

2 ej 6



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

"DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN SISTEMA DE
CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

LICENCIADO EN FISICA

P R E S E N T A

SERGIO ADRIAN CANALES POZOS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D.F.

Junio 1989



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION.....	1
CAPITULO 1 ALGUNOS METODOS PARA CRECER MONOCRISTALES	2
Crecimiento a partir de un fundente.....	2
Tubo cristizador de Tamman.....	3
Dispositivo de Obreimov y Schubnikov.....	4
Método de Bridgman.....	5
Método de Stockbarger.....	9
Técnica de Chalmers.....	12
Método de Nacken y Kyropoulos.....	13
Método de Czochralsky.....	16
Método de Stober.....	18
Método de fusión por zonas.....	20
Método de Verneuil o de fusión por flama.....	24
Mecanismos de crecimiento a partir de estado sólido.....	26
Método de deformación-recocido.....	26
Técnica de transformación de fase.....	29
Métodos de crecimiento a partir de vapor.....	30
Crecimiento por condensación de vapor.....	31
Método estático.....	33
Método dinámico.....	35
Crecimiento por reacción química en el vapor.....	36
Métodos de crecimiento a partir de solución líquida.....	37
Crecimiento a partir de solución acuosa.....	37
CAPITULO 2 SISTEMA DE CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES.....	39
Los hornos.....	43
Refractarios utilizados.....	43
Resistencia eléctrica.....	48

Cubierta exterior.....	52
Control de temperatura.....	52
Reostato en serie.....	53
Autotransformador.....	54
Control de encendido y apagado.....	54
Controlador de temperatura proporcional.....	55
Mecanismo de tracción.....	58
Soporte de muestras.....	59
Sistema general.....	60
CAPITULO 3 PREPARACION DE MUESTRAS Y CRECIMIENTO DE	
MONOCRISTALES.....	62
Preparacion de muestras policristalinas.....	64
Selección de composiciones.....	65
Limpieza del material.....	66
Fundicion.....	66
Obtencion de monocristales.....	69
Pruebas con aleaciones a base de CuZnAl.....	70
Obtencion de un monocristal de cobre puro.....	82
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	84
BIBLIOGRAFIA.....	85

INTRODUCCION.

El presente trabajo se realizó debido al interés que se tiene por estudiar las propiedades de algunos materiales metálicos, por medio del análisis de sus propiedades en monocristales. En particular era de interés para el departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, el estudio de aleaciones a base de cobre, zinc y aluminio.

Los objetivos del trabajo son: en primer lugar construir un sistema de crecimiento de monocristales, en el cual se puedan obtener monocristales metálicos y en segundo lugar crecer monocristales en dicho sistema.

El desarrollo de esta tesis es el siguiente: En el capítulo 1 se hace una recopilación de los diferentes mecanismos de crecimiento de monocristales y en base a ésta se decide utilizar un sistema similar al de Bridgman-Stockbarger, que es el que se creyó mas adecuado para el tipo de aleaciones que se utilizarían y mejor se adaptó a las necesidades y posibilidades del Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos. A continuación en el capítulo 2 se da una descripción detallada del sistema de crecimiento de monocristales construido. En el capítulo 3 se presentan los detalles de la obtención de aleaciones, así como los resultados de las pruebas realizadas, finalmente se dan las conclusiones y perspectivas del presente trabajo.

CAPITULO 1

ALGUNOS METODOS PARA CRECER MONOCRISTALES

La utilización de monocristales en la ciencia y la tecnología es cada vez mas común. Las características físicas y mecánicas que les son propias han sido aprovechadas en diferentes áreas de estudio. Por ejemplo, se ha aprovechado la anisotropía eléctrica de monocristales de silicio para producir circuitos integrados que han hecho posible la existencia de aparatos electrónicos cada vez mas complejos. Pero no solo en la electrónica los monocristales son importantes y útiles, también lo han sido en la construcción de láseres a partir de monocristales de rubi. En óptica se pueden producir filtros o polarizadores y tambien se han producido monocristales metálicos que se usan en la producción de turbinas para aviones (por su gran conducción térmica y resistencia al calor).

Lo anterior es solo una pequeña muestra de lo que con los monocristales se puede lograr y de ahí que su estudio sea primordial. Para poder estudiar los monocristales es necesario llegar a producirlos con la mayor calidad posible. Por lo que el diseño de los sistemas para crecer monocristales dependerá de las propiedades que se quieran estudiar, del tipo de material y posiblemente de sus aplicaciones.

CRECIMIENTO A PARTIR DE UN FUNDENTE.

Las técnicas de crecimiento de monocristales a partir de un fundente se han venido desarrollando de forma paulatina desde principios de siglo. A continuación describiremos algunas de las técnicas mas importantes.

Tubo cristizador de Tamman[4].

Uno de los primeros avances en el crecimiento de monocristales fué la observación hecha por Tamman, de que al llevarse a cabo la nucleación de varios cristales con diferentes orientaciones la velocidad de crecimiento de éstos no era la misma. Usando esta observación ideó un tubo lo suficientemente delgado y largo como para que los cristales que se generaran en el tubo compitieran entre si, hasta que solo quedara un cristal en el extremo superior del tubo capilar. Este monocristal podría ahora servir como semilla de un futuro monocristal de mayores dimensiones . El tubo de Tamman, como se observa en la Fig. 1, consiste de una región capilar , en la que compiten los diferentes cristales, y otra cilíndrica que contiene al monocristal.

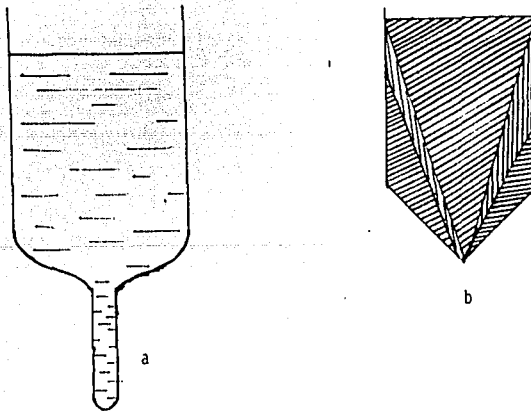


FIGURA 1 Tubo cristizador de Tamman. a) se muestra el tubo diseñado por Tamman con su sección capilar y b) la sección capilar ampliada nos muestra que se pueden generar varios granos en un principio, pero que las diferentes velocidades de crecimiento harán que solo quede al final un solo tipo de cristal y éste dará origen al monocristal.

Dispositivo de Obreimov y Schubnikov (1924)[4].

Este es uno de los primeros métodos utilizados para crecer monocristales, y aunque es muy primitivo, sirvió como base (por los principios fundamentales que trae consigo) para las técnicas desarrolladas posteriormente.

El dispositivo (Fig. 2) consiste de un horno cilíndrico de porcelana que se calienta por medio de una resistencia de nicromel y un tubo de cobre para dar uniformidad a la temperatura. El crisol es un tubo con terminación en V para permitir que en ese sitio se genere la semilla utilizada para crecer el monocristal.

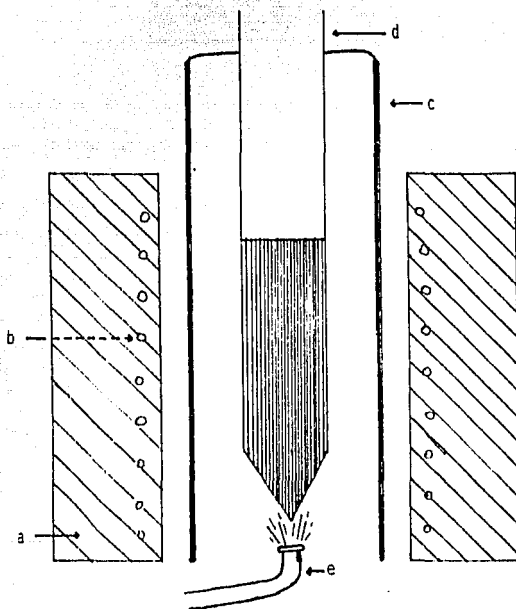


FIGURA 2 Sistema de Obreimov y Schubnikov. a) cuerpo del horno (cerámico); b) resistencia; c) casco de cobre (difusor); d) crisol con punta en V y e) conducto de aire frío.

La técnica de producción de un monocristal con el dispositivo anterior es la siguiente: 1) Se coloca en el horno la muestra a crecer y se eleva la temperatura por encima del punto de

fusion. 2) Una vez realizado lo anterior se produce un gradiente de temperatura (de forma artificial) mediante la aplicación de una corriente de aire en la base punteaguda del crisol. 3) Cuando se logra obtener la semilla en la punta del crisol, el horno se enfria lentamente para propiciar el crecimiento del monocristal.

Esta técnica presenta como problema principal la ausencia de un gradiente de temperatura lo suficientemente grande como para impedir que se formen núcleos de cristalización en diversos puntos del crisol, lo cual propicia que en la práctica se obtenga un policristal en lugar de un monocristal.

Metodo de Bridgman (1925)[4.7].

Bridgman, basado en experiencias anteriores a 1925, diseñó un dispositivo para crecer monocristales. Este dispositivo resultó ser bastante útil y fácil de llevar a cabo, por lo que es uno de los más utilizados para crecer monocristales metálicos y aún no metálicos y de materiales orgánicos que no sufren cambios químicos al fundirse.

El dispositivo de Bridgman (Fig. 3) consiste de un horno cilíndrico en el cual se coloca, en el extremo inferior, un recipiente o cuba que contiene aceite y que ha de servir para generar el gradiente de temperatura necesario para la formación del monocristal. Dicho recipiente puede estar unido al horno y de esta forma aislado del exterior, o puede estar conectado de alguna forma con el exterior. El crisol tiene forma cilíndrica y su extremo inferior es de forma capilar. La parte innovadora de este dispositivo es el hecho de que el crisol tiene movimiento, con lo que se puede desplazar la carga a través del gradiente de temperatura, aumentando así la posibilidad de crecer monocristales.

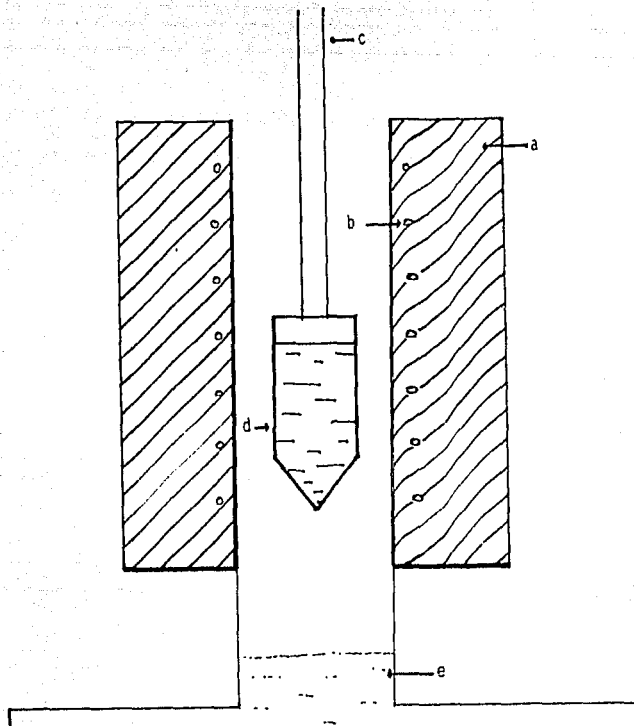


FIGURA 3 Sistema de Bridgman. a) cuerpo del horno; b) resistencia; c) varilla de levantamiento; d) crisol y e) cuba con aceite u otro refrigerante.

Es importante mencionar que la velocidad a la cual desciende el crisol no debe ser fija si se quieren crecer monocristales de diversos materiales, puesto que se ha encontrado que cada material tiene una velocidad de cristalización determinada. La velocidad de descenso del crisol no debe ser mayor que la velocidad de cristalización.

Debido a la simetría del horno, las isoterms se encuentran en planos horizontales, al igual que la interfase de crecimiento; lo cual permite que, al moverse a lo largo del eje de simetría, el crisol atraviese en forma gradual la frontera entre la cuba y

el horno. En dicha frontera la temperatura es tal que permite la solidificación del material. La capacidad calorífica de la carga debe ser tal que no altere el gradiente de temperatura del horno.

El procedimiento para producir monocristales por este método es el siguiente: Se eleva la temperatura del horno hasta 50°C ó 100°C por encima del punto de fusión, para que no exista ningún residuo de material cristalizado. Una vez fundida la carga, se hace descender el crisol a una velocidad uniforme. Al bajar el crisol, la punta llega a la isoterma en la que se forma la semilla que da origen al monocristal. El descenso del crisol se realiza a una velocidad menor o igual a la velocidad máxima de cristalización. Esta velocidad de cristalización, como se dijo anteriormente, depende del material; la pureza de éste es igualmente importante. También el tamaño del crisol es un parámetro a considerar, ya que las posibilidades de éxito son inversamente proporcionales a su diámetro.

Las pequeñas variaciones en temperatura del horno no son críticas, ya que el movimiento del crisol es muy lento y la inercia térmica del horno impide que los pequeños cambios en la temperatura sean apreciables para la carga. Sin embargo, el movimiento del crisol, debido a las vibraciones que se producen en el sistema motriz, llega a ocasionar problemas en la estructura cristalina del monocristal; ya que se introducen en éste una serie de defectos no deseados en el producto e incluso la formación de otros granos.

Un punto importante en el horno es la existencia de la cuba de aceite, ya que esta impide que penetren corrientes de aire directamente al crisol y se formen nuevos centros de nucleación, que darían origen a un policristal.

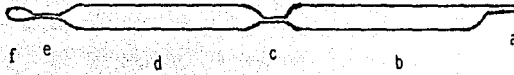


FIGURA 4 Tubo cristizador de Bridgman.

Bridgman utilizó originalmente como crisol un tubo de cuarzo o pyrex como el de la Figura 4. Cada una de las secciones de este crisol tiene una función específica. La parte más inferior (F) es el sitio donde se producen uno o más cristales que, por no tener la misma velocidad de crecimiento compiten entre ellos, para que el de mayor velocidad sea usado como semilla. La siguiente sección (E) es un tubo capilar que se comunica con la sección que ha de contener el monocristal y es la sección que asegura la obtención de una sola orientación cristalina proveniente de la sección F. La parte del crisol que debe contener el monocristal (D) está comunicada con la sección capilar, aumentando el diámetro en forma gradual hasta alcanzar el tamaño requerido para el cristal. De esta forma se evita que se tengan tensiones térmicas en el monocristal. Las dos secciones siguientes (C) y (B) se utilizan para purificar el material a cristalizar. Finalmente, la sección A es un tubo que puede conectarse a una bomba de vacío, para extraer los gases del material cuando este se funde.

Bridgman aprovechó también las experiencias de Block (1911), quien observó que las impurezas del material se iban acumulando en la interfase sólido-líquido y avanzaban junto con ella durante la solidificación. Usando su tubo cristizador procedió de la siguiente manera: con el horno en posición horizontal, colocó en la sección B el material que quería cristalizar y lo fundió (las dimensiones de la cámara B deben ser

mayores que las de la cámara D para que las impurezas acarreadas queden en la sección B). Una vez fundido el material agitaba el crisol mediante vibraciones, para eliminar las burbujas de gas que pudieran encontrarse atrapadas; dicho gas se extraía mediante una bomba conectada a la sección A. Después de eliminado el gas, se comenzaba a girar el horno hacia la posición vertical. Al realizarse esto, el líquido atraviesa la sección C, que es un tubo capilar que impide el paso de las impurezas sólidas que aún quedaran en el material, y de esta forma el material que se cristalizaba era más puro que el original.

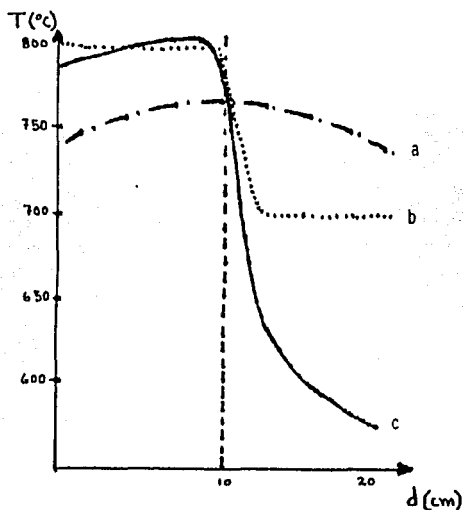


FIGURA 5 Diferentes gradientes térmicos. a) Bridgman; b) Stockbarger; c) Stepanov y Vasileva.

Método de Stockbarger (1936)[4,7].

El método usado por Stockbarger es parecido al de Bridgman, por lo que algunos autores lo denominan método de Bridgman-Stockbarger. Sin embargo, estos métodos se pueden

diferenciar principalmente por el gradiente de temperatura usado, siendo el utilizado por Stockbarger mucho mayor que el de Bridgman (Fig. 5). Además el gradiente de temperatura puede ser variado en el caso de Stockbarger.

El dispositivo consiste de un horno vertical en dos secciones independientes (ver Figura 6), separados por un diafragma o placa divisoria en forma anular. El crisol se puede desplazar hacia arriba o hacia abajo mediante un sistema mecánico y termina en forma de punta para facilitar la nucleación. El devanado de las resistencias es tal que se produce un gradiente de temperatura vertical en ambas secciones.

Para lograr acrecer un monocristal con este dispositivo, la temperatura del horno superior debe ser de 50°C a 80°C mayor que el punto de fusión de la carga; mientras que la temperatura de la sección inferior estará de 50°C a 80°C por debajo de dicho punto. El elevador desciende lentamente y al atravesar el diafragma comienza a cristalizar el material. En este caso, a diferencia del método de Bridgman, el gradiente de temperatura no permanece fijo sino que va cambiando al ir descendiendo el crisol.

Al iniciar el proceso hay que tener cuidado de colocar la base del crisol a la altura del diafragma y en un principio se debe usar un gradiente de temperatura pequeño (de 20°C a 25°C encima del punto de fusión y a unos pocos grados por debajo de éste) para evitar que el cristal sufra choque térmico. Una vez que se ha fundido el material, el horno se calibra a la temperatura de operación y se hace descender el crisol. El material comienza a cristalizar cuando el crisol atravieza el diafragma. Una vez que la carga ha atravesado completamente la zona de la isoterma de cristalización, la temperatura de las dos secciones se uniformiza por debajo del punto de fusión, para después sacar el crisol.

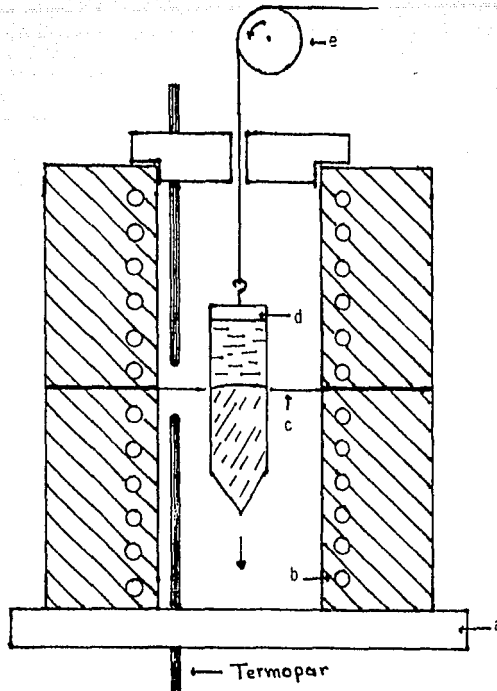


FIGURA 6 Sistema de Stockbarger. a) material aislante térmico; b) resistencia; c) diafragma (aislante térmico); d) crisol y e) soporte del crisol.

En este caso, como en los mencionados anteriormente, el proceso de crecimiento está determinado por el gradiente de temperatura, la velocidad de descenso del crisol y la pureza del material. La velocidad del crisol no puede ser mayor que la velocidad de cristalización de la muestra, pero puede ser mucho menor que ésta. Para cada caso las condiciones ideales deberán ser obtenidas experimentalmente.

El crisol debe ser diseñado de tal forma que el flujo de calor sea máximo en el eje vertical. Esto es importante, ya que se

ha encontrado que cuando no se tiene un crisol punteagudo la acreción de un monocristal se realiza debido a que alguno de los ejes del cristal, de mayor conductividad calorífica, se orienta a lo largo de una de las líneas verticales de máximo flujo de calor o a que al ponerse en contacto el crisol con la base metálica, ésta genera una zona de temperatura inferior. Un fuerte flujo de calor vertical ocasiona también el rechazo de impurezas que causan distorsiones en el monocristal.

Técnica de Chalmers[7]

La técnica de Chalmers consiste en fundir el material en un horno horizontal y comenzar a crecer el monocristal a partir de uno de los extremos del crisol desplazando el horno para enfriar de manera gradual al material. El dispositivo utilizado en este método se muestra en la Figura 7.

El crisol es de carbón o grafito y está maquinado con una muesca horizontal al centro donde se ha de colocar el material (Figura 8). Una vez fundido el material se procede a retirar lentamente el horno hacia la derecha, para que comience a solidificar el cristal en el lado izquierdo del crisol. Las velocidades de crecimiento con este método oscilan entre 1-10 mm/min. Cuando se tienen problemas de oxidación la solución es utilizar una cápsula que contenga al crisol y hacer vacío en ésta o introducir una atmósfera de gas inerte. Las cápsulas que se pueden usar son de "pyrex", vidrio "vycor", de óxido de silicio puro, o de cuarzo, dependiendo de la temperatura que se desea obtener en el horno.

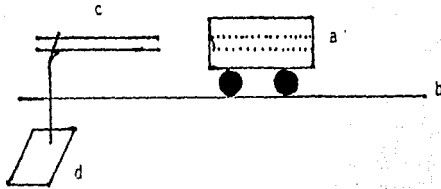


FIGURA 7 Sistema de Chalmers. a) horno móvil; b) vía de desplazamiento; c) crisol y d) soporte del crisol.

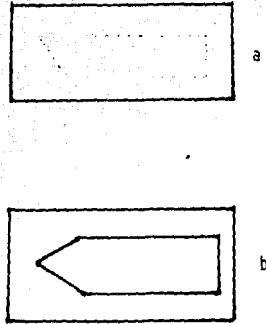


FIGURA 8 Crisol de Chalmers. a) vista lateral y b) vista superior.

Método de Nacken y Kyropoulos[4,7].

El dispositivo usado por Nacken (1915) se muestra en la Figura 9 y fue usado para crecer cristales de sustancias orgánicas sin descomposición. Este dispositivo se puede considerar como antecedente del método de Kyropoulos.

Los componentes principales de este sistema son: 1) Una varilla con conductividad térmica grande, en la que se coloca la semilla que dará origen al monocristal; 2) Un crisol que contiene el material fundido a una temperatura igual o inferior al punto de fusión de la sustancia (material sobre-enfriado). El crisol puede estar comunicado a otra sección, como en la Figura 8, con el fin de poder agitar el fundente por aspersion o compresión en esta cámara; 3) Un mecanismo que enfría la varilla que sostiene el monocristal. Este sistema funciona mediante corrientes de aire, agua, aceite o cualquier otro fluido que pueda enfriar la varilla; 4) El horno que mantiene el material en estado líquido.

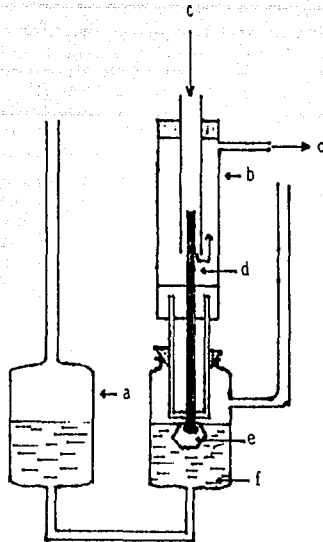


FIGURA 9 Sistema de Nacken. a) contenedores del material comunicados con el exterior; b) mecanismo de enfriamiento; c) refrigerante; d) varilla con buena conducción térmica; e) semilla y f) material fundido.

El dispositivo funciona por la generación de un gradiente de temperatura entre la varilla al entrar en contacto con el líquido y el líquido mismo. Ya que al estar enfriando la parte superior de la varilla el otro extremo (en contacto con la superficie líquida) se encuentra a una temperatura ligeramente menor que el resto del líquido. La cristalización comienza en este punto y el calor latente liberado se disipa por conducción a través de la varilla. Al transcurrir el tiempo, el gradiente de temperatura varía (disminuye) conforme el cristal crece, puesto que la temperatura en el extremo de la varilla no cambia y éste ya no se encuentra en contacto con la superficie líquida. Para mantener el gradiente de temperatura en la interface más o menos constante se puede disminuir la temperatura de la varilla aumentando el flujo de refrigerante.

El tamaño del monocristal crecido depende de las dimensiones del crisol que contiene al fundente.

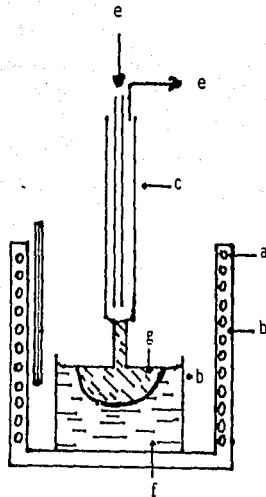


FIGURA 10 Sistema de Kiriopoulos. a) resistencia eléctrica; b) cerámicos; c) dedo refrigerante; d) termopar; e) refrigerante; f) metal fundido y g) monocristal.

El método de Kiriopoulos (1926) es muy similar al de Nacken y se muestra en la Figura 10. La variante que se tiene en este caso es que la varilla que sostiene la semilla puede rotar, por lo que se obtienen cristales en forma cuasi-cilíndrica. Para comenzar a crecer un cristal se puede proceder de dos formas: una disminuyendo la temperatura del horno y la otra bajando la temperatura de la varilla mediante un aumento del flujo refrigerante. Por la geometría del dispositivo se tiene que la temperatura de la superficie es menor, por lo que los cristales que se obtienen con este método tienen un gran diámetro comparado con la altura de los mismos.

Las precauciones que hay que tener al usar este sistema, son las siguientes:

a) Que los vapores del fundente no dañen a los componentes del horno (calefactores), en caso necesario hay que extraerlos mediante un extractor.

b) Que la semilla utilizada no reaccione con la varilla a la temperatura de operación.

c) Que el soporte de la semilla no se oxide fácilmente y sea buen conductor térmico.

Es importante mencionar que la semilla utilizada no necesariamente debe ser del mismo material a cristalizar, basta con que tenga la estructura del cristal deseado y unos parámetros de red muy similares a los de la red que se quiere obtener. Tampoco es absolutamente necesario que la semilla sea monocristalina, siempre y cuando al iniciar el proceso se adelgase esta para obtener un solo tipo de cristal.

Una de las ventajas de esta técnica de crecimiento de monocristales es el no tener al cristal en contacto con el crisol, ya que cuando esto sucede, se genera en el monocristal una serie de tensiones térmicas que influyen en su perfección.

Método de Czochralsky (1919)[4,7].

El mecanismo de crecimiento de Czochralsky es muy parecido a los dos anteriores y tiene una gran aceptación en la industria, ya que con este método se producen grandes monocristales de silicio y germanio. En el caso del silicio se han logrado obtener monocristales de 10 cm. de diámetro por hasta 1.5 m. de longitud. Esto nos indica que, a diferencia del método de Kyropoulos, con este mecanismo se producen cristales de mayor longitud que diámetro.

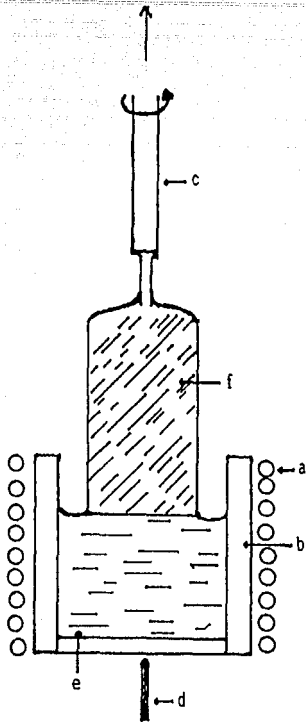


FIGURA 11 Sistema de czochralsky. a) calefactor eléctrico; b) crisol; c) varilla de tracción; d) termopar; e) metal fundido y f) monocristal.

El dispositivo que utiliza este método se muestra en la Figura 11 y consta de:

a) El horno de calentamiento y fundición del material a cristalizar, éste puede ser de resistencia o de radio frecuencia.

b) Un control de la temperatura y por lo tanto del gradiente al cual ha de acrecerse el monocristal.

c) El crisol que contenga el fundente.

d) El mecanismo que porta la semilla, la rota y la levanta cuando se comienza a crecer el monocristal.

e) En caso de ser necesario un sistema de control de la atmosfera.

Para acrecer un monocristal con este mecanismo, se eleva la temperatura del horno hasta unos pocos grados por encima del punto de fusión. Esto con el fin de eliminar toda posible estructura cristalina. Una vez que se ha fundido el material, se baja la temperatura hasta tener un líquido sobre-enfriado (abajo de su punto de fusión); entonces la semilla, que ha sido colocada en la varilla portadora, se hace descender hasta tocar la superficie del líquido. Cuando la semilla ha alcanzado el líquido, la varilla comienza a rotar y a elevarse a la velocidad adecuada para lograr crecer un monocristal. Este mecanismo tiene la posibilidad de observar como va creciendo el monocristal y de esta forma poder aumentar o reducir la velocidad de levantamiento, según se quiera un diámetro menor o mayor del monocristal.

En pocos casos es necesario, con este método, disponer de un sistema de enfriamiento de la varilla para generar un gradiente de temperatura; ya que, al tener un líquido sobre-enfriado e ir "sacando" de éste el material, se produce de manera natural un gradiente de temperatura que ayuda a que el cristal crezca.

El método también tiene la ventaja de no tener un crisol que contenga al monocristal, con lo que se evitan las tensiones internas, aunque por tener el material líquido en un crisol, éste puede llegar a contaminar al producto final.

Método de Stober (1925)[4,7]

Este mecanismo sirve para crecer monocristales de materiales que tengan un eje de mayor conductividad térmica. El dispositivo consta de un crisol de forma semiesférica o cónica, dos placas que se encuentran abajo y arriba del crisol y el sistema de control de temperatura de las placas (ver Figura 12). Para que este dispositivo funcione adecuadamente es necesario que

la conductividad térmica del crisol sea prácticamente igual a la conductividad térmica del material a acrecer. En este caso, durante el proceso, el horno (láminas) y el crisol permanecen fijos y lo que varía es el gradiente de temperatura.

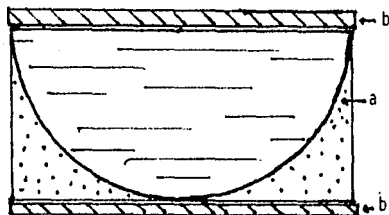


FIGURA 12 Sistema de Stober. a) crisol y b) sistema de calentamiento.

El funcionamiento del dispositivo es el siguiente: Se funde el material elevando la temperatura de las láminas, la superior a mayor temperatura que la inferior. Cuando el material se ha fundido se comienzan a enfriar las placas de manera uniforme, para que en todo momento se tengan entre las placas isoterma horizontales y por lo tanto un flujo de calor perpendicular a las placas. Es importante que las isoterma sean horizontales para que en el fondo del crisol, cuando llegue la isoterma de cristalización, ésta solo afecte la parte inferior del crisol y en ese punto inicie la cristalización. Posteriormente dicha isoterma ira ascendiendo a la velocidad adecuada para generar el monocristal.

Se debe tener cuidado con este método cuando el material a cristalizar tiene un punto de fusión cercano al de ebullición, ya que puede generar vapores en la parte superior del crisol.

En este método es importante que las isoterma sean horizontales para evitar corrientes de convección y para que la cristalización se genere en un solo punto y se evite la formación

de un policristal. Si el material reacciona con la atmósfera es necesario tener una atmósfera artificial adecuada o hacer vacío.

Una vez que se tiene el monocristal se ponen ambas placas a la misma temperatura, para evitar tensiones al enfriarse el crisol de manera no uniforme. Antes de que se enfríe completamente el cristal es conveniente sacarlo del crisol para prevenir las posibles tensiones, debidas a diferencias en los coeficientes de contracción entre el cristal y el crisol.

Método de fusión por zonas[7].

A grandes razgos este método consiste en generar una pequeña zona de material fundido en una barra sólida. Una vez que se tiene esta región fundida, dicha región se mueve a lo largo de la barra para provocar el crecimiento del cristal. Este método también es utilizado para purificar materiales, puesto que las impurezas tienden a concentrarse en la zona fundida y se mueven junto con ella. Algunos dispositivos se muestran en la Figura 13.

Kapitza (1928) fue el primero en usar esta técnica para crecer monocristales de bismuto. Esto lo hizo colocando un tubo sobre una capa cristalina de bismuto, despues llenó el tubo con el mismo material y fudió la parte inferior del bismuto contenido en el tubo usando la radiación de una espira de plata calentada electricamente, posteriormente hizo ascender la zona fundida para obtener el monocristal.

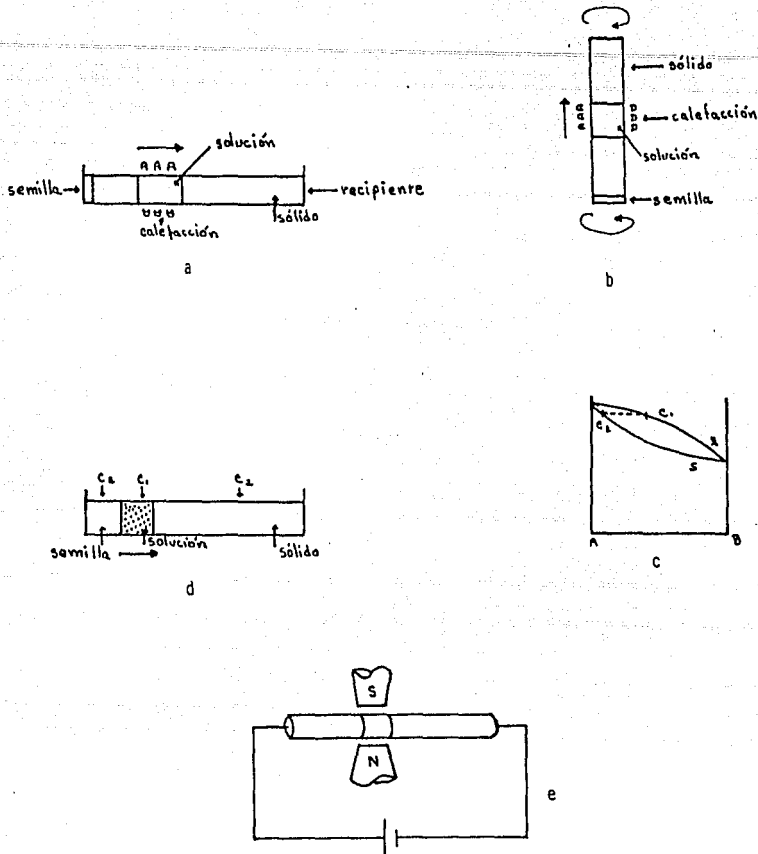


FIGURA 13 Sistema de fusión por zonas, algunos metodos posibles. a) fusión de zona horizontal con crisol; b) fusión de zona vertical; c) posible diagrama de fase para la fusión por zona representada en d) y e) fusión por zona usando campos magnéticos.

Con este método se han crecido también alambres monocristalinos. Fueron Andrade y Roscoe (1937) los que los obtuvieron usando tubos capilares, un horno eléctrico que calentaba todo el alambre a una temperatura cercana a la de fusión y un horno móvil que creaba una zona fundida y la desplazaba para crecer el monocristal.

En 1952, Pfann mejora la técnica de fusión por zonas y utiliza este método para purificar el material, crecer monocristales y otras aplicaciones. Bennett y Sawyer (1956) observaron que debido a un gradiente térmico muy grande se

producían deformaciones plásticas y dislocaciones en el monocristal, por lo que utilizaron un horno que permitía controlar el gradiente entre la zona fundida y la no fundida.

Las condiciones más adecuadas para crecer cristales con este método son: a) Mínimo de fluctuaciones mecánicas y térmicas, b) velocidad de crecimiento pequeña, c) gradiente térmico pequeño y d) una interface plana o ligeramente convexa hacia el líquido. Y las dificultades son: a) nucleación alrededor de partículas extrañas, b) alteraciones en la velocidad de crecimiento debido a fluctuaciones en la temperatura y c) deformaciones plásticas debido a esfuerzos térmicos e inhomogeneidad del fundente.

Una variante importante de este método fue la eliminación del crisol. Esto fue desarrollado para los metales de alto punto de fusión o que eran muy reactivos con cualquier crisol que se utilizara. Los primeros en desarrollar esta técnica fueron Keck y Golay (1953). Su dispositivo consistía en un horno fijo de tantalio que calentaba por radiación a una barra cilíndrica de material, sostenida por dos soportes, que se movía a lo largo del eje del horno (Figura 14). La zona fundida se sostiene por la tensión superficial; en el caso de Keck y Golay el material era silicio.

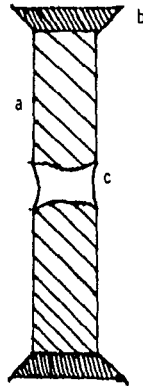


FIGURA 14 Sistema de Keck y Golay. a) barra de material; b) soportes de la barra y e) zona fundida.

Para crecer un monocristal se coloca la semilla en uno de los extremos de la barra y se comienza a fundir el material en ese extremo, para despues desplazar la zona fundida al lado opuesto, a una velocidad tal que permita la formación del monocristal. La longitud de la zona fundida no debe ser mayor que el diámetro de la barra y depende de la viscosidad del material, asi como de la tensión superficial. Para sustancias en las que la tensión superficial no es suficiente para sostener la zona fundida, se han utilizado campos electromagnéticos para contrarrestar el efecto de la gravedad sobre la zona fundida. Cuando la fusión se realiza mediante inducción magnética o bombardeo de electrones, hay que tener cuidado de que el campo que sostenga la región fundida no interactue con el sistema de calentamiento.

La creación de la zona fundida mediante bombardeo de electrones es una tecnica simple y que no necesita de mucha energia. Su funcionamiento consiste en establecer una diferencia de potencial muy grande entre el material a cristalizar y un catodo en forma anular, que también sirve como filamento emisor de electrones, de tal forma que una zona de la barra sea bombardeada por una densa nube de electrones. La ventaja de este método es que se tiene una region fundida bien localizada y la mayor parte del calor se disipa por radiación y no por conducción, por lo que se tiene un fuerte gradiente de temperatura que favorece la cristalización. Este método puede utilizarse para crecer cristales de alto punto de fusion y se han alcanzado temperaturas del orden de 3500°C. Pero en materiales cuya presión de vapor es grande no es recomendable, va que se puede formar un arco entre el material y el catodo.

Método de Verneuil o de fusión por flama[4,7].

Este método consiste en fundir el material a cristalizar mediante una flama y hacer que el material fundido caiga directamente sobre la semilla. El dispositivo se muestra en la Figura 15 y consta de: 1) dos tubos concéntricos, por los cuales se hace circular oxígeno por el tubo interior e hidrógeno por el exterior, 2) un recipiente que contiene el material que se ha de fundir, 3) la base que sostiene la semilla y 4) el recipiente que aísla el dispositivo del exterior.

Para crecer un cristal con el dispositivo anterior se procede de la siguiente forma: 1) Se coloca el material en el recipiente correspondiente (el material debe ser polvo muy fino y homogéneo, para que se funda rápidamente al entrar en contacto con la flama, si el polvo no es homogéneo y un grano grande llega a la flama éste puede no fundirse y ocasionar deformaciones en el cristal, 2) se coloca la semilla en la base correspondiente, 3) haciendo circular el oxígeno e hidrógeno se enciende la flama, 4) se hace descender la semilla a velocidad baja (menor o igual a la velocidad de cristalización). El material se mezcla con el oxígeno mediante un mecanismo que haga que la cantidad de material que llega a la flama sea graduada de la forma más regular posible.

El cristal que va creciendo de esta manera tiene forma de pera, cuya superficie permanece fundida por estar en contacto con la flama. El diámetro del cristal se puede regular haciendo rotar la varilla que tiene la semilla.

Este método tiene la ventaja de crecer materiales de alto punto de fusión o que reaccionen con el crisol que se usa, pero el material debe tener una actividad química muy baja para evitar que reaccione.

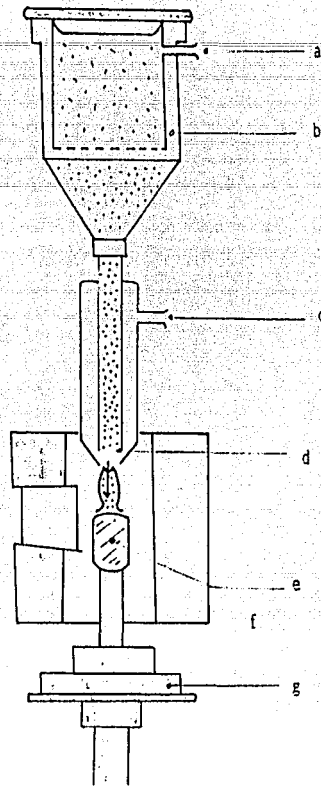


FIGURA 15 Sistema de Verneuil a) entrada de oxígeno; b) recipiente con filtro para el material; c) entrada de hidrogeno ; d) quemador con doble boquilla; e) monocristal; f) cámara de combustión y g) mesa con movimiento vertical.

Los monocristales obtenidos de esta forma son de baja calidad ya que el fuerte gradiente térmico utilizado ocasiona muchos defectos en el monocristal. Se ha utilizado este método a nivel industrial para obtener cristales para la joyería y relojería obteniendo por ejemplo rubí artificial (Al_2O_3 y CrO), corundo (AlO_3), espinel ($MgAl_2O_4$), zirconio y rutilo.

El método usado actualmente ha tenido muy pocas variaciones respecto al original, sin embargo se han hecho algunas pruebas con modificaciones importantes, sobre todo en el sistema de calentamiento usando en algunos casos calentamiento por radiación mediante radiofrecuencia y resistencia; en otros calentamiento por plasma o por arco imagen. Las temperaturas alcanzadas con este método van desde $2500^{\circ}C$ hasta $17000^{\circ}C$.

Los metodos para obtener monocristales vistos hasta ahora, tienen la caracteristica comun de usar el material en estado liquido y al solidificar se obtiene el monocristal deseado, pero esta no es la unica forma de obtenerlos. Existen otros metodos que no usan el material en estado liquido sino en estado solido, vapor o solucion acuosa. De estos metodos se tratara de hacer una descripcion muy general ya que no se utilizan demasiado en la obtencion de monocristales metalicos.

MECANISMOS DE CRECIMIENTO A PARTIR DE ESTADO SOLIDO.

Los principales mecanismos de crecimiento a partir del estado solido son: a) deformacion-recocido, b) calentamiento progresivo y c) transformacion de fase. Estos procesos son utiles cuando los metales tienen un punto de fusion muy alto, o tienen una transformacion de fase antes de fundirse o simplemente por ser mas facil la obtencion del monocristal a partir del estado solido. En particular se usan cuando se quieren obtener laminas delgadas del material.

Metodo deformacion-recocido.[7,8]

Se ha encontrado que cuando un metal es deformado, al ser calentado se efectua un proceso de recristalizacion mediante el cual se obtiene un tamaño de grano mayor al del material deformado. Lo anterior sucede debido a que cuando el material se

deforma y calienta se forman nuevos centros de nucleación: el número de núcleos formados depende de la cantidad de deformación y del tamaño inicial del grano. Existe una cantidad de deformación óptima (elongaciones del 1 al 3%), por debajo de la cual no se obtienen nuevos centros de nucleación y por encima de la cual el número de núcleos obtenido es demasiado grande para que el tamaño del grano crezca apreciablemente (debido a que la aparición de nuevos centros de nucleación crece en forma exponencial al rebasar la cantidad de deformación crítica). Entonces el método consiste en deformar el material lo mínimo necesario para producir centros de nucleación y posteriormente calentar para lograr que los nuevos centros de nucleación crezcan a expensas del material que los rodea. Generalmente la capa más exterior no alcanza a formar parte del monocristal por lo que se observa una capa superficial policristalina, la cual puede ser eliminada mediante un ataque químico prolongado. También se ha encontrado que este método produce algunas veces pequeños granos en el interior del monocristal; pero en algunas pruebas estos no ocasionan ningún problema y en caso necesario, para poder eliminarlos, es suficiente un calentamiento prolongado a una temperatura muy elevada.

El éxito de este método depende en gran medida de lograr obtener un solo núcleo y hacerlo crecer, esto depende de la técnica que se use. Un método con el cual se puede lograr un buen resultado consiste en tener un gradiente de temperatura móvil, que logra nuclear en un solo punto, de alguno de los extremos y posteriormente desplazarlo para ir creciendo el monocristal de manera gradual, antes de que aparezcan nuevos centros de nucleación. El equipo que se puede utilizar en este método es muy parecido al de Bridgman ó Stobarger.

Un mecanismo ingenioso para crecer monocristales por este método fue ideado por Andrade (ver Figura 16). Este consiste en

hacer pasar una corriente a través del alambre que llegará a ser monocristalino, para elevar su temperatura hasta que sea algo menor que la temperatura de recristalización rápida; una vez calentado el alambre, se da un calentamiento local para alcanzar la temperatura de recristalización. El calentamiento extra lo proporciona un pequeño horno eléctrico o una cubierta radiante, que se hace avanzar a través del alambre, comenzando en uno de los extremos y terminando en el otro. Este mecanismo tiene dificultades serias en los extremos, donde se producen grandes deformaciones.

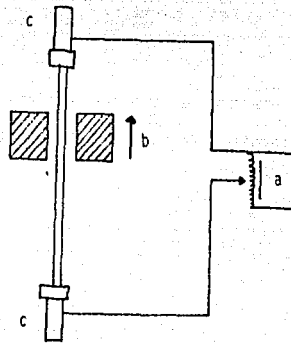


FIGURA 1b Sistema de Andrade. a) fuente de alimentación; b) horno secundario y c) soportes.

Una forma también efectiva consiste en sumergir paulatinamente en un metal fundido el material a cristalizar después de haberlo deformado. Este mecanismo es eficiente por el gran gradiente de temperatura existente.

Igualmente es posible obtener un monocristal mediante el calentamiento gradual de un alambre al irlo sacando de un líquido conductor; en la Figura 17 se muestra el dispositivo. El alambre se calienta mediante el paso de una corriente a través de él y se aumenta la zona calentada extrayendo el alambre del líquido

conductor. La corriente se puede mantener constante conectando en serie una resistencia variable.

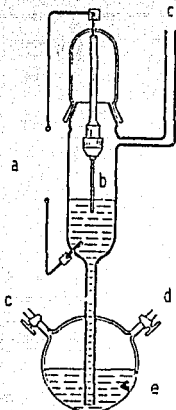


FIGURA 17 Sistema de extracción de un líquido conductor. a) fuente de potencia; b) material a cristalizar; c) conexiones al vacío; d) entrada de aire y e) líquido conductor.

Técnica de transformación de fase.

Cuando un material tiene mas de una fase en estado sólido se puede llegar a obtener un monocristal mediante una transformación de fase. Esto se logra haciendo pasar el alambre ó el material a cristalizar a través de un rodillo, inmediatamente despues de la transformación de fase. Este método parece muy simple, sin embargo es difícil llegar a obtener un monocristal, ya que al hacer pasar el material por el rodillo, este produce en general una serie de deformaciones que llegan a nuclear varios cristales. Lo anterior se puede solucionar si el material en la fase original es suficientemente suave como para evitar deformaciones en la fase siguiente. Esto sucede por ejemplo con el uranio al pasar de la fase gama a la beta, por lo que se han logrado obtener monocristales en la fase beta de uranio.

Se han hecho algunos intentos para crecer monocristales de fierro, pero las grandes deformaciones que se tienen generan un

policristal. Sin embargo, este método se debe de considerar como una gran posibilidad para crecer monocristales de fierro alfa y sus aleaciones y de otros materiales de alto punto de fusión, así como de aluminio, molibdeno y wolfranio. No se recomienda este método para metales de punto de fusión bajo, ya que es más fácil obtener monocristales de ellos a partir de fundente.

MÉTODOS DE CRECIMIENTO A PARTIR DE VAPOR

La producción de monocristales a partir de vapor ha venido creciendo en importancia debido a que se obtienen superficies más limpias y una menor cantidad de impurezas y deformaciones, lo que satisface las exigencias de la ciencia y tecnología actuales. Crecer monocristales a partir de vapor ofrece ciertas ventajas, como el tener un mejor control de la saturación crítica para crecer el monocristal (comparado con el control de la temperatura en la interface al crecer a partir de fundente) y no tener una superficie extraña en contacto con el monocristal. Aún en cuanto a la velocidad de crecimiento, presenta algunas ventajas, ya que esta es intermedia entre crecer a partir de fundente y crecer a partir de solución líquida. Sin embargo, en algunos casos la velocidad de crecimiento es tan pequeña, que se necesitan varios días para lograr un monocristal de dimensiones apreciables. Este método ha sido muy útil en la producción de películas monocristalinas sobre sustratos monocristalinos, así como en la producción de fibras cristalinas o barbas con propiedades mecánicas magnéticas y superficiales excepcionales.

La obtención de monocristales a partir de vapor es, en términos generales, de dos tipos, dependiendo de las características del vapor. Estas formas son: 1) Por condensación del vapor y 2) Por reacciones químicas en el vapor (el monocristal

no es del mismo material que el vapor que le da origen).

Crecimiento por condensacion de vapor [47].

Los cristales que se obtienen por condensacion son generalmente pequeños, necesitando en algunas ocasiones varios dias de crecimiento para tener un tamaño apreciable. Se considera que el proceso de crecimiento a partir de vapor sigue dos pasos principales, estos son: a) nucleacion y b) crecimiento de los nucleos.

Los dos pasos anteriores dependen en forma distinta de:

- 1) La temperatura de la fuente de vapor.
- 2) La temperatura de la superficie colectora de vapor y
- 3) La presion a la cual se encuentra el vapor.

Lo que busca este método es lograr un gradiente de temperatura entre la fuente de vapor y la placa colectora; de manera que, al condensarse el vapor sobre el monocristal, los atomos o moléculas tengan la movilidad suficiente para lograr acomodarse en la estructura cristalina del núcleo o semilla. Una explicación microscópica de lo que sucede es que los átomos o moléculas al condensarse sobre la superficie colectora conservan cierta movilidad, hasta que obtienen más energía y logran evaporarse o encuentran un sitio energéticamente atractivo y liberan el resto de su calor latente de condensación.

En general el método consiste en introducir el material a cristalizar en un tubo o recipiente y sellarlo, y producir de forma externa o interna un gradiente de temperatura, de tal forma que la parte mas caliente sea donde está el material y la parte mas fria donde está la superficie colectora.

Un parametro importante para lograr crecer cristales a partir de vapor es la presión de vapor, ya que ésta puede

controlarse, por dispersión, el número de partículas incidentes en la superficie colectora.

Se ha encontrado que, manteniendo la presión de vapor constante, un parámetro que determina la nucleación y el crecimiento de núcleos es la saturación. Esta se define como: $\sigma = (P_1 - P_2) / P_2$, donde P_1 es la presión a la temperatura T_1 del vapor en contacto con el material y P_2 es la presión del vapor a la temperatura T_2 . Como se mencionó anteriormente, las condiciones para que se lleve a cabo la nucleación y el crecimiento de los núcleos son distintas; siendo la sobresaturación un indicador de las condiciones de nucleación y crecimiento de los núcleos. Obteniéndose que para saturaciones que van de $\sigma=0.25$ a $\sigma=0.5$ se puede obtener nucleación; sin embargo, debido a las impurezas presentes en el material, se ha logrado nucleación a sobresaturaciones más bajas ya que la sobresaturación real es un poco menor que la esperada.

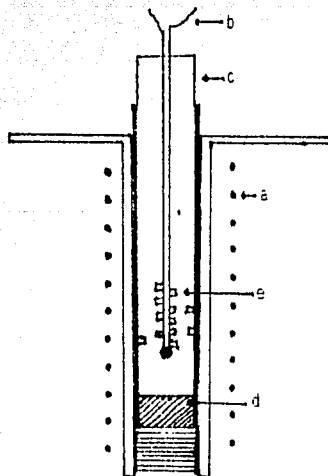


FIGURA 18 Sistema de Stumanis. a) elemento calefactor; b) termopar; c) tubo pyrex sellado al vacío; d) material y e) monocristales.

Las condiciones para crecer los núcleos se dan a sobresaturaciones que van desde $\sigma = 0.01$ hasta $\sigma < 0.25$. Esto es, antes de que la sobresaturación sea favorable a la nucleación.

Existen un gran número de reportes sobre crecimiento a partir de vapor por condensación, sin embargo estos se pueden resumir en dos métodos principales: estático y dinámico.

Método estático

En este método el vapor se produce en la misma zona que se crece el monocristal. Uno de los primeros mecanismos usado se muestra en la Figura 18 y fue ideado por Strumanis, quien colocó el material en un gradiente térmico de $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ dentro de un tubo de pyrex sellado al vacío, con un termopar en su interior. La nucleación se dió en las paredes del pyrex del termopar y se encontró que a temperaturas de condensación ligeramente inferiores a los puntos de fusión se obtenían monocristales, mientras que si la temperatura de condensación era menor se obtenían dendritas y agregados policristalinos.



FIGURA 19 Sistema de Fritsch. Barra con extremos cónicos.

Otro mecanismo (Figura 19) fue ideado por Fritsch, quien creció ZnO sobre una barra del mismo material pero con una geometría tal que la parte central (más delgada) actuaba como emisor y los extremos cónicos como sustrato y electrodos. El funcionamiento de este dispositivo es simple, pues se hace pasar una corriente a través de la barra, evaporándose la parte central del material y más tarde depositándose en los extremos cónicos.

El crecimiento epitaxial es también un crecimiento a partir de vapor estático. Este consiste en crecer películas monocristalinas sobre sustratos monocristalinos que pueden ser del mismo material que el vapor o de otro material con una red semejante a la que se desea y con unos parámetros muy similares a los de la estructura que se quiere obtener. Los factores más importantes para controlar un crecimiento monocristalino epitaxial son:

- 1) La naturaleza del sustrato. Este debe ser muy plano para evitar defectos en la película monocristalina.

- 2) Temperatura del sustrato. Cuando la temperatura es muy baja se tiene que la velocidad de crecimiento es muy grande y la cantidad de núcleos que crece es muy numerosa, por lo que se obtiene una película policristalina. Si la temperatura es un poco mayor, la movilidad de los átomos aumenta y se puede obtener una película monocristalina. Pero si la temperatura es muy alta se tiene que los núcleos no alcanzan a crecer sobre la superficie sino en barbas, sin llegar a formarse una película.

- 3) Rapidez de depósito y atmósfera del medio. Cuanto más rápido sea el depósito mayor será la imperfección de la película. La atmósfera debe ser inerte al material o hacerse vacío.

Un dispositivo para crecer películas monocristalinas fue ideado por Sproull et al (1955) para crecer BaO, Figura 20. En este caso solo se tiene un gradiente de 20°C entre el sustrato y la fuente emisora.

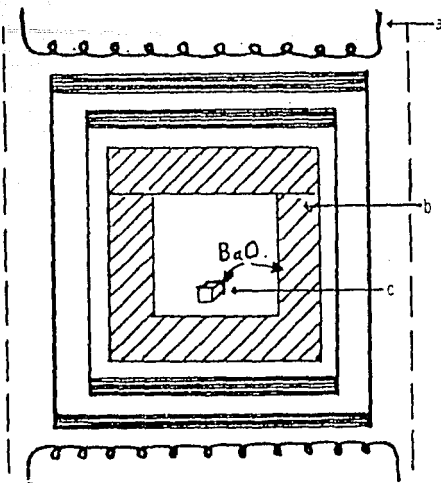


FIGURA 20 Sistema de Sproull. a) elemento calefactor; b) sustrato y c) material sólido.

FIGURA 20

Método dinámico

En este método el crecimiento de los monocristales se lleva a cabo en una región separada de donde se produce el vapor y el transporte del mismo es mediante un gas. Un dispositivo típico es el que usó Kremheler (Figura 21) para obtener cristales de sulfuro de zinc, a partir de su vapor, que era transportado por un flujo de helio a través de un horno doble, para poder controlar mejor la presión de vapor y la cantidad de impurezas. Con este dispositivo obtuvo, para distintos gradientes de temperatura, barras ($10^{\circ}C/mm$), placas ($40^{\circ}C/mm$) y monocristales gemelos ($70^{\circ}C/mm$).

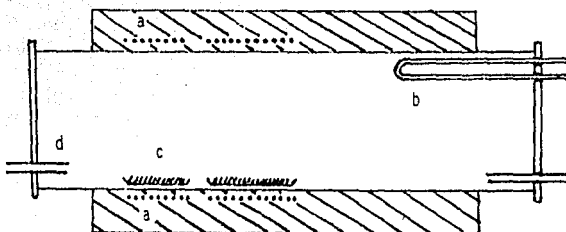


FIGURA 21 Sistema de Krenheller. a) elementos calefactores; b) punta de cristalización; c) material y d) gas inerte como transporte de los vapores del material.

Crecimiento por reacción química en el vapor

Como el nombre lo indica, en este método se lleva a cabo una reacción química del vapor de dos componentes, depositándose uno de los productos de la reacción. En algunos casos es necesaria la existencia de un sustrato sobre el cual ha de crecer el monocristal. En otros es necesario que los vapores que han de reaccionar sean transportados por un gas a la zona donde se lleva a cabo la reacción. Dos ejemplos de este método son:

Obtención de sulfuro de cadmio (CdS). El cual se puede obtener mediante la condensación de los vapores de cadmio transportados por un flujo de hidrógeno, hasta una zona en la que se mezclan con ácido sulfhídrico (H_2S); llevándose a cabo la reacción $Cd + H_2S \rightarrow CdS + H_2$.

Obtención de wolframio. Este se puede obtener mediante el transporte de hexacloruro de wolframio (WCl_6) por un flujo de hidrógeno, hasta una zona donde se encuentra un alambre monocristalino de wolframio calentado eléctricamente a $1000^\circ C$. La

reacción $WCl_6 + 3H_2 \rightarrow 6HCl + W$ se lleva a cabo en las cercanías del alambre, depositándose el wolframio en el alambre.

MÉTODOS DE CRECIMIENTO A PARTIR DE SOLUCIÓN LÍQUIDA [7].

En estos métodos se tiene como característica común que el material a cristalizar se encuentra en solución líquida, formando parte de la solución como soluto. El solvente puede ser agua (en cuyo caso la llamaremos solución acuosa) o cualquier otro solvente.

Como ya se ha mencionado, la velocidad de crecimiento a partir de solución líquida es muy pequeña, por lo que esta solo es recomendable para propósitos de enseñanza o de investigación, por la facilidad con que se pueden obtener monocristales y por lo sencillo que es obtener el equipo necesario. El principio para obtener monocristales a partir de este método es el siguiente: se prepara una solución saturada a una temperatura alta del material a cristalizar y se comienza a enfriar para obtener los monocristales. En la mayoría de los casos, una vez que se tiene la solución saturada, el solvente se comienza a evaporar lentamente. En el caso de que se quieran obtener monocristales grandes y ópticamente homogéneos, se debe tener mayor cuidado con el equipo utilizado y con los parámetros de crecimiento, como son la temperatura, la solubilidad y el valor de pH óptimo.

Crecimiento a partir de solución acuosa

Como es bien sabido, la obtención de pequeños monocristales a partir de solución acuosa es muy sencilla para las sales. Un dispositivo para crecerlos se muestra en la Figura 22, donde se puede observar que existe un mecanismo calefactor para controlar

la temperatura, un motor agitador, un baño térmico de aceite aislante, un termómetro y una estructura para la obtención de núcleos. Con el dispositivo anterior es posible crecer monocristales de hasta unos 10 cm de diámetro en unas cuantas semanas.

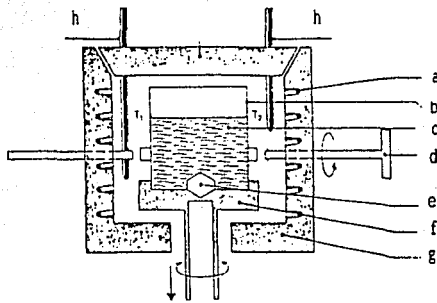


FIGURA 22 Sistema para crecer monocristales a partir de solución acuosa. a) elemento calefactor; b) crisol; c) solución; d) equipo para decantación; e) monocristal; f) mesa; g) material cerámico y h) termopares.

No solo es posible obtener monocristales de sales con el método anterior, también se han logrado obtener monocristales de cuarzo a partir de solución acuosa; el cual como sabemos no es soluble en agua a presión normal, pero es altamente soluble a presiones altas y a una temperatura del agua de 364°C . Es entonces posible obtener monocristales por el método llamado hidrotermia de cuarzo disuelto en agua. También ha sido posible obtener con este método monocristales de rubí y esmeraldas.

CAPITULO 2

SISTEMA DE CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES

En este capítulo se discute el diseño y la construcción del sistema de crecimiento de monocristales y su funcionamiento, así como las causas que nos llevaron a elegir tal sistema.

En primer lugar quiero mencionar que el sistema elegido es similar al sistema de Stockbarger, donde se tienen dos hornos separados para producir un gradiente de temperatura variable a voluntad del operador.

Una de las causas que motivaron la construcción del sistema, es el hecho de estarse desarrollando en el Instituto de Investigación de Materiales (IIM), una serie de aleaciones con propiedades novedosas en los metales: las aleaciones con memoria de forma y las aleaciones superplásticas. Algunos aspectos del estudio de estas aleaciones necesitan de la preparación de monocristales.

La elección del sistema de dos hornos se hizo después de analizar las diferentes características de las aleaciones, así como la posibilidad de tener un gradiente de temperatura variable, lo cual permite la obtención de monocristales de diferentes aleaciones y metales puros. Por otra parte, dado el tipo de sistema, su construcción resultaba accesible a los recursos con que cuenta el IIM. Este análisis nos llevó a la conclusión de que el mecanismo de Stockbarger sería el más apropiado. Dadas las temperaturas de fusión de las aleaciones, la temperatura de operación del horno debería ser de aproximadamente 1100°C , lo cual resulta posible en el sistema de Stockbarger. La Fig. 23 muestra un esquema y fotografía del sistema construido. Sus partes

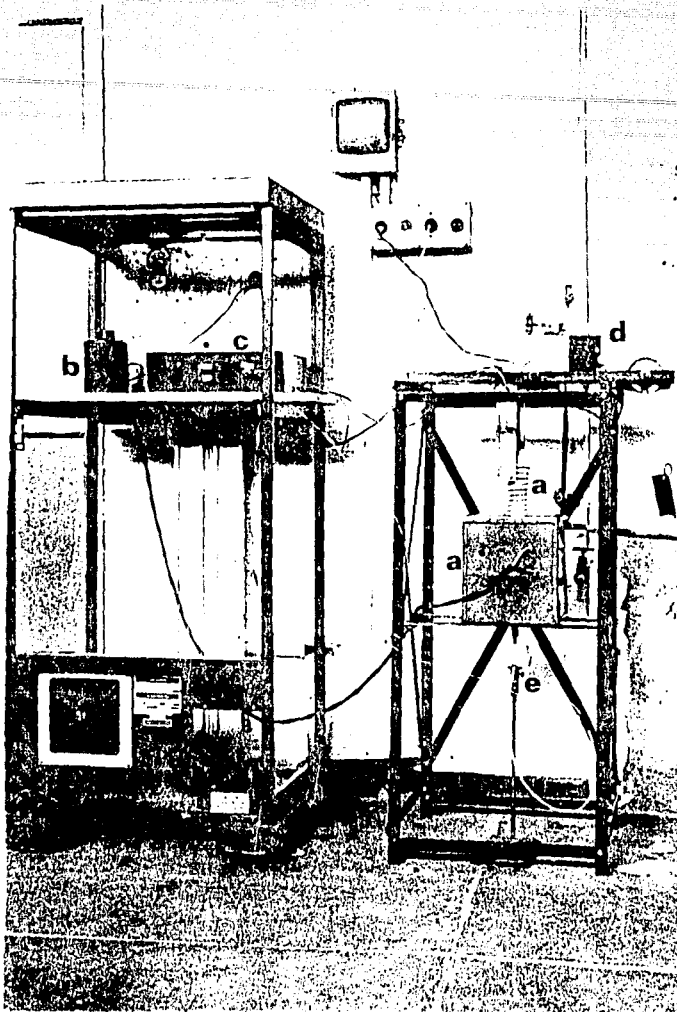


FIGURA 23 Componentes principales del sistema de crecimiento. a) Hornos; b) variac; c) controlador de temperatura; d) sistema de tracción y e) soporte de muestras.

principales son:

- Los hornos
- El control de temperatura
- El sistema mecánico de ascenso
- El soporte de las muestras

Este sistema permite la obtención de un gradiente de

temperatura inicial variable y una temperatura máxima de operación de 1100°C. Cada uno de los hornos es capaz de alcanzar esta temperatura máxima de operación y son controlados de manera independiente. Además, el diseño del sistema motriz (con un contrapeso) permite el desplazamiento vertical de cualquiera de los dos hornos, o de ambos (o aun de la muestra). La velocidad de desplazamiento vertical puede ser variada mediante el uso de poleas de diferente diámetro en el eje del motor.

El sistema cuenta con dos hornos concéntricos (Fig. 24 los cuales como ya se dijo, tienen la posibilidad de desplazarse a lo largo del eje vertical.

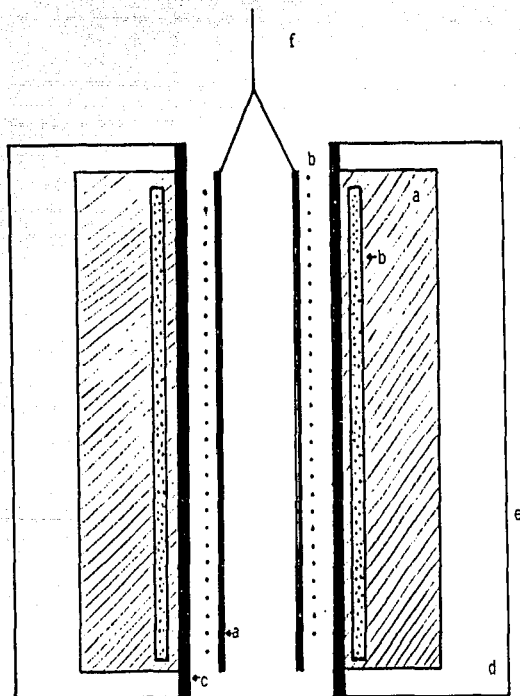


FIGURA 24 Componentes principales de los hornos. a) Ladrillo refractario maquinado; b) resistencia eléctrica; c) tubo de alúmina; d) capa aislante de fiberfrax; e) caja metálica y f) alambre de acero inoxidable, que va al sistema de tracción.

El control de temperatura se hace en forma independiente para cada horno. El horno mas externo se controla con un variac y el interno con un controlador automático de temperatura. El sistema mecánico de ascenso se diseño con un conjunto de poleas, un alambre, un contrapeso y un motor. Estos materiales se dispusieron como se muestra en la Figura 25.

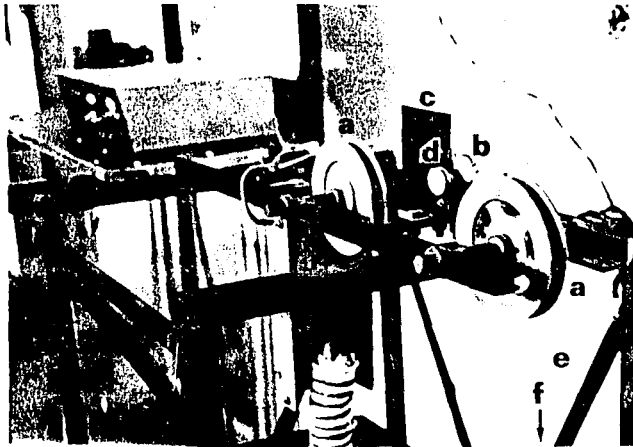


FIGURA 25 Detalle del sistema de tracción. a) Poleas de deslizamiento; b) motor de 220 volts; c) soporte del motor; d) polea del motor; e) alambre de acero inoxidable y f) contrapeso del horno que sube.

Discutimos a continuación cada una de las partes que componen al sistema, mencionando para algunas de ellas las diferentes posibilidades de materiales y técnicas comunmente utilizadas.

Los hornos.

Los hornos de laboratorio mas comunes y versátiles, para temperaturas de hasta 1100°C , son los de resistencia eléctrica sostenida por un refractario adecuado. Estos hornos pueden ser de tubo, de olla (o crisol) y de caja (o mufla). De estos, cuando son pequeños, los de mas fácil construcción en laboratorio son los de crisol.

Los componentes principales de los hornos construidos en laboratorios de experimentación son:

- 1) Refractarios
- 2) Resistencia electrica y
- 3) Cubierta aislante

Los hornos de tubo o de crisol se construyen generalmente enrollando una resistencia en forma de espiral alrededor de un nucleo o tubo central; aunque esta forma puede cambiarse, siempre y cuando se cuide que la distribución del calor sea uniforme. Para facilitar el espaciado de la resistencia alrededor del tubo, se puede construir una serie de canales sobre los que se coloca la resistencia. Una vez que se ha colocado la resistencia alrededor del nucleo puede ser necesario fijarla con cemento refractario, aunque esto no será necesario si se tiene un buen soporte y se logra evitar el contacto de las espiras por otro medio

1 Refractarios

Los materiales refractarios se pueden definir de manera general como aquellos materiales con baja conductividad térmica, que funden a temperaturas muy altas sin sufrir deformación excesiva (aunque en general son muy frágiles) y sin cambios en la

composicion.

Es conveniente que, para escoger de entre los diferentes refractarios existentes, se conozcan algunas de sus propiedades, principalmente: a) punto de fusión, b) conductividad térmica, c) coeficiente de expansión térmica, d) conductividad eléctrica, e) capacidad de reaccionar químicamente y f) resistencia mecánica a temperaturas elevadas. En la Tabla 1 se muestran algunas de las propiedades de algunos materiales cerámicos y a continuación se mencionan algunas características de los materiales refractarios usados en este trabajo.

-Alumina. Es el material refractario más usado en el laboratorio por la alta pureza con que se obtiene, su punto de fusión elevado, su regular resistencia al choque térmico, sus conductividades eléctrica y térmica bajas a altas temperaturas y su baja reactividad. Las propiedades antes mencionadas hacen que este material sea el más usado en la fabricación de hornos para laboratorio. Debido a que la alúmina no es muy resistente a los óxidos de metales básicos, como el óxido de hierro, en este caso no se recomienda su uso como crisol.

-Grafito. Este es un material muy útil en el laboratorio, ya que su nivel de reacción es muy bajo, excepto con oxígeno a elevadas temperaturas; aunque tiene conductividades térmicas y eléctricas elevadas. Este material es fácil de maquinar con herramientas comunes. Su conductividad eléctrica ha hecho posible que sea utilizado como elemento calefactor en ciertos hornos (en los eléctricos como resistencia y en los de inducción como crisol y generador de calor). Debido a que la mayoría de los metales no reaccionan con el grafito, se han usado frecuentemente crisoles de este material, pues los metales no mojan el grafito y pueden vaciarse limpiamente. Por su bajo coeficiente de expansión es muy

composicion.

Es conveniente que, para escoger de entre los diferentes refractarios existentes, se conozcan algunas de sus propiedades, principalmente: a) punto de fusión, b) conductividad térmica, c) coeficiente de expansión térmica, d) conductividad eléctrica, e) capacidad de reaccionar químicamente y f) resistencia mecánica a temperaturas elevadas. En la Tabla 1 se muestran algunas de las propiedades de algunos materiales cerámicos y a continuación se mencionan algunas características de los materiales refractarios usados en este trabajo.

-Alúmina. Es el material refractario más usado en el laboratorio por la alta pureza con que se obtiene, su punto de fusión elevado, su regular resistencia al choque térmico, sus conductividades eléctrica y térmica bajas a altas temperaturas y su baja reactividad. Las propiedades antes mencionadas hacen que este material sea el más usado en la fabricación de hornos para laboratorio. Debido a que la alúmina no es muy resistente a los óxidos de metales básicos, como el óxido de hierro, en este caso no se recomienda su uso como crisol.

-Grafito. Este es un material muy útil en el laboratorio, ya que su nivel de reacción es muy bajo, excepto con oxígeno a elevadas temperaturas; aunque tiene conductividades térmicas y eléctricas elevadas. Este material es fácil de maquinar con herramientas comunes. Su conductividad eléctrica ha hecho posible que sea utilizado como elemento calefactor en ciertos hornos (en los eléctricos como resistencia y en los de inducción como crisol y generador de calor). Debido a que la mayoría de los metales no reaccionan con el grafito, se han usado frecuentemente crisoles de este material, pues los metales no mojan el grafito y pueden vaciarse limpiamente. Por su bajo coeficiente de expansión es muy

TABLA 1¹¹. Resumen de propiedades de materiales refractarios.

Material	Temperatura de trabajo (K)	Máxima Resistencia al Choque Térmico	Conductividad Térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Coefficiente de Expansión Lineal (K ⁻¹ X10 ⁶)	Otras Observaciones
Alumina	2170	Regular	16.748	8	Puede reaccionar con elementos metálicos a temperaturas cercanas a 1600°C.
Nitrato de aluminio	2270	Regular		5.7	
Oxido de berilio	2570	Buena	1.6X10 ³	8.4	Posible reacción cerca de 1600°C.
Nitruro de boro	1970	Muy buena	5.02	0.2-3	Se oxida en aire cerca de los 970K.
Fluoruro de calcio	1420	Regular		24	--
Iridio	2600	Muy buena	148	6.8	--
Oxido de magnesio	2870	Regular	4.19-8.38	25	Posee una presión vapor de muy alta.
Platino	1950	Muy buena	73	9.11	Llega a ser plástico a temperaturas elevadas.
Pyrex	770	Buena	1.13	3.2	Permeable a los constituyentes del aire a altas temperaturas.
Oxido de silicio (cuarzo)	1530	Muy buena	1.38-2.67	0.5-0.6	Permeable al aire. Vitrificación si se usa continuamente sobre 1670 K. y si se contamina con películas orgánicas durante su manejo.
Nitruro de silicio	1770	Regular		6.4	--
Carbón vítreo	2070	Buena	4.19-8.37	2-3.5	Se oxida en aire cerca de 900 K.
Oxido de torio	3070	Regular	4.19	6	Reacciona con carbón y otros materiales refractarios cerca de los 2290 K.
Oxido de zirconio	2570	Buena	1.97	4.5	--

Nota: Los valores aquí listados pueden usarse como una guía para propósitos de diseño. El valor real depende de la temperatura.

resistente al choque térmico.

-Cuarzo. Este material es utilizado como crisol. Existe una gran variedad de diámetros disponibles en el mercado. Tiene una temperatura de operación máxima de aproximadamente 1100°C , por lo que se puede usar como crisol para una gran variedad de metales y sus aleaciones, así como para otros materiales. El cuarzo es también usado para fabricar hornos transparentes de laboratorio que operan hasta 1000°C .

Además de los materiales anteriores, existen otros utilizados también en la construcción de hornos para laboratorio. Entre ellos se encuentran los ladrillos refractarios, los cuales se pueden conseguir en el mercado con una gran variedad de formas y con diversas propiedades. Estos ladrillos tienen en general una conductividad térmica baja y se quiebran con facilidad; aunque, con un poco de cuidado, se pueden llegar a maquinar.

Los cementos refractarios, igual que los ladrillos, existen de varios tipos y son utilizados para fabricar piezas. También son usados como recubrimiento de resistencias, así como para unir ladrillos refractarios.

De entre los materiales refractarios, los que se usaron para construir el sistema de crecimiento de monocristales son los siguientes:

- 1) tubo de alumina
- 2) ladrillos refractarios
- 3) fiverfrax.

Se optó por usar tubo de alúmina por sus características de alta resistencia al choque térmico, baja actividad química, baja conducción eléctrica a temperaturas elevadas, punto de fusión elevado y la facilidad para obtenerlo. El tubo tiene las

dimensiones siguientes: 7.62 cm. de diámetro exterior, 6.35 cm. de diámetro interior y 25 cm. de longitud. Este tubo se usó como soporte de la resistencia del horno externo.

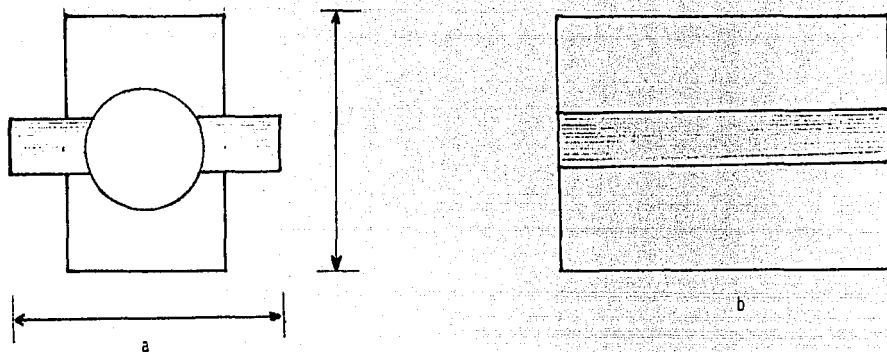


FIGURA 26 Corte del soporte de resistencia. a) Corte transversal b) corte longitudinal

También se utilizó ladrillo refractario por ser relativamente económico, de baja conductividad térmica y relativamente sencillo maquinarlo. Este se usó en el sistema para crecimiento en dos de sus secciones. La primera es como soporte, junto con el tubo de alúmina, de la resistencia externa. Para esto fue necesario utilizar 4 ladrillos refractarios que se maquinaron y montaron como se muestra en la Figura 26. A los ladrillos se les hicieron también canales para que soportaran la resistencia.

Igualmente se usó ladrillo refractario como núcleo del horno interno del sistema, para esto se construyó un tubo, con un ladrillo refractario, de las siguientes dimensiones; diámetro exterior de 4 cm. aproximadamente, diámetro interior de 3.2 cm. y 22.5 cm. de longitud. A este tubo de ladrillo se le hicieron

cuatro perforaciones para poder sujetarlo al mecanismo de tracción.

2 Resistencia eléctrica

Para la construcción de los hornos se debe tener en cuenta el límite superior de temperatura de operación y el tiempo de vida del horno. Para esto, hay que considerar que si se requiere una temperatura elevada y un tiempo largo de vida media del horno, es necesario que el elemento calefactor sea del mayor diámetro posible, cuidando que se tenga la resistencia necesaria para obtener la temperatura requerida.

De las diferentes aleaciones para resistencias, hay algunas que se vuelven sumamente frágiles a temperaturas elevadas; por lo que es necesario tener un buen soporte para la resistencia. Este último debe estar bien diseñado, para evitar someter a esfuerzos al elemento calefactor. Con las resistencias disponibles en el mercado es usual que se logren construir hornos que operen a 1100°C .; llegandose a construir hornos que operan a 2500°C con materiales especiales (en algunos casos se usan resistencias de grafito).

Entre las características que tienen los hornos eléctricos para usarse en el laboratorio se encuentra la de ser muy limpios y de fácil construcción. En la Tabla 2 se muestran algunos elementos calefactores y sus propiedades.

De entre los diferentes elementos calefactores, se tuvo que elegir el que satisficiera las condiciones de operación del sistema. Este requería de dos etapas de calentamiento, que deberían lograr una temperatura de operación de 1100° por tiempos largos. Se eligió el Kanthal (22% Cr, 55%Al, 0.5%Co y Fe) para el

Material y nombre comercial	Temperatura máxima de operación (°K)	Medio ambiente permisible	Resistividad $\Omega \cdot m^{-1}$	Coefficiente de resistividad	Soporte refractario deseable	Coefficiente de expansión lineal $\% \cdot ^\circ K^{-1} \cdot 10^6$	Forma de los elementos calefactores
Globar "Varilla caliente" (SiC sinterizado)	1900 1660 1650	Oxidante Reductor Neutro	1.0×10^{-2}	---	A base de alúmina	0-1000	varillas
Grafito (C)	2850 2700	Reductor y neutro Vacío	8.7-10	---	Cobre enfriado con agua y otros materiales refractarios a bajas temp.	2-200	varillas
Grafito pirolítico	3650	CO	8.7-10	---	Cobre enfriado con agua.	2-200	Tubos acanalados
Iridio	2450	Neutro y reductor	6.1×10^{-2}	0.004	A base de óxido de zirconio	6	Alambre cinta
Kanthal A-1 (22%Cr, 55%Al, 0.5%Co +Fe)	1600	Oxidante y reductor	1.45	3.24×10^{-5}	A base de óxido de magnesio y alúmina.	11-15	Alambre cinta
Kanthal super (MoSi ₂)	1950 1650-1850 1650 1350	Oxidante Reductora Neutral Vacío (1.33×10^{-2} Pa)	$(2-4) \times 10^{-4}$	2.4×10^{-2}	Alúmina 60-70% SiO ₂ 30-40% Fe ₂ O ₃ (max.) 1%		
Molibdeno	2650	---	0.21	0.004	---	5	Alambre cinta
Micromel microthal (80%Ni 20%Cr)	1400	Oxidante y neutro reductor	1.35	0.0002	A base de alúmina y SiO ₂	13.2	Alambre cinta
Platino	1850	Oxidante y neutro	0.47	0.004	A base de óxido de zirconio y alúmina.	9.56	Alambre cinta
Tungsteno	3250	Neutro y reductor	5×10^{-2}	0.006	SiO ₂ a bajas temperaturas.	5	Alambre cinta
Carbón vitreo	3250	Neutral y reductor	10	---	---	2	Tubos acanalados

horno interior, por tener una temperatura de operación suficientemente elevada para nuestros propósitos (~1330°C). Y para el horno exterior se uso nicromel (80% Ni y 20% Cr) por disponerse de él en el IIM y cumplir con las características deseadas.

Para calcular el valor de la resistencia requerido, se consideraron las recomendaciones que se dan, acerca del uso de elementos calefactores de alambre kanthal, en un folleto sobre fabricación de hornos pequeños de cerámica. Donde se encontró que la energía que necesita un horno pequeño depende principalmente del tamaño y la temperatura máxima de operación, pero también, de la carga, forma, aislamiento, etc. En la Tabla 3 se muestra la energía promedio requerida para hornos que operan a 1200°C dependiendo del volumen de calentamiento.

TABLA 3 Energía promedio del horno como función de su volumen.

VOLUMEN(dm ³)	ENERGIA (Kw)
1.5	1.2
3.0	1.7
4.0	3.5
6.5	4.0
30.0	7.0
50.0	7.5
85.0	10.0
100.0	12.0
150.0	18.0
300.0	28.0

Considerando las dimensiones del horno (10 cm de radio y

25 cm de altura) tenemos del orden de 2 dm^3 entonces, considerando la tabla anterior, tomamos como energía necesaria aproximadamente 1.4 KW. Por lo que la corriente necesaria para obtener la potencia anterior es:

$$\begin{aligned} P &= IV & \text{si } P &= 1400 \text{ W} \\ & & V &= 120 \text{ Volts} \\ I &= 1400\text{W}/120\text{Volts} \\ &= 11.7 \text{ Amperes} \end{aligned}$$

Si ahora usamos la ley de Ohm tenemos que:

$$\begin{aligned} V &= IR & \text{entonces} & R = V/I \\ & & \text{y } R &= 10.2 \text{ ohms} \end{aligned}$$

Que es la resistencia que necesitamos para operar el horno a 1200°C . En el sistema que nos ocupa se supuso que los hornos podrian llegar a funcionar de manera individual (para el caso en que uno de los hornos permaneciera apagado y lograr de esta forma el máximo gradiente de temperatura), por lo que se procuró que la resistencia de cada horno fuera de 10 ohms aproximadamente.

Una vez determinados los valores de las resistencias requeridos, se procedió a calcular la longitud de alambre necesario para generar dichas resistencias.

Usando la relación:

$$l = RA/Pt$$

donde

R es la resistencia

A es el área de la sección
transversal del alambre

y Pt es la resistividad del alambre

Para el alambre Nicromel de 1.6 mm de diámetro se encontró que la longitud del mismo debía ser de 14.8m. y para el alambre Kanthal de 1.5mm la longitud debía ser 14.1m.

Finalmente se procedió a embobinar el alambre para montarse en sus respectivos soportes. Para el horno externo (alambre de Nicromel) se construyeron dos resistencias de aproximadamente 1.4m de largo (en bobina) y un diámetro exterior de las espiras de 8mm. Estas dos resistencias se conectaron en serie. Para el horno interno (alambre de Kanthal) se construyó bobina de resistencia de 3m de longitud y un diámetro exterior de las espiras de 6mm.

3 Cubierta exterior.

La cubierta aislante del horno externo la forman primeramente los ladrillos refractarios, que sirven también como soporte. A estos ladrillos se les rodeó con varias capas aislantes de fibra de vidrio (fiberfrax) de aproximadamente 1 cm. de espesor.

Finalmente, la cubierta más externa la forma una caja de lámina, cuyas dimensiones son 22.5 cm. X 22.5 cm. X 25 cm. y con perforaciones en las tapas superior e inferior, las perforaciones son de aproximadamente 7.5 cm. de diámetro.

Con los elementos descritos anteriormente se procedió a construir los hornos como se muestra en la Figura 23.

Control de temperatura

Controlar la temperatura en un horno eléctrico significa controlar el suministro total de energía. Como se sabe, el horno tiene pérdidas por radiación y convección; por lo que para una

energía dada debe existir una temperatura de equilibrio. El suministro de energía se puede hacer de forma manual o automática y por suministro continuo de energía a un nivel adecuado o por pulsos alternos de corto período. Para el control de temperatura es necesario un dispositivo sensor de la temperatura, que puede ser un termopar o cualquier otro elemento que permita medir la temperatura de la muestra.

En algunas ocasiones es suficiente tener un control grueso de temperatura. Esto se logra suministrando una energía constante predeterminada. Este método es bueno para hornos que permanecen hasta varios días a la misma temperatura. Sin embargo, para lograr un mejor control de la temperatura en periodos no muy largos de tiempo (hasta un día), es conveniente disponer de un control de temperatura automático.

Algunos de los dispositivos controladores de temperatura se describen a continuación:

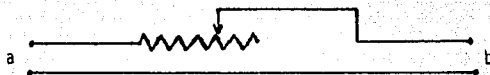


FIGURA 27 Reostato en serie. a) Alimentación b) horno

Reóstato en serie. Este es un aparato simple para controlar la temperatura y se muestra en la Figura 27. El dispositivo proporciona una potencia continua en el nivel deseado, pero el control de la temperatura es muy burdo ya que la calibración del mismo se hace colocando el reostato en la posición deseada y esperando a que el horno llegue al equilibrio. Una forma adecuada de hacer lo anterior es llevar el horno a la temperatura máxima de operación, esperar a que llegue al equilibrio, marcar la posición del reostato y comenzar a bajar la temperatura del horno con el

reostato, para hacer la calibración. Este dispositivo tiene el inconveniente de que aunque se haya hecho cuidadosamente la graduación del reostato, existen variaciones en la línea de alimentación que alteran los valores calibrados.

Autotransformador. Este es otro dispositivo para controlar la temperatura (Figura 28). Su funcionamiento y calibración son similares al dispositivo anterior, pero tiene la ventaja de que las variaciones de la línea le afectan mucho menos. Por lo que si se realiza una calibración cuidadosa se puede llegar a tener un control adecuado de la temperatura, principalmente si el horno es pequeño. Este dispositivo y el anterior son manuales.

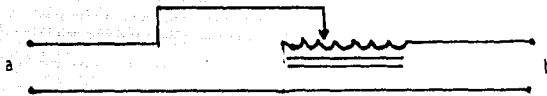


FIGURA 28 Autotransformador. a) Alimentación b) horno

Control de encendido y apagado. Este dispositivo es uno de los métodos de control de temperatura automáticos y su funcionamiento es simple, ya que consiste en cortar o suministrar la corriente dependiendo si la temperatura es superior o inferior a la requerida. Para medir la temperatura del horno en general es utilizado un termopar, que está conectado a un sistema de control que actúa sobre un disyuntor. Este último abre el circuito de alimentación cuando la temperatura, indicada por el termopar, está arriba de la indicada por el punto de control y se cierra cuando se está por abajo. En este caso se tiene que la potencia suministrada es cero o máxima respectivamente. Si el aparato es lo suficientemente sensible y el termopar está colocado de forma

adecuada (con un tiempo de respuesta corto), se puede lograr un control adecuado de la temperatura.

En la mayoría de los casos este dispositivo presenta el problema de que cuando el horno llega a la temperatura deseada el controlador tarda un tiempo en responder, por lo que la temperatura oscila alrededor del valor elegido y se tiene un intervalo de temperaturas en lugar de una temperatura fija. El problema consiste en reducir este intervalo, disminuyendo los tiempos de respuesta del sistema y optimizando la forma que se suministra la energía.

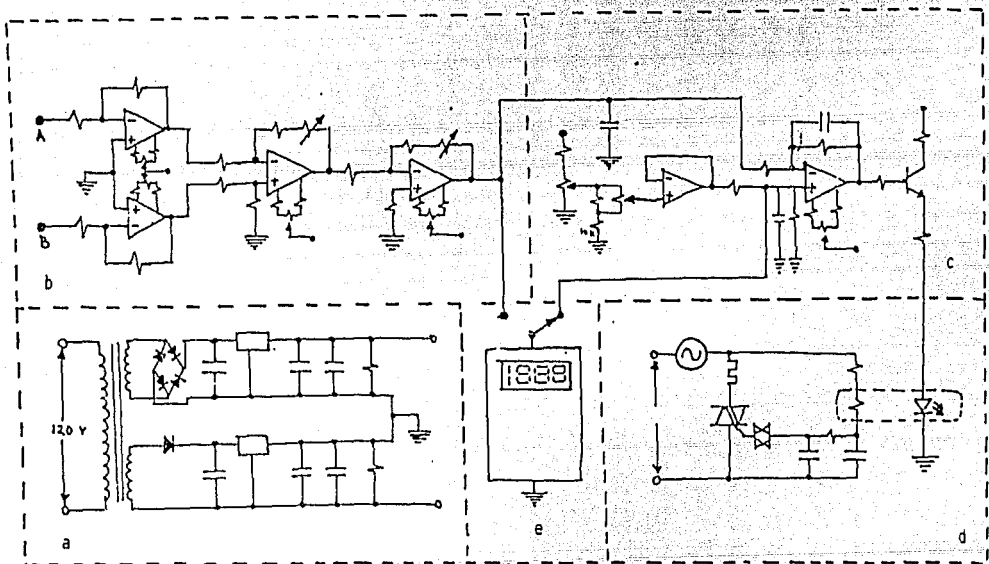


FIGURA 29 Diagrama del controlador. a) fuente de alimentación; b) Frente de entrada del termopar; c) fuente de voltaje y comparador; d) sección de potencia y e) voltímetro digital.

Controlador de temperatura proporcional. Este dispositivo funciona de manera similar al anterior, con la diferencia de que la energía suministrada es proporcional a la diferencia entre la

temperatura del horno y la temperatura de control. Es decir, entre mas alejada se esté de la temperatura deseada, mayor es la energía suministrada, siempre que se esté por debajo del valor de la temperatura elegida. Por encima de ella el controlador no suministra energía alguna.

Este tipo de controlador se usó en nuestro sistema para crecer monocristales y fue diseñado por el laboratorio de electrónica del departamento de materiales metálicos y cerámicos del IIM. La construcción del controlador utilizado en este trabajo se llevó a cabo bajo la supervisión del personal de ese laboratorio. Sus principales partes se muestran en el diagrama de la Figura 29. Como se puede ver en el diagrama, el controlador cuenta con cuatro secciones principales, estas son: a) la fuente de alimentación, b) el frente de entrada del termopar, c) el controlador y fuente de voltaje de referencia y d) la sección de potencia.

a) La fuente de alimentación del controlador es aquella que proporciona la alimentación a todos los circuitos operacionales y consta necesariamente de un transformador a corriente continua de 120 volts AC a 12 volts DC.

b) El frente de entrada del termopar es la sección del controlador donde se recibe la señal del horno a través del termopar. En esta sección, cada uno de los extremos del termopar va conectado a un amplificador operacional. Una vez que se amplifica la señal de ambos extremos, en igual proporción, la salida de los amplificadores va a dar a otro operacional, mediante el cual se obtiene la diferencia de potencial. Este voltaje entra a otro amplificador operacional que permite un factor de amplificación total de 25X aproximadamente. La señal que entrega este conjunto de operacionales se ha amplificado así lo suficiente para que la lectura que se tenga en milivolts sea directamente la

lectura de temperatura ya que el termopar utilizado, de Cromel-Alumel, tiene una termopotencia de $0.04^{\text{mV}}/^{\circ}\text{C}$ (ie. 1mV equivale a 1°C). La señal se puede leer mediante un voltímetro digital.

c) Fuente de voltaje de referencia y comparador. En esta parte del controlador se encuentra un operacional que funciona como un pequeño seguidor de voltaje cuya salida es variable. En la entrada se encuentran dos potenciómetros para variar el voltaje de entrada al operacional y este voltaje de entrada se varia a voluntad del usuario. La respuesta del operacional es del orden de milivolts (igual que la señal proveniente del termopar), por lo que este voltaje sirve como señal de referencia y también se puede leer mediante un multímetro digital. Estas dos señales son comparadas por otro operacional que funciona como comparador. Si el voltaje de referencia es mayor que el del termopar, entonces el comparador manda una señal positiva y la intensidad de ésta dependerá de la diferencia entre las señales: entre menor sea la diferencia, menos intensa será la señal del comparador. En caso de que el voltaje del comparador sea menor que la del termopar, la señal será negativa y no accionará la sección de potencia.

d) Por último, la sección de potencia consta esencialmente de un diac y un triac, accionados mediante un optoacoplador que manda la señal proveniente del comparador para accionar o no la fuente de corriente (en este caso la línea). La respuesta del triac será proporcional a la señal recibida del comparador y esto es lo que hace que el controlador sea de respuesta proporcional.

Como ya se mencionó, el sistema usa un controlador de temperatura proporcional para el horno interno, mientras que para el horno externo se tiene un variac, con el que se fija el valor de la potencia suministrada y por lo tanto de su temperatura. Las razones por las cuales se escogen estos mecanismos de control de temperatura son: para el horno interno se requiere que siempre se

este cerca del punto de fusión de la muestra y por lo tanto el control debe ser mas preciso; mientras que el horno externo simplemente proporciona el gradiente de temperatura variable entre este y el interno y entonces no se requiere un control muy preciso de la temperatura.

Mecanismo de tracción.

En nuestro caso, la parte móvil es el horno interno y esta es precisamente la diferencia con respecto al dispositivo de Stockbarger, ya que en su mecanismo la sección que se desplaza es el crisol con la muestra. El elegir al horno interno como la parte móvil se debe a nuestra preocupación por evitar las posibles vibraciones en el crisol y evitar así algunos defectos indeseables en el monocristal resultante.

El levantamiento del horno interno se lleva a cabo mediante un juego de poleas y un motor que proporciona aproximadamente 0.3 de revolución por hora. A este motor se le acondicionó una polea pequeña cuyo diámetro es de 0.95 cm., que permitía levantar el horno a razón de aproximadamente 1.0 cm./hr. En algunos casos esta polea fué cambiada por otra de diámetro 1.9 cm lo que permite una velocidad de avance de 1.8 cm/hr. La forma de levantar el horno se muestra en la Figura 25, en la cual dos poleas de aproximadamente 10.5 cm. de diámetro permiten que el alambre, que sostiene al horno y a su contrapeso se deslice facilmente. Este alambre tenia que ser flexible y no oxidarse ni deformarse a las temperaturas que por radiación y conducción era capaz de generar el horno (1600°C.). Por lo anterior se pensó en un alambre de acero inoxidable de 0.25mm de diámetro. El contrapeso tiene como función evitar las torcas sobre el eje del motor y evitar así que tuviera que realizar un gran esfuerzo, ya que podría dañarse. En caso de quererse variar la velocidad de ascenso, es posible

cambiar la polea pequeña del motor, por una de dimensiones diferentes.

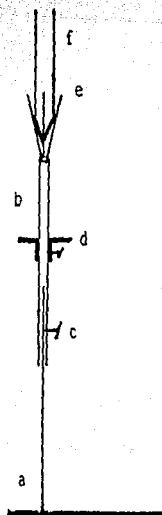


FIGURA 30 Soporte de muestras. a) Soporte universal; b) tubo de acero inoxidable; c) tornillo que permite deslizar tubo; d) soporte de la tapa con tornillo para variar la altura; e) patas de acero inoxidable para sostener muestra y f) muestra en tubo de cuarzo.

Soporte de muestras

El soporte de las muestras se diseñó de tal forma que permitiera al horno interno ascender y descender a voluntad. Para esto se tomó la decisión de sujetar la muestra por debajo del horno, mediante un soporte que tiene un tripie invertido en la punta y es donde se asienta la cápsula de cuarzo que contiene a la muestra. Este soporte tiene que ser también altamente resistente a temperaturas elevadas por lo que se fabricó con un tubo de acero inoxidable, al que se le soldaron los "dedos" del tripié en un extremo.

Este tubo tiene la posibilidad de deslizarse sobre un soporte universal, a manera de poder variar en forma continua la posición de la muestra dentro del horno. Junto con el tubo se desliza una placa circular que soporta la tapa inferior del horno externo (Figura 30).

Sistema general.

Una vez que se contó con todos los componentes se procedió a disponerlos de la forma final de operación, para lo cual se diseñó un soporte especial construido principalmente con solera (1/8 X 1/2 de pulgada) y ángulo (1/8 X 1/2 de pulgada) de fierro, las dimensiones de este se muestran en la Figura 31.

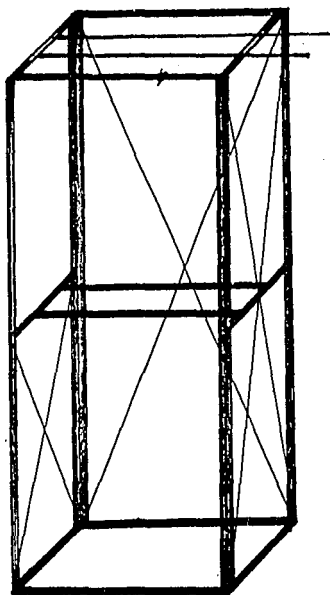


FIGURA 31 Soporte para el sistema en general.

En dicho soporte se colocaron los dos hornos y el soporte del motor, así como el dispositivo que alimenta de energía al horno interno. El variac y el controlador de temperatura se colocaron en un soporte lateral, esto con el fin de evitar que el controlador se calentara demasiado y pudiera tener ineficiencia en su operación. los cables de alimentación de corriente de los hornos se eligieron de manera que fueran suficientemente flexibles para permitir el ascenso libre de ellos.

CAPITULO 3

PREPARACION DE MUESTRAS Y CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES

En este capítulo se describirá el proceso de elaboración de las aleaciones metálicas utilizadas, así como el procedimiento empleado para crecer los monocristales.

Las aleaciones preparadas fueron a base de cobre, zinc y aluminio, las cuales tienen un gran interés por sus características especiales; algunas de ellas presentan efecto memoria de forma y este efecto es objeto de estudio en el Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos del IIM. La elaboración de monocristales de estas aleaciones resulta entonces muy interesante para varios estudios en ese tema. A continuación describimos los diagramas de fase de las aleaciones que se usaron.

Las Figuras (32, 33, 34 y 35) muestran cortes pseudo-binarios del diagrama CuZnAl para aleaciones con composiciones constantes de aluminio de 8%, 6%, 5% y 4%, en peso. Se consideran en ellos la región de interés, que son las composiciones ricas en cobre. En tales diagramas se puede observar claramente la existencia de varias fases en diferentes intervalos de composiciones de CuZn.

Las diferentes fases en los diagramas son las siguientes: la fase líquida y las fases en estado sólido alfa, beta y gama. Algunas propiedades de las fases sólidas alfa, beta y gama en los diagramas mencionados son:

a) La fase sólida alfa tiene una estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras y como se puede ver en los diagramas, esta fase corresponde a la solución sólida de aluminio y zinc en cobre, y se presenta por tanto en aleaciones con altas

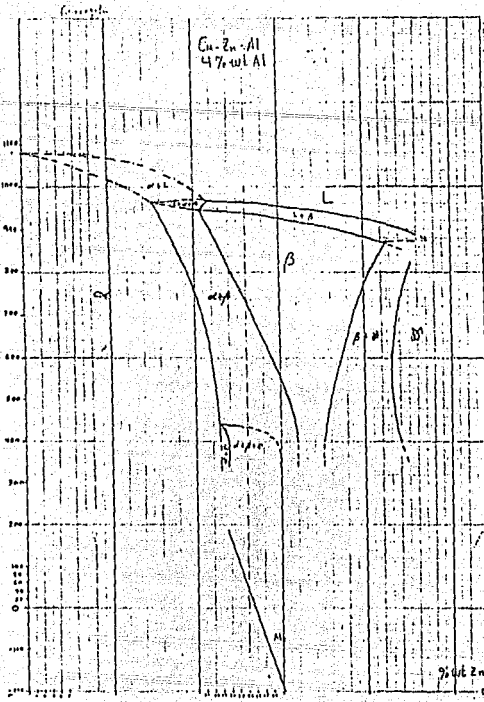


FIGURA 32 Diagrama al 4% de Al.

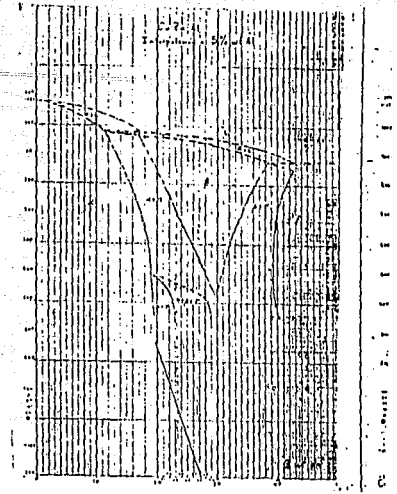


FIGURA 33 Diagrama al 5% de Al.

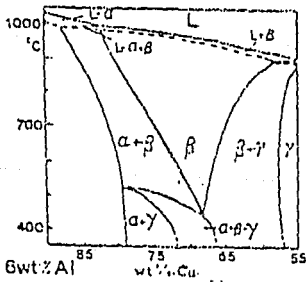


FIGURA 34 Diagrama al 6% de Al.

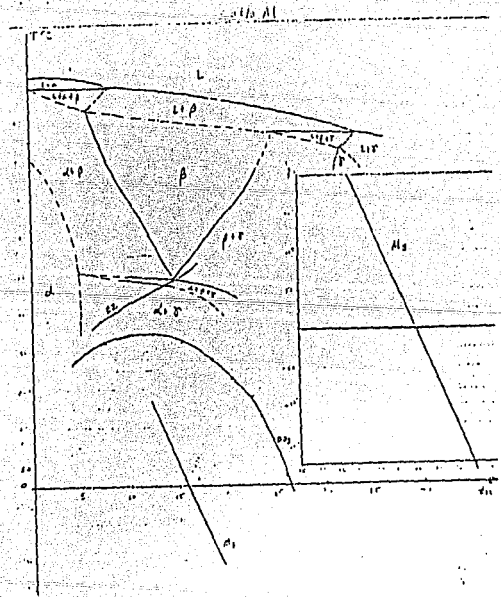


FIGURA 35 Diagrama al 8% de Al.

concentraciones de cobre.

b) La fase sólida beta tiene una estructura cúbica centrada en el interior y es desordenada. Esta fase es estable a temperaturas altas, sin embargo se puede obtener a temperaturas bajas (en equilibrio metaestable) mediante un enfriamiento suficientemente rápido como para evitar la formación de las fases alfa y gama estables a baja temperatura, según se observa en los diagramas. La fase beta presenta dos transformaciones de orden químico durante el enfriamiento rápido, a temperaturas que dependen de la concentración de los aleantes. Las estructuras ordenadas resultantes son de tipo B2 y D03.

c) La fase intermetálica sólida gama presenta una estructura cristalográfica cúbica compleja, y se presenta en aleaciones con concentraciones más ricas en zinc.

Es de nuestro interés obtener monocristales en fase beta y este interés se debe a que a muy bajas temperaturas esta fase sufre una nueva transformación de tipo martensítica. En los diagramas para 4% y 8% de Al se muestran las rectas que indican la temperatura de transición martensítica (M_s) para las diferentes aleaciones. La estructura de la fase martensítica es ortorrómbica del tipo 9R y esta fase y la fase beta juegan un papel importante en el efecto memoria de forma de las aleaciones a base de cobre. Las aleaciones elegidas fueron las aleaciones de CuZnAl con 4% y 8% de Al, cuya temperatura de fusión es de aproximadamente 1000°C.

Preparación de muestras (policristalinas).

En la obtención de las aleaciones policristalinas se siguieron los pasos que se mencionan a continuación:

a) selección de las composiciones de las aleaciones

- b) limpieza del material
- c) fundición en horno de inducción.

a) Selección de las composiciones.

Para la elaboración de las aleaciones se partió de cobre con una pureza del 99.99%, y de aluminio y zinc con 99.9% de pureza.

La cantidad de material de cada uno de los componentes de la aleación fue tomada de manera a tener una transformación de fase martensítica cercana, pero menor a la temperatura ambiente ($\leq 20^{\circ}\text{C}$), por lo que se usaron varias composiciones que cumplieran con la característica mencionada. Los porcentajes en peso para cada componente variaron entre: 65% y 75% para el cobre, 15% y 30% para el zinc y 4% y 8% para el aluminio.

Algunas de las aleaciones que se prepararon se muestran en la Tabala 4.

TABLA 4 Porcentaje en peso de los componentes de las aleaciones.

Aleación	% de cobre	% de zinc	% de aluminio	Ms*
1	68.5	27.5	4.0	-40
2	68.0	28.0	4.0	-72
3	75.5	16.5	8.0	-35

* Temperatura de transformación martensítica en grados centígrados

En la Tabla 5 se presentan algunas propiedades termodinámicas del cobre, del zinc y del aluminio. Como se puede observar en dicha tabla, los puntos de fusión de los componentes son muy diferentes. Ya que a la temperatura de fusión del cobre (1083°C) el zinc ya sobrepasa su punto de ebullición (907°C), la pérdida de zinc durante la fusión de los componentes puede ser considerable, por lo que fue necesario agregar una cierta cantidad de zinc,

TABLA 5. Algunas propiedades de los metales: Cu, Zn y Al. (9,10)

Metal	Calor esp. prom. (0-100°C) cal/gr °C)	Calor lat. de fusión cal/mol	Cond. térmica prom. cal/s m °C	Pto. de fusión °C	Pto. de ebullición °C
Cu	0.10	3110	0.941	1083	2580
Al	0.224	2550	0.546	660.2	2700
Zn	0.10	1595	0.27	420	907

b) Limpieza del material.

Una vez que se tuvieron las proporciones adecuadas para preparar la aleación, se eliminó de cada uno de los componentes la capa de óxido, grasa o cualquier otra sustancia, haciendo una limpieza con acetona y efectuando un ataque químico con ácido nítrico al 10% en agua. Efectuada esta limpieza, se evitó tocar los metales para eliminar la posibilidad de contaminación con grasas.

c) Fundición.

Finalmente se realizó la fundición de los componentes en un horno de inducción. Las características principales del horno mencionado son:

- frecuencia óptima de operación 3.3KHz y máxima de 5KHz
- voltaje máximo de operación 300 Volts
- potencia máxima 55 KW

El horno cuenta con una cámara en la que se puede obtener un vacío del orden de 10^{-2} torr. El crisol es basculante, lo que permite hacer coladas dentro de la cámara de vacío.

Las condiciones para obtener las aleaciones fueron: frecuencia de 3.3-3.8KHz y una potencia de 10-20KW. Se utilizó una atmósfera de argón, con una presión de 300-500 torr.

Al momento de realizar la fundición de los componentes de la aleación se tuvo el problema de la evaporación del zinc, que resultó ser muy alta cuando se intentó fundir simultáneamente los componentes de la aleación. Por esta razón se decidió no colocar el zinc en el crisol desde el principio, sino agregar el zinc una vez que el aluminio y el cobre estuvieran fundidos. Aunque este método mejoró el resultado, la evaporación del zinc resultó también demasiado alta. El método que resultó mas adecuado para la preparación de la aleación fue fundir el cobre y el aluminio en el crisol, y colocar el zinc en una lingotera, de tal forma que al agregar el aluminio y cobre fundidos, éstos fundieran el zinc en la lingotera. La aleación obtenida de esta forma no era del todo homogénea por lo que fue necesario hacer un tratamiento térmico a alta temperatura (800°C durante 10 horas aproximadamente) y en algunos casos una refusión anterior para homogeneizar la muestra.

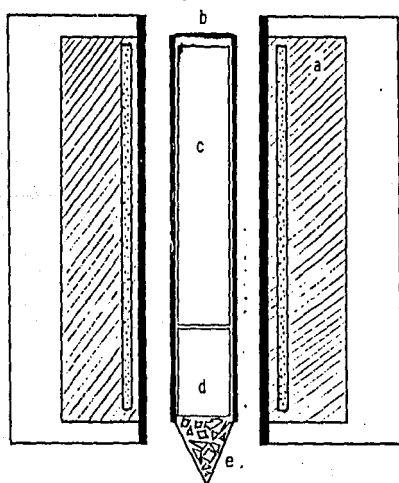


FIGURA 36 Forma de colocar la cápsula de cuarzo con los componentes de la aleación.

a) horno, b) capsula de cuarzo, c) cobre, d) aluminio y e) zinc.

Con el método anterior se obtuvieron las aleaciones 1 y 2 de la Tabla 4, y fue necesario obtener 1 Kgr de aleación debido a las características de frecuencia y dimensiones del horno. Estas aleaciones se utilizaron en los primeros intentos de crecimiento de monocristales. Posteriormente fue necesario obtener mas aleación y se pensó en un nuevo método para preparar cantidades menores de aleación. Este método consiste en colocar los componentes de la aleación en un tubo de cuarzo, hacer vacío y sellar. En este caso se prepararon aleaciones con masas de aproximadamente 150 grs. Una vez encapsulado, el material se coloca en el horno del sistema de crecimiento de monocristales y se eleva la temperatura hasta $\sim 1120^{\circ}\text{C}$ para asegurar que el cobre se encuentra fundido; es importante aclarar que el cobre y el aluminio se colocan en la parte donde la temperatura es mayor en el horno, ver Figura (poner horno y muestra), para evitar al máximo la evaporación del zinc. Con este método, al fundirse el Al alcanza a formar una mezcla de líquidos con el Zn y al fundirse el cobre la aleación se combina relativamente bien. Para incrementar el grado de homogeneidad de la aleación en la cápsula, ésta se saca del horno y se le da una vuelta en estado líquido. Una vez que la aleación se ha conseguido de la forma mencionada, en algunos casos se procede a mejorar la homogeneización refundiendo en un horno de inducción la muestra obtenida de la cápsula y colando en una lingotera de cobre. El dispositivo experimental para esto último se tuvo que construir y se muestra en la Figura (35). Las muestras obtenidas por este método resultaron bastante homogéneas.

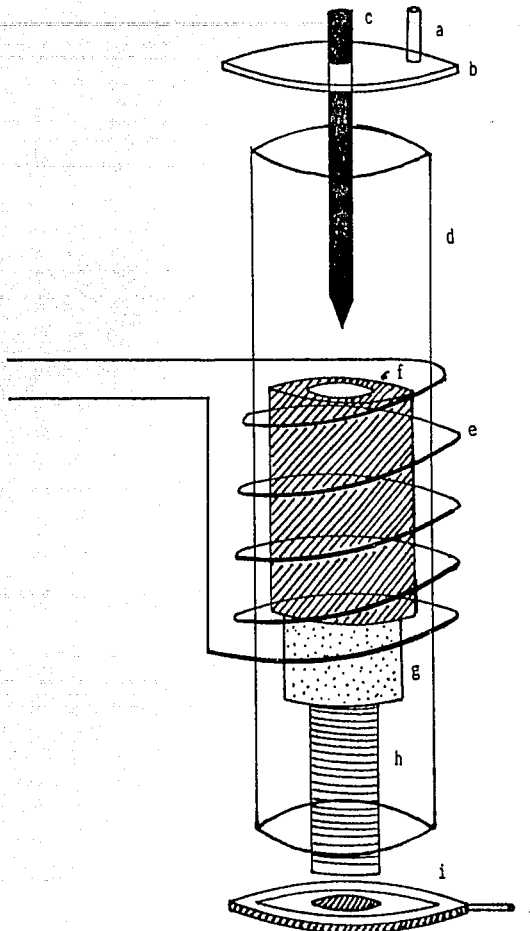


FIGURA 37 Dispositivo para realizar homogeneización de algunas de las aleaciones. a) tubo de desalijo de argón, b) tapa de acero inoxidable, c) varilla de grafito con punta para tapar el fondo del crisol, d) tubo de cuarzo que contiene al crisol, e) bobina de inducción, f) crisol de grafito con orificio en el fondo para poder colar, g) soporte del crisol, h) lingotera de cobre, i) base de acero inoxidable y j) tubo de alimentación de argón.

Obtención de monocristales

El crecimiento de los monocristales se llevó a cabo utilizando el sistema que ya hemos descrito en el capítulo 2, sin embargo resulta conveniente hacer aquí algunas precisiones sobre el método.

Los diámetros interiores de los tubos de cuarzo utilizados fueron de 0.9, 1.1, 1.2 y 1.4 cm.

El tubo se preparó haciéndole forma cónica en uno de los extremos con un ángulo no mayor a 60° . Posteriormente se colocó el material dentro del tubo y se procedió a hacer vacío para después sellar la cápsula.

La cápsula que se obtuvo de la forma anterior fue colocada en el interior del sistema de crecimiento y se procedió de la siguiente forma: Primero se elevó la temperatura hasta 1040°C , que es una temperatura superior al punto de fusión de la muestra encapsulada; una vez que se llega a la temperatura anterior se deja estabilizar el horno unos 20 minutos, después de lo cual se comienza a levantar el horno a una velocidad de aproximadamente 1.0 cm/hr en unos casos y en otros a 1.8 cm/hr.

Después de algunas pruebas se observó que los granos que se obtenían eran más grandes conforme se aumentaba el gradiente, por lo que se decidió utilizar solo uno de los hornos, para obtener el máximo gradiente.

El gradiente que se usó se encontró midiendo la temperatura a intervalos de 1 cm de distancia, los datos se muestran en la Tabla 6. En la Figura (37) se muestra una gráfica del gradiente que se obtuvo.

Pruebas con aleaciones a base de CuZnAl.

Dadas sus dimensiones, las barras de material policristalino que se obtenían no siempre podían colocarse directamente dentro del tubo de cuarzo por lo que antes era necesario cortarlas y maquinárlas, dejando una holgura suficiente (0.25-0.5mm) entre la pared del tubo y la muestra, para evitar que al dilatarse la muestra rompiera la cápsula.

TABLA 6. Datos del perfil de temperatura del horno. Los termopares estan colocados a una distancia de 3 cm entre ellos. Las lecturas se tomaron despues de que el horno se habia establecido durante una hora aproximadamente.

Tiempo (min)	T E R M O P A R							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	1179	1187	1189	1187	1175	1153	1080	757
5	1175	1186	1190	1187	1173	1151	1078	754
10	1179	1186	1187	1186	1169	1146	1075	752
15	1181	1190	1191	1185	1173	1151	1076	751
20	1187	1195	1198	1189	1176	1154	1076	750
25	1177	1188	1189	1188	1174	1154	1079	754
30	1181	1189	1187	1185	1169	1146	1073	750
35	1174	1183	1187	1186	1173	1151	1075	754
40	1181	1187	1188	1184	1169	1146	1073	751
45	1173	1186	1187	1184	1172	1151	1073	752
50	1180	1188	1188	1181	1173	1148	1073	750
55	1174	1184	1186	1185	1171	1149	1078	752
60	1180	1186	1188	1181	1169	1145	1071	750
65	1173	1183	1185	1183	1168	1148	1076	751
70	1176	1185	1184	1181	1167	1144	1070	749
Promedio1	1178.0	1186.9	1188.3	1184.8	1171.4	1149.1	1075.1	751.8

Datos despues de subir el horno 1cm

Tiempo (min)	T E R M O P A R							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	1177	1183	1186	1181	1165	1137	1015	438
5	1182	1189	1184	1180	1162	1130	1011	436
10	1177	1181	1183	1176	1162	1131	1015	442
15	1178	1186	1185	1180	1162	1127	1009	438
20	1177	1182	1185	1180	1161	1132	1014	438
25	1175	1184	1182	1176	1162	1128	1007	434
30	1175	1179	1182	1176	1158	1130	1009	434
35	1179	1185	1183	1176	1155	1127	1006	433
40	1177	1182	1185	1177	1158	1135	1013	435
45	1178	1183	1182	1176	1158	1126	1009	433
Promedio2	1177.8	1183.4	1183.7	1177.8	1160.3	1130.3	1010.8	436.1

Datos despues de subir el horno 2cm.

Tiempo (min)	T E R M O P A R							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	1170	1173	1172	1165	1148	1105	925	273
5	1185	1183	1179	1172	1149	1109	916	239
10	1182	1185	1182	1173	1155	1113	923	231
15	1184	1185	1181	1172	1151	1105	918	224
20	1180	1183	1182	1172	1155	1111	924	223
25	1182	1181	1177	1173	1120	1106	918	220
30	1180	1182	1182	1175	1153	1111	922	225
35	1184	1185	1182	1170	1150	1103	914	221
40	1197	1181	1181	1173	1151	1109	920	221
45	1185	1186	1172	1171	1147	1104	917	220
Promedio3	1182.9	1182.4	1179.0	1171.6	1147.9	1107.6	919.7	229.7

Datos despues de subir el horno 3cm

Tiempo (min)	T E R M O P A R							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	1171	1173	1167	1163	1135	1079	763	180
5	1182	1182	1176	1163	1138	1081	753	165
10	1178	1180	1177	1165	1138	1085	755	158
15	1184	1182	1179	1168	1140	1084	752	159
20	1179	1179	1179	1166	1141	1086	754	157
25	1181	1180	1178	1169	1138	1080	750	153
30	1180	1181	1178	1168	1142	1085	754	154
35	1183	1182	1179	1165	1139	1081	751	152
40	1178	1179	1176	1165	1140	1089	754	153
45	1182	1182	1177	1169	1136	1081	752	153
Promedio4	1179.8	1180.0	1176.6	1166.1	1138.7	1083.1	753.8	158.4

PERFIL DE TEMPERATURA

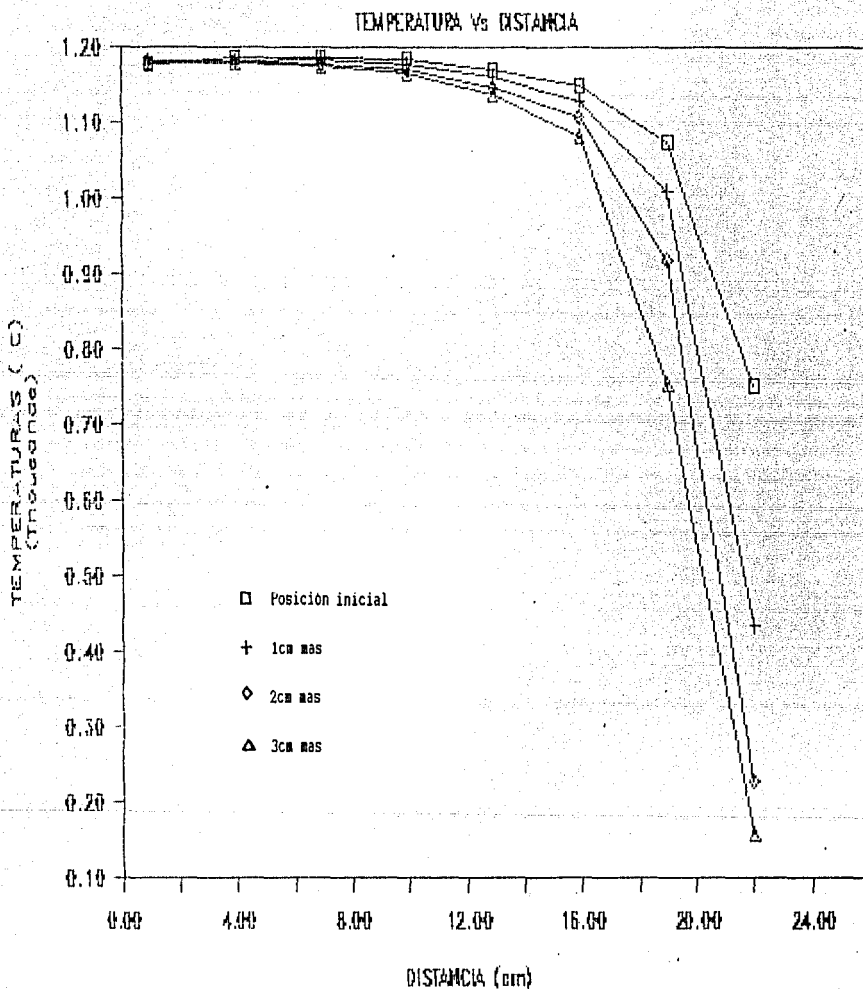


FIGURA 37. Gradiente de temperatura.

Las pruebas que se realizaron en un principio fueron con las aleaciones 1 y 2, y se obtuvieron muestras que no resultaron ser totalmente monocristalinas; sin embargo generalmente se encontró que en ellos había entre 3 y 5 granos, donde uno ó dos de ellos medían más de 3 cm de largo.

Para revelar el grano de las muestras se utilizó una solución al 30% de ácido nítrico en agua, obteniéndose buenos resultados.

A continuación se presentan fotografías ópticas de algunas de las muestras.

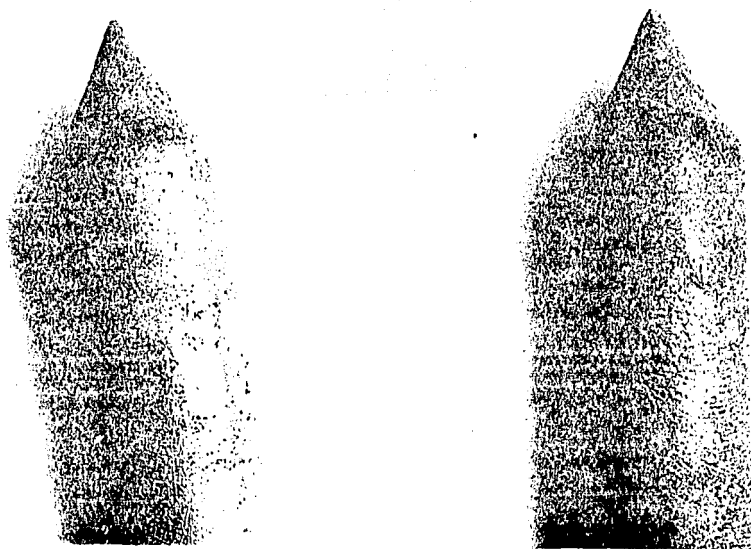
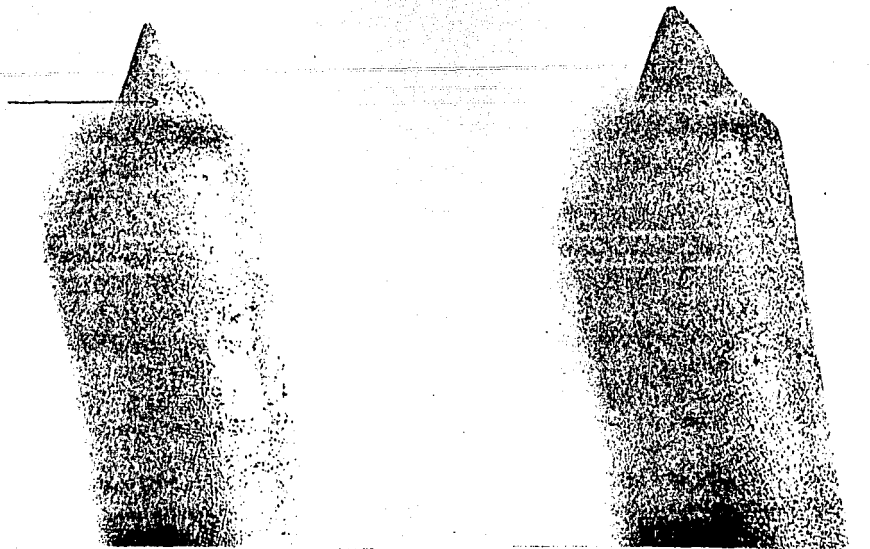


FIGURA 38. Fotografías de una muestra que en la punta presentó una frontera de grano clara, pero el resto no presentó fronteras de grano tan bien definidas sino una estructura que al parecer indica diferentes orientaciones del arreglo atómico y por tanto diferentes grancs. Las dimensiones de la muestra son: 1.2 cm de diámetro por 8.1 cm de longitud.

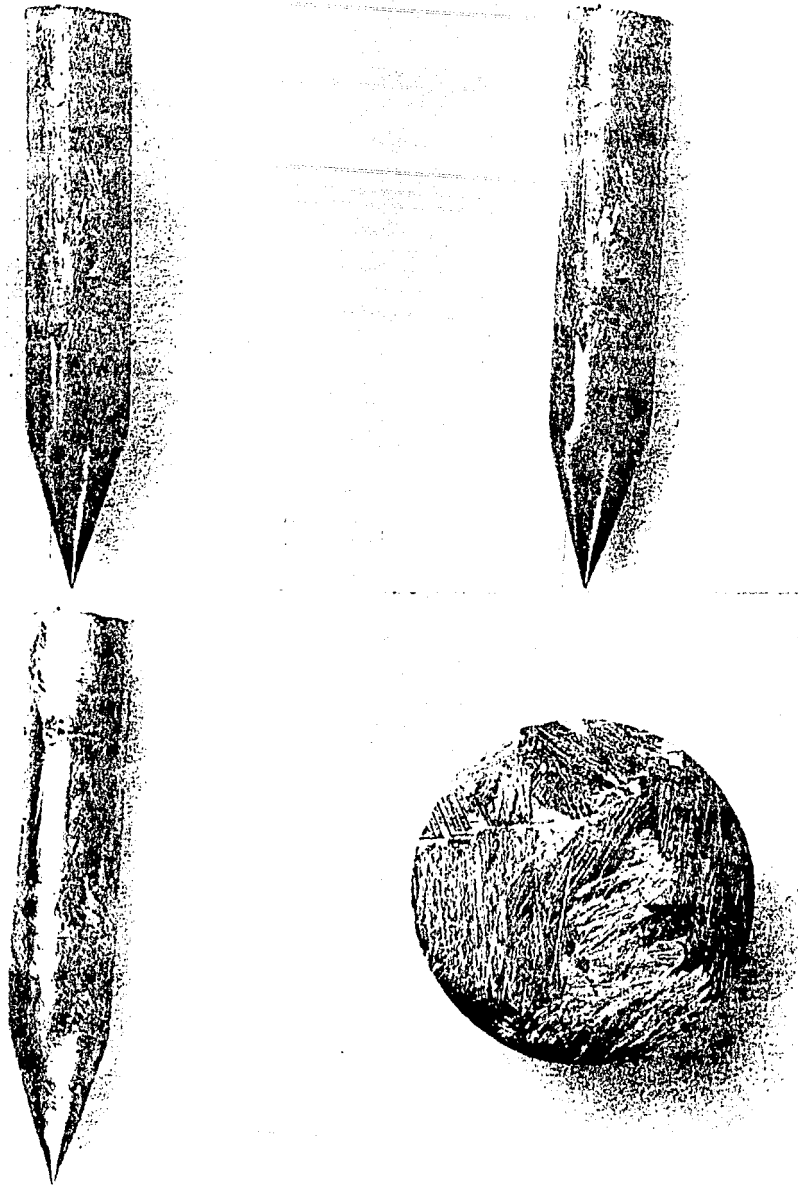


FIGURA 39. Fotografías de una muestra que no presentó fronteras de grano, pero en la que se observaron plaquetas de fase martensítica (se observa en el rayado de la muestra), obtenida debido a un incremento en la temperatura de transformación provocado por una ligera pérdida de zinc durante el proceso de crecimiento. En este caso se practicó un corte transversal a la muestra y se le hizo pulido químico para revelar si la estructura martensítica era solo superficial. Sin embargo, después del pulido se concluyó que la fase martensítica se había desarrollado en toda la muestra. Las dimensiones de la muestra son: 1.2 cm de diámetro por 7.4 cm de longitud.

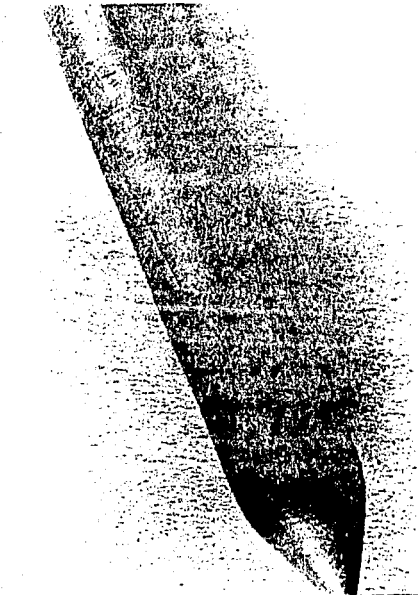
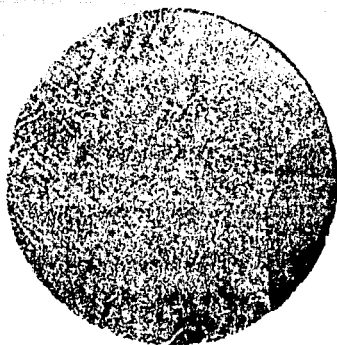


FIGURA 40. Fotografías de una muestra con fronteras de grano claras y que presenta más de 5 granos. En este caso también se hizo un corte transversal y ataque químico, revelándose las fronteras de grano como continuación de las fronteras de la superficie hacia el interior de la muestra. Las dimensiones de la muestra son: 1.1 cm de diámetro por 5 cm de longitud.

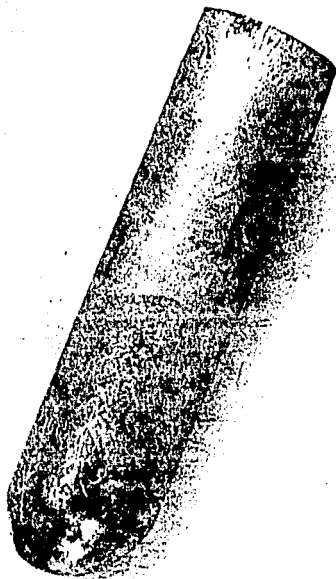
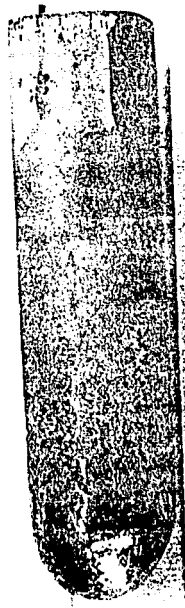
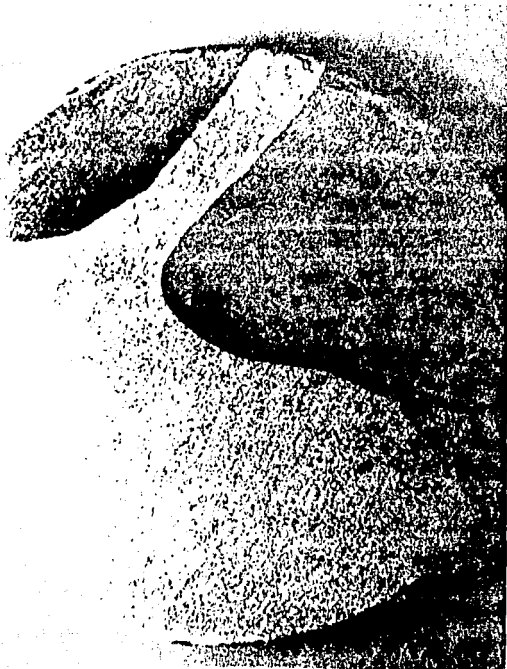


FIGURA 41. Fotografías de una muestra que reveló 3 granos únicamente, uno de ellos va desde la punta hasta el extremo opuesto. También se hizo un corte transversal y las fronteras de grano superficiales coincidieron con las del interior de la muestra. Las dimensiones son: 1.1 cm de diámetro por 7 cm de longitud.

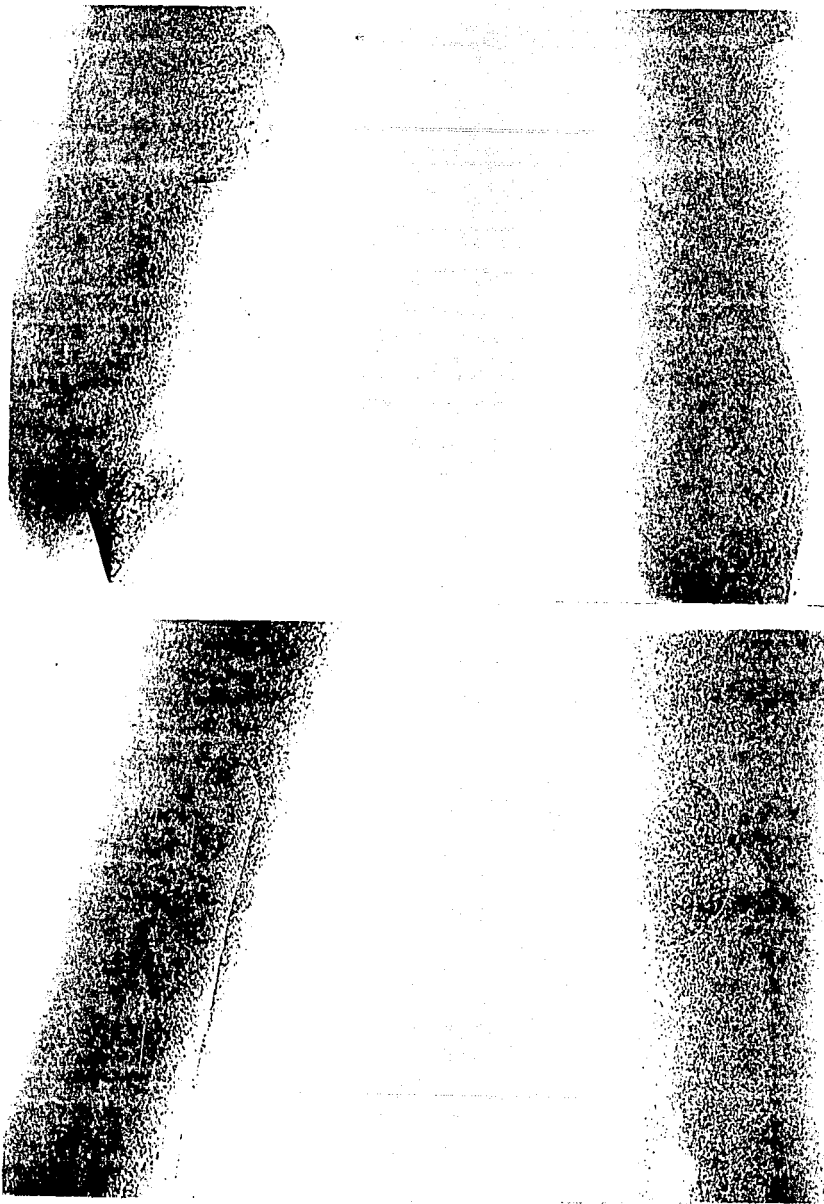


FIGURA 42. Fotografías de una muestra que tiene tres granos y que presenta una microestructura de plaquetas con 3 orientaciones cristalinias bien definidas. De la morfología de estas plaquetas es probable que se trate de una estructura bainítica, aunque para dar una respuesta definitiva seria necesario efectuar experimentos de difracción de rayos X ó microscopia electrónica de transmisión. Sin embargo, esto está fuera del plan de trabajo de esta tesis y se deja por tanto como un posible estudio posterior. Las dimensiones son: 0.9 cm de diámetro por 5.6 cm de longitud.

Los resultados obtenidos en las pruebas anteriores nos indicaron que se tenía que revisar el método, por lo que se volvió a analizar tanto el proceso, como las aleaciones que se usaron. Se llegó a la conclusión de que debido a las pérdidas de zinc, así como la composición misma de la aleación, se tenía en el diagrama de fases un cambio de fase a una temperatura muy alta (700 a 850°C). En el diagrama de fase de la Figura (diagrama de fase al 4% de Al), podemos observar que las composiciones utilizadas tienen un cambio de fase entre los 600 y 700°C. Por ejemplo, si consideramos que durante la obtención de la aleación tuvimos una pérdida de zinc del 5% entonces el cambio de fase ocurre entre 700 y 850°C. Además, durante el enfriamiento, se atraviesa el dominio de estabilidad de la mezcla de fases alfa más beta. Los granos de fase alfa a estas temperaturas son equivalentes a centros de nucleación de nuevos granos de fase beta.

Otro factor que también se consideró importante fue la velocidad de avance del horno. En nuestro caso, debido al cambio de fase mencionado ó incluso a la transición de fase eutéctico de beta a alfa más gama, entre más lento se hiciera el levantamiento del horno habría una mayor probabilidad de que se tuvieran nuevos centros de nucleación. En cambio, si el enfriamiento era más rápido (es decir el horno se levanta a una velocidad mayor) la probabilidad de generar nuevos centros de nucleación o segundas fases era menor.

Por los resultados y análisis anteriores se decidió cambiar la composición de las aleaciones, para tener el cambio de fase a una temperatura inferior a los 650°C, y de esta forma tratar de evitar la nucleación por el cambio de fase. Lo anterior era necesario ya que el gradiente medido nos indicaba que al salir la muestra del horno se tiene un cambio brusco de temperatura entre aproximadamente 700°C y 400°C en tan solo 1 cm. Con esto también

ESTA TESIS NO DEBE
79 SALIR DE LA BIBLIOTECA

se lograría "congelar" la fase beta del monocristal, que es la fase que se quería obtener.

La velocidad con que se levantó el horno también se cambió a 1.8 cm/hr. para de esta forma tener una menor probabilidad de nucleación y formación de otras fases.

La aleación que se preparó con las características mencionadas fue la número 3 y se obtuvo con el método de encapsulado de los componentes a vacío, que ya se explicó anteriormente. Una vez que se obtuvo la aleación se procedió a encapsular y a crecer el monocristal.

Una vez hechos todos estos cambios, se obtuvo una muestra de 1.4 cm de diámetro por 11.1 cm de longitud, en la que se puede observar un grano cuyas dimensiones sobrepasan los 6 cm de longitud (Figura[43]) por lo que podemos decir que si se corta la muestra se obtiene un monocristal de dimensiones considerables. Hay que aclarar que durante el proceso de crecimiento la cápsula presentó en su parte superior una serie de cuarteaduras debidas probablemente a la dilatación de la muestra. Esto provocó la entrada de aire y por lo tanto una alteración en el proceso de crecimiento del monocristal que se tradujo en la aparición de varios granos en la región superior de la muestra, que era la zona fundida en ese momento.

De los experimentos realizados podemos entonces concluir que:

a) El sistema construido resulta adecuado para crecer monocristales de este tipo de aleaciones.

b) Que la obtención de un monocristal de alguna aleación dependerá principalmente del comportamiento de dicha aleación, es decir hay que realizar varias pruebas para saber las condiciones optimas de crecimiento.

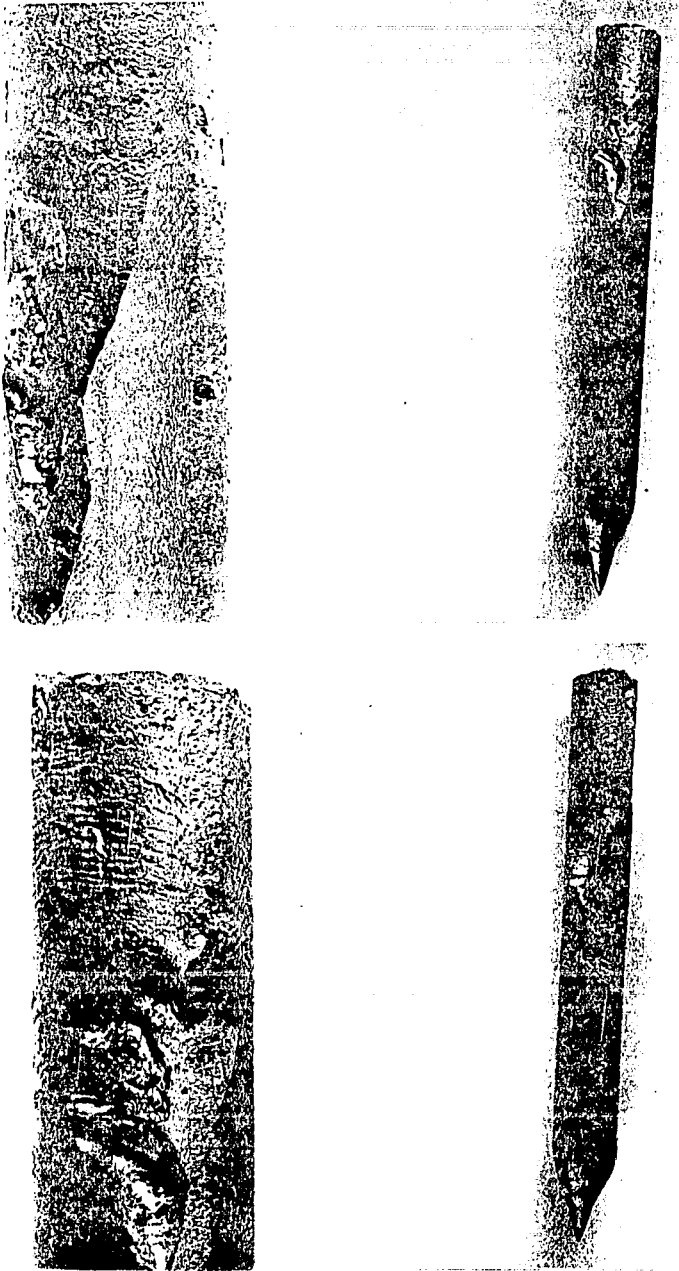


FIGURA 43 Cuatro vistas de la barra obtenida de la aleación 3.

Obtención de un monocristal de cobre puro.

También se realizaron pruebas en el horno con elementos puros para tratar de obtener monocristales. Las pruebas que se hicieron fueron con aluminio y cobre, ambos encapsulados en tubo de cuarzo. Sin embargo, el aluminio presentó una reacción química con el cuarzo y esto provocó que la cápsula se rompiera y se derramara el aluminio.

Para la obtención del monocristal de cobre se utilizó cobre con una pureza de 99.99%, se maquinó con dimensiones un poco menores que los del tubo de cuarzo (1.2 cm de diámetro) y se realizó un ataque químico con una solución de ácido nítrico al 30% en agua, para eliminar las impurezas superficiales de la muestra. Una vez limpio, el material se encapsuló en tubo de cuarzo sellado al vacío.

En este caso las condiciones de operación fueron: una temperatura del horno de 1120°C y una velocidad de avance del horno de 1.9 cm/hr. Se obtuvo una barra de aproximadamente 7 cm de largo por 1.2 cm de diámetro. La barra presentó varios granos pequeños en la punta y un grano de 1.5cm de largo por 2mm de ancho al inicio de la región de diámetro constante. Aparte de estas irregularidades, el resto era un solo cristal, por lo que cortando la muestra se puede obtener un monocristal de aproximadamente 6 cm de longitud, ver Figura (44).

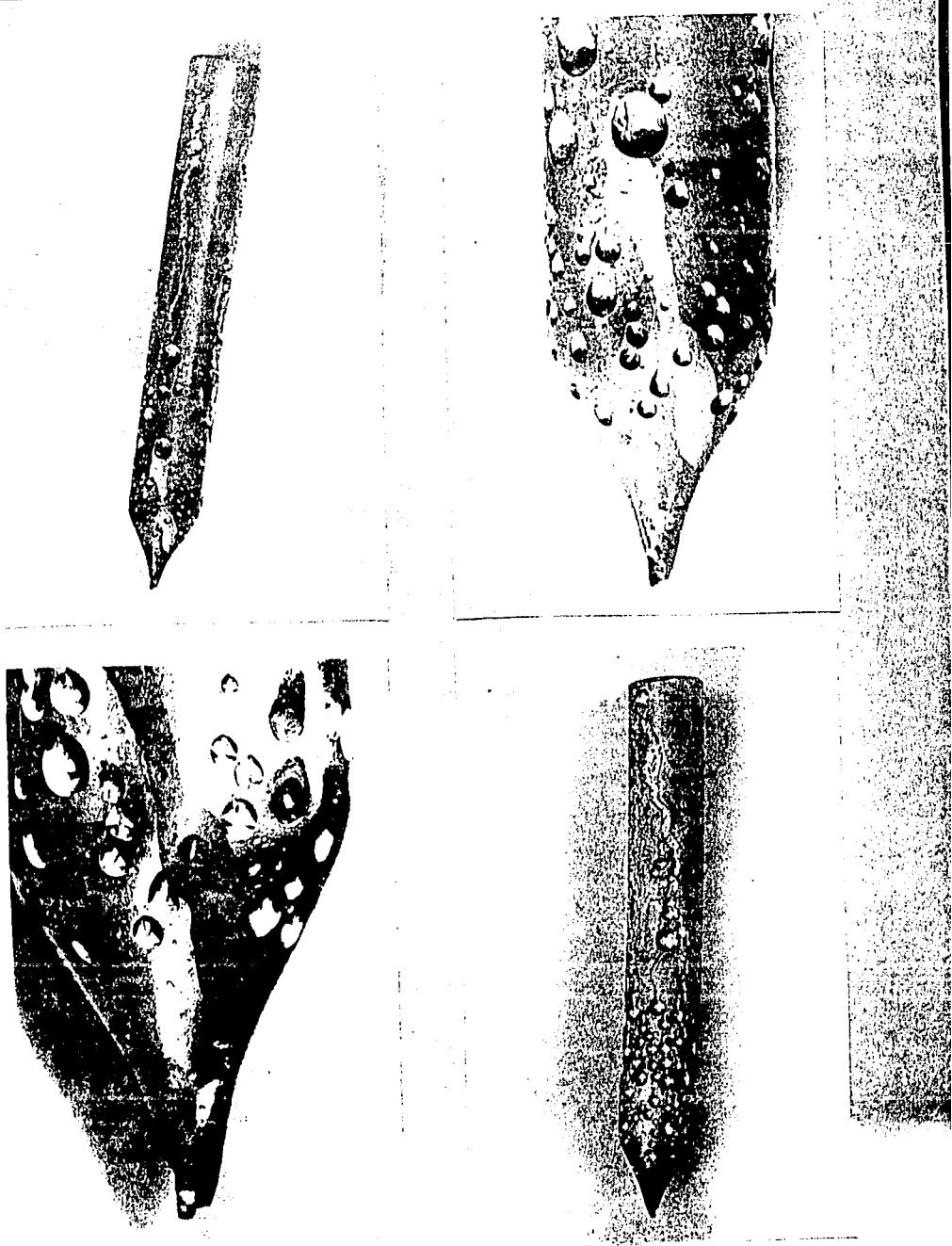


FIGURA 44 Cuatro fotografías de la muestra de cobre.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

Del trabajo realizado se puede concluir que:

1) El sistema tiene las siguientes ventajas:

a) el sistema funciona para obtener muestras monocristalinas de algunas aleaciones y elementos puros cuyo punto de fusión sea menor o igual a 1085°C y que presenten baja reacción química con el cuarzo;

b) los materiales necesarios para construir el sistema son en general baratos y de fácil adquisición;

c) el mecanismo construido es relativamente simple y

d) es útil para la labor de investigación que se realiza en el instituto.

2) En el caso de las aleaciones consideradas, es importante definir la velocidad óptima de avance del horno con base en el análisis cuidadoso de los diagramas de fase. Si la velocidad es muy alta, el enfriamiento es demasiado rápido y se pueden producir varios centros de nucleación al pasar de líquido a sólido. Si la velocidad es demasiado baja el enfriamiento es tan lento que se pueden generar nuevos centros de nucleación debido a los cambios de fase. En ambos casos se obtendría un policristal.

Las perspectivas para este trabajo pueden ser de dos tipos, la primera consiste en tratar de encontrar otras aleaciones para las cuales sea posible obtener monocristales y la otra es hacer la caracterización de los monocristales obtenidos, realizando estudios de Rayos X y microscopía electrónica de transmisión.

BIBLIOGRAFIA.

- 1 Brian R. Pamplin, "Cristal growth", Oxford, Pergamon Press, 1975.
- 2 Brian R. Pamplin, "Progres in crystal growth and characterization", Oxford, Pergamon Press, 1963.
- 3 Gilman J. Josep, "The art and science of growing crystals", New York, Wiley, 1963.
- 4 Gómez Ramírez Ricardo, "Métodos Térmicos de crecimiento de cristales", Mexico tesis de lic. en física, Fac. de Ciencias UNAM, 1965.
- 5 Holden Alan y Singer Phylis "Los cristales y su crecimiento", Buenos Aires, EUDE, 1960.
- 6 Knigh Charles A., "Cristalización de líquidos sobreenfriados", México, Reverte, 1969.
- 7 Ramirez Sandoval Norberto et. al. "Producción de monocristales por el método de Czochralsky", México, tesis, 1977.
- 8 Winegard W. C., "Introducción a la solidificación de metales", Mexico, CECSA, 1967.
- 9 Metals Handbook, 8th edition, American Society for Metals, 1961.
- 10 Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition, CRC-Press, Florida USA, 1985.