetros importantes del crecimiento como el rango de estabilidad de la zona y

obtener de los datos experimentales algunas propiedades termofísicas de los materiales estudiados, tales como la tensión superficial.

La figura 1 representa un esquema de la zona fundida flotante entre dos sólidos, $2R$ representa la anchura del fundido y l la altura de la zona fundida. La forma de la zona corresponderá a aquella en la que la superficie S dé un mínimo en la energía libre. Así, minimizando la energía libre F (20), para un área dada de fusión S , y aplicando el principio de variación se llega a una ecuación diferencial relacionada con las coordenadas adimensionales x_a e y_a del perfil espacial ($x_a = x/C$, $y_a = y/C$, siendo C la constante de capilaridad). La solución final dimensional a la resolución de dicha ecuación diferencial es:

$$x = \frac{y^3}{6C^2} + \frac{\lambda y^2}{2C} + C_0 y + C_1 C \quad [10]$$

Con esta última ecuación es posible ajustar los valores de C , λ , C_0 y C_1 a los datos experimentales y obtener una serie de parámetros para cada tipo de material tales como la tensión superficial o la longitud máxima estable de zona fundida (21).

En nuestro caso, se ha analizado el perfil de un fundido estable de una barra solidificada a 10 mm/h con desplazamiento de los cilindros hacia abajo. Se impuso una contrarrotación de 15 rpm entre ambos sólidos para lograr una mayor homogeneidad de temperaturas dentro de la zona fundida. Los datos obtenidos a partir de la digitalización de la imagen del fundido estable se muestran en la figura 2. La potencia de salida del generador láser es 116 W, y la longitud de la zona fundida en éste caso es de 3.95 mm.

Del ajuste de los puntos experimentales a un polinomio

Figura 1. Esquema de la zona fundida entre los dos sólidos durante el crecimiento. Ambos cilindros se desplazan a la misma velocidad hacia abajo.

Figura 2. Representación del lado izquierdo de la zona fundida en la que se muestran los puntos experimentales del perfil y la curva de ajuste.

de tercer grado se pueden obtener los valores de C , λ , C_0 y C_1 . Con el primer término, $1/6C^2 = 0.0075$ podemos obtener el valor de $C = 4.71 \text{ mm}$. Como $C = (2\sigma/\rho g)^{1/2}$, donde σ es la tensión superficial, ρ es la densidad del líquido y g la gravedad, podemos estimar el valor de σ en las condiciones de crecimiento estable, $\sigma = 0.42 \text{ N/m}$.

Por otra parte $C_0 = 0.167$ y utilizando la ecuación de Saitou que relaciona este valor con la longitud de la zona fundida y un número positivo real n ,

$$C_0 = \frac{l^2}{12 C^2} + 6(n-1)\frac{R'}{l}$$

obtenemos el valor de $n = 1.07$. nRl nos proporciona el área adimensional S . Un valor de n mayor que uno indica una forma de la zona fundida convexa hacia el exterior.

La condición límite de longitud a partir de la cual la zona fundida no se mantiene estable y cae viene dada por la expresión:

$$R < l \frac{\left(1 - \frac{l^2}{12C^2}\right)}{6|n-1|} \quad \text{para el caso de } C_0 > 1 \text{ y } n > 1. \quad [11]$$

Para un $R=1$ mm, los valores límite son $l_{\min}=0.43$ mm y $l_{\max}=16.1$ mm (véase figura 3). Los valores de $l_{\min}$ y $l_{\max}$ se podrían alcanzar si se ajustan las velocidades de crecimiento y de alimentación de tal manera que el cilindro solidificado disminuya o aumente su diámetro con respecto al del precursor.

Sin embargo, existe una segunda condición límite que separa las zonas de crecimiento estable con aumento y con disminución de diámetro. Dicha condición es la siguiente:

Figura 3. Diagrama de estabilidad de la zona fundida en función del radio y del tipo de crecimiento (con adelgazamiento del sólido resultante, engrosamiento o mantenimiento de diámetro)

$$R = l \frac{\left(1 - \frac{l^2}{4C^2}\right)}{6|n-1|} \quad [12]$$

La solución de h para esta ecuación da la máxima longitud estable sin aumento de diámetro del sólido. Para $R=1$ mm y $n=1.07$, la solución para $l_{\max}$ es 9.19 mm. Las medidas experimentales de l se realizaron manteniendo el mismo diámetro de precursor y cristal, por lo que es éste el que hay que comparar con el valor de longitud de zona máxima experimental. En la figura 3 se muestra un esquema con los diagramas de estabilidad en las diferentes condiciones de crecimiento.

En la figura 4 se muestra la forma de la zona fundida para varias condiciones de potencia y en la figura 5 se representan las longitudes de la zona fundida para una barra de Al_2O_3 /

$ZrO_2(Y_2O_3)$ de radio 1 mm para las diferentes potencias de salida del láser, desde que la zona fundida se establece hasta que el proceso termina por la separación de la zona en dos superficies semiesféricas, más estables que la superficie cilíndrica. Esta separación ocurre cuando la longitud de zona sobrepasa los 6.75 mm. Este valor es inferior al predicho por la teoría.

Heywang (22) realizó un cálculo aproximado de la longitud de zona máxima cuando el radio es suficientemente grande, $l_{\max} = 2,84 (\sigma/\rho g)^{1/2}$, que aplicado a nuestro caso establece un

Figura 4. Secuencia de imágenes de la zona fundida para diferentes potencias, de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha 60, 88, 113 y 160 W.

Figura 5. Representación de la longitud de la zona fundida frente a la potencia emitida por el láser.

$l_{\max} = 9.46 \text{ mm}$, muy parecido al que se obtiene con el modelo de Saitou. Esta ecuación indica que la zona es tanto más estable cuanto mayor es la tensión superficial y menor la densidad. Por otra parte, Pfann (23) demostró que para zonas con un radio suficientemente pequeño como para que el efecto de la gravedad no sea muy importante la zona fundida es inestable cuando la longitud excede su circunferencia, siendo ésta 6,28 mm para un radio de 1 mm. Este criterio de estabilidad describe mejor nuestro caso por lo que podemos concluir que el peso del fundido no es demasiado importante cuando se trata de zonas fundidas establecidas con cilindros de 1 mm de radio o inferior. Hay que tener en cuenta que los criterios de Saitou y Heywang se establecieron para el crecimiento de silicio con diámetros por encima de 10 mm.

3.3 Dependencia de la potencia del láser frente al radio del cilindro y velocidad de crecimiento.

La predicción de la potencia necesaria para subir la temperatura de un cilindro de eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ hasta el punto de fusión se puede realizar a partir de los modelos de transferencia de calor descritos en el apartado 3.1. Para un sólido opaco la ecuación para la transferencia de calor está dada por:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \nabla T) \quad [13]$$

Donde ρ es la densidad, C_p es el calor específico a presión constante y k la conductividad térmica del sólido. Utilizando un modelo de transferencia de calor unidimensional, si consideramos un volumen infinitesimal de material en forma de disco entre z y $z+\Delta z$, la ecuación de la conservación de la energía en este caso es:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} dV = Q''_{in} dA - Q''_{out} dA - dP_{sup} \quad [14]$$

Donde $A = \pi R^2$ es el área de la base del cilindro, $dS = 2\pi r \sqrt{1 + (dr/dz)^2} \Delta z$ es el diferencial de superficie lateral del cilindro y $dP_{sup} = (h_c + h_r)(T - T_0)dS$ es el diferencial de energía disipada por la superficie, con lo que la ecuación (13) queda:

$$\frac{\rho C_p}{k} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{2}{R} \left(\frac{dr}{dz} \right) \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{dP_{sup}}{\pi k R^2 \Delta z} \quad [15]$$

Si suponemos que $r(z) = \text{cte}$, que nos encontramos en el estado estacionario y que el calor disipado desde la superficie del cilindro es una función lineal, la ecuación (14) se simplifica:

$$\left(k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - \frac{2}{R} (h_r + h_c)(T - T_0) = 0 \quad [16]$$

que con las condiciones de contorno $T(z=0) = T_m$ y $T(z \rightarrow \infty) = T_0$ tiene como solución:

$$(T - T_0) = (T_m - T_0) \exp \left(-\sqrt{2Bi} \frac{z}{R} \right) \quad [17]$$

con el número de Biot, $Bi = \frac{(h_r + h_c)R}{k}$.

Esta solución coincide con la ecuación (7) dada por Brice con la simplificación de modelo unidimensional. Si, además, el cilindro se está moviendo con una velocidad v en la dirección z hay que introducir una contribución adicional q_s :

$$q_s = \rho C_p \pi R^2 v \frac{dT}{dz} \quad [18]$$

Con lo que la ecuación adopta la forma:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{2}{R} \frac{h_r + h_c}{k} (T - T_0) - \frac{\rho C_p v}{k} \frac{dT}{dz} = 0 \quad [19]$$

cuya solución es:

$$\frac{T - T_0}{T_m - T_0} = \exp \left[\left(\frac{1}{2} \right) \left(Pe - \sqrt{Pe^2 + 8Bi} \right) \frac{z}{R} \right] \quad [20]$$

donde Pe es el número de Péclet, $Pe = \frac{\rho C_p v R}{k}$

Como T_0 es mucho menor que T_m y la T en las regiones próximas a la intercara de solidificación, se puede expresar la temperatura en el cilindro de la siguiente manera:

$$T = T_m \exp \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\rho C_p v R}{k} - \sqrt{\frac{v^2 \rho^2 C_p^2 R^2}{k^2} + 8 \frac{(h_r + h_c)}{kR}} \right) \frac{z}{R} \right] \quad [21]$$

Por último, para calcular la potencia necesaria para establecer la zona fundida en función del radio del cilindro y la velocidad de solidificación necesitamos otra ecuación que se puede obtener tomando el balance de energía en $z=0$, despreciando las pérdidas por conducción a través del cilindro:

$$(1 - \eta)I = -k \frac{dT}{dz} + (h_r + h_c)T_m + v \rho C_p T_m \quad [22]$$

donde η es la pérdida en el sistema óptico de espejos e I la densidad de potencia del láser (W/m^2)

La relación entre I , v y el diámetro del precursor, sustituyendo la expresión de T , es:

$$(1 - \eta)I = \frac{1}{2} \rho C_p v T_m + (h_r + h_c)T_m + \frac{T_m}{2} \sqrt{(\rho C_p v)^2 + \frac{8(h_r + h_c)k}{R}} \quad [23]$$

Para unas condiciones de crecimiento de una muestra de 1 mm de radio a 10 mm/h, la ecuación (22) da un valor para $(1 - \eta)I$ de $3.93 \cdot 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$.

$(1 - \eta)I$ se puede calcular de forma experimental tomando el valor de la potencia de salida del láser necesaria para establecer una zona fundida de longitud comparable al diámetro (43 W

en este caso), corregida por la fracción de pérdidas debida a la reflexión del haz en los espejos (siete) hasta focalizar en forma de anillo sobre la zona fundida (se han detectado pérdidas del 40%) y dividida por el área del anillo, una superficie cilíndrica de 1 mm de radio y 1 mm de altura aproximadamente. El valor calculado para $(1-\eta)I$ a partir de los datos experimentales es de $4.08 \cdot 10^6 \text{ W/m}^2$. El acuerdo entre el valor de potencia experimental y el calculado es bastante razonable por lo que se puede considerar que esta aproximación es adecuada para calcular el orden de magnitud de la potencia necesaria para formar una zona fundida de este sistema.

4. CONCLUSIONES

Se ha descrito un método para analizar las condiciones de estabilidad durante el proceso de fusión por láser con zona flotante en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Se han calculado los coeficientes de transferencia de calor y la distribución de temperaturas en el sólido durante el crecimiento y comparado el gradiente térmico en la interfase de solidificación obtenido experimentalmente con el calculado obteniéndose un buen acuerdo. A partir del análisis del perfil de la zona fundida se ha determinado el valor de la tensión superficial del líquido y la longitud de la zona fundida máxima que se puede mantener. Esta última ha resultado ser mayor que la obtenida de forma experimental por lo que la validez de este modelo es limitado para el caso de cilindros de pequeño diámetro, como es el caso estudiado. La estimación de la potencia necesaria para establecer la zona fundida es bastante realista por lo que resulta ser una buena aproximación para calcular las necesidades de potencia para crecer otros materiales y con distintos diámetros.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Ministerio de Ciencia y Tecnología español la financiación de este trabajo a través de los proyectos MAT2003-06085-C03-01 y MAT2006-13005-C03-01, a Xerman de la Fuente el haber introducido la técnica de fusión por zonas con láser en España y a Víctor M. Orera el apoyo para que estos estudios se hayan podido llevar a cabo. También agradecemos a Carlos Estepa y Miguel García la instalación del equipo de crecimiento donde se han realizado los experimentos.

BIBLIOGRAFÍA

1. R.S. Feigelson, "Pulling optical fibers", *J. Cryst. Growth* 79, 669-680 (1986)
2. J.I. Peña, J.C. Díez, G.F. de la Fuente, R.I. Merino, V.M. Orera, U. Becker, S. Kuch, H. OPOWER, "La fusión zonal láser: un método versátil para el procesamiento de materiales avanzados" *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 36 [2-3] 132-135 (1997)
3. A. Sotelo, M. Mora, M. A. Madre, H. Amaveda, J. C. Díez, L. A. Angurel, M. C. Mayoral, "Study of the variation of the E-I curves in the superconducting to normal transition of Bi-2212 textured ceramics by Pb addition", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 45 [3] 228-232 (2006)
4. YS Luh, R.B. Feigelson, M.M. Fejer and R.L. Byer, "Ferroelectric domain structures in LiNbO_3 single crystal fiber", *J. Cryst. Growth* 78, 135-143 (1986)
5. R.K. Nubling and J.A. Harrington, "Optical properties of single-crystal sapphire fibers", *Applied Optics* 36 (24) 5934-5940 (1997)
6. A. Salazar, J.Y. Pastor, J. Llorca, J.I. Peña, I. de Francisco, P.B. Oliete, "Propiedades mecánicas de cerámicos eutécticos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ procesados por solidificación direccional", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 44 (4), 193-198 (2005)
7. F. Kreith, A.J. Chapman, "Heat transfer" 4th Ed. McMillan, N.Y. p.556, (1984).
8. A.D. Kirshenbaum, J.A. Cahill, "The density of liquid aluminium oxide", *J. Inorg. Nucl. Chem.* 14 283-287 (1960).
9. Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C.Y. Ho, M.C. Nicolau, "Thermal diffusivity. Vol. 10 of Thermodynamical properties of solids". Ed. Plenum, N.Y. p. 378 (1973).
10. Handbook of Chemistry and Physics.
11. N.E. Langlois "Digital simulation of Czochralski bubble flow in microgravity", *J. Cryst. Growth* 48 25-28 (1980)
12. F. Rosenberger, "Fundamentals of Crystal Growth I" Springer Verlag N.Y. (1979).
13. A. H. Sully, E.A. Brades, R.B. Waterhouse, "Some measurement of the total emissivity of metals and pure refractory oxides and the variation of emissivity with temperature" *British Journal of Applied Physics*. 3, 97-101, (1952).
14. J. C. Brice, "Analysis of the temperature distribution in pulled crystals", *J. Cryst. Growth* 12, 191-194 (1972)
15. F. Kreith, M.S. Bohn, *Principles of Heat Transfer*, 5th ed., St. Paul, MN: West Publishing Company, p. 327, 1993.
16. E.M. Sparrow, J. L. Gregg, *Trans. AIME*, 78, p. 1823, 1956
17. S.W. Churchill, H. H. S. Chu, *Internat. Journal Heat Mass Transfer*, 18, 1323, (1975)
18. G. D. Raithby, K. G. T. Hollands, "A general method of obtaining approximate solutions to laminar and turbulent free convection problems", *Adv in heat Trans.* 11, 265-315 (1975)
19. M. Fejer, Ph.D. Thesis, Stanford University. 1986.
20. M. Saitou. "Shape and Stability of a floating liquid zone between two solids", *J. Appl. Phys.* 82 (12), 6343. (1997).
21. D. Reyes Ardila, L. Vergara Cofré, L.B. Barbosa and J.P. Andreetta. "Study of floating zone profiles in materials grown by the laser-heated pedestal growth technique under isostatic atmosphere", *Cryst. Res. Technol.* 39 (10), 855-858 (2004)
22. W. Heywang, "Zur stabilität senkrechter smelzzonen", *Z. Naturforsch. Part A*, 11 (3), 238-243 (1956)
23. W.G. Pfann, D.W. Hagelbarger, "Electromagnetic suspension of a molten zone" *J. Appl. Phys.* 27, 12-18 (1956)

Recibido: 01.12.06

Aceptado: 30.04.07