

La fusión zonal láser: un método versátil para el procesamiento de materiales avanzados

J.I. PEÑA¹, J.C. DIEZ¹, G.F. DE LA FUENTE¹, R.I. MERINO¹, V. M. ORERA¹, U. BECKER², S. KUCH², H. OPOWER²

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, C.S.I.C.-Universidad de Zaragoza

²Institute für Technische Physik. DLR. Stuttgart. Alemania.

En esta contribución se presenta un resumen de las actividades desarrolladas en el ICMA relativas al procesamiento de materiales con sistemas láser. Uno de los mayores esfuerzos en este campo está orientado hacia los tratamientos por fusión zonal flotante, aunque recientemente se ha iniciado una línea de investigación en tratamientos superficiales. El sistema de procesamiento incorpora dos láseres, uno de CO₂ y otro de Nd:YAG así como diferentes formas de distribución de la energía láser en los materiales que incluyen dos cámaras de procesamiento con sus sistemas para la automatización del proceso. Se comentan algunas de las actividades desarrolladas en el Instituto y se muestra una selección de los resultados obtenidos.

Palabras clave: láser, procesamiento de materiales, fibras monocristalinas, texturado de superconductores, eutécticos, tratamientos superficiales.

Laser Zone Melting: a versatile method for advanced materials processing

In this contribution a summary of ICMA research activities concerning materials processing by laser technology is presented. So far, the main effort has been devoted to the floating zone technique but a new line on surface treatments has recently been started. The system incorporates two lasers, CO₂ and Nd:YAG, and different ways of laser energy delivery including two chambers with automated control systems. Some of the activities developed at ICMA are discussed and a selection of the results obtained is shown.

Key words: laser, materials processing, single crystal fibers, superconductor texturing, eutectics, surface treatments.

1. INTRODUCCION

La tecnología láser se ha venido empleando desde hace varios años en el procesamiento de muy diversos materiales (1). Las características que hacen de la radiación láser una herramienta tan atractiva para este propósito son la coherencia y la colimación, que permiten ajustar la distribución de energía con elementos ópticos convencionales así como situar la fuente fuera de la cámara de reacción. Además se pueden conseguir elevadas densidades de energía que focalizada sobre la superficie de un material, opaco a la radiación, da lugar a un calentamiento localizado que se utiliza para el procesamiento.

Algunos aspectos importantes que influyen en este proceso son la longitud de onda de la radiación (2), la temperatura del material, la forma en la que la radiación incide sobre el material (ángulo de incidencia, polarización del haz,...) (3), estado de la superficie del material y la presencia de recubrimientos (2).

En el momento actual se pueden identificar diversas tendencias dentro de la tecnología láser aplicada al procesamiento de materiales (4), por ejemplo cabe destacar su uso en perforación, soldaduras, corte (5), sinterizado de óxidos cerámicos (6), tratamientos superficiales y solidificación direccional aplicada al crecimiento de monocristales, al texturado de materiales, refinamiento o a la producción de eutécticos alineados (7).

La fusión zonal flotante mediante láser como técnica de solidificación direccional reúne grandes ventajas (8). Entre ellas se encuentra la posibilidad de prescindir de crisoles (que puedan

dar lugar a contaminación) por lo que se pueden crecer cristales de alto punto de fusión (del orden de 3300 K), y los elevados gradientes alcanzados (mayor que 1000 K/cm) que permiten crecimientos a velocidades (mm/min) no alcanzadas por otros métodos.

El principio de esta técnica es la recristalización de un precursor a partir de una zona fundida estacionaria. El sistema ha permitido la fabricación de fibras mono y policristalinas de un buen número de compuestos (9-12), incluso en el caso de que fundan incongruentemente (13). Una de las principales dificultades durante el crecimiento se presenta cuando la evaporación desde el fundido es apreciable, ello puede dar lugar a variaciones composicionales si se pierde alguno de los componentes preferentemente. No obstante, si la velocidad de evaporación es lenta, se pueden compensar las pérdidas de material incorporando en el precursor un exceso de los componentes más volátiles. La velocidad de evaporación se puede controlar, en parte, ajustando el reparto de la densidad de potencia sobre la muestra o utilizando una atmósfera estática en condiciones de presión.

Aunque actualmente hay muchos tipos de láseres, los que dominan el campo del procesamiento de materiales son fundamentalmente dos: CO₂ y Nd:YAG. Hasta hace unos años el primero ha dominado en las aplicaciones de potencia y el segundo se ha utilizado para las aplicaciones de precisión, sin embargo éste último está ganando terreno actualmente en la industria.

Un láser de estado sólido como el Nd:YAG tiene su principal ventaja con respecto al láser de CO₂ en la longitud de onda de

su emisión ($1.06\ \mu\text{m}$ frente a la emisión en $10.6\ \mu\text{m}$ del CO_2). La longitud de onda afecta de forma importante la interacción entre la radiación láser y el material procesado. Un sencillo cálculo, basado en las ecuaciones de Fresnel (14), indica claramente que usando longitudes de onda más corta se puede aumentar de forma sustancial la energía de acoplamiento cuando el material procesado es altamente absorbente y tiene elevada conductividad térmica como es el caso de los metales de transición (15). El procesamiento de superconductores de BSCCO también mejora con el uso de longitudes de onda más corta pero, por el contrario, la mayoría de los materiales refractarios absorben mucho más eficientemente la radiación del CO_2 .

Tal vez lo que ha contribuido de forma definitiva a la incorporación de láser de Nd:YAG en el procesamiento de materiales es la posibilidad de guiar la radiación por fibra óptica, lo cual confiere una mayor flexibilidad al sistema (capacidad de acoplar a robots o a sistemas múltiples, de repartir el haz para varias estaciones de trabajo o de conseguir haces finos con fibras de diámetro reducido). No obstante, hay que aceptar una inherente falta de calidad del haz que se acentúa con el aumento de potencia así como la necesidad de extremar las precauciones de seguridad.

2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

Actualmente en el ICMA se ha desarrollado un sistema que permite la focalización independiente de dos láseres (uno de CO_2 de 250 W y otro de Nd:YAG de 120 W) con la misma óptica para realizar comparaciones o con distintos sistemas de focalización. Con este diseño se pueden integrar ambos sistemas para la realización de procesamiento utilizando simultáneamente los dos láseres.

El sistema de fusión zonal flotante incluye una cámara de crecimiento con suficiente estanqueidad como para operar en vacío, bajo presión de gas y con cualquier tipo de atmósfera controlada (argón, oxígeno, mezcla de gases,...). El movimiento de traslación y rotación de las muestras se realiza con un subsistema de cuatro motores independientes, controlados por un ordenador industrial acoplado a un ordenador personal que, a través de una conexión con una cámara CCD, puede controlar la alimentación para mantener el volumen de fundido constante y así asegurar la uniformidad en el diámetro de las fibras. Otros detalles operacionales ya se han descrito anteriormente (16).

Otra cámara independiente que incluye una mesa XY se ha adaptado para el procesamiento de materiales en plano. Con ella se están realizando tratamientos térmicos superficiales y recubrimientos.

3. RESULTADOS

3.1. Fibras monocristalinas

La fabricación de fibra monocristalina de alúmina tiene un gran interés por sus múltiples aplicaciones, p. ej. como sensor de alta temperatura (por encima de $1750\ ^\circ\text{C}$) que la hacen atractiva para las industrias automovilísticas y para el espacio. Los sensores miden desplazamiento, deformaciones, temperatura, presión y su tolerancia térmica permite ser usados en ambientes hostiles o inaccesibles. Existe también un fuerte interés por este tipo de fibras para aplicaciones médicas (cirujía con láser).

El método de fusión zonal por láser facilita enormemente la preparación de muestras monocristalinas de alta calidad de una gran cantidad de materiales para la evaluación de sus propie-

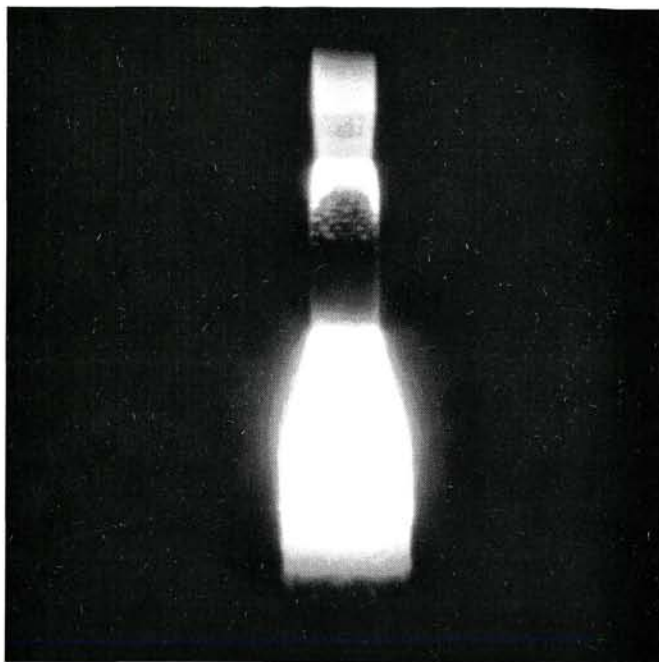


Fig. 1. Zona fundida flotante correspondiente a una muestra de $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ creada con un láser de CO_2 .

dades. La simplicidad del método se ilustra en la figura 1, donde se muestra el comienzo del crecimiento de una fibra de óxido de aluminio dopada con titanio. En la figura se puede apreciar la semilla, el inicio de la fibra y la zona fundida.

Para los óxidos resulta más conveniente el uso del láser de CO_2 ya que la absorción de la radiación se produce en una zona cercana al milímetro. La profundidad de penetración debe ser comparable al radio de la fibra ya que si esto no es así el centro de la fibra funde por conducción, hecho que puede dar lugar a la formación de un núcleo que empeora la calidad de la muestra. Los óxidos cristalinos son transparentes a la radiación del Nd:YAG aunque no así la cerámica o el fundido por lo que utilizado simultáneamente al CO_2 permite producir fibras cristalinas libres de núcleo ya que se puede conseguir superficies de solidificación más planas y zonas fundidas más homogéneas. La incorporación de aditivos también puede modificar las características de absorción del material en la región de la longitud de onda de la emisión del Nd:YAG.

Los experimentos de crecimiento cristalino se llevaron a cabo en colaboración con el grupo de Instituto de Física Técnica del DLR en Stuttgart y fueron principalmente orientados hacia la fabricación de fibras delgadas ($150\text{--}500\ \mu\text{m}$) de los compuestos Y_2O_3 , Gd_2O_3 y $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$. Los dos primeros fueron explorados como posibles matrices para láseres de estado sólido. El óxido de aluminio dopado con titanio es un material láser con una amplia banda de fluorescencia comprendida entre 700 y $1100\ \text{nm}$ (17). Los principales problemas que presenta la obtención de cristales de este tipo con alta calidad son el bajo coeficiente de distribución del Ti^{3+} en la matriz, debido a la diferencia del radio iónico entre el Ti^{3+} y el Al^{3+} , y la banda de absorción parásita atribuida a los pares $\text{Ti}^{4+}\text{--Ti}^{3+}$.

El principal problema que se presenta en la fabricación de las fibras monocristalinas de Y_2O_3 , Gd_2O_3 es su poca resistencia al choque térmico. En algunas de ellas aparecían grietas a unos milímetros de la zona fundida y otras se rompían al cabo de unas horas. Actualmente se está experimentando el crecimiento con la ayuda de un reflector que permita reducir el gradiente térmico.

3.2. Texturado de materiales superconductores

El control sobre el tamaño y orientación de los granos es una de las claves para el desarrollo de dispositivos prácticos basados en superconductores de alta temperatura. Actualmente se están llevando a cabo grandes esfuerzos para mejorar las propiedades de transporte de los superconductores policristalinos. Es bien conocido que un factor limitador de la densidad de corriente crítica es la existencia de uniones débiles por lo que resulta altamente conveniente preparar muestras texturadas, es decir muestras con una baja densidad de fronteras de grano de ángulo grande en el camino de la corriente.

Las fases de Bi-Sr-Ca-Cu-O son muy anisótropas; las muestras están formadas por granos con aspecto de plaquetas en los que J_c en el plano «a-b» es mucho mayor que en el eje c. Los altos gradientes conseguidos con la técnica de fusión zonal láser son muy adecuados para conseguir fibras con un alto grado de alineamiento de grano, con el eje «c» perpendicular a la dirección de crecimiento.

Por otra parte, los fundidos de BSCCO son muy estables, lo que combinado con una baja evaporación, y por tanto poca desviación de la estequiometría del superconductor, hace que la técnica de procesamiento por láser de estos materiales resulte muy apropiada (18).

Hasta el momento el mayor esfuerzo se ha dedicado a la fabricación de fibras 2212. Se han crecido fibras de hasta 2.6 mm de diámetro y 100 mm de longitud. Presentan una superficie rugosa que revela la adecuada orientación de los granos. En la figura 2 se muestra una imagen obtenida por SEM de la fractura transversal de una de estas fibras, donde se aprecia la buena orientación de los granos.

Se ha comprobado que las velocidades de crecimiento más adecuadas para reunir las propiedades de transporte requeridas rondan los 30 mm/h. A estas velocidades las fibras no contienen fase 2212 pero tras un recocido adecuado se puede obtener casi una única fase 2212. Con estas fibras se han alcanzado valores de densidad de corriente crítica que rondan los 3500 A/cm² a 77K.

El proceso de fusión zonal en superconductores mejora notablemente cuando se utiliza el láser de Nd:YAG. La mayor penetración conseguida con la radiación de 1.06 μ m se traduce en una zona fundida más estable y una interfase de solidificación más plana, lo cual permite procesar fibras de mayor diámetro. La menor penetración de la radiación del CO₂ hace que el interior de la zona fundida se caliente por corrientes de convección que dan lugar a movimientos de masa y dispersión de partículas sólidas, aumentando el contenido de fases secundarias. La presencia de gradientes radiales dentro del fundido es la causa de que la interfase de solidificación no sea plana sino curvada lo que supone una fuente de inhomogeneidades debido al sobreenfriamiento constitucional (16).

3.3. Eutécticos con microestructura ordenada

La demanda de materiales capaces de operar bajo condiciones severas de temperatura, de esfuerzo mecánico o en ambientes corrosivos estimula la búsqueda de nuevos materiales o la mejora de las propiedades de materiales ya conocidos. Las propiedades mecánicas están fundamentalmente determinadas por la composición química y la microestructura y es precisamente en el control de estos aspectos donde se encuentran las bases fundamentales para el desarrollo de nuevos materiales.

Los compuestos eutécticos de óxidos refractarios son serios candidatos para aplicaciones en varios campos de la industria.

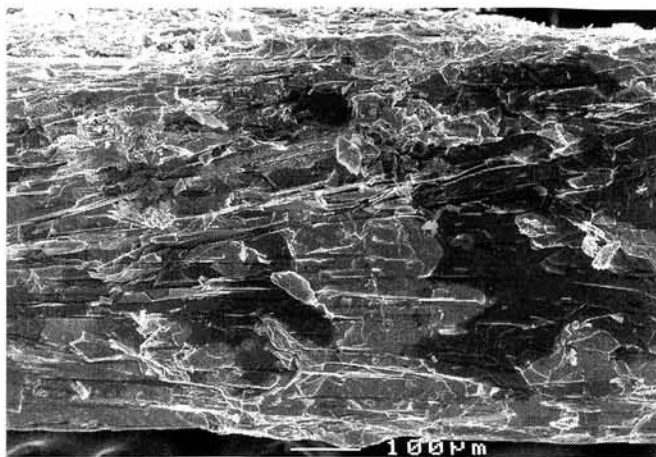


Fig. 2. Micrografía SEM de la fractura longitudinal de una fibra 2212 crecida por fusión zonal con un láser de Nd:YAG.

El interés por estos materiales se ha acentuado con el desarrollo de las diversas formas de solidificación direccional que permiten obtener estructuras orientadas (19). En un eutéctico surge de forma natural una situación que para cualquier material compuesto se consideraría ideal: la presencia de amplias interfases, las cuales confieren al material nuevas propiedades.

La elección del estudio de los sistemas ZrO₂/CaO y ZrO₂/MgO en su composición eutéctica se basó en varias consideraciones. Por una parte, son buenos conductores iónicos a alta temperatura y muy inertes químicamente. Además la microestructura eutéctica consta de láminas (y fibras en el caso del ZrO₂/MgO, dependiendo de las condiciones de crecimiento) de circonita cúbica estabilizada y circonato cálcico y de magnesio respectivamente, ambas transparentes pero con distinto índice de refracción, lo cual resulta muy adecuado para la fabricación de dispositivos ópticos tales como guías de luz. Finalmente, las propiedades mecánicas y térmicas de las fibras desarrolladas mejoran notablemente si se comparan con las correspondientes a la fase pura resolviendo, en parte, algunos de los problemas inherentes a la circonita y que reducen su potencial en aplicaciones de alta temperatura, su escasa resistencia al choque y ciclos térmicos (7, 20).

En la figura 3 se muestra la microestructura, observada por SEM, de una fibra eutéctica de ZrO₂/CaO. Se pueden identificar láminas claras, que corresponden a la fase cúbica estabilizada (ZrO₂/CaO-30 at%), y otras más oscuras, correspondientes a CaZrO₃. Si la muestra se observa al microscopio óptico por transmisión, iluminando a través de la muestra, se pone de evidencia la buena conectividad óptica entre las fases, lo que indica que el alineamiento de las fases se extiende sobre regiones macroscópicas de la muestra.

3.4. Tratamientos superficiales

El interés de los tratamientos superficiales recae en la importancia que tiene la superficie de un material en servicio ya que es su contacto con el exterior quien, en gran medida, determina el comportamiento del conjunto. En efecto, cuando intervienen mecanismos de desgaste o cuando la pieza está sometida a altas temperaturas y/o ambientes corrosivos los materiales han de presentar unas buenas propiedades superficiales para que puedan cumplir con los requerimientos que se les exigen.

Existen varias técnicas de tratamientos superficiales, cada una con sus ventajas y desventajas de índole tanto técnica como

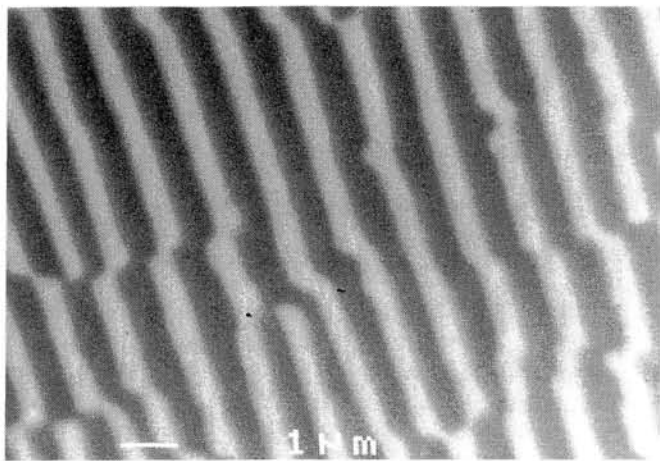


Fig. 3. Corte transversal, observado por SEM, de una fibra de ZrO_2/CaO en la que se aprecia el alineamiento de las fases eutécticas.

económica. Entre ellos, el tratamiento mediante láser es factible técnicamente y está demostrando su valor en aplicaciones específicas.

Algunas de las técnicas láser que han demostrado su potencial son:

a) Endurecimiento por transformación.

Permite mejorar las propiedades de superficie sin deterioro de las de volumen. Los factores que intervienen en el proceso son la velocidad, que afecta a la profundidad del endurecimiento, y la potencia de salida del láser, relacionada con la máxima temperatura superficial. Una velocidad y potencia adecuada conducen a un correcto proceso de endurecimiento.

b) Fusión superficial. El láser, en este proceso, se usa para fundir un área controlada de la superficie del componente. Se utiliza, por ejemplo, para sellar los poros superficiales de cerámicas usadas como aislantes térmicos o para eliminar inclusiones que actúan como concentradores de esfuerzos, prolongando la vida de fatiga y mejorando la resistencia al desgaste.

d) Recubrimiento.

En ocasiones el simple fundido no mejora de forma significativa las propiedades superficiales y es preferible introducir cambios en la composición de la superficie. El recubrimiento supone la deposición de una capa de material sobre otro. La producción de recubrimientos por láser está influenciada por un buen número de parámetros tales como la potencia del láser, el tamaño y forma del haz, velocidad de barrido o las características del sustrato. La interacción entre el sustrato y el recubrimiento afecta a la composición y microestructura del material recubierto (21).

La formación de un recubrimiento se puede realizar por dos vías:

1. Proceso de una etapa, en el que el recubrimiento se inyecta, en forma de polvo o pasta, en la zona de incidencia del láser para producir una pequeña zona fundida.

2. Proceso de dos etapas. El recubrimiento se deposita (galvanización, atomización, aplicación de una pasta, ...) sobre el sustrato y posteriormente se funde.

4. CONCLUSIONES

El procesado por láser constituye una herramienta versátil y flexible en el procesado de materiales. La integración de dos fuentes de radiación láser de distinta longitud de onda que pue-

den ser usadas simultáneamente o por separado permite adaptar y optimizar el tratamiento a cada situación. Con el método de fusión zonal se han obtenido, con gran reproducibilidad, fibras superconductoras con un alto grado de textura y excelentes propiedades de transporte. Además, supone una rápida, eficaz y barata aproximación a la revisión de materiales en la búsqueda de prometedoras combinaciones matriz-dopante para aplicaciones láser. También ofrece grandes ventajas como técnica de solidificación direccional aplicada a la preparación de eutécticos alineados. Existen evidentes razones económicas para mejorar las propiedades tribológicas de los componentes que se encuentran sometidos a cargas en servicio. Las propiedades de volumen deben de cumplir ciertos requisitos pero son las propiedades de superficie quienes determinan, a menudo, la vida de uso. En este sentido, la tecnología láser también se ha consolidado como una técnica competitiva aplicada a la mejora de las propiedades superficiales. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. E. N. Sobol. "Phase Transformations and Ablation in Laser-Treated Solids". John Wiley and Sons, Inc. 1995.
2. F. Dausinger. "Laser with Different Wavelength Implications for Various Applications". pp. 1-14. pp. 25-53. Proc. 3rd European Conf. Laser Treatment of Materials (ECLAT 90), Erlangen, 1990. Sprechsaal Publishing, 1990.
3. F. Dausinger and Th. Rudlaff. "Novel Transformation Hardening Technique Exploiting Brewster Absorption". Proceedings of LAMP'87 International Conference on Laser Advanced Material Processing. Science and Application. 323-328. Osaka, 1987.
4. D. Bäuerle. "Laser Processing and Chemistry". Springer. 1996.
5. P.E. Denney. "Laser Material Processing: Examples from USA" en Laser Treatment of Materials, 71-80. Ed. B.L. Mordike. Informationsgesellschaft-Verlag, 1992.
6. M. Okutomi and K. Tsukamoto. "Sintering and Growth of New Ceramics Using a High Power CO_2 Laser". Proceedings of LAMP'87 International Conference on Laser Advanced Material Processing. Science and Application. 595-600. Osaka, 1987.
7. J.I. Peña, R.I. Merino, G.F. de la Fuente and V.M. Orera. "Aligned ZrO_2 (c)- $CaZrO_3$ Eutectics Grown by the Laser Floating Zone Method: Electrical and Optical Properties". Adv. Mater. 8, 806-809 (1996).
8. M. Fejer, J. Nightingale, G. Mager and R.L. Byer. "Laser Heated Miniature Pedestal Growth Apparatus for Single-Crystal Optical Fibers". Rev. Sci. Instr. 55, 1791-1796 (1984).
9. R.S. Feigelson. "Pulling Optical Fibers". J. Cryst. Growth, 79, 669-680 (1986).
10. B. Cokayne, D.B. Gasson and N. Forbes. "Further Developments in Oxide Crystal Growth Using Gas Lasers". J. Mater. Sci. 5, 837-838 (1970).
11. B.M. Tissue, Lizhu Lu and W.M. Yen. "Growth and Spectroscopic Analysis of Single-Crystal Fibers". J. Luminiscence, 45, 20-22 (1990).
12. S. Erdei and F.W. Ainger. "Crystal Growth of YVO_4 Using the LHPG Technique". J. Cryst. Growth, 128, 1025-1030 (1993).
13. D. Gazit and R.S. Feigelson. "Laser-Heated Pedestal Growth of High Tc Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Fibers". J. Cryst. Growth, 91, 318-333 (1988).
14. M. Born and E. Wolf. "Principles of Optics". Pergamon Press (1986).
15. G. Stern. "Absorptivity of cw CO_2 -, CO -, and YAG-Lasers Beams with Different Metallic Alloys". pp. 25-53. Proc. 3rd European Conf. Laser Treatment of Materials (ECLAT 90), Erlangen, 1990. Sprechsaal Publishing, 1990.
16. G.F. de la Fuente, J.C. Díez, L.A. Angurel, J.I. Peña, A. Sotelo and R. Navarro. "Wavelength Dependence in Laser Floating Zone Processing: a Case Study with Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors". Adv. Mater. 7 [10] 853-856 (1995).
17. R. W. Hughes. "Corundum". Butterworth-Heinemann Ltd, 1990.
18. L.A. Angurel, G.F. de la Fuente, A. Badía, A. Larrea, J.C. Díez, J.I. Peña, E. Martínez and R. Navarro. "Textured BSSCO Superconductor Obtained Via Laser Induced Directional Solidification", en *Studies of High Temperature Superconductors vol. 21*. Ed. A. Narlikar, Nova Science Publishers. En prensa.
19. A. Revcolevschi, G. Dhalenne and D. Michel. "Interfaces in Directional Solidified Oxide-Oxide Eutectics". Mater. Sci. Forum 29, 173-198 (1988).
20. G.F. de la Fuente, R.I. Merino, V.M. Orera, J.I. Peña. "Procedimiento de preparación y materiales conformados basados en componentes eutécticos binarios o ternarios". Patente nacional, nº 9600891 (1996).
21. E. Lugscherder, H. Bolender. "Laser Cladding for Wear and Corrosion Protection". pp. 111-121. Proc. 3rd European Conf. Laser Treatment of Materials (ECLAT 90), Erlangen, 1990. Sprechsaal Publishing, 1990.