

UMA VISÃO TRIDIMENSIONAL DO DIAGRAMA DE FASES LiF-GdF₃-LuF₃

Ivanildo A. dos Santos^{1*}, Sonia L. Baldochi², Izilda M. Ranieri²

1. Professor do Instituto Federal da Bahia – IFBA/Campus Eunápolis.
2. Pesquisadora do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP

Resumo:

A termodinâmica computacional utilizada para a determinação de diagramas de fases constitui-se uma das ferramentas aplicadas na investigação de processos de solidificação, crescimento de cristais, dentre outros. Os sistemas binários e ternários de fluoretos de lítio e terras raras vêm sendo pesquisados com o propósito de se desenvolver novos compostos que possam ser obtidos na forma de cristais para matrizes lasers. Este trabalho teve por objetivo a reavaliação teórica do sistema ternário LiF-GdF₃-LuF₃, por meio da simulação computacional termodinâmica, particularmente no que se refere a interpretação deste diagramas ternário por meio da utilização de uma ferramenta computacional que permita sua visualização tridimensional e, portanto, uma melhor compreensão das relações de fases entre estes compostos. Essa pesquisa contribui para ampliar o conhecimento sobre as propriedades termoquímicas dos compostos LiF, GdF₃ e LuF₃ e a possibilidade de obtenção cristais para lasers do estado sólido.

Palavras-chave: Diagramas de fases; Termodinâmica; Terras raras.

Apoio financeiro: FAPESB; CNPq.

Introdução:

A termodinâmica computacional associada a programas e bancos de dados termodinâmicos pode ser utilizada para a determinação de diagramas de fases e é uma das ferramentas que têm impulsionado a investigação de processos de solidificação, oxidação, crescimento de cristais, reações do estado sólido, transformações de fases, entre outros fenômenos de interesse da área de física e engenharia de materiais. Um diagrama de fases é a representação gráfica do equilíbrio entre as fases presentes em um sistema em função de variáveis de estado, tais como, composição, temperatura ou pressão. Inicialmente esses diagramas eram estudados por meio de experimentos térmicos que consumiam muito tempo, além de serem financeiramente dispendiosos. O cálculo teórico desses diagramas iniciou-se no

começo do século XX com Van Laar [1]. Devido às diversas aplicações dos diagramas de fases e a existência de incontáveis sistemas multifásicos de interesse tecnológico, a técnica evoluiu para o que hoje se conhece como método CALPHAD [2], o qual utiliza bases de dados termodinâmicos aliadas a programas computacionais para o cálculo consistente de diagramas de fases.

Os sistemas binários e ternários de fluoretos de lítio e terras raras há décadas vêm sendo pesquisados com o propósito de se obter novos compostos cristalinos que possam ser utilizadas como matrizes para lasers do estado sólido [3, 4]. Neste sentido, a investigação de diagramas de fases dos sistemas do tipo LiF-LnF₃, Ln₁F₃-Ln₂F₃ (Ln = Gd, Lu) tem colaborado na compreensão das relações entre as fases resultantes da mistura destes compostos, bem como de suas potencialidades e limitações para a obtenção de cristais a partir do sistema ternário LiF-GdF₃-LuF₃ [5, 6, 7, 8, 9]. Assim, continua atual a demanda por pesquisa que possa ampliar o conhecimento sobre as propriedades termoquímicas desses compostos de interesse tecnológico para aplicações em diversas áreas, em particular, na obtenção cristais para lasers do estado sólido.

O objetivo principal desse trabalho foi obter os dados termodinâmicos oriundos da simulação computacional para o sistema LiF-GdF₃-LuF₃, previamente realizada [8], para implementar uma reavaliação do diagrama de fases ternário LiF-GdF₃-LuF₃, particularmente no que se refere a interpretação desse diagrama ternário por meio de ferramentas computacionais que permitam sua visualização tridimensional e, portanto, uma compreensão mais aprofundada das relações entre as fases resultantes da mistura desses compostos.

Metodologia:

A construção teórica de um diagrama de fases binário a pressão constante, cujas variáveis são então a temperatura (T) e a composição (x), demanda a definição da energia livre de Gibbs para cada composto envolvido no diagrama, assim como a energia livre de Gibbs das soluções. Assim, a energia livre de Gibbs para cada composto é definida em função da entalpia de formação e da

entropia da seguinte forma:

$$G(T) = H(T) - S(T)T \quad (1)$$

Para a descrição do diagrama da temperatura *versus* composição é necessário o conhecimento da energia de livre de Gibbs quando se adiciona um composto *A* no composto *B*, formando uma solução real. Neste caso a função $G(T)$ será expressa em função da contribuição da energia de Gibbs dos compostos puros (G_0), mais uma contribuição referente a uma mistura ideal (G_{id}) e finalmente um termo relativo à interação não ideal, definido como energia de excesso ($G_{excesso}$). Portanto, a energia livre de Gibbs total para uma solução será representada por:

$$G_{solução} = G_0 + G_{id} + G_{excesso} \quad (2)$$

Para calcular o diagrama de fases os parâmetros da função energia de excesso são otimizados por meio de ajustes utilizando dados experimentais e um modelo polinomial, nesse caso, o modelo de Redlich – Kister para sistemas binários que é expresso como [10]:

$$G_{excesso} = x_A x_B \sum_{j=0}^n L_j (x_A - x_B)^j \quad (3)$$

onde, x_A e x_B são as porcentagens molares dos componentes dos tipos *A* e *B*, respectivamente. O termo L_j representa os coeficientes de interação e é dado como função linear da temperatura, ou seja, $L = a + bT$. A partir dos diagramas de fases binários simulados, obteve-se a projeção teórica do diagrama de fases ternário, utilizando-se o programa FacSage e considerando-se o formalismo de Kohler – Toop [8, 11, 12].

Os diagramas binários LiF-LuF₃, LiF-GdF₃, GdF₃-LuF₃ foram estabelecidos em pesquisa relatada na literatura, bem como a extrapolação dos cálculos projeção do diagrama ternário LiF-GdF₃-LuF₃ [8, 9]. A partir dos dados fornecidos pelo programa de simulação (FactSage), que consistem em arquivos contendo pontos do tipo (T , x_A , x_B , x_C), as curvas de níveis, para diversas temperaturas, puderam ser construídas e com auxílio do programa STATISTICA®, transformadas em gráficos que permitiram a visualização tridimensional do diagrama de fases e sua interpretação.

Resultados e Discussão:

Os resultados de saída fornecidos pelo FactSage consistem em gráficos de diagramas ternários para cada temperatura, como exemplificado na Figura 1 para a temperatura 1310 K. Além disso, fornece-se um arquivo de dados (.dat) que contém, além das informações do cálculo do diagrama para cada isoterma, uma lista de composições: LiF(%);

GdF₃(%) e LuF₃(%), para a respectiva temperatura. Sendo assim, foram obtidos 138 arquivos correspondentes a 138 isotermas variando entre 900, temperatura na qual o sistema encontra-se completamente em estado sólido, e 1520 K, temperatura na qual toda a mistura já se encontra em sua fase líquida. O intervalo entre as temperaturas foram, em sua maioria, de 5 em 5 Kelvin. Nas regiões onde apareciam variações mais significativas na configuração do diagrama entre uma isoterma e outra, os arquivos foram obtidos de 1 em 1 Kelvin.

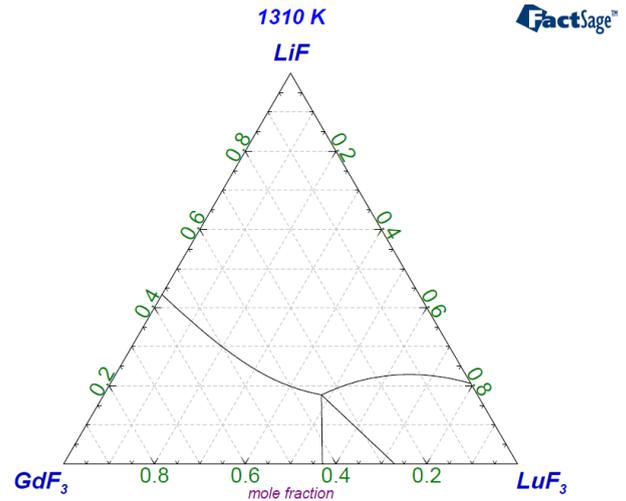


Figura 1: Diagrama ternário para sistema LiF-GdF₃-LuF₃ à temperatura de 1310 K.

A partir da obtenção e tratamento dos dados para as 138 isotermas foi possível a construção dos diagramas de fases tridimensionais. A Figura 3 apresenta o diagrama ternário tridimensional visto em perspectiva a partir da face do binário LiF-LuF₃ para toda a amplitude de temperaturas. Observa-se que com esse tipo de gráfico ficam muito mais perceptíveis os limites entre as fronteiras de fases e como essas fronteiras evoluem com a temperatura. Essas fronteiras comportam-se como superfícies bidimensionais que variam sua forma e contorno com as composições dos componentes e com a temperatura.

Considerando os estudos anteriores para o sistema LiF-GdF₃-LuF₃ e respectivos subsistemas binários [8, 9], pode-se identificar as regiões de fases limitadas pelos contornos das superfícies. Para a perspectiva do gráfico da Figura 2, por exemplo, percebe-se que todo o conteúdo acima da superfície última que se sobrepõe as demais é composto pela mistura líquida dos compostos que formam o sistema. A região identificada por **A** é composta pela fase **Líquido + LiF**, pois o LiF está no vértice do triângulo. Os limites da região de fase **A** é, portanto, o vértice do triângulo, a superfície em vermelho mais escuro, que separa essa região

do líquido e uma superfície na base, abaixo da qual existe outra fase, a fase **B**. Os contornos limitados pela região de fase identificada por **B** é composta por uma região sólida de estrutura Scheelita, que dá origem as regiões **A** e **C**, com o aumento da temperatura.

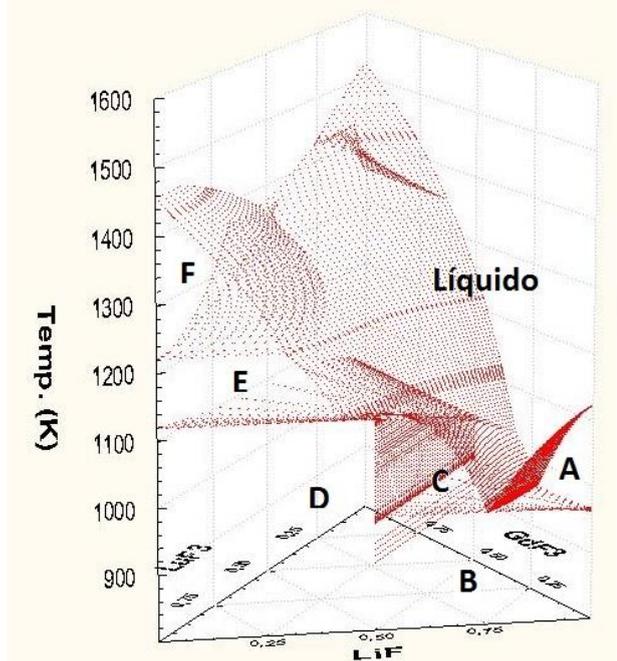


Figura 2: Diagrama de fases tridimensional do sistema LiF-GdF₃-LuF₃ visto da perspectiva do binário LiF-LuF₃.

A região de fase identificada pela letra **C** é composta por **Líquido + Scheelita**, pois está limitada a direita pela superfície acima da qual existe líquido e a esquerda pelo plano vertical que separa **C** de **D**. Na prática, a estrutura Scheelita da região **B**, com o aumento da temperatura, começa a fundir, dando origem a região **C**. A região de fase **D** é composta por uma Solução Sólida (SS) de estrutura ortorrômbica (SS-Ortorrômbica). Com o aumento da temperatura aparece uma superfície que separa a região de fase **D** e **E**. A região de fase identificada por **E** é composta por **Líquido + SS-Ortorrômbica**, pois aqui também a SS-Ortorrômbica, com o aumento da temperatura, inicia sua fusão dando origem a região **E** com a presença de líquido. Finalmente na região de fase identificada por **F** é a última que ainda contém sólido nessa região analisada do diagrama. Como o sólido que existia em **E** passa por uma transição de estado sólido, dando origem a cristais de estrutura hexagonal, em **F** há, portanto, **Líquido + SS-Hexagonal**.

O gráfico da Figura 3 apresenta a visão do diagrama tridimensional do sistema estudado vista a partir da perspectiva do subsistema binário LiF-GdF₃. Observa-se que as regiões de fases identificadas pelas letras **A**, **B**, **C**, **D** e **E** são as mesmas já descritas da discussão

referente à Figura 2.

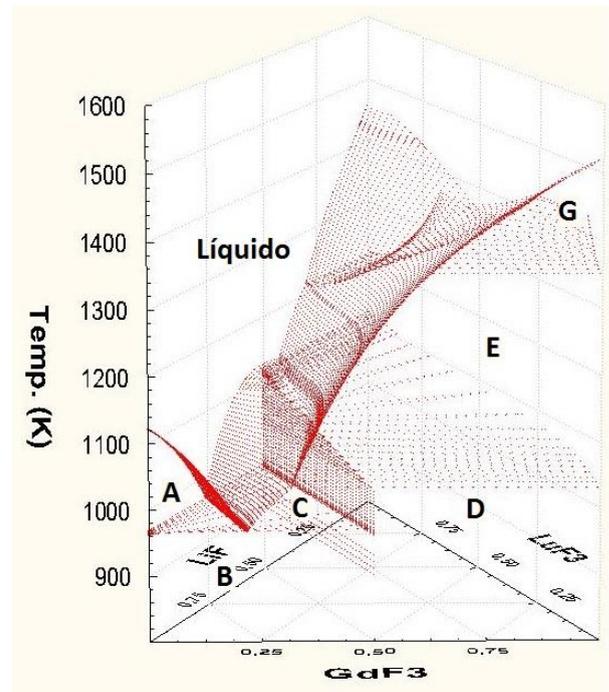


Figura 3: Diagrama de fases tridimensional do sistema LiF-GdF₃-LuF₃ visto da perspectiva do binário LiF-GdF₃.

Apenas a última região de fase antes que o sistema torne-se completamente líquido, identificada pela letra **G**, que se modifica, pois nesse caso há uma transição de fase de estado sólido onde a SS-Ortorrômbica dá origem a um sólido de estrutura tisonita, por conta da influência do GdF₃ nessa região do diagrama. A região de fase representada por **G** contém, portanto, **Líquido + SS-Tisonita**.

Por fim, a Figura 4 apresenta o diagrama de fases tridimensional para o sistema considerado visto da perspectiva do subsistema binário GdF₃-LuF₃. Neste caso, as regiões de fases visíveis e identificáveis já foram descritas anteriormente quando da discussão dos gráficos das Figuras 2 e 3. Ademais, podemos observar que a distância entre duas isotermais subsequentes (de 1 em 1 K ou de 5 em 5 K, dependendo da região) ainda limitam a resolução dos gráficos resultantes no sentido de exigir algum esforço na visualização das diferentes regiões de fases. No gráfico da Figura 4, por exemplo, entre a região **D** e a região **E**, ao se aumentar a temperatura há não exatamente uma única superfície de separação entre essas duas regiões, mas se bem observado, duas superfícies separadas uma região fina e intermediária. O mesmo poderia ser notado em outras transições de fases caso esses gráficos apresentassem resolução suficiente para essa observação.

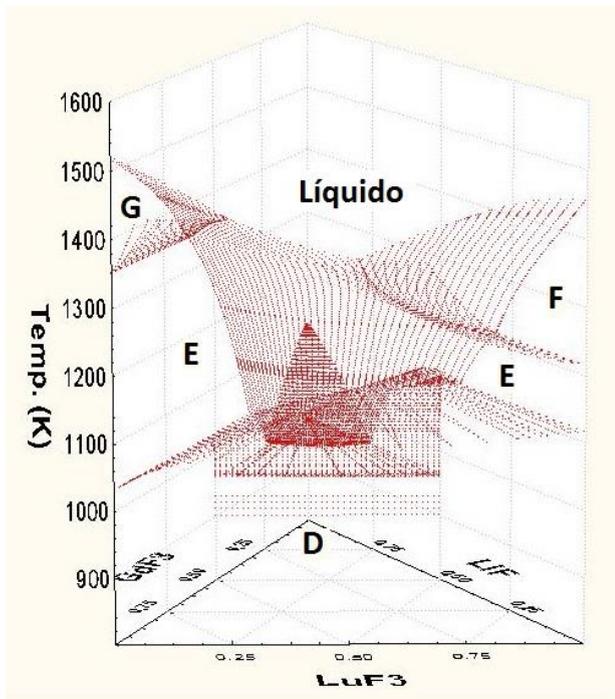


Figura 4: Diagrama de fases tridimensional do sistema LiF-GdF₃-LuF₃ em vista da perspectiva do binário GdF₃-LuF₃.

Do ponto de vista do crescimento de cristais utilizando composições da mistura LiF-GdF₃-LuF₃, observa-se que não há dentro do sistema ternários composições que favoreçam a obtenção desses cristais facilmente se considerarmos os métodos de crescimento a partir da fusão. Isso porque não há a formação de composições ou soluções sólidas de fusão congruente dentro do triângulo ternário. Esses resultados confirmam estudo anterior no qual se estabelece que a região mais favorável para obtenção de cristais mistos de contendo gadolínio de lutécio é na secção entre os compostos intermediários LiGdF₄ e LiLuF₄ (composições acima de 60% LiLuF₄) [6].

Conclusões:

Foi possível a utilização dos dados de cálculos fornecidos pelo programa de simulação de diagramas de fases FacSage na construção de diagramas de fases ternários tridimensionais, possibilitando uma melhor visualização das relações de fases no sistema LiF-GdF₃-LuF₃. As regiões de fases mais expressivas foram adequadamente visualizadas na variação de temperaturas entre as isotermas utilizadas nesse trabalho. Entretanto, regiões de fases muito estreitas (na variável temperatura) necessitaria de dados com intervalo entre isotermas muito menores que o considerado (da ordem de 0,1 K). Não se observou compostos ou soluções sólidas de fusão congruente na região interna ao sistema LiF-GdF₃-LuF₃, o que dificulta a obtenção de cristais mistos de fluoretos de

gadolínio e lutécio a partir desse sistema.

Referências bibliográficas

- [1] VAN LAAR, J. J. *Z. Phys. Chem.* v.63, p. 216 (1908); v.64, p. 257 (1908).
- [2] KAUFMAN, L., BERNSTEIN H. Computer calculation of phase diagrams. New York: Academic Press (1970).
- [3] MALDONADO, Edison Puig; BARBOSA, Eduardo A; COURROL, Lilia Coronato; WETTER, Niklaus Ursus; RANIERI, Izilda Marcia; MORATO, Spero Penha; VIEIRA JR, Nilson Dias. Modelocking of a new laser, Nd:LuYLF. *Opt. Eng.*, v. 40, n. 8, p. 1573-1578, 2001.
- [4] RANIERI, Izilda Marcia, "Crescimento de cristais de LiY_{1-x}TR_xF₄:Nd (TR=Lu ou Gd) dopados com neodímio para aplicações ópticas", Tese de Doutorado. IPEN-USP/2001.
- [5] RANIERI, I. M.; BALDOCHI, S. L.; KLIMM, D. The Phase Diagram GdF₃-LuF₃. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, p. 1070-1074, 2008.
- [6] SANTOS, I. A.; RANIERI, I. M. ; KLIMM, D.; Fornari, R.; BALDOCHI, S. L. Phase equilibria and prospects of crystal growth in system LiF-GdF₃-LuF₃. *Crystal Research and Technology*, v. 43, p. 1168-1172, 2008.
- [7] RANIERI, I. M.; BRESSIANI, A. H. A.; MORATO, S. P.; BALDOCHI, S. L. The phase diagram of the system LiF-GdF₃. *Journal of Alloys and Compounds*, Holanda, v. 379, p. 95-98, 2004.
- [8] DOS SANTOS, I. A., "Avaliação dos diagramas de fase do sistema LiF-GdF₃-LuF₃ utilizando termodinâmica computacional", Tese de Doutorado. IPEN-USP/2012.
- [9] DOS SANTOS, I. A.; KLIMM, D.; BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M. Experimental evaluation and thermodynamic assessment of the LiF-LuF₃ phase diagram. *Thermochimica Acta*, v. 552, p. 137-141, 2013.
- [10] REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.*, v.40, p. 345-348, 1948.
- [11] PELTON, A. D. A General "Geometric" Thermodynamic Model for Multicomponent Solutions *CALPHAD*, v. 25 p. 319, 2001.
- [12]FACTSAGE,[http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_general.php].