Página 1

DNCORPORAÇÃO DE TMPUREZAS EM CRISTAIS DE KCL  
por  
  
Jéms de Miveira  
  
INSTITUTO CENTRAL DE FÍSICA  
  
ESTA TESE FOI APROVADA PELA COMISSAO EXAMINADORA,  
CONSTITUIDA DOS PROFESSORES FRANCISCO DE ASSIS MAGALHAES  
GOMES; RAMAYANA GAZZINELLI E MILTON CAMPOS, EM 26 DE SE-  
TEMBRO DE 1967, EM ARGUIÇÃO A QUE SE SUBMETEU O CANDIDATO  
NO INSTITUTO DE FÍSICA,  
  
GFerua/Ma « /»&Z  
  
Prof. Francisco Ass! alhães Gofles  
DIRETOR,  
  
Tese apresentada 20 Instituto de Física da Universidado Federel de  
Minas Gorais, cono requisito parcisl para obtenção do  
Grau de Mestre em Física  
2e

Página 2

INDICE  
  
2 = TEORIAS SÓBRE O CRESCIMENTO DE CRISTAIS  
  
2.3. Teorias Estáticas . . ...0001+  
  
2.2. Teoria Cinftico-tolecular « . ...  
  
3 — TÉCNICAS DE CRES. TMENTO DE CRISTAIS POR FUSÃO ,  
  
).1. Método de Kiroupolos . .  
  
3.2, Mótodo de Brigâman . ...  
4 = EFEITO DE TMPUREZAS NO CRISTAL ..  
  
5 meclnsio ne mesEIÇÃO DE mauneZAS .  
  
6= FREVISÃO TEÓRICA DA DISTRIBUIÇÃO DE TMPUREZAS EM CRISTAIS CRES  
  
CIDOS POR FOSÃO . .  
  
6.1. Cristais Crescidos pelo Método de Kiroupolos .  
  
6,2. Cristais Orescídos pelo Método de Brigânen  
  
7 = ALGIMAS PROPRIEDADES DOS SAIS USADOS . .  
  
T.l. Mgumas Propricdades do KOL . ...  
  
. Mlgunas Propricdados do AgOL « » .  
  
7  
  
Alguras Propriedades do CaCl,.28,0  
  
T.h. Dados Relativos sos Seis Usados ..  
  
»  
  
o

Página 3

6 = DADOS EXPERIMENTAIS .  
  
S.1. Proparação dos Cristais ; .  
  
a  
  
Cristais Dopedos  
  
8.3. Cristais Dopados  
9-DEOOSSÃO. .1 .0o  
ARADECDENTOS ..  
BOLIOORAFIA é ..  
  
com Prata .  
  
com Cáleio  
  
W E E E  
  
s  
  
6  
  
v  
  
»  
  
27

Página 4

NCORPORAÇÃO DE DMPUREZAS EM CRISTAIS DE KOA  
  
1 IRPRODUÇÃO  
  
O problesa da formação e erescimerio de cristais tem gran-  
de interesse tócnico e acadênico. Desde ápocas reuotas, merecou a atenção  
de estudiosos. Assírios e egípicios fizeren tentativas de initar pedras pre  
etosas (1). E un essunto vasto e complexo, sendo sinda, o conhecimento —do  
nesno fregnentário e incompleto, apesar do grande núnero de pesquisas reali-  
2ndas mo campo. Hepler, Fuygens, Hooke, Hefly formilaren as prinoiras teori-  
forma dos cristeis (2), Gibbs, Ourie, WWIff, Bravais estabe-  
Jleceram uma teoria sôbre o crescimento de cristais que poderíamos classifi —  
car de estática, Kossel, Strenski, Volmer, Burton, Cabrera e Frank estebele  
ceran a teoria cinótico-molecular (4).  
  
no relatávas  
  
A influência de inpurezas no crescimento dos cristais, bem  
eomo & maneira pela qual esta é rejeitada, ou incorporeda ao cristel,tem me-  
Tecido a atenção de muitos investigadores (3,5,6,7,10,21,11,12:. '  
  
Neste trebalho faremos um resuno das teorias sôbre cresci-  
monto de cristais, efeito de inpurezas e sua rejoição, e estudarenos experi-  
mentelmento a rejeição de tons de Ag e de Ca em cristais de KCL.  
  
2. TEORIAS SOBRE O CRESCDGNTO DE CRISTAIS ( 2.4,8)  
  
Teorisa Estáticas  
  
Os eristeis podea se forner por :  
1) resfriamento ou evaporação de soluçõ  
  
») Solicificação de 1íquidos.

Página 5

2  
  
) condensação de-vepor  
d) recristelização  
  
Tm todos êntes casos, salvo recristalização, trata-se da formação de uma fa-  
“se nova, isto é , será sempre necessério que um pequeno cristal se forme e  
eresça. Segando Gibbs (4,8) uma fase ouja estabilidade está em questão,  
cuja pressão é p, torna-se instável em relação a uma cutra fase à pressão p'  
quando se forma um massa esfórica, germe, de reio crítico r dado por  
  
7 u\_ª% 4 sondo q” a tensão interfacial,  
  
Tm germe, tendo dimensões inferiores, tem probabiliisde granie de desapare —  
  
As teorias nais antigas sôbre crescimento de cristeis eram  
principelnente explicações da forna dos cristeis ; não se procurava descra \*  
Yer o mecanismo do crescimento, Curie estabeleceu uma teoria, que era — um  
adaptação da teoria dos líquidos de Causs. Não levava em conta o arranjo a-  
tônico ma superfície do eristal. Propunha que havia ligação íntima entre a  
forva cristelina e « energia de superfície do sólido, Segundo a teoria de  
Ceuss o tratalho virtual nos fenônenos capilares se dividia mum função de  
Yelume e muma função de superfíete, (8). Como os eristais são próticamente \*  
incospressíveis, a função de volume torna-se desprezível, ficanão, o traba -.  
2ho virtual das fônças capilares, proporcional apenas à variação das árees \*  
das superficies. À constante capilar, característica da superfície de sep  
e dois meios, é « energia nocessária para aumentar a superfície — de  
uma unidade de área, Segundo Curie deveriazos ter 1  
  
A  
ES s eel e um nfeino,  
Senio &\* a constante capilar da iósima face, S, & suaéree,  
  
W1ff introduziu a noção de velocidade de crescímento e de-  
finiu pera tea nesva face duas velocidades distintas t um normel e uma tan-  
gencial. Formilou um teoreza, besesdo na teoria de Curie, segundo o quel,um

Página 6

E  
ezista1 teria energia de superficie miniza se as distências dJ d ...  
d, » de um ponto do interior do mesno às faces, fôssem proporcionais — a  
0Z « - respectivanente, ou, sendo VJ , Y. .. V &s veloci  
dades norvais de crescinento, deveriamos ter:  
  
n 2 S  
  
o que nos permite determiner a forma que um cristal terá, a partir de sua  
forma prosente.  
  
Brovais, bascado nas suas pesquisas sôbre rêdes cristalinas  
formilou a hipótese de xue um cristal é 1initado por faces de grande densida,  
do reticular, As faca se desenvolvem paralelanente, de acôndo com a lei da  
constância dos ângulos.  
  
As teorias do Vulff o Bravais são deriívadas da teoria — de  
Curio. '  
  
Kossel, Stranski e Volmer (4) formilam ume teoria que proca  
Te explicar n cinótica e o mecantsno do orescizento, Utilizam um modêlo sim  
plificado de eristal, chansdo eristel de Kossel, que neda mais é do que um  
Tetonada das idótas de Faf. O cristal é cíbico e es molóculas, ou unidade!  
de crescinento, são supostas pequenos cubos elenentares. Segundo Hely ( 9)  
4 clivagen sucessiva de wm cristal levaria à unidade cristaline, que Éle cha  
mos \* moleculo integrante " . xplicou, por meio de sua teoria não aó « foz  
mação das faces paralelas aos planos de clívagen, mas tenbós, a formação de  
faces cblíquas a êstes, as quais supunta serem formadas por onissão regular  
(de filas de unidados ( molécules integrantes ) em cenedas cucossívas. — Neg  
te modêlo as faces, ou são compactos, ou não o são, As faces compactas po-  
des ser conpletas ou apresentaren degieus. As unidades de erescínento pode-  
Tiam ocapar três posições diferentes na superfício de um cristel ( sítios ou  
Tugeres de Kossel ) fig. nº 1. Fode-se mostrer que, pare cristeis tônicos,  
a postção 111 é mais fevoróvel que II e esta mats que 1 (4). Colocando u  
tirando fons na posição TII pode-se forear ou dissolver un cristel. ds fom

Página 7

ces não compactas possuem sempre lugares de Kossel do tipo III ; as faces \*  
Conpactas só os possuer quendo há degreus, mas os degreus deseperecen quando  
a face fica acabada, Como á então que o cristal continaa a erescer ? Fode-  
Tíanos ponsar que wm nova face conpacta começasse por unidades do crescizem  
to colocadas na posíção T . 4 ixpertência entretanto não autoriza êste pon-  
to de vista ( Volzer et Esterna — (4).  
  
A experiência de Volner iniica que % átomos " colocados: ná  
posição 1, sôtre uma face conpacta são nóveis e migran até encontrar um lu-  
ger do tipo III (4). Então uma nova face compacta só cameça a se formar se  
houver n formação de um entrião de degrau ou germo secundário, Volmer inagi  
mox então o seguinte mecanismo de crescimento de cristais a partir de vapor  
( sublivação.) :  
  
4) o \* átomos " que chegam do vapor, a uma camada compacta  
do eristal, perdez um pouco de sua energia cinótica, o que os inpede de dei-  
xícla, migraran ató encontrar ue lugar tipo III, ou receber um energia que  
Jhos pernita eraporarez-se.  
  
) Pode haver absorgi átonos \* mun degrau o difusão \*  
  
e) Absorção direte nun lugar tipo IIY  
  
d) Para de fornar un nove cansds sôbre um plano compacto  
secundários. . A observação de difusão  
foi reslizada por Kovarski, e experiências que mostram que o erescínento  
feito por planos compastos, foram realizadas por Marcelin e Kovareki, Taylor  
e langmair (4). Frenkel (4) considera que os degraus deven possuir paredes  
Teentrentes e salíontes, que êlo chana kink ( mugosidade ) ; que  
não serian munca rígorosamente plenas, devido à agitação tórmica e que as mm  
gosidades das,faces ocasionsriam o apatecimento de degraus, o que tornaria \*  
possível o crescísento sem nocessidade dos germes secundários,  
  
necessário o aparecímento de gerne  
  
faces \*  
  
Analisando (4) as hipóteses (a) o cristal é idesl (b) as fa  
ces compactas são rigoosanente planas, Burton e Cabrerá concluíram que — os  
dernes secundários eran absolitanente necessários para que un cristal cres-

Página 8

s.  
cnsse, mas como se constata que os cristais crescom a super-saturação info-  
Tior à necessária ao aparecínento de músero sufíciente de gernes secundá \*  
  
Fios, é preciso adnitir que degraus que não resulteriam de agitação térnica  
estão prosentes nas faces,  
  
F. 6 Frenck (4) mostrou que os degraus, necessários eo \*\*  
crescinento, poderian ser fornecidos por arestas expostas, devidas a desto-  
cngoõs prosentes no cristal, Um aresta exposta teria a forna mostrada na  
figura nº 2 . ds untdades de crescimento se colocarias de tal modo que e  
sultariaa espirais que rodariam em tórno do ponto de emergência. fstes po  
dem ser observados experimentalmente (2,4).  
  
Resunindo, vezcs que as teorias piáricifais sóbre crescimen  
to de crístal são : a teoria ( de Kossel - Stransk - Volmer ) einótico-mole  
cular, de cristais idosis perfeitos ; e a teoria do erescínento de cristais  
inperfeitos ( deslocação ). Estas teorias não abandonam as idéias de ener-  
gia nínina de Curie. A priseira teoria (cinótico-molecular) iguora as im -  
perfeições, supõe o eristal perfeito com suporficies rigorosanente planas,o  
que acarreta a necessidado da extstência de germos secundários, sendo isto  
ma difioulásde, pois está em desacôrdo com a exporiência. Afteoria das  
destocações, pelo contrário, supõe que inperfeições ostão presentes mo eria  
tal e que estas são inportantes para o crescimento, pois assim, a extstên =  
la de gerses socuntários tarna-so desnecossária, As duas teorias não  
contradizem,  
  
3» TÉQNICAS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS POR FUSÃO  
  
Os métodos principais empregados para cr  
  
fusão são:  
4) Kiropoulos  
>) Brigêânan  
  
) Vernet1  
  
0 fânianento dêstes mótodos é o fenômeno de seleção, tsto é 1 se por exem —  
plo no funão de um recipiente surgir ao flesso tenpo uma grande quantidade \*

Página 9

de aristeis pequenos, só um acbrevive (2) e contima a erescer.  
3.1. Mátoão de Kiroponlos ( 1,2)  
  
Conststo em manter o material fundido a um tenporatura 14  
goiranente superior à tenperatara de fasão da substância e em provocar — a  
eristalização atravós do um sencnto refrigerads introâuaida no material \*  
fundido que é puxada por um sistena mecânico. Trata-se de um forno elótrir  
co P (fágino3) ux cadinho O, um sistema refrigorento (R) e um aistena puxa  
GoF (P). O sisteza do rofrigeração é feito de tubos eilínâricos comxiais ,  
de aço incxidável, através dos quais se estabelece um fluxo de água. Quan-  
do a substância está £.ndida introduz-se a semente no líquido, Ocalor é  
Tetirado da senente por meio de fluxo de água. O eristal é deslocado lenta  
mente para ciza pelo sistema uxador (P) que se constátui de um motar elá -  
trico que enrola un arene em roldanas; êste arane faz deslocar a senente &  
  
o sisteza refrigeredor.  
  
3.2, Método de Brizânan ( 1,2)  
  
Consiste em fazer baíxar o fundido nus cadinho através de  
'm gradiente brusco de tenperatura. A cristalização começa no capilar onde  
se produz a seleção. (fig.nº 4)  
  
%s BERATO DE TAPURSZAS NO CRISTAL  
  
As inpurezas podem alterar a forma, uniformidade e cresci-  
mento dos eristais, Osmodos, pelos quais as impurezas poden afetar o crea  
cimento dos eristais são: '  
  
4) por incorporação o eristal ;  
  
%) por absorção & certas faces, retardanão ou ncelerando  
seu croscinento ;  
  
e) alterando as energias de superfícies de um fac  
Tágão n outras ou mo meto,  
  
emro  
  
N. N. Sheftel (6) conclui, basoado na teoria cinótico-sole  
cular que, partículas do inpureza externas ao cristal podez alterar a solu-

Página 10

bilidade e a taxa de crescimento do mesmo, mas não alteram sua estrutura .  
Blquanto que partícules incorporadas so cristel produzem disturbios locais  
ma rôdo cristalina, Conclui tambéx, segundo a teoria das deslocações, que  
estas s1áa do dispensaren a existência de gernes secuntários, ocastonaz a  
incorporação de impurezas,  
  
MECANISHO DE REJEIGÃO DE DOEVREZAS  
  
Os oristais rospondez à ação do meio pela fônga de crista  
Manção que tende a inpedir a incorporeção ao erástal de partículas estra-  
nhas,(6). Esta fôrça de cristalização (pressão) pode ser explicada (teori  
4 einótico-molocular) -nomo devida à tendência de ordenação no eristal. As  
Partículas são atrafães para camadas inconpletas, mantendo sem crescinento  
tangencial. Se as pertícalas pudesseá se juntar no eristal em qualquer o  
den a fônça de cristalização não apareceria. Se a pressão de cristaliza —  
gão dimiml, inpurezas podem ser mais facilmente incorporadas so cristal.  
A pressão de aristelização é dinimida quandor  
  
a) a6 partículas de ixpureza são compatíveis com as partí  
culas do cristal ( quanto maior a semelhança mais fácil será a incorpora -  
são ).  
  
) extato diferença de supersaturação suficientenente  
Grando, na frente de eristalização (6).  
  
E. Fiint (2) explios a incorporação de inpurezas nos crig  
teis formados por solução, supondo que as camedas são formadas pela adição  
de agregados cristalinos de dimensões ligeiramente diferentes, fates agro  
gados sendo deposttados sôbre um cansda deixan alguns espaços livres que  
5e encherem de " água-maê " e impurezas, N. N. Sheftel explica a inclu-  
são de " água-mad " emcristais de sacarose de maneira semeltante (6),  
  
6. PREUISÃO TEÓRICA DA DISTRIBUIGÃO DE TMEUREIAS EM CRISTAIS CRESCIDOS POR  
UsãO  
  
6.1. Gristais Groseidos pelo Mátodo de Kinamelos  
  
Cono a velocidade da frente do oristalização é pequens, a

Página 11

8.  
ertstelização é quase estacionária e a fase líquida estará, em todos os tng  
Tantes, em equílibrio, com o sólido, ná superfíoie de separação. A zona de  
fusão torna-se enriquecida de impurezas, se a inpureza for menos solível no  
sólido que no 1íquido. à inpureza se distribuirá na fase 1íquida, ou por \*  
difusão, ou por convecção natural (5), MNo mótodo de Kiropoulos as condá \*  
gões são tais que é razoável supor que a convecção predomina, consequente —  
mente, a distribuição de inpurezas, na fase líguida, torna-se uniforse. Num  
dedo instante, em que a faso sólida tem sassa m , um canada sólida de wag  
sa da eostá se formando. É razoável supor que a concentração de impurezas  
da camsda dm seja proporcional à concentração de impurezas na fase fundi-  
da (3,8), isto é :  
  
(1)  
  
Y - massa da inpureza no cristal  
% — massa do conponente principal no cristal  
  
\* — massa do conpononte principal na mistura ínicial,  
b - massa da inpureza ma mistura intcial,  
  
k = cosficiente de rejeição  
  
Do ( T ) obtenos x  
  
(1)  
E 1e1 2 am  
Derivando ( TII ) em relação a x tes-se  
—A = (1 A L o  
& .  
  
045 ko(1-= A YIL ()

Página 12

\*  
Fa(IV) fizenos —k— = C, , concentração inícial de inpureza. Como a massa  
de inpurezas incorporada ao cristal é muito pequena em relação à massa — do  
eristel nun dado instante, podenos considerar sex grande ârro  
  
x1a ()  
Então,  
x-1  
0= ko(1- ) (m  
Tozando 1ogarítinos terenos  
  
1607 (k-2)(2 2 E Iedo) — (m  
  
i 2. Grintais Orencidos pelo Mátodo de Bridanan  
  
Jules Pauly (3) verificou que em cristais de KMO, com impu  
Tezas de NaHO3 , a distribuição de íons Na cbodeco à mesna Joi dedustda no  
parágrafo anterior, observou te=bón o referido autor que se « cristalização  
fôsse Jenta a distribuição de inpureza era constante em todos os pontos da  
fese sólide, Atribaiu o feto o efeito da difusão.  
  
To nótodo de Brigânan, « tesperatura é mais elevada na par.  
te superior ; o erescínento é vertical e para cina ; a densidade do fundido  
ccm impureze é mator do que a do fundido puro ; a superfície de eristaliza-  
gão é borizontal, a taxa do crescimento é pequena, , T. Zandau (5), consi  
derando estas condições, conclui que não. haverá, neste caso, convecção. Bm  
tão a distribuição de inpurezas no fundente e no cristel é devide apenas à  
difusão. Usando a equ.são de difusão e contições de fronteira convententes,  
enpregando mótodos múmericos A. T. Landau (5) concluí que as impurezas —de  
Vez-so distribuir, mo cristel crescido pelo nótodo de Brigânan, segundo —n  
curra ma figura nº 5 , sendoasregiois A e B Aestafíguia — des-  
eritas pola equação:  
  
6 (x )s k0+ o (1-x) (1-26 U)  
  
\* é contado a partis do ponto ex que começa a cristelização.” Os recultados

Página 13

de Pauly parecem estar de acôrdo, em parte, com os de A.I. Iandau,  
  
ALGINAS PROFRIBDADES DOS SATS USADOS  
  
T.2. Mmnas;Propeiédados do KC)  
  
O cloreto de potássio cristaliza no sistena cúbico de face  
centrada. Sua aimetria é análoga à do eloreto de sódio ; a areata do cuto  
elenontar é de 6, 2762 , as distências interatônicas 2,78 À , enercia re-  
ticilar de 163 a 171 Fesl/scl, energia superficial 163 a 171 cal/nol e ca  
Jor de fusão 6,27 Kesl/20l (9a)  
  
T.2. Mleunas Eropriscades do AeCL  
  
O cloreto de prata oristeliza no sistema cúbico de face cem  
trada, do tipo do eloreto de sódio ;.0 conprinento da aresta do cubo elemen-  
ter é 5,547 Ã. Testa zelha e distância pretencloro módiga é 2,77 À e a csl.  
cnleda, na hipótese de uma rêdo puremente iônica, é 3,07 À . A texperatura  
do fusão é 455 º ( 9)  
  
Mgumas Propriedades do CaCl,.25,0  
  
Tem malha tetragonsl, senão  
  
a= TA  
  
b= 585 À  
  
Dados Reletivos noa Snia Usados  
  
Ko1 fornecido por J. T. Baker Chomical  
Procedêacia E Us A  
Anélize do Iote ( Dados do febricante )  
  
Dosagem ( KL ) o  
Perda por secagen a 105% 0,06  
Metórias insolóveis 0,003  
TE da Solução » 5% (25%) 55  
Fodeto (1) 0,001  
  
Broneto ( Br ) 0,004”

Página 14

cloreto e Nitrato ( como N0z ) 0,001  
Sanfato ( S0,) 0,001  
Fosfato ( PO, ) 0,001  
Conposto nttrogenado ( como N ) 00,0004  
mário ( a ) 0,001  
Precipitado de cáleio, magnósio e R,0, 0,003  
Neteis pesado ( como Fb ) 0,0002  
Ferro ( Fe ) 0,002  
  
AgC) fornecido por Carlo Erba  
Procedência : Itális  
  
CaCLZ.28,0 fornecidc vor Colenan & Bel1 Co.  
Procedência 1 Es Us A  
Análise ( Dados do fabricante )  
  
Mnites máxizos de impuresas  
Naterias insoláveis o NA,OH ppt menos de 0,015 %  
AMceliniáado ( como Ca(CE), om s  
Acides ( como HCL ) menos de 0,01 %  
Nitrato ( no, ) menos de 0,003 $  
Aônta (O0, ) 0,010  
mo (Fe) , 0,001 $  
Meteis pesados ( como Fb ) 0,0005 %  
Berto (Ba) 0,005 4  
Vagnésio 050  
  
8. DADOS EXPERDENTAIS.  
8.1. Freparação dos Oristais  
8.2. Crânteis Doredos com Prata  
  
Os eristais foraz erescídos pelo mótodo de Kircupolos. Pre-  
parenos três cristais de KCl, puxados & una taxa de 4,9 má çom 0,56 , 1% 0  
2%, em pêso de AgCl. Usamos cerca de 80 & de KCl pera cada cristal. Obtis:  
Venos mono-cristaio bom:tronopárentafrarsstivagamimaito bem. 0c planos de  
elivagen eram perpendiculançs 605 .oixos: dos Erágtaib.. Nosses amostras foram

Página 15

cbtidas cortando-se os cristais segundo cs planos de clivagen.  
  
s eristais de 0,5% e 1% de AgCl foram partídos mais ou me-  
nos no meto, ao longo do eixo o cortedos segundo os planos de clívagem ex va  
rTins amostras, Os planos de clivagem do crístal de O,5% AgCl eram ot s  
em relação so eixo do mesnos: O tempo de crescímento dos cristais foi de cer,  
cs de 5 horas. A dosages de preta foi feita por ativação, Os resultados  
são apresentados nas tabelas 1,2,3.  
  
8.3. Cristais Dopsdos com Cálcio  
  
Preperanos, pelo nótodo de Kiroupolos cristais de KCl, puxa  
dos & 4,9 m/h com 0,5 2$ e 16 de CaCL..2H,0 , e com 14 , purados a 3,25n/h  
e 7,9m/h. Cbtiveno mono cristais bons. Dividino-los por clivagem em paz.  
tes perpendiculares aos eixos dos cristais, A dosagem de cáleio foi feita º  
por ebsorção atônica mo espectrônetro Perkin-Elmer nº 303. Os resultados \*  
são apresentedos nas tabelas 4,5,6,7 e &  
  
9. RISCUSSÃO  
  
Os gráficos da concentração em função da fração solidifíca-  
da, figuras nº 6 o , sugeren que a relação (VI) é verificada, um vez que  
Vê claramente que C, tende para velores muito grandes quando n/a tende ps  
Ta um j e O, tende para um valor constante quando n/a temde para seros — No  
entanto, na fágura nº 7, vemos que C, atinge valores grandos nas proximida =  
des de n/a = 0,5 o que não está de acôndo com o indicado pela referida rela-  
gão. A fágura nº 16 tenbém sugere 2 verificação da relação, poréx com menor  
eridência. 0i gráficos dos logarítimos da concentração em função dos Jogerfti  
nos de ( 2- n/a ) tanbóm parecen verificar a relação. Entretanto verifica-  
nos que 06 k obtidos pela intersecção b e pelo cooficiento angular m das re-  
tas não coincídem ; sendo as vôxes diferentes até de uma orden de grendeze,  
Depois de rejeitar certos pontos verificanos ser possível obter retas dentro  
da região determimads pelos desvios da intersecção e do cooficiente —angu =  
Jar ( deterninados pelos míninos quadrados ) que nos perniten obter coerência  
entre os valores de k, e k, ( k, ek, são respectivenente k obtídos a partir  
do cosficiento angular m e k obtido da intersocção b da reta com o eixo dos  
JogC, ). Depositamco mais confiança em k, porque :

Página 16

P.  
0) podenos cbter K, ; munndo a inslinação da reta chtre o  
Fontes, que diforen atá de um ordeu de grandesa,  
  
D) k dove ser um mínero mito poqueno, (fig.nº 18) da ardez  
e 10 portanto mito menor, ma maioria dos cesos,que os desvios padroõe em  
n ( 6 ôrro de K é às ordem do êrro .ém m .0 êrro ek, Éé d órdez de k vêxes  
e êrro em b que por sua vez , em via de regra, mito nenor, que o Êrro &m  
1; pote ex h /k entra como parcela e b é o logarítizo CJk)  
  
Para construção das fágures 9,10,11,12,14 é 15, determine-  
nos, pelo nótodo dos mínimos quadredos, quel era a melhor reta ; prizeiro \*  
considerendo todos os jnntos, depois rejaitendo alguns, Os pontos que foraz  
rejeitados mo segundo cáleulo, estão representados por pontos cheios, O crá  
tério que empreganos par rejeiter pontos foi o seguinter  
  
Como suputenos que a relação (VI) era válida traçemos mo \*  
gráfico « reta que nos deva k, e k, iguais. Cbservevanos os pontos que mais  
so efsotevan dosta reta, repetíanos « deterninação de b e de m, rejeitando \*  
Gstes pontos, Como veríficamos que o desvio pedrão de b é, em via de regre,  
mito menor que o desvio paârão de m, consideranos b ds segunda deterninação  
como o mis sceitável e determinavenos os cosficientes angulares, a partir \*  
de ky que tormavan k, e K. igunis. Vimos que quase sespre esta reta — caiu  
dentro da região deterninada pela melhor reta, considarando os desvios — pa-  
droês de m e de b, pelo mótodo dos mínimos quadrados. & interessante moter  
que para o caso em K, e k, obtidos pelo mótodo dos mínizos quadredos, — são  
meis prórinos, o desvio de m é ben pequeno, e da mesna ordem de grendeza que  
o desvio paúrão de d e n região de desvio é bastanto estreita e quase se com  
funde Gom a reta que torna k, e k, igueis fig. nº 12. Quese sexpre os pri-  
netros e os últinmos pontos ( correspondentes às primeiras e últinas canadas  
do cristal ) são os que mais se efostem da melhor reta. Ex miitos casos m  
Jem « resultados, para k, desprovidos de quaiaquer significados, MNão com-  
timusos « rejeítar pontos até obter um m conpatível com k, porque cbserva-  
mos que u é nais sensível aos ajustes que b ( logo seria possível ajustar  
n ) e como a reta que tinha m satisfatório já caia priticanente na região d  
ceitáve] doterninanos k a partir de b,  
  
Ao considerer o valores de C, ( concentração fnietal da

Página 17

u  
áupureza na fase fundida ) levemos em conta a percentagem de Ca o Ag nos  
Ssais usados, assim consideramos 276 de Cáleio mo CaCl..21,0 e 75% de Prata  
mo AgOL Tos cálemos, estas relações foran observadas, “Nas figures 9,10,11  
212,13,14, 15 o 17 25 linhas descontímas linitan a região em que pode cair a  
melhor reta rejeitando-se os valores ropresentedos for pontos cheios, Os cál,  
emlos forez feitos em u Computador 18M 1230.  
  
s valares obtidos de k pera o caso de a ixpureza ser o cél-  
eio e para o caso de ser a prata foran miito próximos e muito pequenos ( da  
ordes de 10? ).  
  
Tossos resultados diferem de cerca de uma ondende grandeza  
dos resultados obtidos por Pauly (3) pera a incorpecação de Ag mo KNO, e por  
Cuaastá (7) para a incorporação de Ag so NaCl, A:figura nº 18 parece confir-  
mar que reslmente k é muito pequeno, pois sendo k da ordem de 107” deverfa -  
mos esperar que  
  
6, (1-/a) Z k6 = constanto  
  
o que « figura nº 18 reainente mostra, fara o cristal com 2 CaCL..21,0 te  
mos  
  
k , = 0,022 x 274 x 10? = 5946  
o que coincide com o valor obtido mo dito gráfico.  
  
Esperíívanos que k dependesse da texa ma qual os cristeis são  
pandos. Guasti(7) verifícou esta dependência para cristais de NaCL com ispu  
Teza de Ag. MNossos resultados não autorizam conclusão, MNos parece que & per,  
centagen inicial de impreza, não influne no velor de k o que se pode esperer  
da relação VI, telves porque tenhamos usado concentrações longe de possível \*  
etureção. As tabelas 2a e 2b mostran que a distríbuição de inpurezas — mma  
exostra não é uniforne,  
  
T rosumo achanos que nossos dados verifícan « relação VI e  
nãonos perniten tirar conclusão sôbre o efeito da variação-da taxa na —qual  
os eristais são puxados.

Página 18

5  
20.cONCLISÃO  
  
Obtivemos bons cristaís de KCL cujodiâmetro míúximo era a-  
proxinadanente 40 ma e altura 30 e 50 m, - Estudamos & incorporáção de fons  
de cáleio e de prata aos mesnos.  
  
A maioria dos nossos resultados confirma a relação:”  
  
o,=x0, (1=na)\*X72  
  
o velor de k que obtivezos é muito pequeno, estando em desscârdo com treba-  
Thos antersores ( 3, 7),  
  
0 fato de nossos resultados difericem dos resultados — de  
Pauly (3) não é muto surpreendente uma vez que êste autor obteve seus cria  
tais por mótodo diferente, Nossos resultados não nos permiten tirar conclu  
sõos a respeito da influôncia da texa na quel os cristais são puxsdos e nem  
sôbre a influôncia da natureza do fon,

Página 19

26  
  
Agradeço +  
  
o Prof. Ransyana CGassinel1i a orientação, os conse —  
Thos 6 a sugestão dêste trabalho;  
  
o Prof. Milton Campos, Diretor do L.P.R. a pernissão  
do roelizar êste trabalho nos Laboratórios do L.P.R.;  
  
Aos Profs, Harry Gomes, Brácio Theodolíndo da S. Perei  
Te, Gerslão Mathiss Riveiro, JsCi-Machado,” pelãs discussões que tívenos ;  
  
Aó Prof, Máreio Quintão Moreno as sugestoês e correções  
da redação;  
  
Aos Quínicos Moema Gonçalves Alvarença, Eucler Fanisgo,  
Meria Josephina B. Fernendes e so pessosl do laboratório de Radioquínica e do  
Rentor do I.P.R. pela colatoração e reslização das dosagens quínices;  
  
o Engorheiro Manoel Lopes Siqueira pela programação e  
o Centro de Cáloulo Nusérico da Escola de Engenheria da UFMG pelos cálculos  
múnericos;  
  
A Mleentr Soares dôs Reis e à Secção Gráfica do L.P.R.  
pela impressão dêste trabalho,

Página 20

n  
  
EZBLIOGRAFIA  
2- BAHIE — GEC Jourmal  
Vol. 31 nº 1= pagel3  
2- E ED — Principios de Cristelografia  
Editorial Paz = Noscou = Cap.l  
3 - TUES PAUA - Entrainezent D'ixpuretós Zors de la  
  
Cristalázation.  
Anm. Poys. ( Paris ) ser 13 vol. 1  
2003 = 40 ( novdes ) = 1956  
  
— Tes Dislocations et la Croissance des  
Cristaux.  
Masson & Cie. — Farta 1955  
  
= Effect of Tsparity Diffusion in the Melt  
on the Distribution in tho Crystal During  
Directed Crystallization - Reporta of the  
First Conference on Crystal Grouth, Tnsti  
tute of Crystallography - URSS —  
  
& 20 de março de 1956  
  
Chapenn & BAI) Ltd. — London  
  
— Reel Crystel Fornation  
Reports of the First Conference on Crystal  
rovth, Institute of Crystallography- URSS  
5 4 10 de manço de 1956  
Chapran &1 td. - London

Página 21

T= MLLOASTT o E,10OO R. -  
  
8= LBE MOMA -  
  
10 - FPAUL PASCAL -  
  
Conision Nacional de Energia Nuclear  
México - nº 192, F - 160  
cntubro 12965  
  
Cristal Grovta  
John Wiley & Sons, Inc.  
Nev Tork — 1951  
  
An Tntroduotion to Crystallograpty  
Longaans - Bristol — 1955  
  
) Traità de Chtsto Minerale  
Tomo 1E  
Masson et Cio - Paris — 1957  
  
) Traità de Chinie Minerale  
Tomo 1  
Masson et Cie - Paris - 1957  
  
Elsboration et Dopage de Cristaux de  
  
Fluorure de Idthium et Etade Prelininatre  
  
du Rôlo des Inpuretés  
FParis - 196

Página 22

Tabela nº 1 - KOL com 0,5 % AgCl = v = 4,9 m/h 1  
  
Massa da Axosa | Massa Sol4dtfi- | Fração sol4, |Concentração de  
  
Amostre la () — [âna(o) isicada(nh) a 1º gaçetra  
2  
2 6,89 6,89 19, 10 26  
2 62 20 36 m2  
3 sa 25 a 220  
4 56 242 %6 220  
5 a 287 E a5  
6 3,86 32,5 s 44  
7 2,15 247 s 35  
s 1. 266 E sm  
  
Constderemos, no cálculo da fração ( n/a ) a= 366g  
  
Tebsla nº 2 = KC1 com 1$ AgCL = v=4,9 m/h  
Massa da Axos- | Massa Solidifi- |Fração solids|Concentração  
  
Amostra  
  
te () Jeda (5) letozêa (/a) |agna orostra  
7 ES ES 4 a0? 2  
2 2,31 : 2P 2o 230  
3 2,48 640 s e  
4 410 205 26 266  
5 375 2 36 400  
6 o 21 ” us  
7 323 22,3 só s  
f 5,80 281 m P  
9 401 E 8o 320  
Er 3% . 360 s -  
n 0,95 269 E -  
P 0,65 376 % -  
  
Cotsideranos, no cáloulo da fração ( n/a ), a= 40g metade da massa inicial,

Página 23

Tabela nº 2= — =Anontra 9 da Tahala 2  
  
20  
  
Anostra Concentração de Ag na enostra  
PPA  
a 352  
» 176  
e 336  
a 22  
. m  
Tabela nº 2-h = KOLIS AROA = v= 419 m/R  
Anostra Vassa da Amostra — | Concentração de àg ma  
() anostra Qeg/a )  
1 o,216 s  
2 o,228 266  
3 0344 258  
4 0,309 26  
5 0,309 -  
6 0,489 u  
7 o,278 1  
A 0,329 2m  
õ 0,308 25  
» o,2m 22

Página 24

22  
  
— Tebela nê 3 = NCA com 2% ASCL = Y= 4,9 m/h  
Amostra — [Massa da Amcs-|Massa Soliatri(Fração Solta4-Jconcentração de  
e Cg) on (g) — |etcaãa (na )|ag ma geotra  
  
2 49 419 5 20? e  
  
2 2an 69 9  
  
3 223 22 v 6  
  
4 2,8 EEx %  
  
5 186 18 » o  
  
6 n 7 a2 -  
  
7 2,19 PE 2s 7m  
  
e 455 237 o -  
  
9 º 283 25 u  
  
o 3,56 218 o -  
  
n e 254 “ %s  
  
E e 402 so 21.000  
  
E 2,48 426 s 650  
  
u 2,20 450 E -  
  
s 2,58 s e -  
  
6 2,90 EX “ -  
  
v u 565 n Les  
  
s 2v 556 ” 1.095  
  
» E o 7s 2,30  
  
20 145 Tl o 2.009  
a 2,18 166 s% 21220  
2 258 e s -  
2 049 Ex s -

Página 25

Tabela nº 4 = KGl com 0,5% de CacL.2H,0-v=49m/n — 2  
  
Amostra — [Massa da Amos-[tassa Sottairi|Fração Soliad-[Concentração de  
tra (g) jeeda(g) ficada ( n/a )|Cáleio na Amostra  
12328  
  
1 2,5% 2554 2. 20? n  
  
2 3,58 62 8 -  
  
3 1,08 720 9 2o  
  
2 2 PE e 2s  
  
5 2,65 2,9 226 n  
  
6 2725 25,2 ” 30  
  
7 2 16 2 v  
  
A 2m EA 25 n  
  
9 2146 22,10 28 v  
2o 2,35 24,53 31 n  
n 27m 27,24 34 65  
P 2,6 29,90 37 6  
p 2547 23,37 2 6  
u 2,57 359% 45 &s  
25 20 3891 4 P  
26 22 4122 E &  
v 2,10 43,31 54 E  
s 2,8 4619 5e E  
2 3,25 49744 e )  
20 e s2,06 6s 208  
22 29% 55,00 6 m  
2 289 57,89 P 239  
23 2M 60,63 7% 26  
22 28% B47 Ki LO0R  
25 4,30 /AA E 2.0B  
  
Massa intoial de KCL 6O g.

Página 26

Tobelaint:.5 5 KCL 'coms15:CaCLo ;25%  
  
Anostra — Íuassa da Amos-fassa Sol1d1f1|Pração Sol4d4-|Concentração de  
tra ( g ) ecada ( g ) fxud-(l/l)h[um:m  
2 EX 2º 0,05 EJ  
2 2,3 615 0,08 só  
3 2n 8,26 ou 2  
4 2,76 n 015 ss  
5 2 UM 019 a  
6 22 EA 0,24 6  
7 3,25 20,75 0,28 E  
s e 25,02 [ o  
9 404 29,06 0,39 ss  
» 2749 32,55 0744 s  
n EX 256 2 ”  
e 3,6 EX EX 220  
v e 42,% 0,58 23  
u “ 46560 [X 256  
s 20 49743 o,67 287  
26 297 EX om m  
v 209 5599 o,76 21  
s 22 56,20 079 ES  
» ES , [X o  
20 2,26 64459 o,87 2.506  
a 2,59 [A [X5 227m

Página 27

mubela né 6 - L com 2 CaCL.21,0  
  
24  
  
479 me/h-Massa Inícial e= 85g  
  
Anostra — |Messa da Amos-|Massa Soliaifi|Fração Solidi-|Concentração de  
tra z;))\_jsa. (6) ncml./-)k(n;úhg«u-  
  
2 219 229 0,03 o”  
  
2 28 4 0,05 %“  
  
F) 2,51 [X 0,08 “  
  
4 3,38 202 e Ã  
  
5 º B” 0,16 um  
  
6 3,05 268 0,20 ES  
  
7 o 20,8 [X s  
  
8 5,80 266 032 s  
  
9 3n 299 035 EE  
» 28 228 0,38 225  
  
n o E [X 20  
  
p s 45 048 230  
v 256 45 [) 1,320  
  
u 559 s0,6 0,59 2,234  
s 244 ,1 om

Página 28

25  
Tebela nº 7 — KCL com 14 CaClo,28,0 - v= 7,9 ma/h — Massa Tnteis) TOg  
  
“ amcstra — Juassa ds Amoa [Massa SottGirA|Fração So11at-|Concentração de  
tra (e) Jesta (g) |etcada (n/a)|os ma progtra  
  
2 am am 0,05 Ex  
2 2% FA on ss  
3 2n 29,03 [X EJ  
4 5537 25,98 0,23 EJ  
5 2,70 28,6 027 2s  
6 2B 20 031 209  
7 260 24,04 0,34 259  
s 246 26,50 0,38 2s  
9 26 29,13 o ns  
» 28 32,02 0,46 2  
n 2,02 36,06 [X 2  
P sB 408 0,58 E  
F) 2,27 44,06 [X  
  
u 400% ssm 069 m  
as 207 528 o 204

Página 29

26  
Tubela nº & = KC1 com 2% CaCl.,2H,0 - v = 4,9 m/h Massa Inteiel s=80g  
  
Anostra — |Massa da Amos-Massa So1t41fS|Fração Soltds-|Conentração de  
tma Q) aa (a) |stonãs (0) |on ma nogtes  
  
2 29 219 0,03 207  
  
2 215 4434 0,05 55  
  
, 22 6,46 0,04 F  
  
4 179 8,26 9,10 205  
  
s E 9 o n  
  
6 057 20,36 o B 207  
  
7 | o 20,96 o 245  
  
8 | 0,56 na u s  
  
9 079 2n [X E  
  
» o,78 23,06 o,16 o  
  
un 0B nme o7 E  
  
E 0,49 un om 2.092  
E 110 25,20 019  
  
4 A 18 amostta continha uma cassda policristalina.

Página 30

Tipos de Sítios sôbre um Face Compacta de um  
  
Pigo mº 1,  
  
Cristal de Kossel  
  
Fig.n? 2 — Deslocação exposta

Página 31

E JA  
  
Fig.nº 3 - Forno de Kiroupolos — Fig.nº 4 -Forno de Erigânan  
  
o À L  
X  
Fig. n 5  
Distribuição de Impurezas em cristais cresci-  
dos pelo Método de Brigânan

Página 32

96 Catig2NO  
  
l  
  
Koi cem  
  
22m

Página 33