

REAVALIAÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES LiF-NdF₃ UTILIZANDO MÉTODOS COMPUTACIONAIS.Ivanildo A. dos Santos¹, Pedro Ivo F. Eça Duarte², Sonia L. Baldochi³1. Professor do Instituto Federal da Bahia – *Campus Eunápolis*.2. Estudante de IC (bolsista Fapesb) do Instituto Federal da Bahia – *Campus Eunápolis*.

3. Pesquisadora do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP.

Resumo:

Os compostos do tipo LiTRF₄ (TR: Terras Raras), são parte do sistema LiF-TRF₃ e são conhecidos por suas propriedades óticas quando dopados com outros íons de terras raras, dentre os quais destaca-se o Nd³⁺. Assim, o objetivo desse trabalho é apresentar a reavaliação do sistema LiF-NdF₃ utilizando modelagem termodinâmica e dados experimentais. O diagrama de fases desse sistema foi inicialmente revisado por meio análise térmica (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após isso, foi realizada a otimização termodinâmica desse sistema ajustando as funções da energia de Gibbs aos dados experimentais que foram retirados da literatura ou medidos nesse trabalho. Os termos da energia de excesso, que descrevem a interação entre os dois compostos (LiF e NdF₃) na solução líquida, foram expressos pelo polinômio de Redlich-Kister. Por fim, destaca-se que o diagrama de fases otimizado possui concordância com o esperado, considerando os pontos experimentais disponíveis.

Palavras-chave: Termodinâmica; Modelagem Computacional; Terras Raras.

Apoio financeiro: Fapesb; IFBA.

Introdução:

Na área interdisciplinar que envolve a física, química e as ciências e engenharia de materiais os diagramas de fases são a base para o estudo de uma enorme variedade de processos, tais como: transformações de fases em geral, crescimento de cristais, reações do estado sólido, e etc. Esses mapas mostram como as diferentes fases de um sistema se comportam no equilíbrio. Historicamente os diagramas eram determinados através experimentos térmicos. O cálculo teórico desses diagramas apareceu como uma alternativa menos onerosa e iniciou-se no começo do século XX com Van Laar [1] e Meijering [2], utilizando modelos de soluções ideais ou regulares para calcular os primeiros exemplares de diagramas binários e em seguida estendendo os cálculos para diagramas de maior ordem. Dada 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 [3], o qual utiliza bases de dados termodinâmicos aliadas a programas computacionais para o cálculo consistente de diagramas de fases.

Os compostos do tipo LiTRF₄ (TR: Terras Raras), são parte do sistema LiF-TRF₃ e são conhecidos por suas propriedades óticas quando dopados com outros íons de terras raras, dentre os quais destaca-se o Nd³⁺. O interesse nesse sistema surge da utilização do íon Nd³⁺ em diversas aplicações tecnologias, sendo um dos principais íons lasers ativos, agindo como dopante no cristal laser Nd:YLF, por exemplo [4, 5].

O diagrama de fases de interesse nesse estudo, LiF-NdF₃, foi inicialmente reportado na literatura por Thoma *et al.* [6], como pertencente a uma família de sistemas do tipo LiF-TRF₃ (TR = terras raras). Mais recentemente, Federov [7] reavalia a família de diagramas LiF-TRF₃ e, para o sistema LiF-NdF₃, ratifica os resultados reportados por Thoma *et al.* [6]. Do ponto de vista de modelagem termodinâmica, esse sistema foi inicialmente avaliado por Van der Meer *et al.* [8] utilizando-se apenas os dados disponibilizados por Thoma *et al.* [6], resultando em um diagrama simulado com o ponto eutético 2mol% acima do esperado. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é uma completa reavaliação desse sistema aliando a otimização de um modelo teórico a dados experimentais disponíveis na literatura, bem como obtidos nesse trabalho, por meio da modelagem computacional termodinâmica. Assim, espera-se uma modelagem coerente e que represente melhor os dados experimentais para esse sistema.

Metodologia:

A modelagem computacional do sistema em estudo foi realizada com auxílio do software *Factsage* [9]. Esse software é um dos maiores sistemas de computação de banco de dados totalmente integrados em termodinâmica química no mundo, programado segundo a metodologia CALPHAD [3]. Ele é composto por módulos onde são definidos os parâmetros da simulação do diagrama de fases.

Para construção teórica um diagrama de fases binário, a pressão constante, cujas variáveis são então a temperatura (T) e a composição (X), é necessário a definição da energia livre de Gibbs para cada composto envolvido no diagrama, assim como a energia livre de Gibbs das soluções. Dessa forma, a energia livre de Gibbs para cada composto é definida em função da entalpia de formação e da entropia, de acordo com a equação abaixo.

$$G = H(T) - T \cdot S(T)$$

Na descrição do diagrama da temperatura *versus* composição é necessário conhecer como se comporta a energia de Gibbs, quando se junta os componentes de um binário em uma solução, por exemplo. Nessa

situação a energia de Gibbs da solução será expressa pela contribuição da energia de Gibbs dos compostos puros (g_0), adicionado a contribuição referente a uma solução ideal (g_{id}) e, por fim, a contribuição referente a interação não ideal, definida com energia de Gibbs de excesso (g_{ex}). Portanto, a energia de Gibbs de uma solução pode ser descrita como:

$$g_{solução} = g_0 + g_{id} + g_{ex}$$

Para a parcela correspondente à energia livre de excesso usa-se o modelo de solução sub-regular de Redlich-Kister [10]. Esse modelo tenta descrever de forma realística o comportamento da energia de excesso, de diversos sistemas, em especial aqueles compostos por misturas de sais iônicos, a exemplo do presente trabalho. Contudo, os parâmetros necessários para a modelagem matemática da energia de excesso são desconhecidos e, para tanto, é necessário realizar ajustes com auxílio de dados experimentais. Para sistemas binários, o polinômio que expressa o modelo de Redlich-Kister é expresso por:

$$g_{ex} = x_A x_B \sum_{j=0}^n L_j (x_A - x_B)^j$$

onde, x_A e x_B são percentagens molares dos componentes do sistema. Já o termo L_j corresponde a uma função linear da temperatura, ou seja, $L_j = a_j + b_j T$ em que a_j e b_j são coeficientes ajustados através dos dados experimentais.

Os dados experimentais que alimentaram a otimização, foram obtidos por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC, do Inglês: *Differential scanning calorimetry*). O equipamento de DSC utilizado foi o da marca *Netsch*, modelo *STA 409PC-Luxx*. Para todas as medidas, foram determinadas as seguintes condições experimentais: massas para preparação da amostra não superiores a 100mg; massa das amostras: ~30mg; taxa do aquecimento de observação de 10K/min; atmosfera dinâmica de argônio, com fluxo a 50cm³/min; cadinhos de platina-ouro, tampados. Aliado a técnica de DSC empregou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de se observar as fases em que se encontravam as amostras cristalizadas. O equipamento utilizado foi um Hitachi TM3000.

Resultados e Discussão:

Através do trabalho de Thoma *et al.* [6] o que se observou para o sistema em estudo foi que há ocorrência de apenas um ponto invariante intermediário, que é o eutético. Apesar dessa característica ter sido observada, foi necessário realizar uma varredura mais detalhada do sistema em estudo, a fim de obter-se mais dados experimentais para poder realizar a otimização termodinâmica computacional do sistema.

A Figura 1 apresenta as diversas curvas de DSC obtidas para o sistema LiF–NdF₃. Para cada curva, o que se pode observar é a ocorrência de picos endotérmicos, que representam eventos térmicos que são típicos da região correspondente no diagrama de fases. Por exemplo, para as curvas de composição 0% e 23%, há apenas a ocorrência de um pico, isso representa que houve apenas evento endotérmico. No caso da curva com composição de 0% há somente fluoreto de lítio no equipamento e, portanto, o pico representa a fusão desse composto; já a curva com composição de 23% NdF₃ é onde há ocorrência do ponto eutético ou está muito próxima dessa região, ou seja, nesta composição há formação da fase líquida com menor temperatura em todo o sistema.

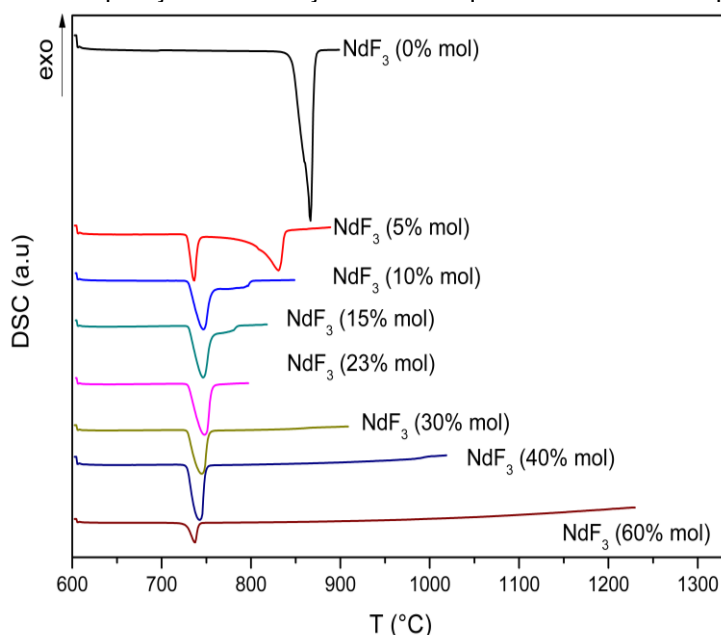


Figura. 1. Curvas de DSC para as diversas composições do sistema LiF–NdF₃.

Para as composições 5, 10, 15, 30, 40 e 60 mol%, o que se observou foi a formação de dois picos. O primeiro deles representa a reação eutética enquanto que o segundo representa a fusão total da mistura. As curvas de composição de 30, 40 e 60% apresentaram o segundo pico bastante suave, isso significa que a fusão ocorre em uma larga faixa de temperaturas, desde a temperatura eutética até a fusão total dos últimos cristais,

quando a amostra se torna completamente líquida. Para a curva de composição com 60 mol% NdF_3 a faixa de temperatura até a fusão completa é maior, sendo possível detectar a ocorrência da fusão total apenas por meio do software de análise gráfica. De forma geral, as curvas obtidas através da técnica de DSC apresentaram os eventos térmicos bem coerentes com aqueles observados por Thoma *et al.* [6].

A fim de caracterizar as fases presentes no binário LiF-NdF_3 , foi empregado a técnica de MEV nas amostras oriundas do experimento de DSC, para algumas composições do sistema. A MEV composição 23mol% retornou imagens (Figura 2) bastantes coerentes com o diagrama previsto. Pois, através dela foi possível observar a estrutura lamelar característica da cristalização no ponto eutético. Portanto, nessa composição há menor cristalização do LiF e NdF_3 de forma separada, ou seja, uma parte muito significativa, da composição da fase líquida possuía a proporção do eutético ao se cristalizar. Dessa forma, a imagem corrobora com a ideia da proximidade da composição 23mol% NdF_3 da amostra com a composição eutética invariante.

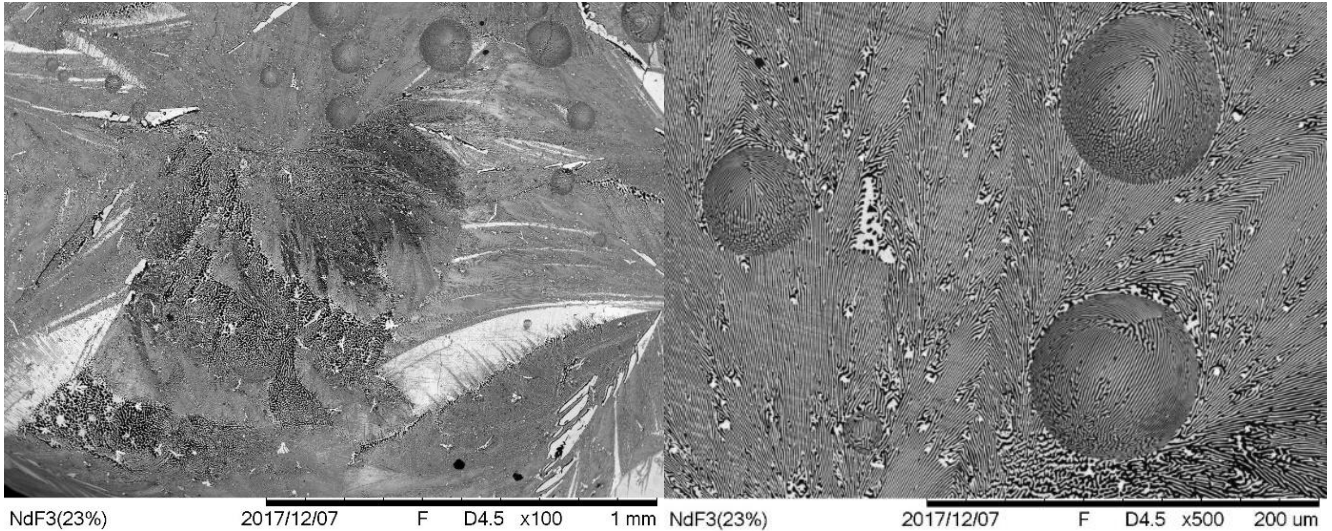


Figura. 2. Microscopia eletrônica de varredura da amostra com composição de 23mol% NdF_3 .

Uma vez que, além dos resultados obtidos das curvas de DSC, os dados experimentais utilizados para definir cada um dos compostos do sistema (LiF e NdF_3), bem como alguns pontos experimentais no diagrama $T - X$ estão disponíveis na literatura [6, 11, 12, 13], tornou-se possível a otimização do diagrama de fases do sistema LiF-NdF_3 . Para tanto, a energia livre de excesso de Gibbs para a fase líquida foi otimizado de acordo com o modelo polinomial de Redlich-Kister [10] usando o algoritmo de otimização Bayesiano do FactSage. Os valores resultantes da otimização para os parâmetros da energia de excesso, dados por L_0 e L_1 , foram: $L_0 = -23828,07 + 8,45T$ e $L_1 = 12990,98 - 11,02T$, sendo o parâmetro a dado em J/mol e o parâmetro b em $\text{J/mol} \cdot \text{K}^{-1}$. Embora esses valores não possam ser considerados como os únicos possíveis, eles representam a melhor otimização alcançada. A Figura 3 apresenta o diagrama de fases otimizado, juntamente com os pontos experimentais $T - X$ para comparação.

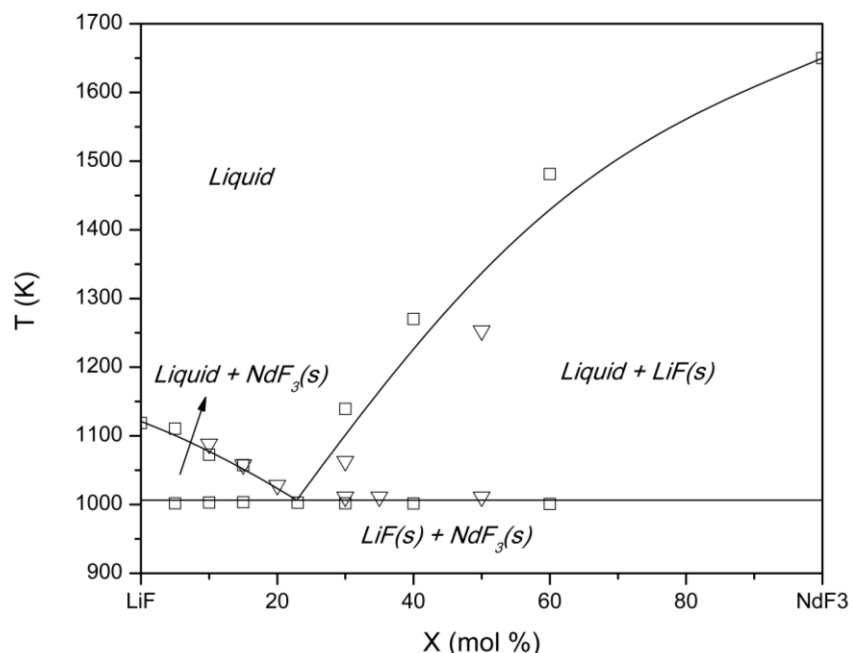


Figura. 3. Diagrama de fases simulado (linhas) juntamente com os dados experimentais da DSC (□) e literatura: ∇ - Thoma *et al.* [6].

Pode-se destacar que o diagrama de fases otimizado está em concordância com o esperado,

considerando os pontos experimentais disponíveis. As linhas *liquidus* foram satisfatoriamente descritas, assim como a *solidus*, com destaque para a temperatura das reações eutéticas, que estão em pleno acordo com os dados experimentais. Destaca-se, também, que o valor calculado para a composição do ponto eutético foi apenas ~0,15mol% menor que o valor experimental, bem como para a temperatura que foi aproximadamente 1% maior que o valor experimental. Entretanto, é necessário evidenciar que eventos térmicos próximos são bastantes difíceis de se detalhar, a exemplo das linhas *solidus* e *liquidus* muito próximos a composição eutética.

Juntamente com os outros dados apresentados neste trabalho, essa simulação numérica fornece uma descrição termodinâmica completa para o diagrama de fases LiF–NdF₃, uma vez que através da obtenção da energia livre de Gibbs é possível se deduzir as funções para os demais potenciais termodinâmicos, a exemplo da entalpia, entropia, energia livre de Helmholtz dentre outros.

Conclusões:

O diagrama de fases do sistema binário LiF–NdF₃ foi satisfatoriamente determinado de forma experimental e sua topologia está em concordância com o previsto na literatura. O emprego da técnica de DSC aliado a microscopia eletrônica de varredura foi de fundamental importância para determinação experimental da região próxima ao eutético. O modelo polinomial de Redlich–Kister [10] revelou-se plenamente satisfatório para representar a energia livre de Gibbs de excesso da fase líquida, a qual resulta dos efeitos de interações não ideais originados da mistura dos compostos, ao se formar as soluções. Assim, utilizando-se esse modelo, obteve-se uma otimização coerente resultando na modelagem computacional do diagrama de fases do sistema binário LiF–NdF₃, a qual mostrou-se coerente com o diagrama experimental reavaliado. Os dados termodinâmicos gerados para o sistema são uma contribuição importante para a formação de uma base de dados termodinâmicos consistente para fluoretos de terras raras, pois eles oferecem uma descrição termodinâmica completa para o sistema em estudo.

Referências bibliográficas

- [1] VAN LAAR, J. J. **Z. Phys. Chem.** v.63, p. 216 (1908); v.64, p. 257 (1908).
- [2] MEIJERING, J.L. Thermodynamical calculation of phase diagrams. In: Physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds. New York: **Chemical Publishing Company, Inc.**, 1960, 124–42.
- [3] KAUFMAN, L., Bernstein H. Computer calculation of phase diagrams. New York: **Academic Press**, 1970.
- [4] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quim. Nova**, Vol. 28, No. 1, 111-117, 2005.
- [5] Vieira Jr., N. D.; Ranieri, I. M.; Tarelho, L. V. G.; Wetter, N. U.; Baldochi, S. L.; Gomes, L.; de Matos, P. S. F.; de Rossi, W.; Nogueira, G. E. C.; Currol, L. C.; Barbosa, E. A.; Maldonado, E. P.; Morato, S. P.; **J. Alloys Compd.** 2002, 344, 231.
- [6] THOMA, R. E.; BRUNTON, G. D.; PENNEMAN, R. A.; KEENAN, T. K. Equilibrium Relations and Crystal Structure of Lithium Fluorolanthanate Phases. **Inorg. Chem.** v. 9(5), p.1096-1101, 1970.
- [7] FEDOROV P. P., Systems of Alkali and Rare-Earth Metal Fluorides, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, Vol. 44 Nº. 11 (1999).
- [8] VAN DER MEER, J. P. M.; KONINGS, R. J. M.; JACOBS, M. H. G.; OONK, H. A. J. Thermodynamic modelling of LiF–LnF₃ and LiF–AnF₃ phase diagrams, **J. Nucl. Mater.** v. 335 p. 345-352, 2004.
- [9] FACTSAGE, [http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_general.php].
- [10] REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solution. **Ind. Eng. Chem.**, v40, p. 345-348, 1948.
- [11] KIM, Y.-C.; OISHI, J. The enthalpy of formation of neodymium trifluoride. **J. Chem. Thermodyn.** v. 12, p.407-413, 1980.
- [12] BARIN, I.; KNACKE, O.; Kubaschewski, O. **Thermochemical Properties of Inorganic Substances**. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [13] BARIN, I. **Thermochemical Data of Pure Substances**. Berlim, VHC Verlagsgesellschaft, 1995.