

## SEGREGACION DE PLATA EN MONOCRISTALES DE NaCl.

M.V. Guasti

Comisión Nacional de Energía Nuclear

E. Muñoz P.\*

Instituto de Física, Universidad Nacional de México

(Recibido: marzo 15 de 1965)

## RESUMEN

*En este trabajo se investiga la distribución de plata como impureza en monocristales de NaCl obtenidos a partir del fundente. Los cristales fueron obtenidos a velocidad constante. De ellos se analizan químicamente muestras cortadas a diferentes niveles a lo largo de la dirección de cristalización. Los resultados se grafican mostrando la fracción solidificada en función de la relación de concentraciones y de ellos se propone un valor para el coeficiente de segregación.*

Con el propósito de hacer algunas medidas cuantitativas de la segregación de impurezas durante el proceso de crecimiento de cristales iónicos, se seleccionó

---

\* Físico de la Comisión Nacional de Energía Nuclear.

un cristal representativo que nos llevará a un método para el estudio del problema. Se escogió el NaCl con plata como impureza debido a que se tenía experiencia previa en el crecimiento de estos cristales. El Cloruro de Sodio utilizado es del tipo químicamente puro y se utilizan en general 400 grs., agregando 0.5% en peso de Cloruro de Plata. Los cristales se obtienen utilizando el método de Kyropoulos<sup>1</sup> en la atmósfera libre. En la Fig. 1 se muestra un diagrama simplificado del horno de crecimiento.

La cristalización se realiza fundiendo en un crisol de platino el Cloruro de Sodio con la impureza, a una temperatura ligeramente arriba del punto de fusión (20 a 30° C). Una vez fundido se pone en contacto con el fundente un cristal semilla el cual está refrigerado por agua a través de un cambiador de calor logrando de esta manera, el gradiente de temperatura entre sólido y líquido, necesario para la cristalización. Una vez que se alcanza el equilibrio térmico entre sólido y líquido, este último se sobre-enfría iniciándose la cristalización alrededor de la semilla, la cual se gira y se le da movimiento translacional hacia afuera del fundente con la velocidad adecuada para mantener uniforme el diámetro del cristal creciente. A medida que sigue la cristalización, la temperatura del horno se vigila cuidadosamente de manera que se tengan siempre condiciones adecuadas para obtener un cristal con la superficie lo más regular posible.

Una vez obtenido el cristal, se enfría lentamente dejándolo dentro del crisol y quitando la energía al horno. Cuando se alcanza la temperatura ambiente se saca el cristal y se coloca en una cortadora de hilo humedecido con agua donde se cortan muestras perpendicularmente al eje de cristalización.

Estas muestras tienen aproximadamente 2 mm de grueso y se cortan a intervalos de 3 mm.

Para el análisis se supone que la concentración de impurezas en una muestra, representa la concentración a la altura promedio de la muestra en el cristal.

El análisis químico cuantitativo de la plata se determina por el método del Dithionito de Sodio en un medio amoniacal al 10% conteniendo gelatina como amortiguador. La plata en estas condiciones es reducida a metal por el Dithionito de Sodio formándose una coloración amarilla que es directamente proporcional a la cantidad de Ag. presente, la que es leída a 4400 Å en un espectrofotómetro de absorción.

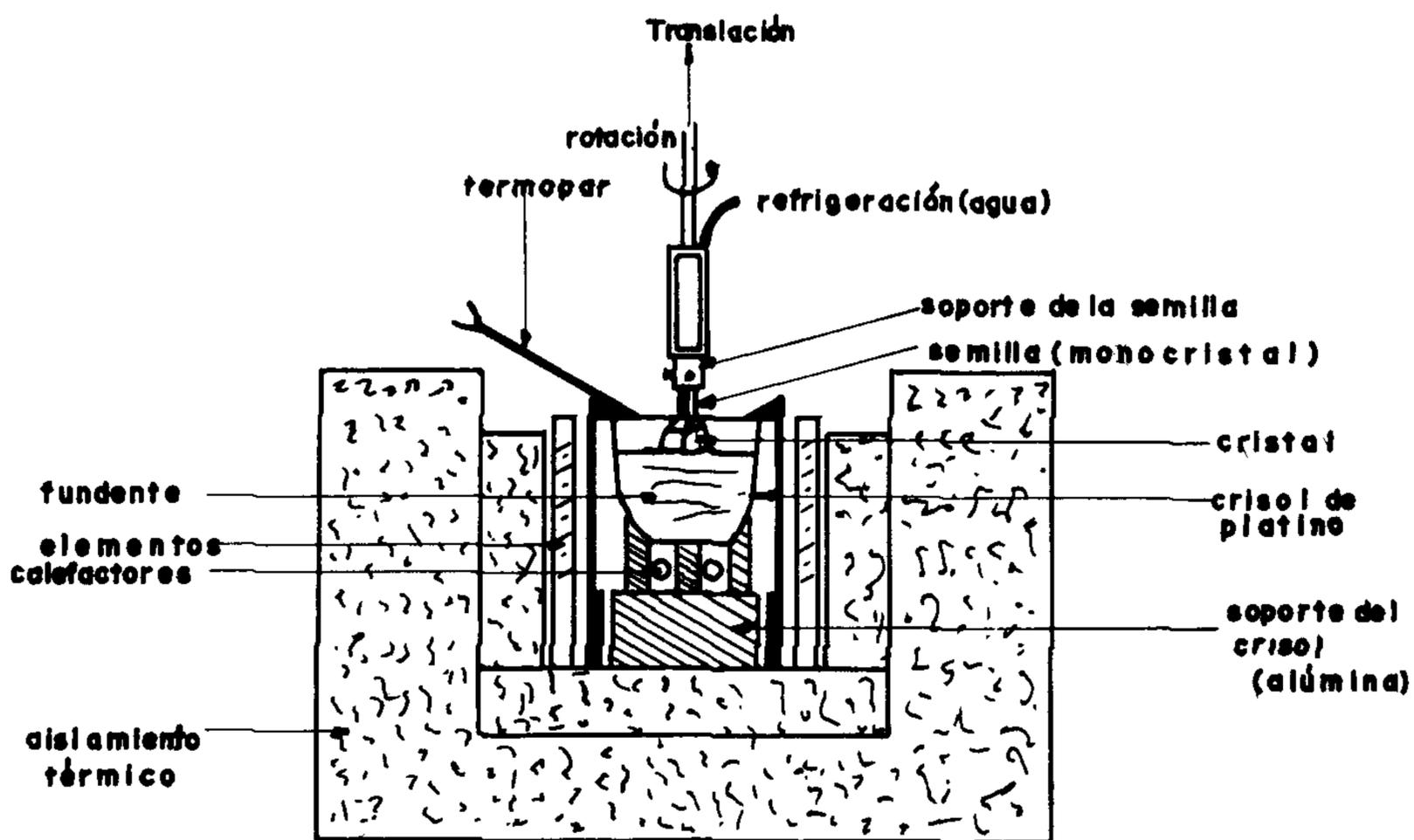


DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL DISPOSITIVO UTILIZADO PARA CRECER MONOCRISTALES A PARTIR DEL FUNDENTE.

Fig. 1

Con diluciones conocidas de 1 a 20 y un testigo y un blanco se hace una curva de calibración, para tener resultados que permitan encontrar en el problema los rangos y diluciones exactas a los que se debe trabajar.

Las condiciones de crecimiento en el dispositivo descrito son tales que se pueden hacer las siguientes suposiciones:

- 1)- La velocidad de crecimiento y el gradiente de temperatura permanecen constantes durante todo el proceso, y
- 2)- Las impurezas se distribuyen uniformemente en el fundente.

Con las suposiciones anteriores se establece que la distribución de impurezas debe obedecer la relación<sup>2</sup>.

$$\frac{C_s}{C_0} = k(1 - f)^{k-1}$$

donde  $C_s$  es la concentración en el sólido para la longitud  $X$ ,

$C_0$  es la concentración inicial en el líquido

$f = \frac{XA}{V_0}$  es la fracción solidificada, con  $A$  la sección del cristal y

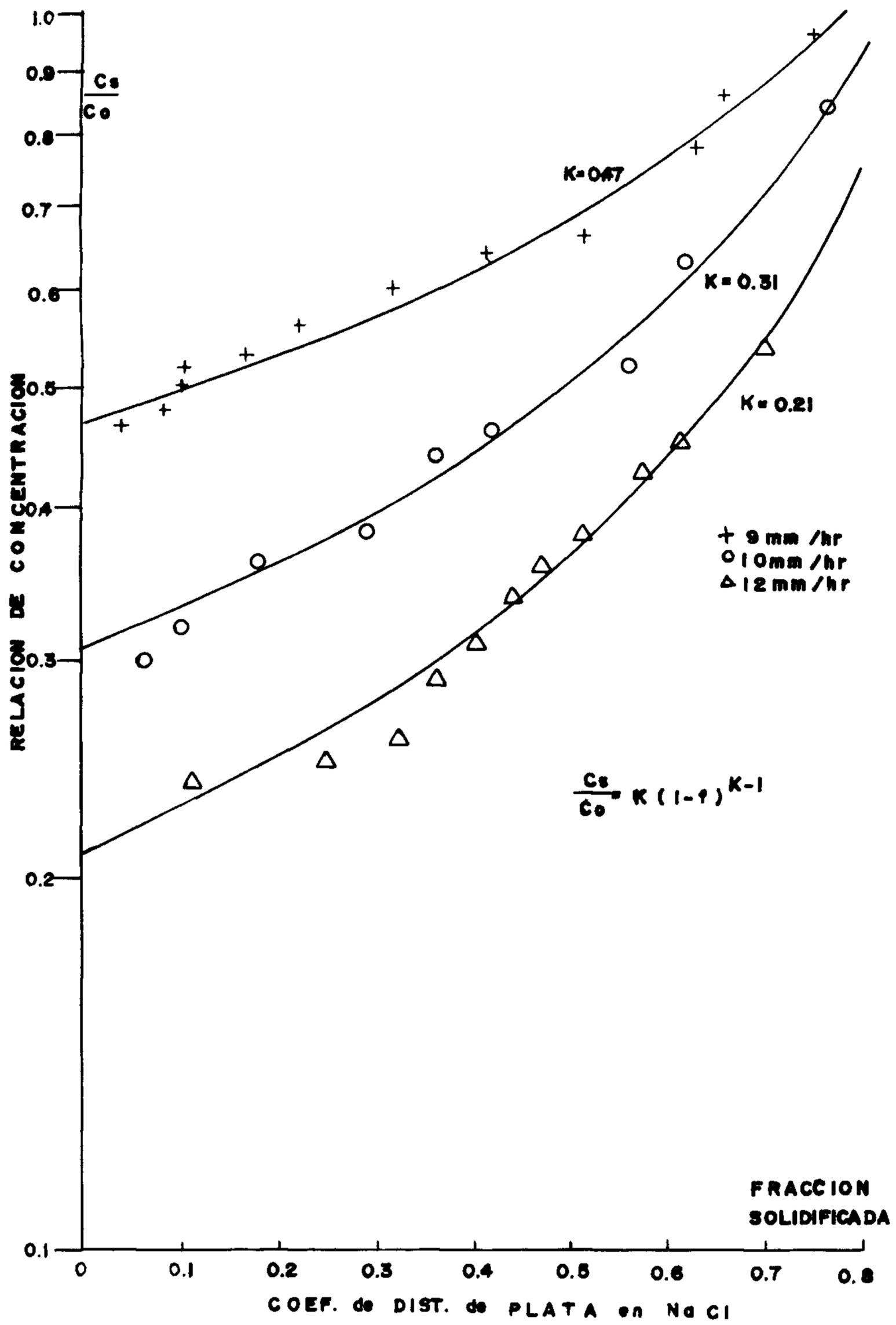
$V_0$  el volumen inicial del líquido.

$k$  es el coeficiente de segregación que se define como la relación de la concentración en el sólido a la concentración en el líquido cuando las dos fases están en equilibrio a una temperatura dada.

En la Fig. 2 se muestra la gráfica de las concentraciones medidas para tres cristales de NaCl, crecidos a velocidades diferentes, como función de la fracción solidificada.

Se tomaron muestras del líquido a nivel de cristalización en cada cristal y las concentraciones medidas concuerdan con las obtenidas a partir de la gráfica con los coeficientes de segregación encontrados para cada caso.

Estos coeficientes de segregación están determinados con un error de  $\pm 5\%$ .



## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dr. Alonso Fernández sus valiosas sugerencias para la elaboración del presente trabajo.

## REFERENCIAS

1. S. Kyropoulos, Z. Anorg. Chem. **154** p. 308 (1926).
2. W.G. Pfann J. Metals **4** p. 747 (1952).