

Evolución del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ durante su proceso de cristalización por descenso de temperatura

Evolution of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ system during its crystallisation process by decreasing of temperature

M.^a Victoria López-Acevedo y Sol López Andrés

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. UCM. 28040 Madrid. E-mail: vcornejo@geo.ucm.es y antares@geo.ucm.es.

PALABRAS CLAVE: Crecimiento de cristales, Cristalización en disoluciones de alta temperatura, Técnica del "flujo", Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$, Crecimiento de corindón, Crecimiento de criolita.

KEY WORDS: Crystal growth, High temperature solution crystallisation, Flux growth technique, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ system, Corundum crystallisation, Cryolite crystallisation.

RESUMEN

A partir del diagrama de estabilidad determinado por FOSTER (1960) para el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$, y aplicando algunas leyes y normas que regulan la cristalización en soluciones acuosas, se ha desarrollado un procedimiento teórico que permite modelizar el comportamiento de dicho sistema, durante su proceso de cristalización, en forma de corindón y criolita, mediante la técnica conocida comúnmente como "flux growth" (disolución no acuosa de alta temperatura). Los datos empleados para llevar a cabo dicha modelización, se corresponden con las variables de entrada aplicadas en una serie de experimentos, realizados con esta técnica y con el mismo sistema. La concordancia entre los resultados experimentales obtenidos y las previsiones estimadas teóricamente, pone en evidencia la validez del procedimiento propuesto y constituye una nueva aportación para el conocimiento formal de los procesos implicados en dicha técnica de cristalización.

ABSTRACT

A procedure which allows to foresee theoretically the behaviour of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ system during its crystallisation process in corundum (Al_2O_3) and cryolite (Na_3AlF_6) forms by the technique commonly known as flux growth (high temperature solution) has been developed from the stability diagram determined by FOSTER (1960). It has been carried out a series of experiments with the same technique and system. The entrance variables of these experiments have been used to develop the theoretical procedure. In all these experiments, corundum (Al_2O_3) and cryolite (Na_3AlF_6) crystals have been obtained. Rarely, diaoyudaoite ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$), villiamite (NaF) and chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) have also been obtained. The position which occupies these crystalline phases in the crucible shows the way in which its nucleation and their later growth have taken place: the phases located in the higher part of the crucible nucleated and grew in vapour phase, out of the flux, and the phases located in the lower part were done in solution.

The initial alumina and cryolite concentration determines the exclusive crystallisation of one or the other phase in their stability fields (before reaching the eutectic point). The initial concentration of alumina and cryolite, in relation to the initial temperature, determines the temperature at which, the first nucleus, in each case, are created. The cryolite concentration in its interval of stability originates in all of the experiments already carried out a solid residue in which two levels of different composition are distinguished: the highest enriched with cryolite and the lowest enriched with corundum. The characteristics of the crystalline aggregates situated in this low level allow to differentiate two formation process: one characterized by continuous episodes of primary nucleation in which those nucleus do not increased its size and originate a cryptocrystalline material, and another one characterized by an only episode of heterogeneous nucleation which originates visible crystals in plates and micrometric density form. In the eutectic, all the phases which can be crystallised are developed from the components of the residual liquid as their respective equilibrium concentrations are being obtained.

The position of the heating plates in the furnace determine the temperature gradient originated in the working chamber: if the temperature decreases towards the crucible basis, the nucleation of the vapour phase it is not favoured in the highest part of the crucible. Whereas, if the gradient is inverted, the nucleation of the vapour phase takes place in the highest part of the crucibles. This fact varies the proportion between the different components of the system and, in consequence, the theoretic calculations obtained from them can be fiddled. Howe-

ver, in spite of this possible deviations, it is made clear the concordance between the experimental results obtained and the forecasts theoretically estimated from the procedure proposed. The agreement between experimental and theoretical result supposes an advance for the formal knowledge of the crystallisation process through the "flux" technique.

1. INTRODUCCIÓN

La técnica de crecimiento de cristales en "disolución no acuosa de alta temperatura", conocida en la literatura de Crecimiento de Cristales como "flux growth", se basa en aprovechar la alta solubilidad de compuestos con un punto de fusión elevado, en algunas sales y óxidos inorgánicos de menor punto de fusión. De esta forma, se pueden obtener disoluciones a partir de las cuales cristalicen dichos compuestos de elevado punto de fusión, a temperaturas muy inferiores a la de éste. La sobresaturación necesaria para ello se logra por descenso de la temperatura. La velocidad de enfriamiento determina la cantidad y calidad de los cristales formados. Esta técnica destaca por ser una de las más apropiadas para simular ciertos procesos de cristalización natural que se producen a partir de disoluciones multicomponentes de alta temperatura. Sin embargo, también plantea el problema de que no permite observar el proceso directamente. Para tener una visión global de esta problemática y facilitar la búsqueda de soluciones eficaces, se recurre al análisis metodológico de la técnica (LÓPEZ-ACEVEDO, 2001) que, desde este punto de vista, puede considerarse como un claro ejemplo de "caja negra", en el que se conocen las variables de entrada y la información de salida, relacionadas por un subsistema desconocido, es decir, por la disolución que evoluciona oculta en el interior de los cristalizadores.

La información acerca de este subsistema se puede obtener por métodos directos, indirectos y teóricos (ELWELL & NEATE, 1971; FOSTER, 1960; TOLKSDORF, 1994; WATANABE & SHUMIYOSHI, 1976; WATANABE *et al.*, 1977; WATANABE & SUNAGAWA, 1982). Cuando estos métodos se aplican individualmente, presentan importantes deficiencias: los primeros son muy trabajosos y lentos, los segundos proporcionan, exclusivamente, información de carácter cualitativo y en el último caso, se pueden obtener previsiones teóricas inconsistentes con los resultados experimentales. En este trabajo se desarrolla

un procedimiento mixto, basado en la combinación y extrapolación de datos, obtenidos a partir de métodos directos (FOSTER, 1960) y de algunas leyes y normas que rigen los procesos de cristalización en solución acuosa (BOISTELLE, 1985). Dicho procedimiento permite prever teóricamente el comportamiento del sistema Al_2O_3 - Na_3AlF_6 , durante su proceso de cristalización en el interior de un horno, en función de ciertas variables de entrada. Estas previsiones se contrastan con los resultados experimentales obtenidos al trabajar con esas mismas condiciones iniciales.

2. TRABAJO EXPERIMENTAL

Para preparar los experimentos se mezclaron alúmina (Al_2O_3) y criolita (Na_3AlF_6) comerciales, en diferentes proporciones (Tabla I), con una ínfima cantidad (< 2 %) de cromo en forma de CrO_3 . La alúmina es el soluto que se pretende cristalizar, en forma de "corindón", mientras que la criolita actúa como disolvente. El cromo se añade, para obtener color y, de esta forma, visualizar mejor los productos obtenidos. 30 g (aproximadamente) de cada una de dichas mezclas, pulverizadas y homogeneizadas, se introdujeron en crisoles de Pt-Ir ($h = 4$ cm, $\varnothing_{MÁX} = 3,6$ cm y vol. = 30 ml) y se cubrieron con una tapa del mismo material. Éstos se introdujeron, a su vez, en otros crisoles de porcelana vitrificada, rellenando con alúmina en polvo los espacios vacíos. Finalmente, se cubrió todo el conjunto con una tapa de porcelana.

Los cristalizadores así preparados se sometieron a diferentes condiciones de temperatura-tiempo o "rampas" (Fig. 1). Para ello se utilizaron dos tipos de hornos cuya principal diferencia radica en el sistema de control de temperatura (T) y cuyas características técnicas son las siguientes:

Tipo 1 (manual). T máxima de trabajo: 1350 °C. Una placa calefactora en posición superior, con ocho elementos de carburo de silicio. Sistema manual de control de temperatura. Un termopar de Pt/Pt-Rh, para control

de la temperatura en la cámara de trabajo y un indicador digital de temperatura. Capacidad de la cámara: $14 \times 17 \times 30$ cm.

Tipo 2 (automático). T máxima de trabajo: 1300° C. Tres placas calefactoras con veintiocho elementos de hilo de kanthal cada una, situadas en la base y los laterales de la

apagó el horno y la mezcla se dejó enfriar en su interior. Los productos obtenidos fueron separados mecánicamente del crisol. La

Tabla I.—Proporción de Al_2O_3 (AL) y Na_3AlF_6 (CRI) en cada una de las mezclas, expresada en g (Al_{mezcla} y CRI_{mezcla}) y % ($C_{ALmezcla}$ y $C_{CRImezcla}$). El % de Cr se ha despreciado en todos los casos. Los experimentos marcados con asterisco (*), se han realizado en un horno con control automático de temperatura. En los que no están marcados, el control se realizó manualmente.

— Al_2O_3 (AL) and Na_3AlF_6 (CRI) proportions in each of the mixtures, expressed in g ($Al_{mixture}$ and $CRI_{mixture}$) and % ($C_{ALmixture}$ and $C_{CRImixture}$). The % of Cr has not been taken in account in all of the cases. The marked experiments (*), were carried out in a furnace with automatic control of temperature. In the not marked experiments the control was manually done.

Nº exp.	AL _{mezcla} (g)	CRI _{mezcla} (g)	C _{ALmezcla} -C _{CRImezcla} (%)
1, *2	1,7	15	10,18 - 89,82
3	3	26,4	10,20 - 89,80
*4	2	13,5	12,9 - 87,1
5	5,4	24	18,37 - 81,63
*6	5,4	24	18,37 - 81,63
7	5,4	23,7	18,56 - 81,44
*8	6,95	20,85	25 - 75
*9	7,07	21,20	25 - 75
*10	8	20	28,6 - 71,4

cámara. Sistema automático de control de temperatura, mediante programadores independientes para cada placa. Tres termopares de Pt/Pt-Rh y tres indicadores digitales de temperatura, uno para cada placa. Capacidad de la cámara: $20 \times 20 \times 25$ cm.

La cámara de trabajo en ambos hornos estaba protegida con una cabina móvil, de cerámica refractaria, para evitar el deterioro de las resistencias por efecto de posibles vapores corrosivos.

Las disoluciones se obtienen al mantener cada mezcla, durante dos horas, a la temperatura inicial, $T_{inicial}$, especificada en su rampa correspondiente (Fig. 1). La cristalización se produjo durante el descenso de temperatura de la disolución, en el intervalo: $T_{inicial}$ - 960° C, correspondiendo esta última, al punto eutéctico del sistema corindón-criolita (FOSTER, 1960). A partir de este momento se

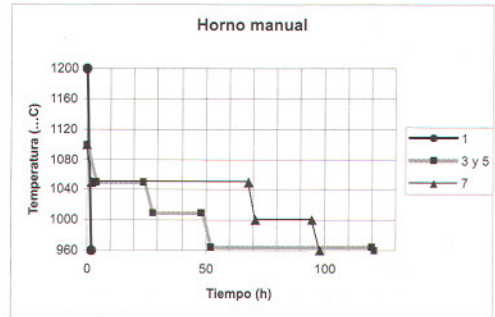
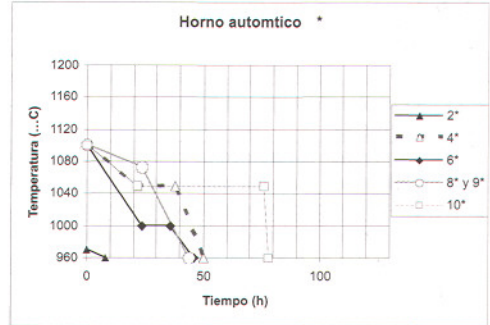


Fig. 1.—Curvas temperatura-tiempo (rampas), programadas para los diferentes experimentos. Se considera como temperatura inicial, $T_{inicial}$, la correspondiente al tiempo indicado como "0 horas".

—Time-temperature (temperature ramps) graphs, programmed for the different experiments. "0" hours is considered the initial temperature, $T_{inicial}$.

identificación se realizó mediante microscopía óptica de transmisión y reflexión, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDAX).

3. RESULTADOS

Mediante la técnica y con las condiciones experimentales descritas se han obtenido las siguientes fases cristalinas: corindón (Al_2O_3) y criolita (Na_3AlF_6) en todos los experimentos y además, otros compuestos minoritarios como diaoyudaoita ($NaAl_{11}O_{17}$),

destacar, en el experimento *10, la gruesa costra de criolita pura, que tapiza interiormente la tapa del crisol de platino.

4. TRATAMIENTO TEÓRICO

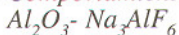
4.1. Concentraciones de equilibrio

Las concentraciones de equilibrio se han calculado a partir del diagrama de fase $Al_2O_3-Na_3AlF_6$, determinado por FOSTER (1960). Dicho diagrama está realizado a base de un elevado número de experimentos individuales y constituye un ejemplo de obtención directa de información, "método directo", muy próximo al caso que nos ocupa. Para obtener los datos se ajustó una recta de regresión entre los valores extremos del diagrama, para el campo de estabilidad del corindón y el de la criolita, respectivamente. Las ecuaciones de ambas rectas son:

- Campo de estabilidad del corindón:
 $C_{0AL} = 0,06 T - 47,15$
- Campo de estabilidad de la criolita:
 $C_{0CRI} = 0,2375 T - 138,45$

En las Tablas III a VI se recogen los valores de C_0 , calculados para el intervalo de temperatura comprendido entre 1100 °C y 960 °C, en tramos de 10 °C (y excepcionalmente, para 1073 °C).

4.2. Comportamiento del sistema



Para estimar la evolución experimentada por las diferentes mezclas (Tabla I) durante su proceso de cristalización en el interior del horno, se dispone de los siguientes datos:

T (°C).- Temperaturas empleadas en las rampas. Los valores iniciales ($T_{inicial}$) se especifican en la Fig. 1.

C_{0AL} y C_{0CRI} (%).- Concentraciones de equilibrio de la alúmina, AL, y de la criolita, CRI, para cada T, en los campos de estabilidad del corindón (1100 °C a 960 °C) y de la criolita (1004 °C a 960 °C), respectivamente (Tablas III a VI).

C_{AL} y C_{CRI} (%).- Concentraciones reales de Al y de CRI que hay en la disolución, para cada T. Los valores iniciales, $C_{AL\ inicial}$ y

$C_{CRI\ inicial}$, se calculan a partir de la Tabla I:

- Para $C_{0AL} (T_{inicial}) > C_{AL\ mezcla}$ se tiene que $C_{AL\ inicial} = C_{AL\ mezcla}$ y $C_{CRI\ inicial} = C_{CRI\ mezcla}$.
- Para $C_{0AL} (T_{inicial}) < C_{AL\ mezcla}$ se tiene que $C_{AL\ inicial} = C_{0AL} (T_{inicial})$ y $C_{CRI\ inicial} = 100 - C_{AL\ inicial}$.

C_{AL} - C_{0AL} y C_{CRI} - C_{0CRI} (%).- Concentraciones de AL y de CRI que exceden al valor de equilibrio, para cada T, y que podrán cristalizar (formar núcleos o hacerlos crecer), como corindón o como criolita, respectivamente.

σ_{AL} y σ_{CRI} .- Sobresaturaciones con respecto al corindón y a la criolita, para cada T. Se determinan como C_{AL}/C_{0AL} y C_{CRI}/C_{0CRI} , respectivamente (BOISTELLE, 1985). Si $C_{AL}/C_{0AL} < 1$ el sistema está subsaturado con respecto al corindón y no se produce su cristalización, es decir, la concentración de alúmina real en el sistema, a una temperatura dada, es inferior a la de equilibrio.

Si $C_{CRI}/C_{0CRI} < 1$ el sistema está subsaturado con respecto a la criolita y no se produce su cristalización, es decir, la concentración de criolita real en el sistema, a una temperatura dada, es inferior a la de equilibrio.

AL_{crist} y CRI_{crist} (g).- gramos de alúmina y de criolita cristalizados, para cada T, en forma de corindón y en forma de criolita, respectivamente.

AL_{liq} y CRI_{liq} (g).- gramos de alúmina y de criolita presentes en la disolución, para cada T. Los valores iniciales, $AL_{liq\ inicial}$ y $CRI_{liq\ inicial}$ se calculan a partir de la Tabla I:

- Para $C_{0AL} (T_{inicial}) > C_{AL\ mezcla}$ se tiene que $AL_{liq\ inicial} = AL_{mezcla}$
- Para $C_{0AL} (T_{inicial}) < C_{AL\ mezcla}$ se tiene que:
 $AL_{liq\ inicial} = CRI_{mezcla} \cdot C_{0AL} (T_{inicial}) / 100 - C_{AL} (T_{inicial})$
- Además, $CRI_{inicial} = CRI_{mezcla}$ (en todos los casos)

Los valores finales, $AL_{liq\ residual}$ y $CRI_{liq\ residual}$, indican la composición de la disolución resultante en el punto eutéctico (960 °C), cuando se alcanzan las respectivas concentraciones de equilibrio ($\sigma_{AL} = 1$ y $\sigma_{CRI} = 1$).

La variación de éstos parámetros, calculada para cada uno de los experimentos realizados, en función de la temperatura, se recoge en las Tablas III a VI. Para ello,

Tabla II.-Características mineralógicas, morfológicas y texturales de los diferentes residuos sólidos formados en cada uno de los experimentos realizados.

-Mineralogical, morphological and textural characteristics of the different solid residues formed in each of the experiments.

Exp.	Residuo sólido	DRX
1	Agregados esferulíticos y en ovillo, constituidos por finas placas de corindón intercaladas con criolita. Abundantes inclusiones de granos de criolita (Lám. I, fig. 1). Pasta vítrea cementando el conjunto y octaedros en tolva de villiaumita, superpuestos a las demás cristalizaciones (Lám. I, fig. 2).	Muestra total: criolita, diaoyudaota, villiaumita y corindón (figura 2 a).
*2	Agregado sacaroideo de criolita, muy bien desarrollado en la superficie. Placas de corindón intercaladas entre los granos de criolita (Lám. I, figs. 3 y 4) y formando agrupaciones esferoidales.	Base del residuo sólido: criolita, corindón y chiolita (figura 2 b)
3	Agregado sacaroideo de criolita, muy bien desarrollado en la superficie. Rosetas de corindón en el contacto residuo sólido-crisol.	Muestra total: diagrama similar a la figura 3 a.
*4	Agregados en roseta de placas de corindón, marcando el contacto residuo sólido-crisol y sobre la gran placa hexagonal desarrollada en el fondo del crisol (diámetro \approx 7 mm y espesor micrométrico) (Lám. I, fig. 5). Criolita empastando el conjunto	Muestra total: diagrama similar a la figura 3 a.
5	Se diferencian dos niveles, el inferior homogéneo y poroso y el superior con agregados esferoidales de placas de corindón, empastadas y parcialmente cubiertas por criolita (Lám. I, fig. 6).	Las intensidades relativas de las reflexiones correspondientes al corindón son mayores, respecto a las de criolita, en la base del residuo sólido que en la superficie (figuras 3 a y b).
*6	Numerosas placas de corindón en las paredes interiores del crisol y, especialmente, en el fondo (Lám. I, fig. 7). Hacia la superficie se tienen agregados esferoidales de placas (Lám. I, fig. 8). Cementado todo por criolita.	Muestra del cemento: diagrama similar a la figura 3 a.
7	Se diferencian dos niveles, el inferior criptocristalino y muy homogéneo, con algunas vacuolas. Localmente se observan granos de criolita relleno de poros y bordeando vacuolas. El superior, de textura granuda, empasta y recubre parcialmente unos agregados esferoidales de corindón.	Clara predominancia de criolita en el nivel superior frente al corindón que predomina en el nivel inferior: similar al exp. 5 (figuras 3 a y b).
*8	Se diferencian dos niveles, el inferior es un agregado criptocristalino muy compacto y homogéneo, formado por criolita, corindón y trazas de chiolita. Con numerosas vacuolas, generalmente tapizadas con cristales de criolita, a modo de "geodas" (Lám. II, fig. 1). Superficialmente cubierto por una costra de criolita que localmente deja ver cristales subidiomorfos y muy transparentes de criolita (Lám. II, fig. 2).	Nivel inferior: diagrama similar a la figura 2 b.
*9	Se diferencian dos niveles: el inferior es un agregado criptocristalino, muy compacto y homogéneo, constituido por placas de corindón empastadas por granos mas gruesos de criolita, y el superior formado por criolita predominantemente. En la superficie de éste destaca un agregado vermicular empastado por criolita (Lám. II, fig. 3). Cada vermiculo está formado por finas placas de corindón entremezcladas con criolita (Lám. II, figs. 4 a 6).	La intensidad de las reflexiones del corindón es mayor en la base del residuo sólido que en la superficie: similar a los exp. 5 y 7 (figuras 3 a y b).
*10	Material criptocristalino, muy compacto y homogéneo, formado por criolita y placas de corindón (Lám. II, fig. 7). Con numerosas vacuolas en las que, ocasionalmente, se forman cristales de criolita (Lám. II, fig. 8). Cubierto superficialmente por una costra policristalina de corindones, visibles (diámetro \approx 500 μ) y bien desarrollados.	Muestra total: diagrama similar a la figura 3 a.

de la temperatura en la cámara de trabajo y un indicador digital de temperatura. Capacidad de la cámara: $14 \times 17 \times 30$ cm.

Tipo 2 (automático). T máxima de trabajo: $1300^\circ C$. Tres placas calefactoras con veintiocho elementos de hilo de kanthal cada una, situadas en la base y los laterales de la

Tabla I.—Proporción de Al_2O_3 (AL) y Na_3AlF_6 (CRI) en cada una de las mezclas, expresada en g (Al_{mezcla} y CRI_{mezcla}) y % ($C_{ALmezcla}$ y $C_{CRImezcla}$). El % de Cr se ha despreciado en todos los casos. Los experimentos marcados con asterisco (*), se han realizado en un horno con control automático de temperatura. En los que no están marcados, el control se realizó manualmente.

— Al_2O_3 (AL) and Na_3AlF_6 (CRI) proportions in each of the mixtures, expressed in g ($Al_{mixture}$ and $CRI_{mixture}$) and % ($C_{ALmixture}$ and $C_{CRImixture}$). The % of Cr has not been taken in account in all of the cases. The marked experiments (*), were carried out in a furnace with automatic control of temperature. In the not marked experiments the control was manually done.

Nº exp.	AL _{mezcla} (g)	CRI _{mezcla} (g)	$C_{ALmezcla}$ - $C_{CRImezcla}$ (%)
1,*2	1,7	15	10,18 - 89,82
3	3	26,4	10,20 - 89,80
*4	2	13,5	12,9 - 87,1
5	5,4	24	18,37 - 81,63
*6	5,4	24	18,37 - 81,63
7	5,4	23,7	18,56 - 81,44
*8	6,95	20,85	25 - 75
*9	7,07	21,20	25 - 75
*10	8	20	28,6 - 71,4

cámara. Sistema automático de control de temperatura, mediante programadores independientes para cada placa. Tres termopares de Pt/Pt-Rh y tres indicadores digitales de temperatura, uno para cada placa. Capacidad de la cámara: $20 \times 20 \times 25$ cm.

La cámara de trabajo en ambos hornos estaba protegida con una cabina móvil, de cerámica refractaria, para evitar el deterioro de las resistencias por efecto de posibles vapores corrosivos.

Las disoluciones se obtienen al mantener cada mezcla, durante dos horas, a la temperatura inicial, $T_{inicial}$, especificada en su rampa correspondiente (Fig. 1). La cristalización se produjo durante el descenso de temperatura de la disolución, en el intervalo: $T_{inicial}$ - $960^\circ C$, correspondiendo esta última, al punto eutéctico del sistema corindón-criolita (FOSTER, 1960). A partir de este momento se

apagó el horno y la mezcla se dejó enfriar en su interior. Los productos obtenidos fueron separados mecánicamente del crisol. La

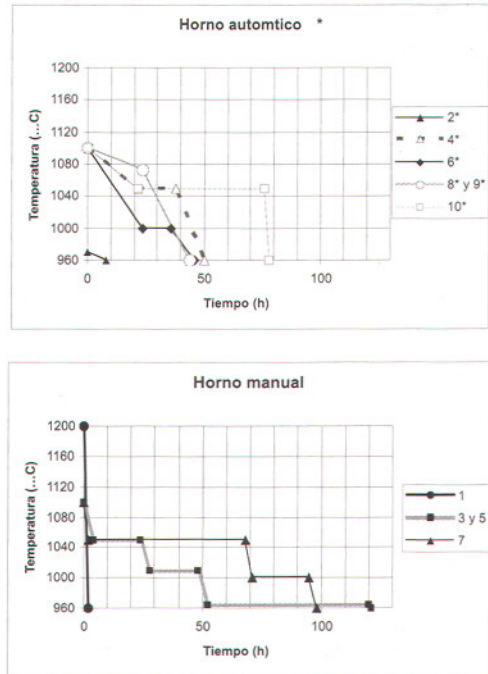


Fig. 1.—Curvas temperatura-tiempo (rampas), programadas para los diferentes experimentos. Se considera como temperatura inicial, $T_{inicial}$, la correspondiente al tiempo indicado como "0 horas".

—Time-temperature (temperature ramps) graphs, programmed for the different experiments. "0" hours is considered the initial temperature, $T_{inicial}$.

identificación se realizó mediante microscopía óptica de transmisión y reflexión, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDAX).

3. RESULTADOS

Mediante la técnica y con las condiciones experimentales descritas se han obtenido las siguientes fases cristalinas: corindón (Al_2O_3) y criolita (Na_3AlF_6) en todos los experimentos y además, otros compuestos minoritarios como diaoyudaoita ($NaAl_{11}O_{17}$),

ha sido preciso considerar los siguientes puntos:

1. La primera generación de cristales, de corindón o de criolita, se producirá cuando el sistema esté sobresaturado con respecto a alguna de estas fases. Vamos a suponer un ejemplo ideal en el que cristaliza corindón cuando se ha disminuido la temperatura desde

librio para T_2 ($C_{\text{AL}(T_1)} > C_{0\text{AL}(T_2)}$) y la sobresaturación, $\sigma_{\text{AL}(T_2)}$, será mayor que la unidad ($\sigma_{\text{AL}(T_2)} = C_{\text{AL}(T_1)} / C_{0\text{AL}(T_2)} > 1$).

2. Cuando esto se produce, a T_2 , es preciso recalcular los siguientes parámetros:

$$\bullet (g) \text{AL}_{\text{crist}(T_2)} = \text{AL}_{\text{liq}(T_1)} [C_{\text{AL}(T_1)} / C_{0\text{AL}(T_2)}] / C_{\text{AL}(T_1)}$$

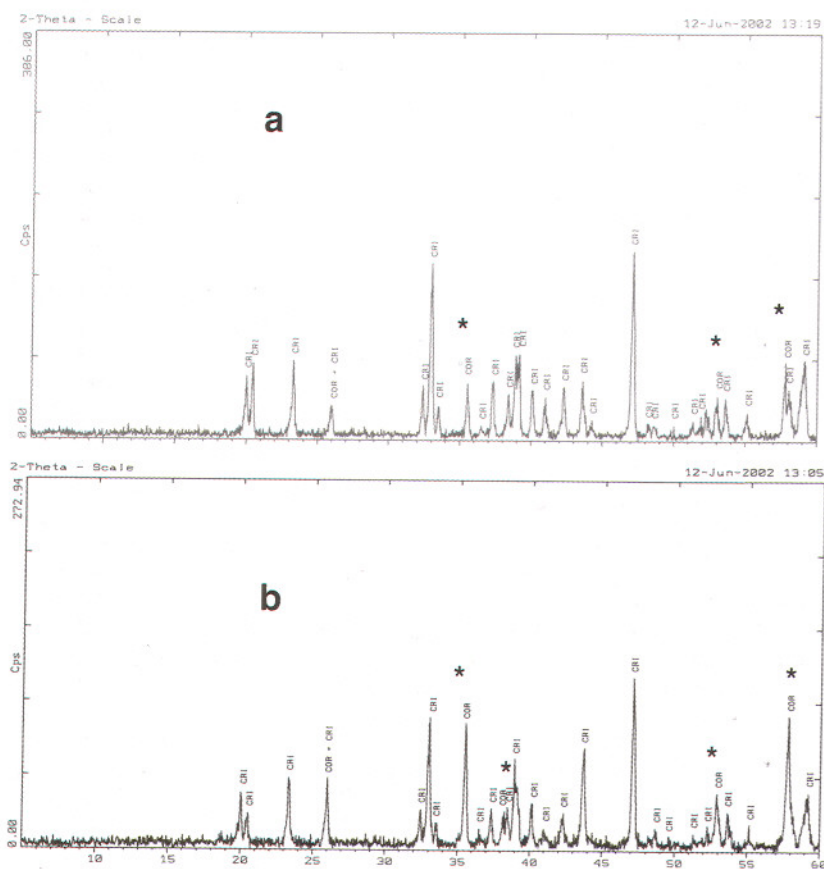


Fig. 3.—Difractogramas de rayos X correspondientes al exp. 5: se identifican criolita (CRI), Na_3AlF_6 (12-0257) y corindón (*), Al_2O_3 (42-1468). a) superficie del residuo sólido. b) base del residuo sólido. Las reflexiones del corindón tienen una intensidad relativa mayor que en a).

—Patterns of X rays corresponding to exp.5: cryolite (CRI), Na_3AlF_6 (12-0257) and corundum (*), Al_2O_3 (42-1468) are identified. a) Solid residue surface. b) Solid residue base. The corundum reflections have a relative intensity higher than in a).

T_{inicial} hasta un valor T_N , siendo $N = 2$. En esta situación, la concentración de alúmina, $C_{\text{AL}(T_1)}$, correspondiente al tramo de temperatura inmediatamente superior a T_2 ($T_1 > T_2$), será mayor que la concentración de equi-

$$\bullet (g) \text{AL}_{\text{liq}(T_2)} = \text{AL}_{\text{liq}(T_1)} - \text{AL}_{\text{crist}(T_2)}$$

$$\bullet (\%) C_{\text{AL}(T_2)} = \text{AL}_{\text{liq}(T_2)} \times 100 / [\text{AL}_{\text{liq}(T_2)} + \text{CRI}_{\text{liq}(T_2)}]$$

$$\bullet (\%) C_{\text{CRI}(T_2)} = 100 - C_{\text{AL}(T_2)}$$

3. En el siguiente tramo de temperatura ($T_3 < T_2$) se determina nuevamente si la diferencia $C_{AL(T_2)} - C_{0AL(T_3)} > 0$. En este caso, el sistema continúa sobresaturado con respecto al corindón ($\sigma_{AL(T_3)} > 1$) y los núcleos de

En el caso de que sea criolita la que cristalice en primer lugar, se hacen los mismos cálculos, pero referidos a este compuesto.

Tabla III, IV, V y VI.—Evolución teórica de las mezclas (1-3), (4-*6), (7-*8), y (*9-*10), respectivamente. T (°C): temperaturas empleadas en las rampas. C_{0AL} y C_{0CRI} (%): concentraciones de equilibrio de la alúmina, AL, y de la criolita, CRI, para cada T, en los campos de estabilidad del corindón y la criolita. C_{AL} y C_{CRI} (%): concentraciones reales de Al y de CRI en la disolución, para cada T. $C_{AL} - C_{0AL}$ y $C_{CRI} - C_{0CRI}$ (%): concentraciones de AL y de CRI que exceden al valor de equilibrio, para cada T. s_{AL} y s_{CRI} : sobresaturaciones con respecto al corindón y a la criolita, para cada T. AL_{crist} y CRI_{crist} (g): gramos de AL y de CRI cristalizados, para cada T. AL_{liq} y CRI_{liq} (g): gramos de AL y de CRI presentes en la disolución, para cada T.

—Theoric evolution of the (1-3), (4-*6), (7-*8) and (*9-*10) mixtures respectively. T (°C): temperatures used in the ramps. C_{0AL} and C_{0CRI} (%): equilibrium concentrations of alumina, AL, and of cryolite, CRI, for each T, in the corundum and cryolite stability fields. C_{AL} and C_{CRI} (%): AL and CRI actual concentrations in the solution for each T. $C_{AL} - C_{0AL}$ and $C_{CRI} - C_{0CRI}$ (%): AL and CRI concentrations which exceed the equilibrium value for each T. s_{AL} and s_{CRI} : supersaturations according to the corundum and the cryolite for each T. AL_{crist} and CRI_{crist} (g): AL and CRI crystallized grams for each T. AL_{liq} and CRI_{liq} (g): AL and CRI grams in the solution for each T.

T (°C)	C_{0AL} (%)	C_{0CRI} (%)	$C_{CRI} - C_{0CRI}$ (%)	σ_{CRI}	C_{AL} (%)	CRI_{crist} (g)	CRI_{liq} (g)	C_{CRI} (%)
Exp. 1								
1200	-	-	-	-	10,180	0,000	15,000	89,820
1100	18,85	-	-	-	10,180	0,000	15,000	89,820
961	10,51	89,79	0,030	1,0003	10,183	0,005	14,995	89,817
960	10,45	89,55	0,267	1,0030	10,210	0,050	14,950	89,790
960	10,45	89,55	0,240	1,0027	10,240	0,090	14,910	89,760
960	10,45	89,55
960	10,45	89,55	0,000	1,0000	10,450	0,432	14,568	89,550
Exp. *2								
970	11,05	91,93	< 0	0,977	10,180	0,000	15,000	89,820
961	10,51	89,79	0,03	1,0003	10,183	0,005	14,995	89,817
960	10,45	89,55	0,267	1,0030	10,210	0,050	14,950	89,790
960	10,45	89,55	0,24	1,0027	10,240	0,090	14,910	89,760
960	10,45	89,55
960	10,45	89,55	0	1	10,450	0,432	14,568	89,550
$C_{AL} - C_{0AL}(\%) \leq 0 // \sigma_{AL} \leq 1 // AL_{crist} (g) = 0,00 // AL_{liq} (g) = 1,70$								
Exp. 3								
1100	18,85	-	-	-	10,20	0,000	26,400	89,80
961	10,51	89,79	0,01	1,0001	10,21	0,003	26,397	89,79
960	10,45	89,55	0,24	1,0030	10,23	0,070	26,327	89,77
960	10,45	89,55	0,22	1,0020	10,25	0,138	26,265	89,75
960	10,45	89,55
960	10,45	89,55	0,00	1,0000	10,45	0,692	25,708	89,55
$C_{AL} - C_{0AL}(\%) \leq 0 // \sigma_{AL} \leq 1 // AL_{crist} (g) = 0,00 // AL_{liq} (g) = 3,00$								

éste, recién formados, tendrán la posibilidad de crecer. Los nuevos valores de $C_{AL(T_3)}$ y $C_{CRI(T_3)}$ se calculan siguiendo el procedimiento descrito.

4. Se repetirán los cálculos anteriores hasta que la $C_{AL(T_n)} = C_{0AL(T_n+1)}$.

5. DISCUSIÓN

A partir de las concentraciones de equilibrio calculadas por el procedimiento descrito en el apartado 4.1 (Tablas III a VI) se deduce que cuando la $C_{AL\text{ inicial}} > 10,45\%$, cristaliza corindón exclusivamente, en todo

el rango de temperaturas correspondiente a su campo de estabilidad (1100 °C a 960 °C), mientras que, en el caso de que la $C_{AL\text{ inicial}} < 10,45 \%$, cristaliza criolita exclusivamente, en todo el rango de temperaturas correspon-

valo $961 \text{ °C} < T > 960 \text{ °C}$. Esta Tabla permite prever, además, el siguiente comportamiento:

- 1.º A 961 °C se formarán los primeros núcleos de criolita, en una proporción despreciable ($CRI_{\text{crist}(961 \text{ °C})}$: 0,003 a 0,005 g).

Tabla IV

T^a (°C)	C_{0AL} (%)	C_{0CRI} (%)	$C_{AL}-C_{0AL}$ (%)	σ_{AL}	AL_{crist} (g)	AL_{liq} (g)	C_{AL} (%)	C_{CRI} (%)
Exp. *4								
1100	18,85	-	< 0	0,684	0,00	2,00	12,90	87,10
1000	12,85	99,05	0,05	1,004	0,008	1,992	12,85	87,15
990	12,25	96,68	0,60	1,049	0,101	1,899	12,33	87,67
980	11,65	94,30	0,68	1,058	0,206	1,794	11,73	88,27
970	11,05	91,93	0,68	1,062	0,31	1,690	11,13	88,87
965	10,75	90,74	0,38	1,035	0,368	1,632	10,65	89,35
960	10,45	89,55	0,20	1,020	0,398	1,602	10,61	89,39
960	10,45	89,55	≈ 0	≈ 1	0,422	1,578	10,46	89,54
$C_{CRI}-C_{0CRI}(\%) \leq 0 // \sigma_{CRI} \leq 1 // CRI_{\text{crist}}(\text{g}) = 0,00 // CRI_{\text{liq}}(\text{g}) = 13,50$								
Exp. 5 y *6								
1100	18,85	-	< 0	0,975	0,000	5,400	18,37	81,63
1090	18,25	-	0,12	1,006	0,040	5,360	18,26	81,74
1080	17,65	-	0,61	1,034	0,220	5,180	17,75	82,25
1073	17,23	-	0,52	1,030	0,372	5,028	17,32	82,68
1070	17,05	-	0,27	1,016	0,452	4,948	17,10	82,90
1060	16,45	-	0,65	1,040	0,650	4,750	16,52	83,48
1050	15,85	-	0,67	1,042	0,850	4,550	15,94	84,06
1040	15,25	-	0,69	1,045	1,050	4,350	15,34	84,66
1030	14,65	-	0,69	1,047	1,250	4,150	14,74	85,26
1020	14,05	-	0,69	1,049	1,450	3,950	14,13	85,87
1010	13,45	-	0,68	1,050	1,650	3,750	13,50	86,50
1004	13,09	100,00	0,41	1,031	1,764	3,636	13,16	86,84
1000	12,85	99,05	0,31	1,024	1,864	3,536	12,84	87,16
990	12,25	96,68	0,59	1,048	2,026	3,374	12,30	87,70
980	11,65	94,30	0,65	1,056	2,206	3,194	11,75	88,25
970	11,05	91,93	0,70	1,063	2,406	2,994	11,10	88,90
965	10,75	90,74	0,35	1,033	2,506	2,894	10,76	89,24
960	10,45	89,55	0,31	1,030	2,606	2,794	10,43	89,57
960	10,45	89,55	≈ 0	≈ 1	2,606	2,794	10,43	89,57
$C_{CRI}-C_{0CRI}(\%) \leq 0 // \sigma_{CRI} \leq 1 // CRI_{\text{crist}}(\text{g}) = 0,00 // CRI_{\text{liq}}(\text{g}) = 24,00$								

diente a su campo de estabilidad (1004 °C a 960 °C).

5.1. Cristalización de la criolita

La condición de $C_{AL\text{ inicial}} < 10,45 \%$ se cumple en los experimentos 1, *2 y 3. En la Tabla III se comprueba que la criolita es la única fase susceptible de cristalizar en el inter-

• 2.º En el eutéctico, a 960 °C, solidificará el líquido residual, (la cantidad total de materia solidificada en este punto, se especifica en la Tabla III, exptos. 1, *2 y 3). Se podrían formar, además de criolita y corindón, otras combinaciones estequiométricas.

A continuación, se contrastan estas especulaciones teóricas con los resultados experimentales:

Tabla V

Tª (°C)	C _{0AL} (%)	C _{0CRI} (%)	C _{AL} -C _{0AL} (%)	σ _{AL}	AL _{críst} (g)	AL _{líq} (g)	C _{AL} (%)	C _{CRI} (%)
Exp. 7								
1100	18,85	-	< 0	0,985	0,000	5,400	18,56	81,44
1090	18,25	-	0,31	1,017	0,090	5,310	18,30	81,70
1080	17,65	-	0,65	1,037	0,280	5,120	17,77	82,23
1073	17,23	-	0,54	1,031	0,435	4,965	17,32	82,68
1070	17,05	-	0,27	1,016	0,512	4,888	17,10	82,90
1060	16,45	-	0,65	1,040	0,698	4,702	16,56	83,44
1050	15,85	-	0,71	1,045	0,900	4,500	15,96	84,04
1040	15,25	-	0,71	1,046	1,100	4,30	15,36	84,64
1030	14,65	-	0,71	1,048	1,300	4,100	14,75	85,25
1020	14,05	-	0,70	1,050	1,500	3,900	14,13	85,87
1010	13,45	-	0,68	1,050	1,700	3,700	13,50	86,50
1004	13,09	100,00	0,41	1,031	1,810	3,590	13,16	86,84
1000	12,85	99,05	0,31	1,024	1,890	3,510	12,90	87,10
990	12,25	96,68	0,65	1,053	2,070	3,330	12,32	87,68
980	11,65	94,30	0,67	1,060	2,250	3,150	11,73	88,27
970	11,05	91,93	0,68	1,062	2,433	2,967	11,13	88,87
965	10,75	90,74	0,38	1,035	2,534	2,866	10,79	89,21
960	10,45	89,55	0,34	1,033	2,634	2,766	10,45	89,55
960	10,45	89,55	0,00	1,000	2,634	2,766	10,45	89,55
C _{CRI} - C _{0CRI} (%) ≤ 0 // σ _{CRI} ≤ 1 // CRI _{críst} (g) = 0,00 // CRI _{líq} (g) = 23,70								
Exp. *8								
1100	18,85	-	0,00	1,000	2,100	4,85	18,85	81,15
1090	18,25	-	0,60	1,033	2,254	4,696	18,38	81,62
1080	17,65	-	0,73	1,041	2,441	4,509	17,78	82,22
1073	17,23	-	0,55	1,032	2,581	4,369	17,32	82,68
1070	17,05	-	0,27	1,016	2,642	4,300	17,09	82,90
1060	16,45	-	0,64	1,039	2,796	4,146	16,59	83,42
1050	15,85	-	0,74	1,047	2,981	3,961	15,96	84,04
1040	15,25	-	0,71	1,047	3,157	3,785	15,36	84,64
1030	14,65	-	0,71	1,048	3,331	3,610	14,72	85,28
1020	14,05	-	0,67	1,048	3,495	3,446	14,18	85,82
1010	13,45	-	0,73	1,054	3,672	3,268	13,55	86,45
1004	13,09	100,00	0,46	1,035	3,783	3,157	13,15	86,85
1000	12,85	99,05	0,30	1,023	3,855	3,085	12,89	87,11
990	12,25	96,68	0,64	1,052	4,008	2,932	12,33	87,67
980	11,65	94,30	0,68	1,058	4,170	2,770	11,73	88,27
970	11,05	91,93	0,68	1,062	4,330	2,610	11,12	88,88
965	10,75	90,74	0,37	1,034	4,417	2,523	10,79	89,21
960	10,45	89,55	0,34	1,033	4,496	2,444	10,49	89,51
960	10,45	89,55	0,04	1,004	4,505	2,435	10,45	89,55
960	10,45	89,55	0,00	1,000	4,505	2,435	10,45	89,55
C _{CRI} - C _{0CRI} (%) ≤ 0 // σ _{CRI} ≤ 1 // CRI _{críst} (g) = 0,00 // CRI _{líq} (g) = 20,85								

El experimento 1 fue sometido a una velocidad de enfriamiento, v_c , muy rápida, (en la rampa correspondiente, Figura 1, se ha determinado que $v_c = 40$ °C/hora). Se forman los núcleos iniciales de criolita que no tienen tiempo de continuar su crecimiento y quedan claramente diferenciados del resto, como granos intercalados y envueltos por el material formado en el eutéctico (Lám. I, fig. 1). La abundante pasta vítrea se justifica por el rápido enfriamiento. La posición de la villiaumita (NaF) indica que ésta se ha formado al final del proceso (Lám. I, fig. 2). Al no disponer de las concentraciones de equilibrio respecto a la criolita, correspondientes a las fases secundarias que han cristalizado (villiaumita, etc.), dichas fases no se han tomado en consideración para realizar la modelización del proceso. Por un lado, su carácter minoritario y por otro, su localización, restringida a aquellos niveles del residuo sólido que se han formado en los estadios finales, por debajo del eutéctico, parecen indicar que su incidencia no debe ser muy importante, aunque no se pueda descartar que no la tenga.

Los experimentos *2 y 3, fueron sometidos a una velocidad de enfriamiento mas lenta que el exp. 1 ($v_c < 10$ °C/hora, según la Figura 1). Los núcleos iniciales de criolita tienen posibilidades de incrementar su volumen a expensas del líquido residual que solidifica en el eutéctico, desarrollando los granos que constituyen los agregados sacaroideos característicos de estos experimentos (Lám. I, figs. 3 y 4).

5.2. Cristalización del corindón

La condición de $C_{AL\text{ inicial}} > 10,45$ % se cumple en los experimentos *4, 5, *6, 7, *8, *9 y *10. En las Tablas IV a VI se comprueba que, en dichos experimentos, el corindón es el único compuesto susceptible de cristalizar, en el intervalo 1100 °C $< T > 960$ °C. A partir de dichas Tablas se prevé, además, el siguiente comportamiento:

- 1.º En todos los casos se producirá una primera generación de núcleos, a una temperatura que depende de la concentración inicial de alúmina: 1000 °C en el exp. *4 (donde $C_{0AL} = 12,9$ %) y 1090 °C en todos los demás (donde $C_{0AL} > 18,25$ %).

- 2.º A medida que desciende la temperatura se podrán tener dos situaciones:

- a) Los núcleos iniciales aumentan de volumen progresivamente. Se llegan a desarrollar cristales visibles (Lám. I, fig. 7).

- b) Se suceden nuevos episodios de nucleación. En este caso, la velocidad de sobresaturación del medio es mayor que la velocidad a la que los núcleos ya formados incorporan nuevas partículas. Se genera un agregado criptocristalino (Lám. II, fig. 7).

La cantidad de materia cristalizada en cada pulso de crecimiento, se especifica en la columna Al_{crist} de la Tabla correspondiente.

A continuación, se contrastan estas especulaciones teóricas con los resultados experimentales:

En los experimentos *8, *9 y *10 la concentración inicial de Al_2O_3 excede el valor correspondiente a la concentración de equilibrio (C_{0AL}), en el campo de estabilidad del corindón, para su temperatura inicial ($C_{AL\text{ inicial}} > 18,85$ % para $T_{\text{inicial}} = 1100$ °C). Este exceso de alúmina no llega a disolverse en ningún momento del proceso (nótese que en estos experimentos, Tablas V y VI, las disoluciones se mantienen todo el tiempo saturadas con respecto al Al_2O_3). Dichas partículas, no disueltas, descienden por gravedad y se concentran en el fondo del crisol. Sobre ellas se acumulan los núcleos formados en los sucesivos pulsos de crecimiento (según se prevé en la "situación b"). Además, queda sobrenadando un líquido, cada vez más rico en criolita que finalmente solidifica en el eutéctico. De esta manera, se justifican los dos niveles que se diferencian en los experimentos *8 y *9 (Figs. 3 a, b y Lám. II, figs. 1 y 2). La posición del agregado vermicular descrito en el exp. *9 (Lám. II, figs. 3 a 6) indica que se ha formado al final del proceso, simultáneamente con la criolita que lleva intercalada, a expensas del líquido residual [$AL_{\text{liq residual}}(960\text{ °C}) = 2,47$ g y $CR_{\text{liq residual}}(960\text{ °C}) = 21,20$ g, (Tabla VI)].

La ausencia del nivel superior enriquecido en criolita en el exp. *10 se justifica por la elevada proporción de este compuesto que debe pasar a la fase vapor para formar la gruesa costra que se constituye en la tapa del crisol. Comparando la rampa de este experimento con las correspondientes a los exp. *8 y *9 (Fig. 1), se comprueba que el primero se mantiene 54 horas a 1050 °C, mientras que el descenso en los otros dos casos se produce de manera mucho mas lineal, con lo que se favorece la formación de dicha fase vapor.

Tabla VI

Tª (°C)	C _{0AL} (%)	C _{0CRI} (%)	C _{AL} -C _{0AL} (%)	σ _{AL}	AL _{cris} (g)	AL _{liq} (g)	C _{AL} (%)	C _{CRI} (%)
Exp. *9								
1100	18,85	-	0,00	1,000	2,150	4,920	18,85	81,15
1090	18,25	-	0,60	1,033	2,306	4,764	18,35	81,65
1080	17,65	-	0,70	1,040	2,488	4,582	17,77	82,23
1073	17,23	-	0,54	1,031	2,628	4,442	17,32	82,68
1070	17,05	-	0,27	1,016	2,698	4,372	17,09	82,91
1060	16,45	-	0,64	1,039	2,862	4,208	16,52	83,48
1050	15,85	-	0,67	1,042	3,033	4,037	15,99	84,01
1040	15,25	-	0,74	1,049	3,220	3,850	15,37	84,63
1030	14,65	-	0,72	1,049	3,400	3,670	14,75	85,25
1020	14,05	-	0,70	1,050	3,574	3,496	14,16	85,84
1010	13,45	-	0,71	1,053	3,749	3,321	13,54	86,46
1004	13,09	100,00	0,45	1,034	3,859	3,211	13,15	86,85
1000	12,85	99,05	0,30	1,023	3,932	3,138	12,89	87,11
990	12,25	96,68	0,64	1,052	4,087	2,983	12,33	87,67
980	11,65	94,30	0,68	1,058	4,251	2,819	11,74	86,26
970	11,05	91,93	0,24	1,062	4,308	2,762	11,53	88,47
965	10,75	90,74	0,78	1,073	4,494	2,575	10,83	89,17
960	10,45	89,55	0,38	1,036	4,584	2,485	10,49	89,51
960	10,45	89,55	0,04	1,004	4,593	2,476	10,45	89,55
960	10,45	89,55	0,00	1,000	4,593	2,476	10,45	89,55
$C_{CRI} - C_{0CRI}(\%) \leq 0 // \sigma_{CRI} \leq 1 // CRI_{cris} (g) = 0,00 // CRI_{liq} (g) = 21,20$								
Exp. *10								
1100	18,85	-	0,00	1,000	3,350	4,650	18,85	81,15
1090	18,25	-	0,60	1,033	3,498	4,502	18,37	81,63
1080	17,65	-	0,72	1,041	3,674	4,326	17,78	82,22
1073	17,23	-	0,55	1,032	3,808	4,192	17,32	82,68
1070	17,05	-	0,27	1,016	3,870	4,126	17,10	82,90
1060	16,45	-	0,65	1,040	4,026	3,970	16,56	83,44
1050	15,85	-	0,71	1,045	4,196	3,800	15,96	84,04
1040	15,25	-	0,71	1,047	4,366	3,630	15,36	84,64
1030	14,65	-	0,71	1,048	4,533	3,463	14,76	85,24
1020	14,05	-	0,71	1,051	4,700	3,296	14,15	85,85
1010	13,45	-	0,70	1,052	4,863	3,133	13,54	86,46
1004	13,09	100,00	0,45	1,034	4,967	3,029	13,15	86,85
1000	12,85	99,05	0,30	1,023	5,036	2,960	12,89	87,11
990	12,25	96,68	0,64	1,052	5,182	2,814	12,33	87,64
980	11,65	94,30	0,68	1,058	5,337	2,659	11,73	88,27
970	11,05	91,93	0,68	1,062	5,491	2,505	11,13	88,87
965	10,75	90,74	0,38	1,035	5,576	2,420	10,79	89,21
960	10,45	89,55	0,34	1,033	5,652	2,344	10,49	89,51
960	10,45	89,55	0,04	1,004	5,660	2,336	10,45	89,55
960	10,45	89,55	0,00	1,000	5,660	2,336	10,45	89,55
$C_{CRI} - C_{0CRI}(\%) \leq 0 // \sigma_{CRI} \leq 1 // CRI_{cris} (g) = 0,00 // CRI_{liq} (g) = 20,00$								

Este hecho podría suponer, para este experimento, una desviación importante entre las concentraciones de Al_2O_3 y Na_3AlF_6 reales y las calculadas teóricamente (Tabla VI), durante todo el proceso.

En los experimentos *4, 5, *6 y 7, la concentración inicial de Al_2O_3 es inferior a la concentración de equilibrio para la temperatura inicial ($C_{AL\text{inicial}} < 18,85\%$ para $T_{\text{inicial}} = 1100\text{ }^\circ\text{C}$). Entre ellos vamos a diferenciar dos grupos, los exp. *4 y *6, que se realizan en el horno automático, y los exp. 5 y 7, que lo hacen en el manual:

En los dos primeros, *4 y *6, destaca la nucleación de corindón que se produce sobre las paredes interiores y el fondo del crisol (según se prevé en la "situación a"). Estos cristales incrementan su volumen en el transcurso del proceso (Lám. I, fig. 7), dejando un líquido residual enriquecido en criolita que solidifica en el eutéctico. Los agregados en roseta de corindón (con criolita intercalada entre las placas) que se forman sobre la superficie del residuo sólido y de otras cristalizaciones preexistentes (Lám. I, fig. 5), marcan la etapa final del proceso.

En el segundo grupo de experimentos, 5 y 7, no se observan cristalizaciones sobre las paredes interiores del crisol. Los núcleos deben producirse en el seno de la disolución, como un fenómeno de nucleación primaria, según se describe en la "situación b", y descender por gravedad al fondo del crisol, dejando un líquido residual, sobrenadando, enriquecido en criolita. Este líquido residual, que también impregna al material de la base, solidifica en el eutéctico. El resultado es un residuo sólido en el que también se distinguen dos niveles, similares a los que se producen en los experimentos *8 y *9 (Lám. I, fig. 6 y Figs. 3 a y b).

La ausencia de cristalizaciones en la parte alta de estos crisoles se justifica por las características técnicas del horno (manual) en el que se han realizado los experimentos. Su única placa calefactora en posición superior, genera un gradiente de temperatura que desciende en la vertical, inverso al que se debe generar en el horno automático. Es decir, la temperatura en la parte alta del crisol se mantiene más elevada que en la base, por lo que no se favorece la nucleación de la fase vapor en este caso.

6. CONCLUSIONES

1. La concentración inicial de alúmina ($C_{AL\text{inicial}}$) o de criolita ($C_{CRI\text{inicial}}$), determina el que cristalicen "exclusivamente" corindón o criolita, en sus respectivos campos de estabilidad (antes de alcanzar el eutéctico):

- Si $C_{AL\text{inicial}} > 10,45\%$ y $1.100\text{ }^\circ\text{C} < T > 960\text{ }^\circ\text{C}$, se forma corindón ($C_{CRI} < 89,55\%$).

- Si $C_{AL\text{inicial}} < 10,45\%$ y $1.004\text{ }^\circ\text{C} < T > 960\text{ }^\circ\text{C}$, se forma criolita ($C_{CRI} > 89,55\%$).

2. La concentración inicial de alúmina ($C_{AL\text{inicial}}$) o de criolita ($C_{CRI\text{inicial}}$), en relación con la temperatura inicial (T_{inicial}) del experimento, determinan la temperatura (T_N) a la que se generan, en cada caso, los primeros núcleos. Una vez que estos se producen, la cristalización continúa ininterrumpidamente hasta el eutéctico, incorporándose progresivamente a la fase sólida pequeñas cantidades de materia, equivalentes a la diferencia entre la concentración de alúmina ($C_{AL(T_1)}$) o de criolita ($C_{CRI(T_1)}$) para una temperatura dada (T_1), y la concentración de equilibrio ($C_{0AL(T_2)}$) o ($C_{0CRI(T_2)}$) para la temperatura (T_2) inmediatamente inferior ($C_{AL(T_1)} - C_{0AL(T_2)}$ o $C_{CRI(T_1)} - C_{0CRI(T_2)}$, siendo $T_1 > T_2$).

3. La cristalización del corindón en el intervalo: $T_N < T > 960\text{ }^\circ\text{C}$ origina, al final del proceso, un residuo sólido en el que se diferencian dos niveles de diferente composición:

- Uno inferior, enriquecido en corindón.
- Uno superior enriquecido en criolita.

4. Las características de los agregados cristalinos situados en el nivel inferior del residuo sólido (enriquecido en corindón), permiten diferenciar dos procesos de formación:

- En el horno manual y en el horno automático, si además: $C_{AL\text{inicial}} > C_{0AL(T\text{inicial})}$, se producen episodios continuos de nucleación, como un fenómeno de nucleación primaria. Dichos núcleos no aumentan de tamaño y descienden por gravedad al fondo del crisol, donde originan un material criptocristalino.

- En el horno automático, cuando $C_{AL\text{inicial}} < C_{0AL(T\text{inicial})}$, hay un único episodio de nucleación, en este caso de tipo heterogéneo, y el subsecuente crecimiento de dichos núcleos, que originan cristales visibles, en forma de placa (0001) y de espesor micrométrico.

En ambos casos queda sobrenadando un líquido residual, enriquecido en criolita

5. En el eutéctico (960 °C) se desarrollan todas las fases susceptibles de cristalizar a partir de los elementos componentes del líquido residual, a medida que se van alcanzando sus respectivas concentraciones de equilibrio:

- El corindón forma agregados esferoidales de placas y la criolita agregados sacaroideos.

- La posición ocupada por la villiumita en los experimentos donde está presente, indica que ésta se ha formado en último lugar.

6. La velocidad de enfriamiento determina el tamaño y el grado de perfección de los cristales obtenidos, de tal forma que las velocidades rápidas originan cristales de peor calidad.

7. La posición de las placas calefactoras en los hornos determinan el ambiente térmico creado en el interior de la cámara de trabajo:

- En el horno manual se genera un gradiente de temperatura según el cual la temperatura decrece hacia el fondo del crisol, por lo que no se favorece la nucleación de la fase vapor en la parte alta del crisol.

- En el horno automático se produce la nucleación de la fase vapor en la parte alta de los cristalizadores. Este hecho hace variar la proporción entre los diferentes

componentes del sistema y, en consecuencia, se pueden falsear los datos utilizados para realizar las previsiones de comportamiento del sistema, tanto mas cuanto más importante sea dicha fase.

8. Finalmente, aún teniendo en consideración estas posibles desviaciones, así como otras derivadas de la cristalización de fases secundarias, no contempladas en el modelo, se pone en evidencia la concordancia entre los datos teóricos, obtenidos a partir del procedimiento propuesto, y los resultados experimentales. Dicho procedimiento supone un avance para el conocimiento formal de los procesos de cristalización mediante la técnica del "flujo".

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la DGYCIT, proyecto nº BTE2000-0572. La microscopía electrónica de barrido se ha realizado con la colaboración de D. Alfonso Rodríguez Muñoz del Centro de Microscopía Luis Bru. Las observaciones y sugerencias de los Dres. Cristóbal Viedma y Alberto Santos Sánchez han contribuido a mejorar este trabajo.

Recibido el día 21 de noviembre de 2003

Aceptado el día 26 de febrero de 2004

LÁMINA I/PLATE I

Fig. 1.—Experimento 1, MEB: agregados de placas de corindón con granos de criolita intercalados.

—Experiment 1, SEM: corundum plates aggregates associated to cryolite grains.

Fig. 2.—Experimento 1, MEB: agregado esferulítico de corindón, pasta vítrea y octaedros en tolva de villiumita superpuestos.

—Experiment 1, SEM: corundum spherulitic aggregate, vitreous paste and superposed hopper octahedron of villiumite.

Figs. 3-4.—Experimento *2: mosaico de granos de criolita limitados por placas de corindón, observado mediante microscopía óptica de transmisión (un solo nicol) y MEB, respectivamente.

—Experiment *2: cryolite granular aggregate limited by corundum plates, observed by transmitted light optical microscopy (one polaroid) and SEM respectively.

Fig. 5.—Experimento *4, lupa binocular: placa de corindón y rosetas de corindón superpuestas.

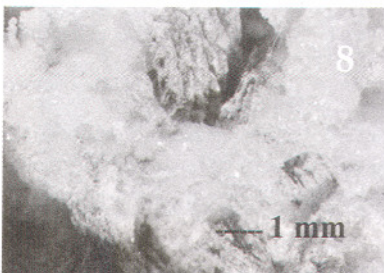
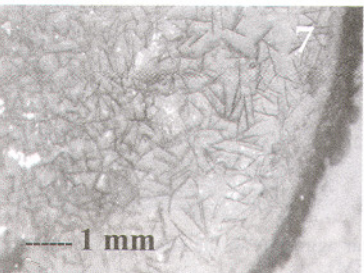
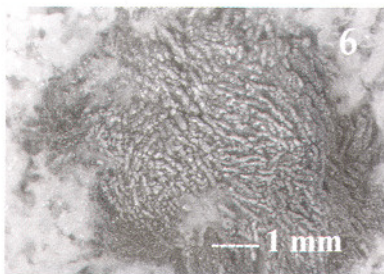
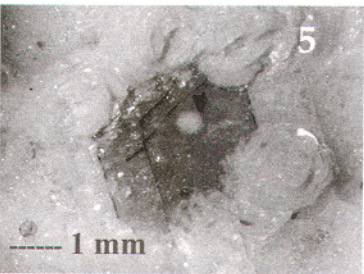
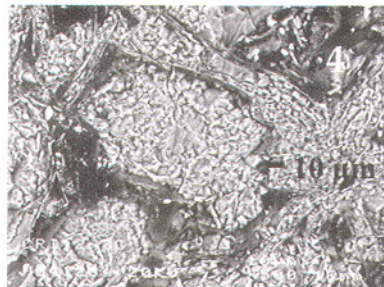
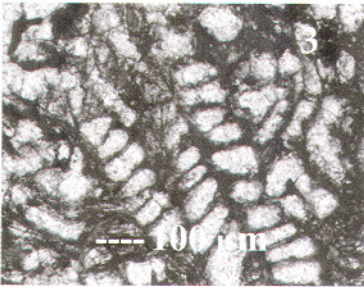
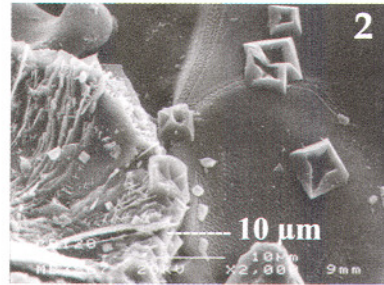
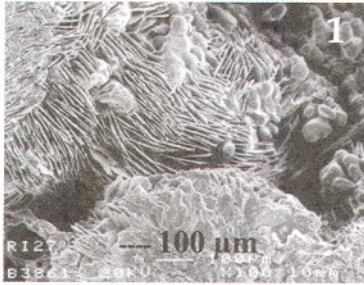
—Experiment *4, binocular lens: corundum plates and superposed corundum rose aggregates.

Fig. 6.—Experimento 5, lupa binocular: agregado esferoidal de placas de corindón parcialmente recubierto por criolita.

—Experiment 5, binocular lens: spheroidal aggregate of corundum plates partially recovered with cryolite.

Figs. 7-8.—Experimento *6, lupa binocular: placas de corindón cementadas por criolita, en el fondo del crisol, y agregados de placas de corindón parcialmente recubiertos por criolita, en la superficie.

—Experiment *6, binocular lens: corundum plates cemented by cryolite in the lowest part of the crucible, and corundum plates aggregates partially recovered with cryolite in the surface.



BIBLIOGRAFÍA

- BOISTELLE, R. 1985. Concepts de la cristallisation en solution. In: *Actualités Néphrologiques*. CROSNIER, J., FUNCK-BRENTANO, J. L., BACH, J. F., GRUNFELD, J. P., Eds., págs. 159-202. Flammarion Medecina Sciences. París.
- ELWELL, D. & NEATE, B. W. 1971. Review: mechanisms of crystal growth from fluxed melts. *Journal of Materials Science*, **6**: 1499-1519.
- FOSTER, A. P. 1960. Cryolite-alumina phase diagram by quenching methods. *Journal of The American Ceramic Society*, **43** (2): 66-67.
- LÓPEZ-ACEVEDO, V. 2001. Cristalización de gemas en solución de alta temperatura: técnica del flujo. *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural. Sección Geológica*, **96** (3-4): 5-16.
- TOLKSDORF, W. 1994. Flux growth. In: *Handbook of Crystal Growth. Vol. 2. Bulk Crystal Growth. Part A. Basic Techniques*. D. T. J. HURLE, Ed., págs 565-611. Elsevier Science B. V. North-Holland.
- WATANABE, K. & SHUMIYOSHI, Y. 1976. Relationship between habit and etch figures of corundum crystals growth from molten cryolite flux. *Journal of Crystal Growth*, **32**: 316-326.
- WATANABE, K., SHUMIYOSHI, Y. & SUNAGAWA, I. 1977. Growth mechanism of corundum crystals from cryolite (Na₃AlF₆) flux. *Journal of Crystal Growth*, **42**: 293-298.
- WATANABE, K. & SUNAGAWA, I. 1982. Surface microtopography of corundum crystals growth from cryolite flux. *Journal of Crystal Growth*, **57**: 367-378.

LÁMINA II/PLATE II

Fig. 1.—Experimento *8, microscopía óptica de transmisión (un solo nicol): agregado criptocristalino de corindón y criolita, con "geodas" de criolita.

—Experiment *8, transmitted light optical microscopy (one polaroid): corundum and cryolite cryptocrystalline aggregate, with cryolite "geodes".

Fig. 2.—Experimento *8, lupa binocular: costra y cristales de criolita en la superficie del residuo sólido.

—Experiment *8, binocular lens: crust and cryolite crystals in the solid residue surface.

Figs. 3-6.—Experimento *9: agregado vermicular de corindón y criolita en la superficie del residuo sólido. En 3: aspecto general (lupa binocular), en 4-6: detalle de los "vermiculos" (MEB).

—Experiment *9, corundum and cryolite vermicular aggregate in the solid residue surface. In 3: general view (binocular lens), in 4-6: detail of the "vermins" (SEM).

Fig. 7.—Experimento *9, MEB: agregado criptocristalino de placas de corindón.

—Experiment *9, SEM: cryptocrystalline aggregate of corundum plates.

Fig. 8.—Experimento *9, MEB: cristales de criolita en una vacuola.

—Experiment *9, SEM: vacuole filled with cryolite crystals.

