INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Avaliação dos diagramas de fase do sistema $\text{LiF} - \text{GdF}_3 - \text{LuF}_3$
utilizando termodinâmica computacional**

IVANILDO ANTONIO DOS SANTOS

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Dra. Izilda Marcia Ranieri

SÃO PAULO, 2012

*Não sou nada.
Nunca serei nada.
Não posso querer ser nada.
À parte isso, tenho em mim
todos os sonhos do mundo.*

Álvaro de Campos

*Aos meus pais, Severina e Antonio,
por me concederem a aventura da
existência.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dra. Izilda Marcia Ranieri pela orientação competente e dedicada. Pelo incentivo e apoio constantes e pela amizade construída durante seis anos de trabalho.

Ao Dr. Detlef Klimm, pela orientação frutífera e pelo modo, acolhedor e paciente, que me recebeu durante o período de doutorado sanduíche no Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ - Berlim).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa no Brasil e no exterior, durante o doutorado sanduíche (SWE) no IKZ-Berlim. Ao DAAD (Deutscher Akademischer Austausch Dienst) pela seleção e apoio gerencial na realização do SWE.

Ao Dr. Nilson Dias Vieira Jr., superintendente do IPEN, por permitir a realização deste trabalho e ao IPEN pela infraestrutura.

À Dra. Sonia Licia Baldochi, gestora do Centro de Lasers e Aplicações e chefe do Laboratório de Crescimento de Cristais (LCC), por me acolher no CLA para realização desta pesquisa.

Aos alunos do grupo de crescimento de cristais, Jair de Moraes, Horácio Marconi, Fernando Rodrigues e Gerson Nakamura, pela convivência harmoniosa e amizade nestes seis anos de trabalho.

Aos alunos do CLA e do IPEN: Thiago Cordeiro, Fábio Lopes, Renata da Costa, Leandro Matioli, Ana Ballet, Jonas Jakutis, Patricia Ferrini, Letícia Sicchieri, pela amizade e discussões, sempre produtivas.

Aos amigos conhecidos no Instituto de Física da USP, Felisberto Alves, Nathaly Lopes, Fernando Rodrigues e Renata da Costa, pela amizade duradoura e por terem transformado a época de graduação em um tempo digno de ser lembrando com saudades.

Agradeço também, de modo especial:

À minha família, meus pais e irmãos: Irailda Lima, Sueli Santos e Iranildo Antonio, por sempre estarem ao meu lado, oferecendo apoio, compreensão e amor. Em particular, minha irmã Irailda, a quem minha gratidão é infinita, por tudo que representa em minha vida.

Ao Dr. Rodrigo Dal Bosco Fontana, pela imensa generosidade, não há papel suficiente que expresse minha gratidão.

Aos amigos, Gerson Nakamura, Heveline Vieira, Melina Paixão e Carlos Ferreira, pelo contato constante, apoio e carinho, inclusive, durante o período em que morei em Berlim.

À Alrenice de Castro pelo apoio, amizade e por me também encaminhar para a vida de professor.

Aos educadores que ao longo dos anos tiveram um papel central em minha existência.
À Professora Hilda Abril, que foi responsável por imprimir o ponto de inflexão que transformou minha existência, serei eternamente grato.

Às grandes amizades de todas as partes, que sempre me recebem com alegria:
Margarete Ferreira, Carlos de Góis, Luiz Barros, Ednaldo Fernandes, e Piê Soares.

Ivanildo dos Santos

Resumo

Neste trabalho, realizou-se o estudo que permitiu a otimização termodinâmica das seções binárias pertencentes ao diagrama de fase ternário do sistema $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$, para tanto o programa FactSage foi empregado na simulação computacional. Assim, o comportamento de fusão das misturas destes compostos foi elucidado, o que representa uma contribuição inovadora para o conhecimento das propriedades físicas e químicas destes materiais. Em particular, determinou-se a faixa de composições nas quais as soluções sólidas de $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$ e $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$ podem ser obtidas diretamente da fase líquida. Neste trabalho as três seções binárias, LiF-GdF_3 , LiF-LuF_3 e $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$ foram reavaliadas experimentalmente utilizando a calorimetria exploratória diferencial para a obtenção de dados mais precisos de temperatura *versus* composição, uma vez que foi possível minimizar a contaminação das amostras com compostos de oxigênio. A capacidade calorífica e outros dados calorimétricos foram também determinados experimentalmente e comparados com os existentes na literatura. Os termos da energia livre de Gibbs de excesso para as fases representadas como soluções, os quais descrevem os efeitos de interação não ideal entre os dois fluoretos nestas fases, foram expressos com sucesso pela modelo polinomial Redlich-Kister. Finalmente, o caminho de solidificação no diagrama de fase ternário $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$ pôde ser extrapolado de acordo com o formalismo de Kohler-Toop. Assim, pela primeira vez, a interação ternária entre os compostos LiF , GdF_3 e LuF_3 foi determinada.

Abstract

In this work, it was carried out the study that allowed the thermodynamic optimization of the binary sections belonging to the ternary phase diagram of the LiF-GdF₃-LuF₃ system, for this purpose the FactSage software was used in the computational simulation. Thus, the melting behavior of the mixture of these compounds has been elucidated, which represents an innovative contribution to the knowledge of the physical and chemical properties of these materials. In particular, it was determined the composition ranges in which the solid solutions of LiGd_xLu_{1-x}F₄ and Gd_xLu_{1-x}F₃ can be obtained directly from the liquid phase. In this work the three binary sections, LiF-GdF₃, LiF-LuF₃ and GdF₃-LuF₃, were evaluated using differential scanning calorimetry to obtain more accurate data of temperature *versus* composition, since it was possible to minimize the contamination of the samples due to oxygen compounds. The heat capacity and other calorimetric data were experimentally determined and compared with those cited in the literature. The terms of the Gibbs free excess energy for the solution phases, which describe the non ideal interaction effects between the two fluorides at these phases, were expressed by the Redlich-Kister polynomial model. Finally, the solidification path in the ternary phase diagram LiF-GdF₃-LuF₃ could be extrapolated according to the Kohler-Toop formalism. Thus, for the first time, the interaction between the ternary compounds LiF, GdF₃ and LuF₃ was determined.

Sumário

CAPÍTULO 1	13
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	16
CAPÍTULO 2	17
2 REVISÃO TEÓRICA	17
2.1 CONCEITOS DE TERMODINÂMICA	17
2.2 A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA	19
2.3 ENTALPIA E CAPACIDADE TÉRMICA	20
2.3.1 A LEI DE NEUMANN-KOPP	22
2.4 ENTROPIA E A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA	22
2.5 ESTABILIDADE TERMODINÂMICA E ENERGIA LIVRE DE GIBBS	24
2.6 SISTEMAS ABERTOS	27
2.6.1 VARIÁVEIS EXTENSIVAS E A RELAÇÃO FUNDAMENTAL	28
2.7 A REGRA DAS FASES DE GIBBS	30
2.8 SISTEMAS BINÁRIOS	31
2.9 ESTUDO DAS SOLUÇÕES	33
2.9.1 SOLUÇÕES IDEAIS	34
2.9.2 SOLUÇÕES REGULARES	36
2.9.3 SOLUÇÕES REAIS E O MODELO DE REDLICH-KISTER	37
2.10 COEXISTÊNCIA DE FASES	39
CAPÍTULO 3	43
3 REVISÃO DA LITERATURA	43
3.1 OS TRIFLUORESTOS DE TERRAS RARAS	43
3.1.1 TRANSIÇÕES POLIMÓRFICAS NOS TRF_3	43
3.1.2 DIAGRAMAS DE FASE DO TIPO $\text{TRF}_3\text{-TR}'\text{F}_3$	50
3.2 DIAGRAMAS DE FASE DO TIPO LiF-TRF_3	54
3.3 DADOS TÉRMICOS DOS COMPOSTOS LiF , TRF_3 e LiTRF_4	59
CAPÍTULO 4	65
4 METODOLOGIA	65
4.1 DSC APLICADA AO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FUSÃO DO SISTEMA $\text{LiF - GdF}_3 - \text{LuF}_3$	66
4.2 DSC APLICADA AO CÁLCULO DA CAPACIDADE TÉRMICA	68

4.3	MEV APLICADA À INVESTIGAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASE	70
4.4	MODELAGEM TERMODINÂMICA UTILIZANDO O PROGRAMA FACTSAGE.....	71
CAPÍTULO 5		73
5	RESULTADOS	73
5.1	AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DOS DIAGRAMAS DE FASES BINÁRIOS ..	73
5.1.1	O sistema LiF-LuF ₃	73
5.1.2	O sistema LiF-GdF ₃	76
5.1.3	O sistema GdF ₃ -LuF ₃	88
5.2	ANÁLISE TÉRMICA DAS SECÇÕES VERTICAIS NO SISTEMA LiF-GdF ₃ - LuF ₃	90
5.2.1	Avaliação da secção LiGdF ₄ -LiLuF ₄	90
5.2.2	Avaliação da secção GdF ₃ -LiLuF ₄	91
5.3	CAPACIDADE TÉRMICA A PRESSÃO CONSTANTE DOS FLUORETOS BASE	94
5.3.1	GdF ₃	94
5.3.2	LuF ₃	96
5.4	CAPACIDADE TÉRMICA DOS COMPOSTOS INTERMEDIÁRIOS (LnLF).....	98
5.4.1	GLF.....	98
5.4.2	LLF	100
5.5	ENTALPIA DE TRANSIÇÃO DE FASE E/OU FUSÃO DOS COMPOSTOS ESTUDADOS	101
5.6	SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA	104
5.6.1	Sistema LiF-LuF ₃	104
5.6.2	Sistema LiF-GdF ₃	107
5.6.3	Sistema GdF ₃ -LuF ₃	110
5.6.4	O sistema ternário LiF-GdF ₃ -LuF ₃	113
CAPÍTULO 6		124
6	CONCLUSÕES.....	124
7	APÊNDICE A	127
7.1	ESTUDO DO SISTEMA LiF-YF ₃	127
7.1.1	Capacidade térmica do YLF	129
7.1.1	Otimização termodinâmica do sistema LiF-YF ₃	130
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

Lista de Figuras

FIGURA 2-1: DIAGRAMA DE CLAPEYRON (PRESSÃO <i>VERSUS</i> VOLUME), MOSTRANDO AS CURVAS ISOTÉRMICAS (T_1 E T_2) E AS ADIABÁTICAS QUE PASSAM PELOS PONTOS A E B. FIGURA ADAPTADA DA REFERÊNCIA [14].	23
FIGURA 2-2: DIAGRAMA DE FASE BINÁRIO REPRESENTADO EM TRÊS DIMENSÕES COM A REPRESENTAÇÃO DE UM PLANO DE INTERSEÇÃO EM UMA PRESSÃO FIXA (1 ATM). FIGURA ADAPTADA DE [15].	31
FIGURA 2-3: DIAGRAMAS DE FASE HIPOTÉTICOS EXEMPLIFICANDO TRÊS TIPOS DE SOLIDIFICAÇÃO: A) FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA (SS) TOTAL; B) FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO PARCIAL (SS: A+B) E; C) SOLIDIFICAÇÃO ONDE NÃO HÁ FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA. FIGURAS ADAPTADOS DA REFERÊNCIA [15].	34
FIGURA 2-4- GRÁFICO MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DE CADA TERMO DA ENERGIA DE GIBBS PARA A MISTURA Cd-Sb [SEMINÁRIO DO DR. DETLEF KLIMM - CLA].	37
FIGURA 2-5- REPRESENTAÇÃO DAS ENERGIAS LIVRES DE DUAS FASES S E L QUE COEXISTEM À TEMPERATURA T_0 EM UMA MISTURA BINÁRIA DE COMPONENTES A E B. FIGURA ADAPTADA DA REFERÊNCIA [15].	41
FIGURA 2-6: DETERMINAÇÃO DE UM DIAGRAMA DE FASE A – B HIPOTÉTICO POR MEIO DO MÉTODO DA TANGENTE [25].	42
FIGURA 3-1: DADOS DE TRANSIÇÕES DE FASE NOS TRIFLUORETOS DE TERRAS RARAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA REPORTADOS POR THOMA <i>ET AL.</i> [30], COMPARADOS COM DADOS DE SPEDDING <i>ET AL.</i> [1].	44
FIGURA 3-2: DADOS DE TRANSIÇÕES DE FASE NOS TRIFLUORETOS DE TERRAS RARAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. A) DIAGRAMA REPORTADO POR THOMA <i>ET AL.</i> [30]; B) DIAGRAMA PROPOSTO POR PASTOR <i>ET AL.</i> [33].	46
FIGURA 3-3: DADOS DE TRANSIÇÕES DE FASE NOS TRIFLUORETOS DE TERRAS RARAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA REPORTADOS POR SOBOLEV <i>ET AL.</i> [34], COMPARADOS COM DADOS REPORTADOS POR SPEDDING <i>ET AL.</i> [31].	47
FIGURA 3-4: DIAGRAMAS DE FASES DOS SISTEMAS GdF_3 - Gd_2O_3 , QUE FOI INVESTIGADO INICIALMENTE POR KOSAK <i>ET AL.</i> [35] E DEPOIS POR SOBOLEV <i>ET AL.</i> [26], MOSTRANDO A REGIÃO DE ESTABILIDADE DA ESTRUTURA TISONITA DO LaF_3 .	49
FIGURA 3-5: REGIÕES DE ESTABILIDADE DOS TRIFLUORETOS DE TERRAS RARAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PROPOSTAS POR GREIS <i>ET AL.</i> [10].	50
FIGURA 3-6: DIAGRAMAS DE FASES DOS SISTEMAS GdF_3 - TRF_3 (TR = Tb, Ho, Er E Yb), ONDE AS REGIÕES DE ESTABILIDADE SÃO IDENTIFICADAS POR: L: LÍQUIDO; A: ESTRUTURA TISONITA (LaF_3); B: ESTRUTURA ORTORRÔMBICA ($B-YF_3$); E C: ESTRUTURA HEXAGONAL ($A-YF_3$) [36].	51
FIGURA 3-7: DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA GdF_3 - LuF_3 PROPOSTO POR SOBOLEV [37].	52
FIGURA 3-8: DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA GdF_3 - LuF_3 REPORTADO POR RANIERI <i>ET AL.</i> [12].	53
FIGURA 3-9: DIAGRAMA DE FASE OBTIDO POR THOMA <i>ET AL.</i> [38] PARA O SISTEMA LiF - YF_3 .	55
FIGURA 3-10: DIAGRAMAS DE FASE PUBLICADOS POR THOMA <i>ET AL.</i> [19] PARA OS SISTEMAS LiF - TRF_3 (TR= La - Sm).	56
FIGURA 3-11: DIAGRAMAS DE FASE PUBLICADOS POR THOMA <i>ET AL.</i> [19] PARA OS SISTEMAS LiF - TRF_3 (TR= Eu - Lu).	57
FIGURA 3-12: CAPACIDADE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA OS COMPOSTOS YF_3 , GdF_3 E LuF_3 , REPORTADA POR SPEDDING <i>ET AL.</i> [46, 47].	60
FIGURA 3-13: CAPACIDADE TÉRMICA DOS COMPOSTOS YF_3 , GdF_3 E LuF_3 A BAIXAS TEMPERATURAS [48].	62
FIGURA 4-1 EXEMPLO DA DETERMINAÇÃO DE UM DIAGRAMA DE FASE BINÁRIO HIPOTÉTICO A PARTIR DAS CURVAS DE DTA PARA DIVERSAS COMPOSIÇÕES [65].	67
FIGURA 4-2: TELA INICIAL DO PROGRAMA DE SIMULAÇÃO FACTSAGE MOSTRANDO OS BOTÕES QUE REPRESENTAM CADA MÓDULO DO PROGRAMA.	71
FIGURA 5-1: CURVAS DE DSC OBTIDAS PARA DIVERSAS COMPOSIÇÕES DO SISTEMA LiF - LuF_3 .	75
FIGURA 5-2- DIAGRAMA DE FASE EXPERIMENTAL DO SISTEMA LiF - LuF_3 DETERMINADO UTILIZANDO DSC.	75
FIGURA 5-3: CURVAS DE DSC PARA O COMPOSTO GdF_3 OBTIDAS À TAXA DE AQUECIMENTO DE 40 K/MIN.	78
FIGURA 5-4: CURVAS DE DSC PARA O COMPOSTO GdF_3 OBTIDAS À TAXA DE AQUECIMENTO DE 30 K/MIN.	79
FIGURA 5-5: CURVAS DE DSC PARA O COMPOSTO GdF_3 OBTIDAS À TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 K/MIN.	80

FIGURA 5-6: CURVAS DE DSC OBTIDAS PARA UMA COMPOSIÇÃO DE 96,2 MOL% GdF_3 - 3,8 MOL% Gd_2O_3 À TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 K/MIN.	82
FIGURA 5-7: EQUIPAMENTO DE DSC UTILIZADO NAS MEDIADAS DE ANÁLISE TÉRMICA. NO DETALHE, O OST, POSICIONADO ABAIXO DO PORTA AMOSTRAS DO SISTEMA.	83
FIGURA 5-8: CURVAS DE DSC OBTIDAS PARA O GdF_3 UTILIZANDO-SE A ARMADILHA PARA OXIGÊNIO INSTALADA NA CÂMARA DE EXPERIMENTO.	84
FIGURA 5-9: FOTOGRAFIA DO CADINHO CONTENDO GdF_3 APÓS A ANÁLISE POR DSC UTILIZANDO O SISTEMA OST PARA CAPTURA DE OXIGÊNIO DURANTE A MEDIDA.	85
FIGURA 5-10: CURVAS DE DSC OBTIDAS PARA DIVERSAS COMPOSIÇÕES DO SISTEMA LiF-GdF_3	86
FIGURA 5-11- DIAGRAMA DE FASES EXPERIMENTAL DO SISTEMA LiF-GdF_3 DETERMINADO UTILIZANDO A DSC.	87
FIGURA 5-12: CURVAS DE DSC OBTIDAS PARA ALGUMAS COMPOSIÇÕES DO SISTEMA $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$	89
FIGURA 5-13: DIAGRAMA DE FASES EXPERIMENTAL DO SISTEMA $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$ DETERMINADO POR DSC.	90
FIGURA 5-14- SECÇÃO VERTICAL $\text{LiGdF}_4\text{-LiLuF}_4$. OS CÍRCULOS REPRESENTAM OS PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS. AS LINHAS SÓLIDAS SÃO FRONTEIRAS ENTRE FASES.	91
FIGURA 5-15: SECÇÃO VERTICAL $\text{GdF}_3\text{-LiLuF}_4$. OS QUADRADOS REPRESENTAM OS PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS. AS LINHAS SÓLIDAS SÃO APENAS GUIAS PARA OS PONTOS EXPERIMENTAIS.	92
FIGURA 5-16: MICROESTRUTURAS DE ALGUMAS AMOSTRAS DO SISTEMA $\text{GdF}_3\text{-LLF}$. NAS MICROGRAFIAS A FASE CLARA REFERE-SE A CRISTALIZAÇÃO DO TRIFLUORETO BASE, A FASE CINZA AO COMPOSTO TERNÁRIO E A FASE PRETA AO LiF	93
FIGURA 5-17: CONCENTRAÇÕES ESTIMADAS DE TERRAS RARAS UTILIZANDO EDS NAS AMOSTRAS OBSERVADAS AO MEV.	94
FIGURA 5-18- CAPACIDADE CALORÍFICA DO GdF_3 OBTIDA EXPERIMENTALMENTE POR DSC ($\square$); AJUSTE DOS DADOS DISPONIBILIZADOS POR BARIN [23] ($\circ$) UTILIZANDO O MODELO POLINOMIAL.	96
FIGURA 5-19: CAPACIDADE CALORÍFICA DO LuF_3 OBTIDA EXPERIMENTALMENTE POR DSC E RESPECTIVO AJUSTE DOS DADOS UTILIZANDO O MODELO POLINOMIAL; OS DADOS REPORTADOS POR SPEDDING [46] ESTÃO EM AZUL; OS DADOS PUBLICADOS POR FLOTOW <i>ET AL.</i> [48] ESTÃO REPRESENTADOS POR TRIÂNGULOS E A LINHA VERMELHA PONTILHA É A CURVA RELATIVA À FUNÇÃO PROPOSTA POR LYAPUNOV <i>ET AL.</i> [60].	97
FIGURA 5-20 - DADOS DE CAPACIDADE CALORÍFICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPOSTO GLF OBTIDOS POR DSC (QUADRADOS) E RESPECTIVA AJUSTE UTILIZANDO O MODELO POLINOMIAL; A ESTIMATIVA OBTIDA PELA LEI DE NEUMANN-KOPP CORRESPONDE À LINHA TRACEJADA.	99
FIGURA 5-21 - DADOS DE CAPACIDADE CALORÍFICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPOSTO LiLuF_4 OBTIDOS POR DSC (EM AZUL) E RESPECTIVO AJUSTE UTILIZANDO O MODELO POLINOMIAL; A ESTIMATIVA OBTIDA PELA LEI DE NEUMANN-KOPP CORRESPONDE À LINHA TRACEJADA.	101
FIGURA 5-22: AVALIAÇÃO DA ENTALPIA DE TRANSIÇÃO DE FASE POLIMÓRFICA DO GdF_3 POR MEIO DO CÁLCULO DA ÁREA DO PICO ENDOTÉRMICO CORRESPONDENTE À TRANSIÇÃO POLIMÓRFICA.	102
FIGURA 5-23 – DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA LiF-LuF_3 OTIMIZADO USANDO O POLINÔMIO DE REDLICH – KISTER. OS ($\square$) REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NESTE TRABALHO (FIGURA 5-2). OS DEMAIS PONTOS FORAM EXTRAÍDOS DA LITERATURA: ($\circ$) – THOMA <i>ET AL.</i> [19] E (Δ) – HARRIS <i>ET AL.</i> [24].	106
FIGURA 5-24- OTIMIZAÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA LiF-GdF_3 . OS PONTOS VERMELHOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NESTE TRABALHO (FIGURA 5-11).	109
FIGURA 5-25 – DIAGRAMA DE FASE CALCULADO PARA O SISTEMA $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$, OBTIDO DE ACORDO COM OS PARÂMETROS DE ENERGIA DE EXCESSO QUE CONSTAM NA TABELA 5-9. AS LETRAS REPRESENTAM AS REGIÕES DE COEXISTÊNCIA DE FASES: A = LÍQUIDO + SS-TISONITA; B = SS-ORTORRÔMBICA + SS-TISONITA; C = LÍQUIDO + SS-ORTORRÔMBICA; D = SS-ORTORRÔMBICA + SS-HEXAGONAL; E = LÍQUIDO + SS-HEXAGONAL.	111
FIGURA 5-26: PROJEÇÃO LÍQUIDA CALCULADA PARA O SISTEMA TERNÁRIO $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$	113
FIGURA 5-27: PROJEÇÃO LÍQUIDA CALCULADA PARA O SISTEMA TERNÁRIO $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$ JUNTAMENTE COM OS DIAGRAMAS BINÁRIOS QUE COMPÕEM O SISTEMA.	114

FIGURA 5-28: SECÇÃO $\text{LiGdF}_4\text{-LiLuF}_4$ CALCULADA A PARTIR DA EXTRAPOLAÇÃO TERNÁRIA OBTIDA PARA O SISTEMA $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$, JUNTAMENTE COM OS PONTOS EXPERIMENTAIS DETERMINADOS POR DSC PARA ESTA SECÇÃO. AS LETRAS REPRESENTAM AS REGIÕES DE COEXISTÊNCIA DE FASES: A = LÍQUIDO + SCHEELITA; B = LÍQUIDO + SS-ORTORRÔMBICA + SCHEELITA.	115
FIGURA 5-29: SECÇÃO $\text{LiGdF}_4\text{-LiLuF}_4$ CALCULADA A PARTIR DA EXTRAPOLAÇÃO TERNÁRIA OBTIDA PARA O SISTEMA $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$, JUNTAMENTE COM OS PONTOS EXPERIMENTAIS DETERMINADOS POR DSC PARA ESTA SECÇÃO. AS LETRAS REPRESENTAM AS REGIÕES DE COEXISTÊNCIA DE FASES: A = LÍQUIDO + SCHEELITA; B = LÍQUIDO + GdF_3 -ORTORRÔMBICO + SCHEELITA.	117
FIGURA 5-30: SECÇÃO $\text{LiGdF}_4\text{-LuF}_3$ CALCULADA A PARTIR DA EXTRAPOLAÇÃO TERNÁRIA OBTIDA PARA O SISTEMA $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$. AS LETRAS REPRESENTAM AS REGIÕES DE COEXISTÊNCIA DE FASES: A = LÍQUIDO + SS-HEXAGONAL; B = LÍQUIDO + SS-ORTORRÔMBICA + SS-HEXAGONAL; C = LÍQUIDO + SS-ORTORRÔMBICA + SCHEELITA.	118
FIGURA 5-31: SEQUÊNCIA DE ISOTERMAS PARA QUATRO TEMPERATURAS DIFERENTES: LINHAS EM VERMELHO (1040 K); LINHAS EM AZUL (1060 K); LINHAS EM VERDE (1075 K); E LINHAS EM PRETO (1090).	119
FIGURA 5-32: ISOTERMA À TEMPERATURA DE 1040 K: AS LETRAS REPRESENTAM AS SEGUINTE COEXISTÊNCIAS DE FASES: A = LÍQUIDO + SCHEELITA; B = LÍQUIDO + SCHEELITA + SS-ORTORRÔMBICA; C = LÍQUIDO + SS-ORTORRÔMBICA; D = SCHEELITA + SS-ORTORRÔMBICA; E E = LÍQUIDO + LiF.	120
FIGURA 5-33: ISOTERMA À TEMPERATURA DE 1060 K: AS LETRAS REPRESENTAM AS SEGUINTE COEXISTÊNCIAS DE FASES: A = LÍQUIDO + SCHEELITA; B = LÍQUIDO + SCHEELITA + SS-ORTORRÔMBICA; C = LÍQUIDO + SS-ORTORRÔMBICA; D = SCHEELITA + SS-ORTORRÔMBICA; E E = LÍQUIDO + LiF.	120
FIGURA 5-34: ISOTERMA À TEMPERATURA DE 1075 K: AS LETRAS REPRESENTAM AS SEGUINTE COEXISTÊNCIAS DE FASES: A = LÍQUIDO + SCHEELITA; B = LÍQUIDO + SCHEELITA + SS-ORTORRÔMBICA; C = LÍQUIDO + SS-ORTORRÔMBICA; D = SCHEELITA + SS-ORTORRÔMBICA; E E = LÍQUIDO + LiF.	121
FIGURA 5-35: ISOTERMA À TEMPERATURA DE 1090 K: AS LETRAS REPRESENTAM AS SEGUINTE COEXISTÊNCIAS DE FASES: A = LÍQUIDO + SCHEELITA; B = LÍQUIDO + SCHEELITA + SS-ORTORRÔMBICA; C = LÍQUIDO + SS-ORTORRÔMBICA; D = SCHEELITA + SS-ORTORRÔMBICA; E E = LÍQUIDO + LiF.	121
FIGURA 5-36: CÁLCULO DA SECÇÃO $\text{LiGdF}_4\text{-LiLuF}_4$ CONSIDERANDO-SE AS ISOTERMAS NA REGIÃO DE TEMPERATURA ENTRE 1030 E 1080 K. SÍMBOLOS EM VERMELHOS: COMPOSIÇÕES OBTIDAS DIRETAMENTE DAS ISOTERMAS TERNÁRIAS; SÍMBOLOS EM AZUL: PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS POR DSC.	122
FIGURA 5-37: SECÇÃO $\text{GdF}_3\text{-LiLuF}_4$ CALCULADA A PARTIR DA EXTRAPOLAÇÃO TERNÁRIA OBTIDA PARA O SISTEMA $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$, JUNTAMENTE COM OS PONTOS EXPERIMENTAIS DETERMINADOS POR DSC PARA ESTA SECÇÃO. AS LETRAS REPRESENTAM AS REGIÕES DE COEXISTÊNCIA DE FASES: A = LÍQUIDO + SS-TISONITA; B = LÍQUIDO + SS-ORTORRÔMBICA + SS-TISONITA; C = LÍQUIDO + SS-ORTORRÔMBICA + SCHEELITA; D = LÍQUIDO + SCHEELITA.	123
FIGURA 7-1: CURVAS DE DTA OBTIDAS PARA ALGUMAS COMPOSIÇÕES DO SISTEMA LiF-YF_3	128
FIGURA 7-2: DIAGRAMA DE FASES EXPERIMENTAL DO SISTEMA LiF-YF_3 DETERMINADO POR THOMA <i>ET AL.</i> [38] E CONFIRMADO NESTE TRABALHO.	129
FIGURA 7-3- DADOS DE CAPACIDADE CALORÍFICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPOSTO YLF OBTIDOS POR DSC (QUADRADOS) E RESPECTIVO AJUSTE POLINOMIAL; A ESTIMATIVA OBTIDA PELA LEI DE NEUMANN-KOPP CORRESPONDE À LINHA TRACEJADA.	130
FIGURA 7-4- DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA LiF-YF_3 OTIMIZADO USANDO O POLINÔMIO DE REDLICH – KISTER. OS QUADRADOS VERMELHOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS PUBLICADOS POR THOMA [38]; OS VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS POR DTA NESTE TRABALHO ESTÃO EM AZUL.	131

Lista de Tabelas

TABELA 3-1: NÚMERO ATÔMICO E RAIOS IÔNICOS DOS ELEMENTOS DE TERRAS RARAS NOS CRISTAIS DO TIPO LiTRF_4 (NC = 8).	56
TABELA 3-2: ENTALPIA DE TRANSIÇÃO DE FASE E FUSÃO PARA OS TRF_3 DE ACORDO COM SPEDDING <i>ET AL.</i> [46].	60
TABELA 3-3: ENTALPIA DE TRANSIÇÃO DE FASE E FUSÃO PARA OS TRF_3 DE ACORDO COM SPEDDING <i>ET AL.</i> [47].	61
TABELA 3-4: DADOS TÉRMICOS À TEMPERATURA PADRÃO (298.15 K) RECOMENDADOS POR FLOTOW <i>ET AL.</i> [48] PARA OS COMPOSTOS YF_3 , GdF_3 E LuF_3 NA FASE ORTORRÔMBICA DE BAIXA TEMPERATURA.	63
TABELA 5-1: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DE TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO PARA OS PONTOS INVARIANTES DO SISTEMA LiF-LuF_3 DETERMINADOS NESTE TRABALHO E AQUELES REPORTADOS NA LITERATURA.	76
TABELA 5-2: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DE TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO PARA OS PONTOS INVARIANTES DO SISTEMA LiF-GdF_3 DETERMINADOS NESTE TRABALHO E AQUELES REPORTADOS NA LITERATURA.	87
TABELA 5-3: COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE ΔH_f E ΔH_t (KJ/MOL) DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE E AQUELES REPORTADOS NA LITERATURA.	103
TABELA 5-4: RESUMO DOS DADOS TERMODINÂMICOS UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DO DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA LiF-LuF_3 E DOS DADOS CALCULADOS A PARTIR DA OTIMIZAÇÃO COMPUTACIONAL.	105
TABELA 5-5: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DE TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO PARA OS PONTOS INVARIANTES DO SISTEMA LiF-LuF_3 DETERMINADOS E AVALIADOS NESTE TRABALHO COM AQUELES REPORTADOS NA LITERATURA.	107
TABELA 5-6: RESUMO DAS INFORMAÇÕES TERMODINÂMICAS UTILIZADAS NA SIMULAÇÃO DO DIAGRAMA DE FASE LiF-GdF_3	108
TABELA 5-7: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DE TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO PARA OS PONTOS INVARIANTES DO SISTEMA LiF-GdF_3 DETERMINADOS NESTE TRABALHO E AQUELES REPORTADOS NA LITERATURA.	110
TABELA 5-8: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DE TEMPERATURAS E COMPOSIÇÕES PARA OS PONTOS INVARIANTES DO SISTEMA GdF_3 - LuF_3 DETERMINADOS NESTE TRABALHO E AQUELES REPORTADOS NA LITERATURA.	112
TABELA 5-9: PARÂMETROS DE ENERGIA DE EXCESSO PARA AS SOLUÇÕES QUE COMPÕEM O SISTEMA GdF_3 - LuF_3	112
TABELA 7-1: DADOS DE TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO PARA OS PONTOS INVARIANTES DO SISTEMA LiF-YF_3 DE ACORDO COM O REPORTADO NA LITERATURA.	129
TABELA 7-2: RESUMO DAS INFORMAÇÕES CALORIMÉTRICAS UTILIZADAS NAS SIMULAÇÕES DOS DIAGRAMAS DE FASES BINÁRIOS PARA CADA COMPOSTO ENVOLVIDO NOS SISTEMAS EM ESTUDO [23].	131

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Na área de ciência e engenharia de materiais os diagramas de fases são a base para o estudo de uma enorme variedade de temas, tais como: processos de solidificação, oxidação, crescimento de cristais, reações do estado sólido, transformações de fases e etc. Assim, a leitura de um diagrama de fases permite observar a configuração das fases de um sistema quando este se encontra nas condições de equilíbrio.

Neste contexto, do ponto de vista conceitual, entende-se por condições de equilíbrio a invariância das propriedades de um sistema em função do tempo. Assim, na ausência de perturbações externas, as variáveis do sistema (*e.g.* temperatura, pressão e potencial químico) permanecem inalteradas infinitamente. Dependendo dos componentes e condições consideradas, os sistemas resultarão em configurações que são classificadas como homogêneas ou heterogêneas. Para os sistemas heterogêneos observa-se a existência de mais de uma fase que, microscopicamente, são porções do sistema que apresentam o mesmo estado de agregação, como líquido, gasoso e os diversos estados cristalinos.

Inicialmente os diagramas de fases 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], que utilizou modelos de soluções ideais ou regulares para calcular os primeiros diagramas binários. Em seguida Meijering [2], também utilizando soluções ideais ou regulares estendeu os cálculos para os diagramas de fases de maior ordem. Considerando-se as 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.

O Laboratório de Crescimento de Cristais (LCC) do CLA-IPEN nos últimos anos tem realizado diversos estudos em sistemas do tipo LiF-TRF_3 ($\text{TR} = \text{Y, Gd, Lu}$). A particularidade destes sistemas é que todos contêm uma fase intermediária que cristaliza na estrutura scheelita LiTRF_4 (grupo espacial $I4_1/a$). O comportamento de fusão destes compostos apresenta uma decomposição peritética para $\text{TR} = \text{Eu, Gd, Tb e Dy}$, mas a composição do líquido peritético desloca-se nesta sequência em direção à linha *solidus* da fase LiTRF_4 (TRLF). Estes compostos fundem congruentemente para $\text{TR} = \text{Y, Ho a Lu}$, se os compostos base forem de alta pureza e a atmosfera ambiente for livre de oxigênio residual ou umidade.

Cristais mistos do tipo $\text{Li}(\text{TR, TR}')\text{F}_4$ ($\text{TR} = \text{Y ou Lu e TR}' = \text{Gd ou Lu}$) foram estudados visando obter novas matrizes laser ativas com características diferenciadas, tais como, alta concentração de dopantes como o Nd e bandas de emissão mais largas. Estas características são importantes na produção de lasers, pois permitem a obtenção de coeficientes de ganho maiores [4], sendo que uma banda de emissão larga é desejável para a produção de pulsos laser ultracurtos [5].

No caso dos cristais mistos do tipo $\text{Li}(\text{Gd,Lu})\text{F}_4$ ($(\text{Gd,Lu})\text{LF}$) investigou-se o comportamento de fusão congruente do LLF quando a este é adicionado o composto GLF, o qual apresenta decomposição peritética [6, 7, 8]. Determinou-se que as scheelitas $(\text{Gd,Lu})\text{LF}$, são estáveis a baixas temperaturas em toda a faixa de composições. Apenas as scheelitas mistas ricas em Lu fundem diretamente durante o aquecimento. No entanto, este processo de fusão não é congruente, já que os cristais mistos são soluções sólidas e como tal apresentam o fenômeno de segregação de um dos componentes [9]. Por outro lado, as scheelitas mistas ricas em Gd apresentam uma decomposição que resulta na região de solidificação primária das soluções mistas de $(\text{Gd,Lu})\text{F}_3$, de estrutura ortorrômbica.

Os trifluoretos de terras raras (TRF_3) compreendidos entre Pm e o Lu cristalizam à temperatura ambiente na estrutura ortorrômbica (isoestrutura ao $\beta\text{-YF}_3$), cujo grupo espacial é o Pnma . Os TRF_3 a partir do La até o Nd apresentam a estrutura tisonita do LaF_3 ($\text{P}\bar{3}c1$). Alguns desses trifluoretos apresentam transição polimórfica a altas temperaturas: a) os TRF_3 compreendidos entre o La e Nd e entre o Tb e o Ho não apresentam polimorfismo; b) aqueles cuja terra rara varia entre o Pm e o Gd apresentam transição

polimórfica para a fase tisonita; e para as demais terras raras, ou seja, do Er até o Lu a transições de fase, a altas temperaturas, são para a estrutura hexagonal do α -YF₃.

Segundo Greis *et al.* [10], que reavaliaram as transições de fases nos trifluoretos de terras raras, os TRF₃ leves (La – Nd) sofrem uma transição de segunda ordem, denominada de desordem aniônica. Assim, estabeleceu-se que, para as terras raras leves, a estrutura trigonal ($P\bar{3}c1$, $Z=6$) é mais importante à temperatura ambiente, enquanto que a altas temperaturas, a estrutura cristalina predominante passa a ser aquela pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$ ($Z=2$). Para os compostos intermediários, SmF₃, EuF₃ e GdF₃, propôs-se a ocorrência de duas transições de fase em função da temperatura. Na primeira, a estrutura ortorrômbica ($Pnma$) dá origem a uma estrutura trigonal ($P\bar{3}c1$), e a transição subsequente determina a estrutura pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$. Para terras raras com raios iônicos inferiores ao do ítrio, a transição de fase polimórfica ocorre de ortorrômbica para hexagonal (α -YF₃), com grupo espacial $P\bar{3}m1$. Para os trifluoretos intermediários, TbF₃, DyF₃ e HoF₃, não se observou transição de fase polimórfica e a cristalização ocorre direto para a estrutura ortorrômbica.

Levando-se em consideração a quantidade de dados experimentais obtidos nos últimos anos para os sistemas binários LiF-TRF₃ (TR= Gd ou Lu) [7, 8] e GdF₃-TRF₃ (TR= Lu ou Y) [11, 12] optou-se por realizar uma descrição completa das relações de fases no sistema ternário LiF-GdF₃-LuF₃. Neste contexto, a simulação computacional, juntamente com a reavaliação experimental das propriedades térmicas deste sistema, foi empregada para explorar suas potencialidades, incluindo o que tange as possibilidades de crescimento de cristais mistos de LiGd_{1-x}Lu_xF₄ e Gd_{1-x}Lu_xF₃.

Para esta tarefa utilizou-se o programa comercial FactSage [13]. Inicialmente o diagrama binário LiF-YF₃ foi avaliado, pois para este sistema os dados experimentais disponíveis na literatura estão consolidados. Posteriormente, precedeu-se com a reavaliação experimental e otimização dos diagramas de fases dos subsistemas binários LiF-LuF₃, LiF-GdF₃ e GdF₃-LuF₃, para finalmente se obter a extrapolação diagrama de fases ternário. O êxito deste trabalho possui particular importância para as pesquisas desenvolvidas no LCC, pois estabelece o domínio de uma nova técnica, a termodinâmica computacional, para o estudo e desenvolvimento de novos materiais.

1.1 OBJETIVOS

Esta tese de doutorado teve por objetivo efetuar a avaliação do diagrama de fases do sistema $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$, utilizando a análise térmica e a modelagem termodinâmica, com o intuito de se estabelecer uma base de dados termodinâmicos consistente para os fluoretos relacionados.

Especificamente, na obtenção de dados experimentais confiáveis para a construção dos diagramas de fases dos sistemas binários a serem otimizados, foi empregada a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para: a) a reavaliação dos diagramas binários, LiF-LuF_3 , LiF-GdF_3 e $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$; b) a determinação das secções verticais LLF-GdF_3 e GLF-LLF , pertencentes ao sistema ternário $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$; e c) a determinação da entalpia de fusão e de transição de fases, bem como avaliação da função capacidade calorífica, $C_p(T)$, dos compostos em estudo. No caso da capacidade calorífica, em particular, pretendia-se fazer uma avaliação da técnica de DSC na obtenção desses dados calorimétricos utilizando um equipamento já existente em nossos laboratórios.

Com relação à modelagem computacional, o objetivo foi dominar o manuseio do programa comercial FactSage, a fim de se obter os melhores ajustes dos dados experimentais na modelagem termodinâmica dos sistemas binários LiF-LuF_3 , LiF-GdF_3 e $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$. Como consequência principal objetivava-se determinar as energias de excesso de Gibbs para a fase líquida de cada sistema para finalmente, realizar uma extrapolação para o sistema ternário $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$ e consolidar seus dados calorimétricos.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 CONCEITOS DE TERMODINÂMICA

Neste capítulo serão abordados os principais conceitos de termodinâmica que são essenciais para se compreender a fundamentação teórica envolvida nos cálculos de diagramas de equilíbrio. Inicialmente, as definições básicas relacionadas aos termos envolvidos no tratamento destes diagramas, tais como: **sistemas, componentes, fases e graus de liberdade**, serão brevemente discutidas. Ao longo deste capítulo, os principais textos consultados como referência foram os livros de Oliveira [14], Bergeron [15] e Pelton [16], cuja citação aparecerá em pontos específicos, entretanto, evitou-se a repetição exaustiva.

Sistema: no contexto da termodinâmica, entende-se por sistema qualquer parte material do universo que pode ser arbitrariamente isolada de sua vizinhança. Um sistema pode ser tão pequeno quanto desejado, de forma que, um sistema maior pode ser composto por subsistemas menores [15]. Para dar um exemplo que se relaciona com o escopo deste trabalho, podem-se considerar as interações entre os compostos fluoreto de lítio (LiF) e trifluoreto de lutécio (LuF_3), constituindo-se assim, a análise do sistema LiF-LuF_3 . Isoladamente os compostos LiF e LuF_3 formam sistemas menores que também podem ser isolados e investigados do ponto de vista de suas mudanças com a variação de determinados parâmetros, como temperatura ou pressão, por exemplo.

Componentes: os componentes de um sistema são o menor número de variáveis químicas independentes, necessárias e suficientes para descrever a composição de cada fase presente no sistema em equilíbrio. Recorrendo ao exemplo do item anterior, no sistema fluoreto de lítio e fluoreto de lutécio, LiF e LuF_3 são os componentes deste sistema, já que todas as fases e reações podem ser descritas usando apenas esses dois compostos. Os átomos de lítio, flúor e lutécio não se enquadram como componentes para este sistema, já que não representam a menor quantidade de substâncias químicas necessárias para expressar o sistema.

Fase: fases são porções fisicamente e quimicamente homogêneas de um sistema e que se diferenciam de outras partes do mesmo por possuírem características físicas distintas. Do ponto de vista microscópico, são porções do sistema que apresentam o mesmo estado de agregação, como líquido, gasoso e os diversos estados cristalinos. Nota-se, assim, que os gases aparecem sempre na forma de soluções com fase única, enquanto os demais estados, líquido e sólido, existem em diversas fases, fisicamente distintas, que podem coexistir.

Graus de liberdade de um sistema: define-se como graus de liberdade de um sistema o número de variáveis termodinâmicas intensivas, tais como: pressão, temperatura, concentração dos componentes; que devem ser arbitrariamente fixadas para a descrição de tal sistema. Assim, um sistema pode ser descrito invariante, quando possui grau de liberdade nulo; monovariante, quando possui 1 (um) grau de liberdade; bivalente, para 2 graus de liberdade, e assim sucessivamente.

Uma vez abordados os termos básicos que descrevem os sistemas termodinâmicos, particularmente, no que refere à área de diagramas de fases, faz-se pertinente discutir as diversas situações que caracterizam esses sistemas. Primeiramente pode-se citar o fenômeno de equilíbrio térmico de um sistema, que representa a situação em que a variável temperatura não apresenta variação com o tempo. Sabe-se que todo sistema isolado tende ao equilíbrio térmico, embora o tempo necessário para se atingir esse equilíbrio possa ser demasiadamente grande. O conceito de sistema isolado diz respeito às paredes ou fronteiras que delimitam o sistema, que podem ser adiabáticas, quando suas paredes não permitem a troca de calor com a vizinhança. Ao contrário, as paredes podem ser diatérmicas, quando estas permitem a troca de calor entre o sistema e o meio, sendo assim o sistema tende ao equilíbrio térmico com sua vizinhança e nenhum fluxo de calor entre o sistema e a vizinhança será observado.

O sistema também pode ser descrito do ponto de vista do equilíbrio mecânico, traduzindo-se mais uma vez pelas propriedades de sua fronteira com a vizinhança, que podem ser rígidas ou móveis. Assim como no equilíbrio térmico não há fluxo de calor entre as partes do sistema, no equilíbrio mecânico não há diferenças de pressão no interior do mesmo. Uma terceira condição de equilíbrio, que será discutida em subitem posterior, está relacionada à troca de massa pelas fronteiras do sistema, neste caso a grandeza física associada é o potencial químico (μ). Essas três concepções descrevem qualitativamente o que se denomina como equilíbrio termodinâmico para um sistema.

Por último, é necessário ressaltar que nem sempre se conhece os estados intermediários em determinado processo termodinâmico, sendo que no estudo da termodinâmica de equilíbrio é importante conhecer os estados de equilíbrio inicial e final. Uma forma de se estudar os processos é por meio da construção de estados intermediários de equilíbrio. Assim, induz-se o sistema a evoluir de certo estado termodinâmico $A(p, V, T, \mu)$ para outro estado $B(p_I, V_I, T_I, \mu_I)$ passando por uma sucessão de estados de equilíbrio caracterizados por pequenas perturbações em intervalos regulares de tempo, de forma que o tempo entre duas perturbações sucessivas seja suficientemente grande para que o sistema alcance o estado de equilíbrio antes da próxima perturbação [14]. Este conceito é conhecido como processo termodinâmico quase estático, que juntamente com os estados de equilíbrio, desempenham um importante papel no estudo da termodinâmica de equilíbrio.

2.2 A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Também conhecida como princípio de Joule, em homenagem ao físico britânico James Joule, que determinou por meio de diversos experimentos, o equivalente mecânico do calor. A primeira lei da termodinâmica é a própria tradução do princípio de conservação de energia, matematicamente esse princípio expressa-se pela seguinte relação:

$$U = Q + W \quad (1)$$

onde U , Q e W são respectivamente a energia total do sistema, o calor e o trabalho absorvido pelo sistema de sua vizinhança. O termo referente ao trabalho é positivo quando o trabalho é efetivamente realizado pelo sistema e negativo quando o trabalho é realizado sobre o sistema (por uma pressão externa, por exemplo). Assim, o trabalho exercido contra as pressões externas é traduzido como o produto da pressão externa (P_{ext}) pela variação de volume, tal como segue:

$$W = - \int P_{ext} dV \quad (2)$$

Deste modo, a equação (1) pode ser reescrita na forma diferencial da seguinte maneira:

$$dU = \delta Q - PdV \quad (3)$$

O princípio de Joule também determina que a variação de energia interna de um sistema (ΔU), quando passa de um estado A , de referência, para o estado B , independe do caminho. Portanto, isto equivale observar que a função energia interna, descrita pela equação (3), é uma função de estado, que depende apenas da situação inicial e final, ficando livre a escolha do caminho mais conveniente para se atingir determinado estado.

2.3 ENTALPIA E CAPACIDADE TÉRMICA

Para se deduzir o potencial termodinâmico denominado entalpia, pode-se considerar uma reação que aconteça a volume constante. Neste caso, pela equação (3), não haverá realização de trabalho e a variação de energia interna (ΔU) será fornecida pela troca de calor envolvida na reação. Por outro lado, ao se avaliar a mesma reação de forma que esta ocorra à pressão constante, o trabalho realizado deve ser considerado e a variação de energia interna será:

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - PdV = Q - P(V_f - V_i) \quad (4)$$

onde U_f e U_i são as energias do estado final e inicial, respectivamente. Q é o calor trocado e V_f e V_i são os respectivos volumes, final e inicial. A relação (4) pode ser rearranjada como segue:

$$U_f - U_i = Q - PV_f + PV_i \Rightarrow Q = (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) \quad (5)$$

A troca de calor à pressão constante, representada, portanto, pelo termo $(U + PV)$ é definido como entalpia H do sistema. Assim como a energia interna, a entalpia absoluta não pode ser medida, de forma que sempre se refere à variação de entalpia ΔH . A diferencial da função de estado H é facilmente deduzida, levando-se em conta a diferencial da energia interna U , como segue:

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP \quad (6)$$

Substituindo dU , como explicitado na equação (3), tem-se:

$$dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP \Rightarrow dH = \delta Q + VdP \quad (7)$$

Assim, por meio da equação (7), verifica-se que em processos onde a pressão é mantida constante, o calor liberado ou absorvido pelo sistema é igual à sua variação de entalpia (diminuição ou aumento), ou seja:

$$(\partial H)_P = (\delta Q)_P \quad (8)$$

Por outro lado, a capacidade calorífica ou capacidade térmica (C) define uma das principais características térmicas dos materiais. Sua medida é experimentalmente determinada pela adição ou retirada de calor em um sistema, resultando em aumento ou diminuição da temperatura. A relação entre o calor trocado e a respectiva variação de temperatura é expressa por:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (9)$$

Para processos que ocorrem à pressão constante, a equação (9) é denominada capacidade térmica à pressão constante (C_p). Assim, comparando a equação (9) com a equação (8) deduz-se a equação que relaciona a C_p com a entalpia, como segue:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (10)$$

Na forma integral a equação (10) é, portanto, representada pela seguinte relação:

$$\Delta H = \int C_p dT \quad (11)$$

Essas equações, que relacionam a C_p com a entalpia, são importantes inclusive porque definem as grandezas que geralmente são medidas para a obtenção de dados termodinâmicos para a construção de diagramas de fases. A variação da C_p com a temperatura depende do material, da faixa de temperatura e do estado (sólido, líquido ou gás). A função que define a dependência da C_p com a temperatura é geralmente empírica e expressa por um polinômio:

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \quad (12)$$

Uma vez obtido os dados experimentais de $C_p(T)$, faz-se um ajuste dos parâmetros do polinômio representado pela relação (12). Outros termos podem ser adicionados ou

desconsiderados na equação (12), com o objetivo de se obter o ajuste estatisticamente mais significativo e que representem de forma coerente os dados experimentais.

2.3.1 A LEI DE NEUMANN-KOPP

Nem sempre se tem acesso aos dados de capacidade calorífica para todos os compostos de um determinado sistema. Neste caso, há uma maneira de se estimar teoricamente a capacidade calorífica de um composto, conhecendo-se a capacidade calorífica dos compostos ou elementos básicos que formam o composto de interesse. Segundo a lei de Neumann–Kopp, a C_P de um composto ternário é a soma das C_P dos compostos constituintes como mostrado na equação abaixo:

$$C_P(A_xB_yC_z) = xC_P(AC_{z1}) + yC_P(BC_{z2}) \quad (13)$$

onde A , B e C são compostos ternários que se relacionam de acordo com a reação: $xAC_{z1} + yBC_{z2} \rightarrow A_xB_yC_z$ [17].

No caso dos sistemas em estudo neste trabalho, como se dispõe de dados para os compostos LiF e os compostos do tipo TRF_3 ($TR = Y, Gd, Lu$), este modelo teórico foi particularmente útil para se estimar a função C_P para os compostos intermediários e, em seguida, comparar com os resultados experimentais.

2.4 ENTROPIA E A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Antes que se proceda com os postulados enunciadores da segunda lei da termodinâmica, é importante discutir o conceito da grandeza denominada entropia. Para definir essa grandeza é útil compará-la com outra grandeza mais usual, que é a temperatura. Os processos que ocorrem à temperatura constante, chamados de isotérmicos, possuem em um diagrama do tipo pressão *versus* volume, uma representação de linhas que não se cruzam e cada linha representa uma temperatura, que são as chamadas linhas isotérmicas. Ou seja, as isotermas são pontos no diagrama $P \times V$ que representam processos que acontecem à temperatura constante.

No mesmo diagrama $P \times V$, pode-se considerar as linhas que representam processos que ocorrem sem que haja troca de calor, designados de processos adiabáticos, como a simples compressão de um gás em cilindro de paredes adiabáticas. Essa compressão pode

ser medida experimentalmente, a qual dará origem a uma série de pontos no diagrama $P \times V$, formando as curvas adiabáticas. Assim como no caso dos processos isotérmicos há uma grandeza física que se conserva ao longo das linhas, que é a temperatura, no caso dos processos adiabáticos também há uma grandeza física associada que se mantém constante, que é a entropia. Portanto, de acordo com essa definição, a entropia é simplesmente a grandeza que se conserva ao longo dos processos que não envolvem a troca de calor [14].

Figura 2-1: Diagrama de Clapeyron (pressão *versus* volume), mostrando as curvas isotérmicas (T_1 e T_2) e as adiabáticas que passam pelos pontos A e B. Figura adaptada da referência [14].

Do ponto de vista quantitativo, pode-se considerar duas adiabáticas que passam pelo ponto A e pelo ponto B de forma que estes pontos pertençam à mesma isoterma (T_1), como as mostradas na Figura 2-1. Nesta condição, tem-se a seguinte relação:

$$S_B = S_A + \frac{Q_1}{T_1} \quad (14)$$

onde, S_A e S_B são as entropias da adiabática que passa por A e da adiabática que passa por B. Q_1 é a quantidade de calor trocado entre A e B ao longo da isoterma T_1 . A equação (14) é a própria definição de variação de entropia no caso em que o processo é reversível, usualmente generalizada na função de estado entropia, escrita como segue:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (15)$$

Para os processos espontâneos ou irreversíveis define-se a entropia por:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (16)$$

As equações (15) e (16) podem ser unificadas para uma representação genérica da função de estado entropia, como segue:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (17)$$

De fato a segunda lei da termodinâmica possui diferentes formas de ser enunciada e a relação (17) expressa uma delas, na qual o estado de equilíbrio é representado como uma propriedade do sistema e, tal propriedade é descrita por uma função, que é a função de estado denominada entropia.

Inicialmente, os postulados sobre esta lei foram enunciados independentemente por Kelvin e por Clausius e ambos buscaram suporte nas ideias de Carnot sobre processos cíclicos e máquinas térmicas. O enunciado associado a Kelvin, diz: *não existem máquinas térmicas perfeitas*. Em outras palavras, essa afirmação expõe que é impossível construir uma máquina térmica na qual todo calor transferido da fonte quente para a fonte fria seja transformado em trabalho.

Outra forma igualmente válida de postular a segunda lei, que foi primeiramente difundida por Clausius, diz respeito aos refrigeradores: *não existem refrigeradores perfeitos*. Ou seja, não é possível construir uma máquina refrigeradora que funcione sem consumir trabalho. Uma terceira forma de enunciar a segunda lei, que remete à relação (17) é: em qualquer processo termodinâmico que evolui de um estado de equilíbrio para outro, a entropia do sistema mais a entropia da vizinhança permanece inalterada ou aumenta. O que significa também que todos os processos espontâneos vêm acompanhados de aumento da entropia do sistema mais sua vizinhança e consequentemente os estados mais prováveis de acontecer na natureza são os que maximizam tal entropia.

Este enunciado, conhecido como princípio de máxima entropia, além de conter os postulados anteriores é o que mais interessa do ponto de vista dos diagramas de fases, pois define as condições de estabilidade dos sistemas termodinâmicos em equilíbrio, como será fundamentado em seguida.

2.5 ESTABILIDADE TERMODINÂMICA E ENERGIA LIVRE DE GIBBS

O equilíbrio termodinâmico para um sistema fechado, ou seja, para os sistemas que permitem a troca de calor e trabalho, mas não permitem a transferência massa por suas fronteiras, é resultado do princípio de máxima entropia, ou de forma equivalente, do princípio de mínima energia. O princípio de máxima entropia garante que um sistema ao passar de um estado de equilíbrio vinculado para um estado de equilíbrio irrestrito, sofre

uma variação de entropia positiva ou nula, desde que haja conservação de energia neste processo. Enquanto que o princípio de mínima energia afirma que o sistema ao sofrer uma mudança espontânea de estado, a energia do estado de equilíbrio é sempre menor ou igual à energia do estado inicial, desde que a entropia seja mantida constante durante o processo [14].

Como esses princípios são equivalentes, pode-se usar um deles para se deduzir a condição de equilíbrio de um sistema fechado. Considera-se, por exemplo, o caso de um processo cujo estado de equilíbrio é alcançado em um sistema fechado, de forma que a variação de entropia seja nula. Neste caso, o princípio de mínima energia exige que a variação de energia total seja menor ou igual a zero e a variação total de entropia será nula, expressas pelas seguintes condições: $\Delta U_{total} \leq 0$, como $\Delta S_{total} = 0$. Portanto, a primeira lei da termodinâmica deverá obedecer à relação:

$$\Delta U - T\Delta S + P\Delta V \leq 0 \quad (18)$$

onde ΔU é a variação de energia, ΔS a variação de entropia e ΔV a variação de volume. Sendo T e P a temperatura e pressão de um estado de referência. Assim, a relação (18) estabelece o sentido dos processos que ocorreram espontaneamente, de acordo com o princípio de mínima energia. Mas do ponto de vista de estabilidade, ou equilíbrio do sistema, interessa saber a condição que garante que nenhuma mudança ocorrerá no mesmo. Portanto, essa exigência é garantida se, qualquer transformação que possa ocorrer, aumente a energia total do sistema, o que significa que a condição de equilíbrio é satisfeita pela relação:

$$\Delta U - T\Delta S + P\Delta V \geq 0 \quad (19)$$

No campo de estudo dos diagramas de fases, geralmente trabalha-se com a pressão constante e a temperatura pode ser controlada com maior facilidade [18]. Assim, o potencial da energia livre de Gibbs é o mais adequado, sendo definido por:

$$G = U + PV - TS \quad \text{ou}$$

$$G = H(T) - TS(T) \quad (20), \quad \text{já que:} \quad H = U + PV$$

Para este potencial o critério de equilíbrio pode ser definido a partir da derivada de G a pressão e temperatura constantes. Assim, tem-se que:

$$dG = dU + PdV - TdS \quad (21)$$

O critério de equilíbrio para a energia livre de Gibbs a temperatura e pressão constantes é obtido comparando a equação (21) com a inequação (19). Portanto, tal critério é expresso por:

$$(dG)_{P,T} \geq 0 \quad (22)$$

A relação (22) exprime o fato de que o equilíbrio termodinâmico é caracterizado por um mínimo de um potencial termodinâmico, que neste caso é a energia livre de Gibbs. Assim sendo, quando ΔG é maior que zero, significa que o estado termodinâmico final tem energia livre maior que o inicial, portanto transformações espontâneas não devem acontecer, conseqüentemente, o sistema permanece em equilíbrio. A energia livre de Gibbs é interpretada como a energia disponível para que uma reação ocorra, ou ainda, pode ser compreendida como uma força motriz para que aconteça uma reação [15]. Se ΔG for negativa, a reação é espontânea e corrobora para minimizar o potencial de Gibbs.

Na equação (20) a energia livre de Gibbs pode ser escrita também em função da capacidade térmica, $C_p(T)$ e de uma entalpia de referência, como nas equações que seguem:

$$H(T) = H_0 + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (23)$$

$$S(T) = \int_{T=0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (24)$$

onde H_0 é a entalpia a uma temperatura de referência, adotada como sendo 298,15 K. A função que define a capacidade térmica é usualmente representada por um polinômio, como explicitado na equação (12). A combinação das equações (23) e (24), considerando-se $C_p(T)$ uma função polinomial como em (12), implica em uma função também polinomial da energia livre de Gibbs, dada por:

$$G(T) = A + BT + CT \ln(T) + \sum D_i T^i \quad (25)$$

Onde A , B , C e D_i são os coeficientes do polinômio. Portanto, uma vez obtidos os dados de $C_p(T)$ para um determinado composto ou sistema, é possível recuperar a energia livre de Gibbs por meio das equações (23) e (24). De fato, medidas de capacidade térmica à pressão constante ou de entalpia são as mais acessíveis do ponto de vista experimental. Evidentemente, essas medidas são de extrema importância no estudo dos diagramas de equilíbrio de fase.

2.6 SISTEMAS ABERTOS

A descrição realizada anteriormente baseou-se em sistemas fechados, nos quais era possível apenas a troca de calor e/ou trabalho por suas fronteiras. Nesta seção será discutida a situação onde é possível a troca de massa através das fronteiras do sistema, os quais são denominados sistemas abertos. Neste caso, para uma representação completa da energia interna do sistema, faz-se necessário incluir o número de moles N contido no mesmo. Inicialmente, tratar-se-á apenas do caso de sistemas com componente único, para em seguida discutir os sistemas multicomponentes. Portanto, a energia interna, representada pela relação da primeira lei da termodinâmica, neste caso, passará a depender não apenas de S e V , mas será uma função de S , V e N . Nesta nova configuração, define-se a grandeza que está associada à variação de energia interna U , quando se impõe um acréscimo do número de moles N do sistema, que é o potencial químico μ , expresso por:

$$\frac{\partial U}{\partial N} = \mu \quad (26)$$

Consequentemente, a expressão final para a relação da primeira lei da termodinâmica na forma diferencial pode ser reescrita da como segue:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (27)$$

No caso do potencial energia livre de Gibbs, este será função da temperatura, da pressão e do número de moles (N) do sistema, que representa a massa que pode ser transferida através das fronteiras do mesmo. Assim, tem-se que: $G = G(T, P, N)$, sendo então a diferencial exata de G dada por:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P} dN \quad (28)$$

Vê-se pela relação (28) que os dois primeiros termos das derivadas parciais são iguais aos obtidos para um sistema fechado, ou seja:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V \quad (30)$$

Enquanto que para o terceiro termo, tem-se:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu \quad (31)$$

Portanto, o terceiro termo da derivada deste potencial, que é o potencial químico μ , está associado à variação de energia livre de Gibbs quando se adiciona um infinitésimo de massa do componente ao sistema e se mantêm constantes a temperatura e a pressão.

2.6.1 VARIÁVEIS EXTENSIVAS E A RELAÇÃO FUNDAMENTAL

Em termodinâmica existem duas formas de classificar as grandezas envolvidas para descrição dos sistemas. As variáveis designadas de extensivas são aquelas que assumem diferentes valores, dependendo do tamanho das partes que formam o sistema. Apresentam essas características grandezas como: volume (V), energia interna (U), a entropia (S) e o número de moles (N). Por outro lado, existem as grandezas designadas de campos termodinâmicos, ou variáveis intensivas. Em um sistema em equilíbrio, essas variáveis são caracterizadas por apresentarem o mesmo valor em cada parte do sistema, independente da dimensão de cada parte. São exemplos de campos termodinâmicos a pressão (P), a temperatura (T) e o potencial químico (μ).

Como as grandezas extensivas dependem do tamanho dos sistemas, considerando-se dois sistemas exatamente iguais, mas com tamanhos diferentes, tal que as propriedades extensivas do sistema B estejam relacionadas às do sistema A apenas por uma constante, de forma que: $S_B = \lambda S_A$, $V_B = \lambda V_A$, $N_B = \lambda N_A$, e as energias sejam do tipo: $U_A = U(S_A, V_A, N_A)$ e $U_B = U(S_B, V_B, N_B)$. Então, diz-se que esse sistema apresenta a propriedade de extensividade se as energias também apresentam a relação: $U_B = \lambda U_A$. Isso implica que a relação fundamental da termodinâmica deve obedecer a equação (32), abaixo, para qualquer valor de λ positivo [14]:

$$\lambda U(S, V, N) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) \quad (32)$$

De fato se derivarmos ambos os termos da relação (32) em relação à λ , tem-se, para o primeiro termo:

$$\frac{d(\lambda U)}{d\lambda} = U(S, V, N) \quad (33)$$

Para o segundo termo a derivada em relação à λ , será:

$$\frac{d[U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)]}{d\lambda} = S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} + N \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (34)$$

Finalmente, igualando as derivadas obtidas em relação à λ e observando que as derivadas parciais obtidas, de acordo com a relação (27), se identificam respectivamente com T , $-P$ e μ , obtêm-se a relação fundamental da termodinâmica, também denominada de equação de Euler:

$$U = TS - PV + \mu N \quad (35)$$

A partir da relação fundamental, pode-se deduzir a equação de Gibbs-Duhem, a qual determina uma relação entre as variáveis intensivas, T , P e μ . Para deduzir a equação de Gibbs-Duhem, pode-se inicialmente explicitar a derivada total da relação de Euler, como segue:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu \quad (36)$$

Para que se obedeça à primeira lei da termodinâmica, representada pela equação (27), obrigatoriamente na equação (36) tem-se que:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (37)$$

A equação (37), de Gibbs-Duhem, pode ainda ser utilizada para se deduzir a relação entre o potencial químico (μ) e a energia livre de Gibbs molar. Levando em consideração as grandezas molares, de modo que a entropia molar é dada por $s = S/N$, o volume molar é dado por $v = V/N$, a energia livre de Gibbs é $g = G/N$, e assim sucessivamente para as demais grandezas. Nota-se que a equação (37) na forma molar, implica em:

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (38)$$

Mas a energia livre de Gibbs, expressa pela equação (28), na forma molar, será escrita como:

$$dg = -sdT + vdP \quad (39)$$

Já que, por G ser extensiva, vale a propriedade $G(T, P, N) = Ng(T, P)$, de forma que a energia livre de Gibbs molar passa a depender apenas da temperatura e da pressão. Finalmente, pela comparação entre as equações (38) e (39) conclui-se que para sistemas de um componente, o potencial químico se identifica com a energia livre de Gibbs ($\mu = g$).

2.7 A REGRA DAS FASES DE GIBBS

Dentre as várias contribuições para a termodinâmica do cientista norte americano Josiah Willard Gibbs, a regra das fases determina o número de fases termodinâmicas que podem coexistir em um sistema com determinada quantidade de componentes. A relação entre o número de graus de liberdade, o número de componentes e o número de fases em coexistência é expressa por:

$$L = C - F + 2 \quad (40)$$

onde L é o número de graus de liberdade do sistema, C é quantidade de componentes envolvidas e F é o número de fases em coexistência. No caso dos sistemas em estudo, as variáveis dos sistemas binários são temperatura e composição, uma vez que nos sistemas condensados a pressão é mantida constante. Nestes casos da equação (40) é reescrita como:

$$L = C - F + 1 \quad (41)$$

Essa relação é conhecida como regra das fases de Gibbs dos sistemas condensados. Assim, nos sistemas binários, onde $C = 2$, o número de graus de liberdade será determinado dependendo do número de fases. Para uma região monofásica, como é na região onde só existe líquido, $L = 2 + 1 - 1 = 2$, ou seja, nessa região há dois graus de liberdade, que podem ser compreendidos como temperatura e composição. Já numa região de fronteira de fases, onde coexistem duas fases, $F=2$, de forma que: $L = 2 - 2 + 1 = 1$, então, só haverá um grau de liberdade que é representado por uma linha. E finalmente, no caso de um ponto de três fases em coexistência, tem-se que $L = 2 - 3 + 1 = 0$, isso significa que, nessa região, o número de graus de liberdade é nulo e será representado por um ponto invariante no diagrama temperatura *versus* composição. Por outro lado pode-se ver que o número máximo de fases que podem coexistir em um sistema binário é três, já que L mínimo nessa situação é zero.

A regra das fases de Gibbs é de fundamental importância no estudo dos sistemas multicomponentes, pois sem ela, não seria óbvio deduzir o número máximo de fases que podem coexistir em cada caso. Por último, vale lembrar que essa regra não é dedutível das leis básicas da termodinâmica, embora ela seja compatível com tais leis [14]. De forma que ela pode ser compreendida com uma regra independente, mas que se aplica aos sistemas termodinâmicos.

2.8 SISTEMAS BINÁRIOS

Nesta seção, será discutido como se comportam os sistemas que possuem dois compostos em sua composição. Na natureza essas misturas são bastante comuns, como é o caso de muitos minerais. Na metalurgia é enorme a quantidade de metais que formam sistemas binários, resultando em compostos intermediários e/ou soluções sólidas de interesse tecnológico. No sistema binário $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, por exemplo, há a formação do composto intermediário MgAl_2O_4 , de estrutura *spinel*, que é utilizado como material refratário em diversas aplicações [15].

No caso dos sistemas binários do tipo LiF-TRF_3 (TR = terras raras), a partir do európio até o lutécio, há sempre a formação de um composto intermediário de fusão congruente ou incongruente, dependendo do raio iônico da terra rara envolvida [19], cujo maior interesse está ligado à obtenção de cristais com propriedades adequadas para aplicações ópticas.

Na descrição de um sistema binário, três variáveis são necessárias: a temperatura, a pressão e a composição. Isso implica em uma representação tridimensional, composta por essas três variáveis. Na prática, os sistemas condensados, ou seja, sistemas cujo foco de estudo seja as fases sólidas e líquidas, são representados pelas variáveis temperatura e composição, enquanto a pressão é mantida constante, geralmente à pressão ambiente (1 atm).

Figura 2-2: Diagrama de fase binário representado em três dimensões com a representação de um plano de interseção em uma pressão fixa (1 atm). Figura adaptada de [15].

A representação da energia interna de um sistema com dois componentes, que antes era função de S , V e N , ganhará mais uma variável, que é o segundo componente, de forma que a energia interna será expressa como $U(S, V, N_A, N_B)$, sendo N_A e N_B , os respectivos números de moles para os componentes A e B da mistura. Consequentemente, a primeira lei será expressa da seguinte forma:

$$dU = TdS - PdV + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B \quad (42)$$

onde T é a temperatura, P a pressão e μ_A e μ_B são os respectivos potenciais químicos dos componentes A e B .

Na representação da energia livre de Gibbs, que é a mais frequente no estudo dos diagramas de fases, pois o potencial G será dado em função da pressão e da temperatura, tem-se que:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B \quad (43)$$

onde S é a entropia, V o volume e μ_A e μ_B são os respectivos potenciais químicos dos componentes A e B .

Anteriormente foi demonstrando, para sistemas com apenas um componente, que o potencial químico se identifica com a energia livre de Gibbs molar. No caso de sistemas com dois componentes A e B , à temperatura e pressão constantes, tem-se $G = \mu_A N_A + \mu_B N_B$. Levando-se em conta as grandezas molares do sistema, denotadas por: $g = G/N$, que é energia livre de Gibbs molar; x_A e x_B , as frações molares dos componentes, definidas por $x_A = N_A/N$ e $x_B = N_B/N$, e adotando $N = N_A + N_B$, o número total de moles da mistura, tem-se: $g = \mu_A x_A + \mu_B x_B$ e $dg = \mu_A dx_A + \mu_B dx_B$. Como $x_A + x_B = 1$, as diferenciais dx_i não são independentes, de forma que: $dx_A + dx_B = 0$ e dg torna-se $dg = (\mu_B - \mu_A)dx_B$. Se definirmos μ e x por: $\mu = \mu_B - \mu_A$ e $x = x_B$, obtém-se:

$$\mu_A = g - \mu x \quad (44)$$

$$\mu_B = g + \mu(1 - x) \quad (45)$$

Que são as relações entre os potenciais químicos de cada componente em função de g e do potencial químico μ .

2.9 ESTUDO DAS SOLUÇÕES

Na descrição dos diagramas de fases binários, não basta conhecer como se descreve as propriedades termodinâmicas dos componentes do sistema. Nos diagramas de fases de sistemas condensados sempre há pelo menos uma fase que é descrita como solução, que é a fase líquida. Portanto, é necessário entender como as propriedades termodinâmicas dos sistemas se comportam quando seus componentes interagem, formando uma solução. Define-se como solução a mistura de componentes formando uma fase única e homogênea. O componente de maior concentração na mistura é designado de solvente, enquanto os demais componentes, que apresentam menor concentração são denominados de solutos.

As soluções podem aparecer na fase sólida, líquida e gasosa. Sabe-se que os gases sempre se misturam formando soluções, como acontece na mistura de gases que formam a atmosfera. Embora na fase líquida, para a maioria dos sistemas, os compostos se misturem formando uma solução homogênea, em muitos casos há a formação de líquidos imiscíveis, que formam misturas heterogêneas na fase líquida. Já para a fase sólida, pode ocorrer uma miscibilidade completa, parcial ou imiscibilidade dos componentes. Durante a solidificação de uma mistura líquida, se a inclusão de átomos de um dos componentes na rede cristalina do outro componente conduzir a um aumento na energia livre do sistema, deduz-se que não haverá a formação de solução sólida, e sim a existência de duas fases cristalinas distintas.

Por outro lado, se a inclusão de átomos de um dos componentes na rede cristalina do outro, resultar em diminuição da energia livre do sistema, então haverá a formação de solução sólida. As soluções sólidas podem ser do tipo substitucional, quando átomos do soluto ocupam posições atômicas na rede cristalina que, normalmente, seriam ocupados por átomos do solvente. Ou, as soluções sólidas podem ser intersticiais, quando átomos do soluto ocupam vacâncias ou interstícios na rede cristalina do solvente. A ocorrência de miscibilidade completa na fase sólida está condicionada à estrutura cristalina dos componentes, que devem ser iguais, neste caso. Outros fatores como, raio iônico dos componentes, valência e afinidade química, são determinantes nos tipos de soluções sólidas formadas. A Figura 2-3 [15] mostra os diagramas de fase hipotéticos da mistura entre os componentes *A* e *B*, com a formação de solução sólida total (a), parcial (b) e de imiscibilidade completa na fase sólida (c). A letra *L* representa a fase líquida e as letras

gregas (α e β) representam as soluções sólidas associadas às estruturas cristalinas dos componentes A e B.

Figura 2-3: Diagramas de fase hipotéticos exemplificando três tipos de solidificação: a) formação de solução sólida (SS) total; b) formação de solução parcial (SS: $\alpha + \beta$) e; c) solidificação onde não há formação de solução sólida. Figuras adaptados da referência [15].

2.9.1 SOLUÇÕES IDEAIS

A representação da energia livre de Gibbs para fases que são descritas como soluções depende de uma série de fatores, como: tipo de ligação química dos compostos, estado físico da solução (gás, líquido, ou sólido), entre outros. O cálculo teórico de diagramas de fase iniciou-se no começo do século XX com Van Laar [1], que utilizou modelos de soluções ideais ou regulares para calcular os primeiros exemplares de diagramas binários. Em seguida Meijering [2], também utilizando soluções ideais ou regulares estendeu os cálculos para diagramas de fases de maior ordem.

Um dos modelos teóricos para representação energia livre das soluções é designado por modelo de soluções ideais. Segundo este modelo, a variação da entropia da solução é

descrita como a entropia de uma mistura de gases ideais, a temperatura e pressão constantes, ou seja:

$$\Delta s = -R[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)] \quad (46)$$

Onde R é a constante universal dos gases, x_A e x_B , são as frações molares dos componentes A e B , respectivamente. Além disto, considera-se neste modelo, que não há variação de entalpia devido à mistura dos componentes, de forma que: $\Delta H = 0$. Como o processo ocorre à temperatura constante, tem-se que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (47)$$

Como $\Delta H = 0$, ΔG , na representação molar será expresso da seguinte forma:

$$\Delta g = -T\{-R[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)]\} \Rightarrow \Delta g = RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)] \quad (48)$$

Esse resultado é expresso em termos de Δg , sendo essa variação relativa à energia livre de Gibbs para os componentes puros, que é dada por:

$$g_0 = x_A g_A + x_B g_B \quad (49)$$

Onde g_A e g_B são as energias livre dos componentes puros. Assim, a energia livre de Gibbs para uma mistura ideal de dois componentes será dada pela contribuição da energia livre dos compostos puros mais o desvio do ideal, como na expressão que segue:

$$g = x_A g_A + x_B g_B + RT[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)] \quad (50)$$

Para uma mistura ideal contendo i componentes, a equação (50) pode ser generalizada da seguinte forma:

$$g = \sum_{i=1}^n x_i [g_i + RT \ln(x_i)] \quad (51)$$

A entropia da solução ideal pode ser obtida diretamente da relação (51), por derivação, pois: $s = -\partial g / \partial T$, como segue:

$$s = \sum_{i=1}^n x_i [s_i - R \ln(x_i)] \quad (52)$$

O potencial químico μ , também é obtido por derivação da relação (51), na forma não molar, pois $\mu_i = \partial G / \partial N_i$, como na equação (51) $x_i = N_i / N$, sendo N_i o número de moles do componente i e N o número de moles total, tem-se:

$$\mu_i = g_i + RT \ln(x_i) \quad (53)$$

Em geral, as soluções reais da maioria dos sistemas não são descritas como ideais, a menos de algumas soluções moleculares que se comportam aproximadamente de acordo com o modelo ideal e os gases ideais. Mesmo assim, sua descrição é importante, pois se pode utilizar o modelo de soluções ideais, para se ter uma primeira ideia de como irá se comportar um sistema.

2.9.2 SOLUÇÕES REGULARES

Um segundo modelo para descrever o efeito da interação dos componentes em uma solução, do ponto de vista de suas propriedades termodinâmicas, é o modelo de soluções regulares de Hildebrand [14]. Assim como no modelo de solução ideal, neste modelo a variação de entropia devido à interação dos componentes na solução também é descrita como em um gás ideal, portanto de acordo com a equação (46). Todavia, diferente do que se assume para o modelo ideal, nas soluções de Hildebrand a variação de entalpia da mistura não é nula. Assim, a expressão final para a energia livre de Gibbs de acordo com este modelo é obtida pela adição de um termo à energia livre de Gibbs expressa pelo modelo ideal. O termo adicional, que representa a variação da entalpia da solução, é definido por $G_R = \Delta H$. Este termo depende no número de moles de cada componente e também pode depender da pressão, mas é independente da temperatura. Somando-se o termo G_R à contribuição ideal, descrita pela equação (51), tem-se:

$$g = g_R + \sum_{i=1}^n x_i [g_i + RT \ln(x_i)] \quad (54)$$

Na seção seguinte será discutido um dos modelos utilizados para a descrição de soluções reais, denominado de modelo polinomial de Redlich-Kister [20]. Neste modelo o termo g_R é identificado com a energia livre de Gibbs de excesso (g_{ex}), cuja função é descrever da forma mais realística possível os desvios não ideais resultantes da mistura dos componentes em uma solução. Observa-se ainda, da equação (54), que uma solução ideal é aquela cuja energia de excesso é nula, ou seja, ($g_{ex} = 0$) e uma solução regular é aquela em que a energia de excesso depende da pressão e da composição, mas é independente da temperatura.

2.9.3 SOLUÇÕES REAIS E O MODELO DE REDLICH-KISTER

Para a descrição do diagrama da temperatura vs. 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}), como discutido anteriormente, e finalmente, um termo relativo à interação não ideal, definido como energia de excesso (g_{ex}). A Figura 2-4 ilustra a influência de cada termo da energia livre de Gibbs na mistura Cd-Sb.

Figura 2-4- Gráfico mostrando a influência de cada termo da energia de Gibbs para a mistura Cd-Sb [Seminário do Dr. Detlef Klimm - CLA].

Portanto, a energia livre de Gibbs total para uma solução será representada por:

$$g_{\text{solução}} = g_0 + g_{id} + g_{ex} \quad (55)$$

Os termos relativos às contribuições dos compostos puros e da mistura ideal dependem apenas da composição e da temperatura e são definidos pela equação (50).

Em geral, os parâmetros necessários para a descrição da energia de excesso são desconhecidos. Desta forma, para calcular o diagrama de fases, os parâmetros da função energia de excesso são calculados por meio de ajustes utilizando dados experimentais. Um dos modelos que descreve de forma realística o comportamento da energia de excesso de muitos sistemas, em especial aqueles compostos por misturas de sais iônicos, como é o caso dos sistemas tratados neste trabalho, é o modelo de solução sub-regular de Redlich-Kister [20, 21]. Este é um modelo polinomial que considera os componentes da mistura

como átomos quase idênticos e leva em conta a interação química entre o par A e B , que compõem a solução, e essa interação depende da composição. Assim, as energias de ligação dos pares AB são diferentes das energias de ligação dos pares AA e BB . Considera-se também que os componentes estão distribuídos aleatoriamente na mistura, portanto leva-se em conta que a entropia do sistema é apenas configuracional. O polinômio de Redlich – Kister para sistemas binários é expresso por:

$$g_{ex} = x_A x_B \sum_{j=0}^n L_j (x_A - x_B)^j \quad (56)$$

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, $L = a + bT$. Este modelo foi utilizado para a otimização dos sistemas em estudo neste trabalho.

No caso dos sistemas pesquisados, deve-se notar que primeiramente os diagramas binários LiF-GdF_3 , LiF-LuF_3 e $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$ tiveram que ser estabelecidos. Posteriormente uma avaliação do diagrama ternário $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$ pode ser projetada de acordo com o formalismo de Kohler–Toop [22]. Este procedimento é necessário porque os dados termodinâmicos para o sistema ternário são desconhecidos. Para os diagramas binários dispõe-se de uma base dados termodinâmicos parciais na literatura [23]. Os dados não disponíveis foram avaliados experimentalmente a partir da análise térmica de amostras com as composições de interesse. Com relação aos diagramas de fases construídos experimentalmente, há aqueles obtidos por este grupo e os já disponíveis na literatura [7, 8, 19, 24]. Mesmo assim, observa-se que dentre os diagramas cujos dados estavam disponíveis na literatura, como é o caso dos sistemas LiF-YF_3 , LiF-GdF_3 e $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$, estes necessitaram de novas avaliações experimentais com a utilização de equipamentos mais sensíveis e melhor controle da atmosfera nas medidas térmicas.

O programa utilizado nos cálculos computacionais foi o FactSage, que é um programa comercial, desenvolvido Centro de Pesquisa em Termoquímica Computacional da Escola Politécnica de Montreal e a GTT, grupo oriundo da Universidade de Tecnologia de Aachen na Alemanha e que conta com uma extensa base de dados termodinâmicos [13].

2.10 COEXISTÊNCIA DE FASES

Para avaliar como se comporta a energia livre de Gibbs na situação na qual há a coexistência de fases, é útil analisar o caso de uma mistura binária, formada pelos componentes A e B , que apresenta duas fases em coexistência e cujas concentrações da mistura binária sejam alteradas, enquanto a temperatura e a pressão permanecem constantes, como na Figura 2-5. Nestas condições, a quantidade de uma fase aumenta enquanto a da outra diminui, de forma que a proporção de cada fase em coexistência se altera, embora a composição dos componentes em cada fase não sofra alteração. Esta é a condição na qual se pode utilizar a conhecida regra da alavanca.

Considerando-se N_S e N_L o número de moles em cada fase, a fração molar será: $c_S = N_S/N$, para a fase S , sólida e $c_L = N_L/N$, para a fase L , líquida, onde N é o número total de moles. Considerando-se também x_S e x_L as frações molares do componente B nas fases S e L ; então o número de moles do componente B na fase S é dado por $x_S N_S$ e na fase L por $x_L N_L$, de forma que o número total de moles do componente B na mistura é dado por $N_B = x_S N_S + x_L N_L$. Mas tem-se que a fração molar do componente B na mistura é expressa por: $x = N_B/N$, portanto tem-se:

$$x = x_S c_S + x_L c_L \quad (57)$$

Como o $c_S + c_L = 1$, a partir da relação (57), conhecida como regra da alavanca, obtém-se as seguintes relações, para as frações molares de cada fase (S e L) em uma composição x da mistura binária:

$$c_S = \frac{x - x_L}{x_S - x_L} \quad e \quad c_L = \frac{x_S - x}{x_S - x_L} \quad (58)$$

Então, se as composições x_S e x_L não se alteram, as energias livres de Gibbs molares para cada fase permanecem constantes, já que neste caso estas energias (g'_S e g'_L) dependem apenas da pressão e temperatura, que também são constantes. Portanto a energia livre da mistura em coexistência será dada por:

$$g = g'_S c_S + g'_L c_L \quad (59)$$

Substituindo as relações (58) na equação (59), tem-se que:

$$g = \frac{x - x_L}{x_S - x_L} g'_S + \frac{x_S - x}{x_S - x_L} g'_L \quad (60)$$

Deduz-se assim, que a energia livre de Gibbs g é linear em x no intervalo compreendido entre as composições x_S e x_L , já que g'_S e g'_L não dependem de x , mas apenas da pressão e da temperatura. Como era de se esperar, o potencial químico no intervalo onde as fases coexistem não se altera, pois é dado por $\mu' = \partial g / \partial x$, portanto vale:

$$\mu' = \frac{g'_S - g'_L}{x_S - x_L} \quad (61)$$

Em um sistema como o descrito acima, a condição de equilíbrio termodinâmico é que o valor da temperatura T , da pressão P e do potencial químico μ_A do componente A e o μ_B do componente B , apresentem, respectivamente, o mesmo valor. Particularmente, no caso de duas fases S e L em coexistência, a condição de equilíbrio é expressa por:

$$T_S = T_L \quad P_S = P_L \quad \mu_{AS} = \mu_{AL} \quad \mu_{BS} = \mu_{BL} \quad (62)$$

As energias livres das fases sólida e líquida são descritas pelas funções do tipo: $g_S(T, P, x)$ e $g_L(T, P, x)$, respectivamente. Então, se essas funções apresentam ramos diferentes, a energia livre de Gibbs da mistura $g(T, p, x)$ é deduzida pela construção de uma tangente dupla entre os dois ramos, ou seja, pela construção de um trecho linear que ligue dois pontos de tangência (x_S, g'_S) e (x_L, g'_L) e cuja inclinação será dada pela equação (60). A Figura 2-5 elucida a situação descrita à temperatura constante, T_0 .

Figura 2-5- Representação das energias livres de duas fases S e L que coexistem à temperatura T_0 em uma mistura binária de componentes A e B . Figura adaptada da referência [15].

No caso de sistemas mais complexos, com a formação de soluções sólidas parciais ou com maior número de fases em coexistência, o método acima descrito, conhecido como método da tangente, é utilizado por meio da determinação de todas as funções $g(T, p, x)$ para cada fase em uma determinada temperatura. Em seguida, determina-se as retas que tangenciam as fases em coexistência, definindo-se assim, as coordenadas (T, x) que apresentam equilíbrio de fases. Repetindo-se esse procedimento para várias temperaturas, possibilitará a determinação completa do diagrama de fase temperatura *versus* composição. A Figura 2-6 mostra a construção de um diagrama binário hipotético, $A - B$. Neste caso, as curvas de energia livre para cada fase são determinadas para as temperaturas T_1 , T_2 , T_3 e T_4 , possibilitando a obtenção de vários pares ordenados (T, x) de coexistência de fases [25].

Figura 2-6: Determinação de um diagrama de fase A – B hipotético por meio do método da tangente [25].

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 OS TRIFLUORESTOS DE TERRAS RARAS

3.1.1 TRANSIÇÕES POLIMÓRFICAS NOS TRF_3

Antes de se discutir as relações de fase entre os trifluoretos de terras raras, compostos de fórmula geral TRF_3 (nesta secção $\text{TR} = \text{La}$ até Lu , Y), faz-se necessária uma abordagem sobre a estrutura destes materiais. Ao contrário dos tetrafluoretos de terras raras, que não sofrem mudanças de estrutura na fase sólida, os TRF_3 apresentam transformações polimórficas diferentes a altas temperaturas, que dependem do raio iônico da terra rara. Esta característica faz com que não seja possível a obtenção de monocristais volumétricos de alguns destes compostos.

Outra característica que afeta diretamente a obtenção destes compostos está relacionada à reatividade destes com o oxigênio e a umidade. Impurezas residuais nos materiais de partida, bem como a presença de compostos de oxigênio resultantes da hidrólise da água, favorecem a formação de complexos de oxifluoretos, geralmente com fórmula $\text{TRO}_x\text{F}_{3-2x}$ [10, 26], o que afeta as propriedades estruturais e compromete a qualidade óptica de cristais de TRF_3 .

Inicialmente, para o LaF_3 , foi determinada uma estrutura hexagonal, pertencente ao grupo espacial $P6_3/mcm$, com duas fórmulas moleculares por cela unitária [27]. Posteriormente, medidas mais precisas de difração de raios X, utilizando o comprimento de

onda $K\alpha$ do molibdênio, revelaram que a estrutura hexagonal do LaF_3 era melhor representada pela estrutura trigonal pertencente ao grupo espacial $P\bar{3}c1$ ($z = 6$). A mesma estrutura foi estabelecida para as chamadas terras raras leves à temperatura ambiente, que compreendem os elementos que estão entre o La e o Nd [28]. Para as demais terras raras, os trifluoretos são formados com estrutura ortorrômbica do tipo $\beta - \text{YF}_3$, cujo grupo espacial é o $Pnma$ com 4 fórmulas moleculares por cela unitária [29].

Thoma *et al.* [30] investigaram o comportamento dos TRF_3 utilizando de análise térmica (DTA) e difração de raios X (DRX) a altas temperaturas e observaram que os compostos TRF_3 (TR = Er – Lu e Y) apresentam transição polimórfica de primeira ordem, passando da estrutura ortorrômbica (tipo $\beta - \text{YF}_3$) para hexagonal do tipo $\alpha - \text{YF}_3$. Enquanto que, para os TRF_3 compreendidos entre o Sm e o Ho, é reportada a transição polimórfica de ortorrômbica, a baixas temperaturas, para a estrutura trigonal, isoestrutural à estrutura do LaF_3 , a altas temperaturas. Contudo, destaca-se que, pela tendência de variação da temperatura da transição de primeira ordem em função do elemento de terra rara, o NdF_3 deve sofrer mudança de estrutura a baixas temperaturas, para o tipo ortorrômbica. A Figura 3-1 reproduz, de forma sintética, os dados reportados por Thoma *et al.* [30] em comparação com dados anteriores, atribuídos a Spedding *et al.* [31].

Figura 3-1: Dados de transições de fase nos trifluoretos de terras raras em função da temperatura reportados por Thoma *et al.* [30], comparados com dados de Spedding *et al.* [31].

O trabalho de Jones *et al.* [32] também utilizou a técnica de DTA para detecção de polimorfismo nos TRF₃. Os dados reportados reproduzem, de modo geral, os resultados obtidos por Thoma *et al.* [30], embora, os valores de temperatura de fusão e de transições de fase apresentem algumas discrepâncias. Além disto, para as terras raras leves, LaF₃, CeF₃, PrF₃ e NdF₃, foram obtidos monocristais na estrutura do tipo trigonal da tisonita. Já para as terras raras pesadas, monocristais de DyF₃ e HoF₃ foram obtidos com estrutura ortorrômbica. Então, esses autores supuseram que a diferença entre as temperaturas de fusão e de transição de fases destes trifluoretos são próximas o suficiente para não causar a deterioração dos cristais durante o processo de crescimento.

Para Pastor *et al.* [33] as transições de fase polimórficas nos trifluoretos de terras raras são induzidas por impurezas relacionadas ao oxigênio e ao íon OH⁻, resultante da hidrólise da água residual contida no sistema. Quando os autores utilizaram uma atmosfera fluorinante adequada para suprimir as impurezas de oxigênio, foi possível obter monocristais ortorrômbicos a partir da fusão para os compostos GdF₃, TbF₃, DyF₃, HoF₃ e YF₃. Assim, o diagrama da Figura 3-1, seria resultado de experimentos onde as impurezas relacionadas ao oxigênio apresentam concentrações de aproximadamente 0,1%.

Nestas condições Pastor *et al.*[33] sugeriram que entre os elementos La e Nd, os TRF₃ solidificam na estrutura da tisonita. Somente para os elementos compreendidos entre Pm e Eu, ocorreria uma mudança de fase polimórfica de tisonita para ortorrômbica, de baixa temperatura. Por último, para os compostos entre o GdF₃ e LuF₃ simplesmente não foram observadas mudanças de fase polimórfica, permitindo-se assim, a obtenção de crescimento de TRF₃ de terras raras pesadas. A Figura 3-2, mostra o diagrama proposto por Pastor *et al.*[33] onde se compara as relação de fase em função da temperatura, nos trifluoretos de terras raras, em dois casos: a) situação onde a concentração de contaminantes por complexos de oxigênio é da ordem de 0,1% e, b) onde a concentração de impurezas é inferior a 0,1%. Os pontos **a** e **b** na Figura 3-2b) correspondem aos elementos Nd e Gd, respectivamente.

Figura 3-2: Dados de transições de fase nos trifluoretos de terras raras em função da temperatura. a) diagrama reportado por Thoma *et al.* [30]; b) Diagrama proposto por Pastor *et al.* [33].

Sobolev *et al.* [34] observaram que o fator determinante na estabilização da estrutura tisonita do LaF_3 no sistemas $\text{TRF}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ é a formação de vacâncias aniônicas. Como a formação desse tipo de vacância na rede da estrutura tisonita também acontece quando o íon TR^{3+} é substituído por um cátion metálico de valência 2+ (M^{2+}), esse grupo decidiu investigar as regiões de composições superiores a 60 mol% de TRF_3 dos sistemas $\text{TRF}_3\text{-MF}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ba}$), a fim de se esclarecer os dados controversos, principalmente nas temperaturas de transição polimórfica, dos trifluoretos de terras raras.

Levando-se em conta os resultados anteriores obtidos para os sistemas $\text{TRF}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ [26] e apresentados para os sistemas $\text{TRF}_3\text{-MF}_2$, Sobolev *et al.* [34] concluíram que as divergências encontradas nas temperaturas de fusão e de transição polimórfica dos TRF_3 se devem principalmente ao insucesso na eliminação eficiente da hidrólise, a qual está sujeita os trifluoretos de terras raras. Sugere-se, assim, que é necessário monitorar as impurezas relacionadas ao oxigênio, após o tratamento térmico das amostras. A Figura 3-3 reproduz a comparação entre os dados reportados por Sobolev *et al.* [34] e os publicados anteriormente por Spedding *et al.* [31], para as temperaturas de fusão e transição polimórfica dos TRF_3 .

Figura 3-3: Dados de transições de fase nos trifluoretos de terras raras em função da temperatura reportados por Sobolev *et al.* [34], comparados com dados reportados por Spedding *et al.* [31].

Com base nas características estruturais, Sobolev *et al.* [34] classificaram os TRF₃ em quatro grupos:

- a) o primeiro grupo inclui os trifluoretos compreendidos entre o La e o Nd (e possivelmente o promécio), os quais, na forma cristalina, apresentam somente a estrutura tisonita do LaF_3 e a temperatura de fusão diminui continuamente com o aumento do número atômico;
- b) No segundo grupo, encontram-se os trifluoretos que apresentam transição polimórfica, compreendidos entre o Sm e o Gd. À temperatura ambiente, esses trifluoretos cristalizam na estrutura ortorrômbica do tipo $\beta\text{-YF}_3$ e, com o aumento da temperatura, sofrem transição polimórfica para estrutura tisonita do LaF_3 ;
- c) O terceiro grupo é composto pelos trifluoretos de Tb, Dy e Ho, os quais cristalizam diretamente na estrutura ortorrômbica do $\beta\text{-YF}_3$ sem sofrer transições de estado sólido;

d) Finalmente, no quarto grupo estão os trifluoretos compreendidos entre o Er - Lu e o Y, que solidificam inicialmente, a altas temperaturas, na estrutura α -YF₃, passando para a estrutura ortorrômbica do β -YF₃ à temperatura ambiente.

Especificamente com relação ao GdF₃, que é um dos compostos que compõe os sistemas estudados neste trabalho, a principal controvérsia refere-se à temperatura de transição polimórfica. Inicialmente essa temperatura foi reportada em 1348 K por Spedding *et al.* [31], depois foi avaliada em torno de 1170 K no trabalho de Thoma *et al.* [29] e, finalmente, Sobolev *et al.* [34] concluíram novamente que a transição β -YF₃ $\rightleftharpoons$ tisonita acontece por volta de 1340 K. Estes últimos, investigaram os sistemas GdF₃-MF₂ (M = Ca, Sr e Ba), possibilitando assim, observar a região de estabilização da estrutura tisonita, favorecida pela formação de vacâncias aniônicas.

Para o sistema GdF₃-Gd₂O₃, Sobolev *et al.* [26] ratificaram os resultados inicialmente obtidos por Kosak *et al.* [35] no primeiro estudo sobre este sistema. Assim, observou-se uma reação eutetóide $\text{GdF}_{3-2x}\text{O}_x \rightleftharpoons \beta\text{-GdF}_3 + \text{GdOF}$, cuja temperatura (1170 K) coincide com aquela atribuída à transição polimórfica no trabalho de Thoma *et al.* [29]. Portanto, Sobolev *et al.* [34] atribuíram a discordância na temperatura de transição polimórfica do GdF₃ à contaminação residual relacionada ao oxigênio. A Figura 3-4 reproduz os diagramas de fases do sistema GdF₃-Gd₂O₃ investigado por Sobolev *et al.* [34] e por Kosak *et al.* [35], nos quais a temperatura de estabilização da estrutura tisonita é observada em 1043 K para o composto GdF₃.

Os resultados obtidos por estes autores basearam-se em medidas térmicas de DTA sob atmosfera estática de hélio, embora nos referidos artigos não se encontrem as curvas de DTA utilizadas na dedução de tais resultados. Ademais, enfatiza-se o controle dos contaminantes relacionados ao oxigênio após a análise térmica, por DTA, das amostras. Nos equipamentos comerciais modernos de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), em geral, a eliminação dos resíduos relacionados ao oxigênio da atmosfera é obtida pela realização de vácuo na câmara do equipamento e subsequente preenchimento da mesma com atmosfera dinâmica de um gás inerte puro. Assim, resta questionar acerca da possível contaminação das amostras durante o processo de aquecimento para obtenção das curvas de DSC e sua influência no perfil das curvas obtidas.

Figura 3-4: Diagramas de fases dos sistemas $\text{GdF}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$, que foi investigado inicialmente por Kosak *et al.* [35] e depois por Sobolev *et al.* [26], mostrando a região de estabilidade da estrutura tisonita do LaF_3 .

Na década de 80, Greis *et al.* [10] reavaliaram as transições de fases nos trifluoretos de terras raras e sugeriram que as divergências reportadas acerca da determinação da estrutura dos trifluoretos de terras raras leves (La – Nd) estão associadas a uma transição de segunda ordem, denominada de desordem aniônica. Assim, estabeleceu-se que, para as terras raras leves, a estrutura trigonal ($P\bar{3}c1$, $Z=6$) é mais importante à temperatura ambiente, enquanto que a altas temperaturas, a estrutura cristalina predominante passa a ser aquela pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$ ($Z=2$). Para os compostos intermediários, SmF_3 , EuF_3 e GdF_3 , propõe-se a ocorrência de duas transições de fase em função da temperatura. Na primeira, a estrutura ortorrômbrica ($Pnma$) dá origem a uma estrutura trigonal ($P\bar{3}c1$), e a transição subsequente determina a estrutura pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$. Para terras raras com raios iônicos inferiores ao do ítrio, ratifica-se a transição de fase polimórfica de ortorrômbrica para hexagonal ($\alpha\text{-YF}_3$), com grupo espacial $P\bar{3}m1$. Para os trifluoretos intermediários, TbF_3 , DyF_3 e HoF_3 , não se observou transição de fase polimórfica e a cristalização ocorre direto para a estrutura ortorrômbrica. Em relação às temperaturas de fusão dos TRF_3 , esses autores observaram valores que estão mais próximos daqueles reportados por Spedding *et al.* [31]. Já em relação às temperaturas de transição polimórfica, os dados são similares aos obtidos pelos grupos de Spedding *et al.* [31] e Sobolev *et al.* [34]. A Figura 3-5 apresenta as regiões de estabilidade para os TRF_3 de acordo com o proposto por Greis *et al.* [10].

Figura 3-5: Regiões de estabilidade dos trifluoretos de terras raras em função da temperatura, propostas por Greis *et al.* [10].

3.1.2 DIAGRAMAS DE FASE DO TIPO $\text{TRF}_3\text{-TR}'\text{F}_3$

As relações de fase resultantes da mistura de dois compostos do tipo TRF_3 foram amplamente investigadas por Sobolev *et al.* [36]. Utilizando análise por difração de raios X e análise térmica (DTA), esses autores estudaram os diagramas de fases do sistema $\text{GdF}_3\text{-TRF}_3$ ($\text{TR} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$ e Yb). Observou-se que, em ambas as fases polimórficas do GdF_3 , o Gd^{3+} é substituído por íons TR^{3+} de raio iônico menor, sendo essa substituição maximizada no caso dos trifluoretos considerados que não apresentam mudança de fase polimórfica. Portanto, para as terras raras que não apresentam transições polimórficas, ou seja, Tb e Ho, há a formação de solução sólida parcial na fase tisonita (de alta temperatura) e a formação de solução sólida ilimitada na fase ortorrômbica, a baixas temperaturas. Neste estudo, estimou-se um raio iônico médio da solução sólida na fase trigonal ($\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x$) de $0,934 \pm 0,002$ Å. Assim, o limite de solubilidade nessa fase, de alta temperatura, está condicionado ao raio iônico médio, passando de ~43 mol% no TbF_3 para ~4 mol% no YbF_3 . Nestes casos, observou-se também que a mudança de morfologia se dá por uma reação peritética, de acordo com a reação: $\text{Líquido} + (\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_3) \Leftrightarrow (\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_3)\text{-ortorrômbica}$.

No caso dos sistemas envolvendo o ErF_3 e YbF_3 , que são trifluoretos que apresentam uma transição polimórfica de ortorrômbica para hexagonal, a altas temperaturas, assim como no caso anterior, observou-se a formação de solução sólida também limitada na fase hexagonal ($\alpha\text{-YF}_3$). O limite de solubilidade nesta fase também será determinado por fatores geométricos, de forma que se estimou o raio iônico médio na fase $\alpha\text{-(Gd}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_3)$ em 0,885 Å. Nestes casos observa-se a existência de uma reação eutética onde o líquido se solidifica em uma região de fases que coexistem trifluoretos de estrutura ortorrômbica, de baixa temperatura, e hexagonal de alta temperatura.

Figura 3-6: Diagramas de fases dos sistemas $\text{GdF}_3\text{-TRF}_3$ (TR = Tb, Ho, Er e Yb), onde as regiões de estabilidade são identificadas por: L: Líquido; A: estrutura tisonita (LaF_3); B: estrutura ortorrômbica ($\beta\text{-YF}_3$); e C: estrutura hexagonal ($\alpha\text{-YF}_3$) [36].

Os demais sistemas, que combinam dois trifluoretos de terras raras, também foram estudados por Sobolev [37]. Estes estudos estabeleceram que os critérios de solubilidade das soluções sólidas observadas, nos sistemas $\text{TRF}_3\text{-TR}'\text{F}_3$, estão sempre relacionados ao tipo de estrutura cristalina, à presença, ou não, de transição polimórfica e ao raio iônico dos dois elementos de terra rara que compõem o sistema.

Particularmente em relação ao subsistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$, que compõe o sistema ternário $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$, objeto de estudo desta pesquisa, trata-se de dois trifluoretos, os

quais ambos apresentam a mesma estrutura cristalina (ortorrômbica) à temperatura ambiente. A altas temperaturas, o GdF_3 sofre uma transição polimórfica para a estrutura tisonita, enquanto o LuF_3 passa a ser estável na estrutura hexagonal do $\alpha\text{-YF}_3$. Portanto, a interação desses dois trifluoretos à temperatura ambiente resultará na formação de uma solução sólida ilimitada, em toda faixa de composição. Para as fases cristalinas de alta temperatura, haverá a formação de solução sólida limitada na região rica em gadolínio e na região rica em lutécio, já que as estruturas cristalinas, neste caso, diferem para cada composto.

A Figura 3-7 reproduz o diagrama de fases binário $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$ proposto por Sobolev [37], onde se observa a existência de uma pequena região de coexistência entre a fase líquida e a solução sólida ortorrômbica de baixa temperatura, o que possibilitaria a obtenção de cristais de estrutura ortorrômbica ($\beta\text{-YF}_3$) do tipo $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$.

Figura 3-7: Diagrama de fases do sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$ proposto por Sobolev [37].

Recentemente o diagrama de fases do sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$ foi reavaliado experimentalmente por Ranieri *et al.* [12] utilizando as técnicas DSC e DRX. Para estes autores, a mudança de fase polimórfica do GdF_3 é reportada à temperatura por volta de 900°C, que é um valor semelhante àquele observado por Thoma *et al.* [30]. Uma vez que as amostras utilizadas nas medidas de DSC apresentavam alta pureza e as medidas foram realizadas utilizando alto vácuo prévio e subsequente fluxo de gás ultrapuro, não foi levada em consideração a ocorrência de contaminação das amostras. Então, se deduziu que este pico endotérmico na curva de DSC do GdF_3 , correspondia à transição polimórfica

conhecida para este composto. Como descrito anteriormente, o GdF_3 apresenta mudança de fase polimórfica de ortorrômbica para trigonal, enquanto o LuF_3 muda de ortorrômbica para hexagonal, a altas temperaturas. Desta forma, a interação dessas duas fases, tisonita e hexagonal (estrutura $\alpha\text{-YF}_3$), resulta na formação de soluções sólidas parciais nas regiões ricas em Gd e em Lu.

Não obstante, observa-se que a hipótese de uma faixa de temperatura maior para estabilidade da estrutura tisonita do GdF_3 , resulte em uma configuração discordante daquela apresentada por Sobolev [37], com a presença de uma região de imiscibilidade entre as soluções sólidas de estrutura tisonita (rica em Gd) e hexagonal (rica em Lu), no sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$. Assim, na região intermediária essas duas fases se misturam formando uma região eutética resultante da reação $\text{Líquido} \Rightarrow \text{tisonita} + \alpha\text{-YF}_3$. A partir da região eutética, a fase sólida de baixa temperatura é atingida por meio de uma transformação de fase peritetóide de acordo com a reação: $\text{tisonita} + \alpha\text{-YF}_3 \Rightarrow \text{ortorrômbica} (\beta\text{-YF}_3)$. A Figura 3-8 apresenta o diagrama de fases sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$ [12], juntamente com os dados experimentais reportados para este diagrama.

Figura 3-8: Diagrama de fase do sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$ reportado por Ranieri *et al.*[12].

Esses trabalhos mostram, em síntese, que nestes diagramas de fases a diferença de estrutura cristalográfica limita a formação de soluções sólidas para uma determinada faixa de composição, cuja amplitude depende do raio iônico médio da solução sólida

considerada. Em contrapartida, a formação de solução sólida ilimitada para toda faixa de composições, é favorecida em regiões onde a estrutura cristalina é a mesma.

A discordância na temperatura de transição de fase polimórfica e consequente influência na topologia do diagrama binário $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$, motivou a realização de diversos experimentos a fim de se investigar a eficiência na eliminação de impurezas relacionadas ao oxigênio no sistema de DSC utilizado. Levando-se em conta, principalmente, que o GdF_3 mostra-se, em geral, mais sensível à contaminação [26].

3.2 DIAGRAMAS DE FASE DO TIPO LiF-TRF_3

No trabalho pioneiro, publicado em 1961 por Thoma *et al.* [38], abordando as relações de fases no sistema LiF-YF_3 , propunha-se uma reavaliação do trabalho anteriormente publicado [39], por considerar incoerente a ausência de um composto intermediário em sistemas do tipo LiF - MF_3 , para íons com raios iônicos da magnitude daqueles dos íons de terras raras [40, 41]. Assim, foi estabelecida pela primeira vez a existência do composto LiF.YF_3 ou LiYF_4 (YLF). Determinou-se que o composto formado era incolor, uniaxial positivo, com a estrutura tetragonal da scheelita (CaWO_4), pertencente ao grupo espacial $I4_1/a$ e com parâmetros de rede $a_0 = 5,26 \pm 0,03\text{\AA}$ e $c_0 = 10,94 \pm 0,03\text{\AA}$. A cela unitária possuía quatro moléculas de YLF e uma densidade de $3,77\text{ g/cm}^3$ [38].

A Figura 3-9 mostra o diagrama de fase extraído do artigo publicado por Thoma *et al.* [38]. O composto intermediário (YLF) apresenta composição única, sem a presença de solução sólida. Apresenta fusão incongruente em 815°C com reação peritética associada em 49 mol% de YF_3 . A reação eutética do sistema foi estabelecida em 19 mol% YF_3 e temperatura de 695°C . Por último, a transição polimórfica do YF_3 , de ortorrômbica para hexagonal, foi observada em 1053°C .

Figura 3-9: Diagrama de fase obtido por Thoma *et al.* [38] para o sistema LiF-YF₃.

As relações de fases nos demais sistemas binários do tipo LiF-TRF₃ também foi reportado por Thoma *et al.* [19]. Com relação aos diagramas de fases, os sistemas LiF-TRF₃ dividem-se em dois grupos: um cuja solubilidade é limitada e ocorre para as terras raras leves, compreendidas entre os elementos lantânio (La) até o samário (Sm) e que possuem raios iônicos maiores; e o outro com a formação de um composto intermediário e ocorre para as terras raras pesadas, que inclui os elementos entre o európio (Eu) até o lutécio (Lu).

A variação do raio iônico com o aumento do número atômico da terra rara é conhecida como contração lantanídica. O número atômico dos elementos de terras raras e seus respectivos raios iônicos no estado trivalente ($NC = 8$) estão listados na Tabela 3-1, onde se pode observar a diminuição do raio iônico da terra rara enquanto seu número atômico aumenta, influenciando, portanto, nas características dos diagramas de fase que envolvem esses elementos.

Tabela 3-1: Número atômico e raio iônico dos elementos de terras raras nos cristais do tipo LiTRF_4 (NC = 8).

Raio iônico dos elementos de terras raras [42]		
TR (3+)	Número atômico	Raio iônico (Å)
Y	39	1,019
La	57	1,160
Ce	58	1,143
Pr	59	1,126
Nd	60	1,090
Pm	61	1,093
Sm	62	1,079
Eu	63	1,006
Gd	64	1,053
Tb	65	1,040
Dy	66	1,027
Ho	67	1,015
Er	68	1,004
Tm	69	0,994
Yb	70	0,985
Lu	71	0,977

No grupo das terras raras leves, os diagramas de fase binários apresentam apenas um ponto invariante intermediário, que é o ponto eutético. A Figura 3-10 apresenta uma adaptação dos diagramas de fase presentes no artigo publico por Thoma *et al.*[19].

Figura 3-10: Diagramas de fase publicados por Thoma *et al.* [19] para os sistemas LiF-TRF_3 (TR= La - Sm).

Para as terras raras compreendidas entre os elementos Eu e Lu, há a formação de um único composto intermediário, com composição bem definida (50 mol% TRF_3) e sem a formação de solução sólida ou ocorrência de polimorfismo [19]. O comportamento de fusão destes compostos depende da magnitude do raio iônico da terra rara envolvida no sistema. Para os elementos de raios iônicos maiores, que vão desde o Eu até o Ho, o composto intermediário (LiTRF_4) apresenta fusão incongruente. A diferença entre as composições da fase líquida e dos compostos LiTRF_4 nas transformações peritéticas diminui com o decréscimo do raio iônico da terra rara, de forma que, a partir do érbio, o comportamento de fusão do tetrafluoreto passa a ser congruente (Figura 3-11).

Figura 3-11: Diagramas de fase publicados por Thoma *et al.*[19] para os sistemas LiF-TRF_3 (TR= Eu - Lu).

Embora o trabalho do Thoma *et al.* [19] apresente uma abrangência louvável, por investigar o comportamento dos diagramas de fase do tipo LiF-TRF_3 para toda a série dos elementos terras raras, com exceção do escândio, observa-se, mesmo assim, uma carência de informações térmicas destes sistemas. Ao contrário do trabalho que estabeleceu o diagrama de fases do sistema LiF-YF_3 [38], onde todos os pontos intermediários do

diagrama temperatura *versus* composição foram explicitadas, no caso dos demais sistemas disponibilizou-se apenas os dados dos pontos invariantes. Essa limitação exige que esses sistemas sejam reavaliados, dependendo da precisão e da quantidade de dados requeridos em estudos relacionados aos mesmos.

Com o interesse crescente das matrizes do tipo LiTRF_4 , principalmente para aplicações ópticas, os sistemas LiF-TRF_3 foram reavaliados. Em 1975 Pastor *et al.* [43] discutiu o caráter incongruente da fusão do composto YLF. Segundo seu estudo, a reação peritética associada à fusão do YLF deve-se à presença de impurezas residuais por complexos de oxigênio. Assim, observou-se na análise por DTA das amostras dos cristais de YLF e ErLF , que as curvas obtidas apresentaram comportamento semelhante, ou seja: no primeiro aquecimento, detectou-se apenas um pico, o que caracteriza uma fusão congruente, e no segundo aquecimento detectou-se dois picos, o primeiro em uma temperatura menor do que a temperatura de fusão. Concluiu-se, assim, que a presença do segundo pico era resultado da contaminação das amostras a altas temperaturas. Portanto, ao se utilizar uma atmosfera fluorinante adequada, foi possível obter um cristal de YLF diretamente de sua composição estequiométrica sem excesso de um dos componentes.

Na década de 80, Harris *et al.* [24] publicaram um estudo dos sistemas LiF-YF_3 , LiF-ErF_3 e LiF-LuF_3 , envolvendo o crescimento de cristais, DTA e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para os sistemas LiF-ErF_3 e LiF-LuF_3 observou-se o comportamento anteriormente descrito por Thoma *et al.* [19], com algumas alterações nas posições dos pontos invariantes presentes nestes diagramas, tais como: determinou-se temperaturas de fusão consideravelmente maiores, (pelo menos 25°C superior), para os compostos intermediários LiErF_4 e LiLuF_4 ; para as composições do primeiro ponto eutético, observou-se valores pelo menos 10 mol% inferior aos reportados anteriormente. Com relação ao sistema LiF-YF_3 , uma vasta discussão sugere que o composto intermediário pode apresentar fusão congruente, sintética ou incongruente, dependendo da pureza dos materiais de partida e da eficiência da atmosfera fluorinante [24, 44].

Uma reavaliação geral dos sistemas LiF-REF_3 foi realizada por Fedorov *et al.* [45], a qual ratificou os diagramas propostos por Thoma *et al.* [19], embora, mais uma vez, apenas os pontos invariantes e a topologia geral desses diagramas tenham sido explicitadas.

Uma avaliação criteriosa do sistema LiF-GdF_3 foi realizada utilizando a técnica de DTA [8], na qual se confirmou que o composto LiGdF_4 apresenta fusão incongruente,

embora a composição da fase líquida na reação peritética associada encontre-se em uma composição aproximadamente 5 mol% inferior à prevista por Thoma *et al.* [19]. Os demais pontos invariantes não apresentaram desvios significativos, comparados com os reportados anteriormente [19].

3.3 DADOS TÉRMICOS DOS COMPOSTOS LiF, TRF₃ e LiTRF₄

No estudo dos diagramas de fases, especialmente no que se refere à otimização termodinâmica destes, é imprescindível conhecer os dados térmicos dos compostos que formam os sistemas. Além dos pontos experimentais, que definem o diagrama temperatura *versus* composição, é indispensável conhecer dados de capacidade térmica em função da temperatura ($C_p[T]$), entalpia e entropia na temperatura de referência (298,15 K), bem como o calor de fusão e de transição de fase dos compostos envolvidos nos sistemas. A partir destes dados pode-se deduzir as funções termodinâmicas, $G(T)$, $H(T)$ e $S(T)$, para cada composto. Neste tópico, serão relacionados os dados termodinâmicos disponíveis na literatura, com ênfase para aqueles que estão envolvidos nos diagramas estudados neste trabalho de tese, a saber: LiF, YF₃, GdF₃ e LuF₃.

Em 1970, Spedding *et al.* [46] publicaram um dos primeiros trabalhos contendo os dados de calor de fusão e transição de fase, além das funções termodinâmicas, para sete TRF₃ (Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho, e Lu). Esses dados foram obtidos utilizando um calorímetro convencional (*drop calorimeter*) e DTA. A Tabela 3-2 reproduz os dados de entalpia de fusão e transição de fase de acordo com o trabalho de Spedding *et al.* [46]. Observa-se que o calor de transição polimórfica do HoF₃ não foi detectado pelos métodos utilizados, o que sugere que essa transição deve acontecer com a liberação de pouca energia. Para o YF₃ e o LuF₃, a entalpia de transição polimórfica é da mesma ordem de grandeza da entalpia de fusão, indicando uma transição de fase polimórfica bastante pronunciada. De fato os trifluoretos que não sofrem transição polimórfica apresentam entalpias de fusão bem semelhantes, enquanto o YF₃ e o LuF₃ apresentam entalpias de fusão menores. Os demais dados apresentados, como capacidade térmica e funções termodinâmicas, serão abordados oportunamente, já que alguns foram utilizados no cálculo dos diagramas em estudo.

Tabela 3-2: Entalpia de transição de fase e fusão para os TRF₃ de acordo com Spedding *et al.* [46].

TRF ₃	Transição polimórfica		Fusão	
	Temp. (K)	ΔH (kJ/mol ^a)	Temp. (K)	ΔH (kJ/mol ^a)
YF ₃	1350 ± 3	32,4 ± 0,4	1428 ± 3	27,9 ± 0,4
LaF ₃			1766 ± 3	50,2 ± 0,4
PrF ₃			1672 ± 3	57,3 ± 0,4
NdF ₃			1650 ± 3	54,7 ± 0,4
GdF ₃	1347 ± 3	1,3 ± 0,4	1503 ± 3	50,4 ± 0,4
HoF ₃	1343 ± 6		1416 ± 3	56,3 ± 0,4
LuF ₃	1230 ± 3	25,0 ± 0,4	1457 ± 3	30,3 ± 0,4

[^a] a unidade mol se refere a mol de átomos em cada composto.

Com relação às informações de capacidade térmica em função da temperatura, o gráfico da Figura 3-12 reproduz os dados apresentados nos trabalho de Spedding *et al.* [46]. Pode-se observar que a C_P do YF₃ apresenta valores semelhantes aos medidos para o GdF₃. Para a capacidade térmica do LuF₃, determinou-se um comportamento mais linear com o aumento da temperatura.

Figura 3-12: Capacidade térmica em função da temperatura, para os compostos YF₃, GdF₃ e LuF₃, reportada por Spedding *et al.* [46, 47].

Em estudo subsequente, Spedding *et al.* [47] reportaram os dados termodinâmicos relativos aos demais TRF₃ (Sc, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Tm, e Yb) e uma reavaliação dos dados para o GdF₃. Observou-se nesse trabalho que as entalpias de transição polimórfica e de fusão crescem linearmente com o número atômico da terra rara envolvida no composto. Segundo essa relação, o ítrio pode ser classificado no grupo das terras raras pesadas, o que era previsto de acordo com o critério de influência do raio iônico nos diagramas de fase do tipo LiF-TRF₃, discutidos anteriormente. Para os trifluoretos que não exibem transição polimórfica, a entalpia de fusão apresentou-se aproximadamente constante, com um pequeno desvio apenas para o NdF₃ e o SmF₃. Com relação aos trifluoretos de terras raras que apresentam transição polimórfica, constatou-se que a soma das entalpias de fusão e de transição de fase é aproximadamente igual ao valor de entalpia de fusão dos trifluoretos que não apresentam a transição polimórfica.

A Tabela 3-3 reproduz os dados, de entalpia de fusão e transição de fase, apresentados por Spedding *et al.*[47]. Com relação ao GdF₃, observou-se um aumento significativo no valor do calor de transição de fase, comparado com o valor apresentado anteriormente [46].

Tabela 3-3: Entalpia de transição de fase e fusão para os TRF₃ de acordo com Spedding *et al.*[47].

TRF ₃	Transição polimórfica		Fusão	
	Temp. (K)	ΔH (kJ/mol ^a)	Temp. (K)	ΔH (kJ/mol ^a)
ScF ₃			1825	62,6 ± 2,1
CeF ₃			1705	58,5 ± 0,4
CeF ₃			1734	55,2
SmF ₃			1579	37,2 ± 2,5
SmF ₃	763	1,95 ± 0,42	1573	52,5 ± 0,4
EuF ₃	920	6,5 ± 0,4	1535 ^a	48,1 ^b
GdF ₃	1348	6,0 ± 0,4	1505	52,4 ± 0,4
TbF ₃	1225		1450	58,5 ± 0,4
DyF ₃	1305		1430	58,6 ± 0,4
ErF ₃	1390	29,5 ± 0,4	1419	27,5 ± 0,4
TmF ₃	1326	30,3 ± 0,4	1431	28,9 ± 0,4
YbF ₃	1259	24,6 ± 0,4	1435	29,7 ± 0,4

[^a] a unidade mol se refere a mol de átomos em cada composto.

[^b] Valores estimados.

No começo da década de 80, Flotow *et al.* [48] publicaram um trabalho no qual novas informações calorimétricas e funções termodinâmicas, na região de baixas temperaturas, foram adicionadas aos dados já existentes para os trifluoretos YF_3 , GdF_3 e LuF_3 [46, 47]. A Figura 3-13 apresenta os dados de capacidade térmica em função da temperatura, até 18 K, para os trifluoretos estudados. Nota-se para o YF_3 e o LuF_3 um comportamento usual, onde os valores de C_P aumentam com o acréscimo da temperatura. No caso do GdF_3 , observa-se, inicialmente, um decréscimo da C_P até aproximadamente 9 K e depois os dados retornam ao regime frequentemente esperado. Esse efeito está relacionado com uma transição de ordem magnética associada ao gadolínio, que acontece por volta de 1,25 K. Esses dados confirmam a ausência de fases polimórficas a baixas temperaturas neste composto, o que permite que o cálculo dos diagramas de fase seja realizado utilizando funções termodinâmicas determinadas a partir da temperatura ambiente.

Figura 3-13: Capacidade térmica dos compostos YF_3 , GdF_3 e LuF_3 a baixas temperaturas [48].

Trabalhos semelhantes avaliaram as propriedades termodinâmicas para outros trifluoretos de terras raras (LaF_3 , NdF_3 , PrF_3 , DyF_3 e ErF_3), juntando dados obtidos a baixas temperaturas, com os já disponível na literatura [49, 50, 51, 52].

Dentre as informações termodinâmicas reportadas por Flotow *et al.* [48] relativos aos trifluoretos YF₃, GdF₃ e LuF₃ também é possível encontrar dados recomendados de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs na temperatura de referência (298,15 K). Para o YF₃, foram sugeridos os dados corrigidos a partir do trabalho de Rudzitis *et al.* [53]. No caso do GdF₃, indicou-se os dados disponíveis de Johnson *et al.* [54], que estudou a entalpia de formação para diversos trifluoretos. Dados anteriores para o GdF₃ foram reportados por Kim *et al.* [55], os quais apesar de menos precisos, concordam com os valores disponibilizados por Johnson *et al.* [54]. Por fim, os dados para o LuF₃ foram recomendados levando em conta os valores considerados para os outros trifluoretos e utilizando a mesma técnica experimental [54, 55]. A Tabela 3-4 reproduz os dados térmicos na temperatura de referência (298.15 K), para os três trifluoretos envolvidos neste trabalho de tese, recomendados por Flotow *et al.* [48].

Referente aos demais trifluoretos de terras raras, a investigação da entalpia de formação para vários destes compostos foram tema para uma série de artigos publicados por Kim *et al.* [55, 56, 57, 58, 59].

Tabela 3-4: Dados térmicos à temperatura padrão (298.15 K) recomendados por Flotow *et al.* [48] para os compostos YF₃, GdF₃ e LuF₃ na fase ortorrômbica de baixa temperatura.

TRF ₃	ΔH_f^0 (kJ/mol ^a)	ΔS_f^0 (J/mol.K ^a)	ΔG_f^0 (kJ/mol ^a)
YF ₃	-1718,5 ± 3,3	-259,73 ± 0,40	-1622,6 ± 2,3
GdF ₃	-1699,3 ± 2,3	-257,19 ± 0,92	-1622,6 ± 2,3
LuF ₃	-1681 ± 10	-260,13 ± 0,90	-1603 ± 10

[a] a unidade mol se refere a mol de átomos em cada composto.

Na década de 1990, uma compilação publicada por Barin [23] reuniu as funções termodinâmicas e demais informações calorimétricas para a maioria dos TRF₃ em suas três fases: sólida de baixa temperatura, sólida de alta temperatura (quando existe) e líquida. Na mesma coleção encontram-se os dados para o fluoreto de lítio (LiF), que é um dos compostos base dos diagramas estudados neste tese. Por condensar a maioria dos dados termodinâmicos necessários para a simulação dos diagramas em estudo, a compilação do Barin foi a principal referência inicialmente consultada. Os dados apresentados na Tabela 3-2, Tabela 3-3 e Tabela 3-4, por exemplo, salvo pequenas correções, são equivalentes aos encontrados na referida compilação.

Reavaliações mais recentes das propriedades termodinâmicas de alguns TRF_3 foram reportadas por Lyapunov *et al.* [60, 61, 62]. Nestes trabalhos, as funções para a capacidade térmica dos compostos em função da temperatura, foram obtidas a partir de medidas experimentais da entalpia utilizando um calorímetro convencional. Em relação à fase ortorrômbica, foram observados pequenos desvios na capacidade calorífica dos compostos com o aumento da temperatura, quando comparado com dados anteriores. Tais desvios foram atribuídos ao termo não harmônico da capacidade térmica vibracional. Para a fase líquida, estimou-se um valor de C_p médio de 136 J/mol.K para os trifluoretos estudados (LuF_3 , ErF_3 e HoF_3).

Em relação aos tetrafluoretos de lítio e terras raras, apenas o LiYF_4 dopado com Nd^{3+} conta com dados experimentais para determinação de propriedades térmicas específicas. Lyapunov *et al.* [63] observaram que a variação da entalpia em função da temperatura, para o $\text{LiYF}_4\text{:Nd}$, mostrou-se compatível com o valor estimado pela soma das entalpias do LiF , do YF_3 e do NdF_3 . Portanto, a partir dos dados de entalpia, foi possível propor uma função de capacidade térmica em função da temperatura para o YLF:Nd . Para os demais compostos intermediários estudados neste trabalho (LiGdF_4 e LiLuF_3), a capacidade calorífica e demais constantes termodinâmicas (ΔH_f^0 , ΔH_f , ΔH_t) foram avaliadas experimentalmente por DSC ou estimadas por meio de extrapolações que tinham como base as propriedades dos compostos constituintes.

4 METODOLOGIA

Ao longo deste trabalho, a principal técnica experimental utilizada foi a calorimetria exploratória diferencial. Por se tratar de um estudo que, do ponto de vista experimental, necessitou investigar as informações térmicas dos materiais, essa técnica mostrou-se adequada, principalmente porque é capaz de medir diferentes tipos de fenômenos térmicos. Nesta pesquisa três tipos de informações térmicas foram obtidas a partir da DSC: a) determinação de linhas *liquidus*, *solidus* e pontos invariantes dos diagramas binários, cujas variáveis eram temperatura e composição; b) avaliação dos valores de entalpia de fusão e transições de fases dos compostos envolvidos nos sistemas, e; c) avaliação experimental da capacidade calorífica dos compostos em função da temperatura.

Aliada à DSC, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para investigação, principalmente, de secções verticais dentro do sistema ternário LiF-GdF₃-LuF₃.

Neste capítulo, serão descritos brevemente os princípios que norteiam cada técnica e o respectivo procedimento experimental aplicado no contexto deste trabalho.

4.1 DSC APLICADA AO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FUSÃO DO SISTEMA LiF - GdF₃ - LuF₃

A DSC é definida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como um método em que a diferença de absorção de energia por uma substância (e / ou seu produto de reação (s)) e um material de referência é medida como uma função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um programa de temperatura controlada [64].

A técnica de DSC é apropriada para caracterizar fenômenos físicos ou químicos que envolvam a liberação ou absorção de calor. Assim, podem ser observadas transições de fases (fusão, ebulição, sublimação, mudanças de estrutura cristalina, solidificação) ou reações químicas de desidratação, decomposição, óxido-redução, entre outras reações que resultem em fenômenos exotérmicos ou endotérmicos. Esta técnica também é frequentemente utilizada para a construção de diagramas multicomponentes, pois pode detectar variações muito pequenas de entalpia nos materiais [65]. Curvas obtidas durante o aquecimento são preferíveis em alguns casos, pois no resfriamento ocorre o super-resfriamento da amostra.

A Figura 4-1 reproduz um exemplo de como curvas de aquecimento, obtidas a partir da técnica de DTA, podem ser utilizadas na determinação do diagrama de fase hipotético A – B [65]. O que diferencia as técnicas DTA e DSC é basicamente a variável medida. No caso dos equipamentos de DSC o sinal é obtido pela medida do calor cedido ao sistema, portanto é uma técnica que fornece uma medida calorimétrica. Enquanto na DTA, mede-se a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência inerte, quando submetidas à mesma taxa de aquecimento.

Observa-se pela Figura 4-1 que a forma dos picos obtidos nesses experimentos térmicos é influenciada pelo tipo de evento térmico em questão. Nos casos das curvas 1, 2 e 3, por exemplo, têm-se sempre picos estreitos e relativamente simétricos, que são característicos de reações que ocorrem à temperatura constante, como é o caso da fusão de um composto congruente e /ou mudança de fase (curvas 1 e 2) e reações eutéticas (curva 3). Por outro lado, observa-se na curva 4, situada em uma composição intermediária entre um ponto eutético e a composição do líquido no ponto peritético, uma diminuição na intensidade do pico estreito, característico da reação eutética, por conta da distância em relação ao ponto eutético invariante. O segundo pico da curva 4 aparece alargado, caracterizando uma fusão que acontece com variação da temperatura, que é o caso da

mistura líquido mais sólido C: conforme se aumenta a temperatura, a quantidade de fase líquida vai aumentando em detrimento da fusão gradual do sólido C.

O comportamento da curva 5 é semelhante ao da curva 4, com a ocorrência de dois picos estreitos, o primeiro refere-se à reação eutética e o segundo à reação peritética, enquanto o último pico, alargado, sinaliza a fusão gradual do sólido A. A curva 6 é típica da fusão incongruente de um composto, neste caso o efeito térmico é maior que qualquer outra composição que cruze a isoterma do peritético. Na curva 7 o pico alargado apresenta-se bastante pronunciado, indicando uma larga faixa de temperatura entre a reação peritética e a fusão total da mistura. Finalmente, a curva 8 mostra a transformação de estado sólido $A + C \Rightarrow A$ e sua fusão.

Figura 4-1 Exemplo da determinação de um diagrama de fase binário hipotético a partir das curvas de DTA para diversas composições [65].

Neste trabalho foram obtidas curvas de DSC para os sistemas LiF-LuF₃ e LiF-GdF₃ com o objetivo de complementar os dados existentes na literatura, já que estes se mostraram insuficientes para a realização de uma modelagem termodinâmica adequada. Além disto, as reavaliações do sistema GdF₃-LuF₃ e das secções verticais, GLF-LLF e GdF₃-LLF, foram necessárias, pois haviam sido avaliadas utilizando um sistema DTA, no qual não era possível eliminar a contaminação residual das amostras com o oxigênio. Naquelas condições tinha-se que limitar a temperatura a 900 °C, pois acima desta as amostras oxidavam.

As condições experimentais que foram determinadas e utilizadas em todas as medidas são: massas de aproximadamente 50 mg; taxa de aquecimento: 10K/min; atmosfera: argônio, fluxo de gás: 30 cm³/min; cadinhos: Pt+Au, tampados; porta amostras padrão. O equipamento de DSC utilizado foi o da marca Netzsch, modelo STA 409 PC Luxx. No caso das medidas realizadas no IKZ-Berlin, utilizou-se um equipamento Netzsch, modelo STA 449C – Jupiter.

O procedimento usual, adotado para impedir a contaminação por complexos de oxigênio durante a medida, foi a realização de purga do sistema como recomendado pelo fabricante do equipamento, ou seja, evacuação da câmara (vácuo mecânico) por três vezes consecutivas, intercaladas pelo preenchimento com o gás inerte (argônio). Finalmente, a câmara era preenchida com o gás e a medida era realizada sob o fluxo desse gás.

As curvas consideradas para a determinação dos diagramas de fases foram obtidas durante o processo de aquecimento, a fim de se evitar erros sistemáticos devido ao efeito de super-resfriamento, que é acentuado nos caso dos compostos de terras raras.

A preparação de amostras para o levantamento de todos os diagramas de fases binários foi realizada utilizando-se fluoretos de terras raras comerciais (pureza mínima de 99.999%, marca AC Materials ou Rare Metalics) ou obtidos a partir dos respectivos óxidos (marca Alfa ou Aldrich, pureza mínima de 99,99%), pelo processo de hidrofiorinação em atmosfera de HF a alta temperatura. O LiF foi purificado a partir do reagente comercial (Alpha-Johnson Matthey ou Aldrich, 99.9%) pela técnica de refino por zona antes de ser adicionado às misturas. Estes processos foram realizados nos Laboratórios de Crescimento de Cristais do IPEN, que conta com a infraestrutura necessária para a produção de amostras com alta pureza e livres de contaminação com compostos de oxigênio [66]. Os reagentes foram então, pesados e misturados em almofariz ou fundidos em atmosfera de HF, para posterior utilização na análise térmica.

4.2 DSC APLICADA AO CÁLCULO DA CAPACIDADE TÉRMICA

A capacidade térmica ou capacidade calorífica é definida como a razão entre o calor recebido (Q) e o correspondente incremento na temperatura (ΔT), para certo material. Quando este processo ocorre à pressão constante, denomina-se capacidade térmica isobárica (C_P) e é dado por:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (63)$$

A obtenção de dados experimentais de C_P de um dado material pode ser realizada utilizando-se um equipamento de DSC. Um dos métodos para esse cálculo é denominado método da razão, o qual se baseia na comparação do sinal de DSC da amostra de interesse e do sinal de uma amostra padrão, sendo esses sinais obtidos sob as mesmas condições experimentais. A relação que descreve a capacidade calorífica para cada temperatura é dada por:

$$C_P = \frac{m_{\text{padrão}}}{m_{\text{amostra}}} \frac{DSC_{\text{amostra}} - DSC_{LB}}{DSC_{\text{padrão}} - DSC_{LB}} \cdot C_{P_{\text{padrão}}} \quad (64)$$

onde $m_{\text{padrão}}$ e m_{amostra} são as massas do material utilizado como padrão e da amostra de interesse, respectivamente. DSC_{amostra} , $DSC_{\text{padrão}}$ e DSC_{LB} são os sinais de DSC (medidos em μV) em cada temperatura, para o experimento contendo a amostra, para o experimento contendo o material padrão, neste caso a safira, e o experimento para obtenção da linha base, respectivamente. $C_{P_{\text{padrão}}}$ é a capacidade calorífica da amostra padrão para cada temperatura, expresso em J/g.K ou J/mol.K.

Outra forma de calcular os dados de C_P a partir de dados de DSC é utilizando o método da ASTM. Este método usa a mesma equação (64) para o cálculo dos valores de capacidade calorífica em cada temperatura, porém o equipamento deve estar calibrado também em relação à sensibilidade, além da calibração de temperatura. Foram obtidos dados de C_P para seis, entre os sete compostos de interesse neste estudo. Os primeiros dados foram obtidos a partir de amostras cristalinas para os compostos: LiF, YLF, LLF e GLF. Para os trifluoretos base de terras raras, ou seja, GdF₃ e LuF₃, os dados de C_P foram obtidos a partir de amostras na forma de pó. Os dados obtidos para os trifluoretos de terras foram comparados com os aqueles existentes na literatura, já no caso das scheelitas estes dados são inéditos.

As condições experimentais que foram determinadas e utilizadas em todas as medidas foram idênticas às descritas anteriormente, e os métodos de análise foram o método da razão ou ASTM-E-1269. O equipamento de DSC utilizado, no qual foi instalado um porta amostra específico para medidas de capacidade calorífica, foi o da marca Netzsch, modelo STA 409 PC Luxx. No caso das medidas realizadas no IKZ-Berlin, utilizou-se um equipamento Netzsch, modelo STA 449C – *Jupiter*.

Para cada amostra, diversas medidas foram realizadas (no mínimo 4 no máximo 7 aquisições), assim foi possível observar o comportamento geral de todas as curvas, eventualmente excluir os resultados não significativos e fazer uma média aritmética para os resultados que apresentavam comportamento semelhante.

4.3 MEV APLICADA À INVESTIGAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASE

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica amplamente utilizada nos diversos campos da ciência e, em particular, desempenha um papel central na pesquisa de novos materiais. Quando comparado com o microscópio óptico, esta ferramenta apresenta inúmeras vantagens, entre elas, o fato de produzir imagens com alta resolução e maior definição de relevo [67]. Por outro lado, as amostras apresentam relativa facilidade de preparação, ao contrário do procedimento exigido para observação em um microscópio eletrônico de transmissão.

Na investigação de diagramas de equilíbrio, essa técnica é utilizada na caracterização de amostras que correspondem a algum ponto no diagrama temperatura *versus* composição e que são retidas na fase sólida. Assim, é possível observar as fases formadas em diferentes regiões do diagrama em estudo.

O princípio básico de funcionamento do MEV é a formação de imagem resultante da focalização de um feixe de elétrons na amostra. Os elétrons gerados por um filamento de tungstênio são progressivamente focalizados por meio de lentes eletromagnéticas até atingir a amostra [68]. O feixe primário depois de focalizado, quando atinge a amostra, gera diversos tipos de elétrons. O tipo de informação obtida da amostra depende da energia do feixe incidente. Assim, os elétrons provenientes da interação entre o feixe incidente e a primeira camada da amostra são chamados de secundários e são responsáveis pela formação de imagens de alta resolução, com detalhes topográficos. Os elétrons provenientes da interação entre o feixe incidente e uma camada subsequente são denominados de retroespalhados e são responsáveis pela formação de imagens com contraste de cores, devido à diferença de número atômico nas diversas regiões da amostra. Os elétrons que penetram em camadas mais profundas da amostra fornecem informações acerca dos raios X característicos. Se o equipamento possuir um espectrômetro de raios X acoplado, pode ser feita uma análise de composição da amostra estudada.

O equipamento utilizado para caracterização das amostras neste estudo, foi o microscópio eletrônico de varredura, modelo XL30 da Philips, do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM – IPEN). Essa técnica foi empregada, principalmente, na caracterização da secção verticais $\text{LiGdF}_4\text{-LuF}_3$ pertencente ao sistema ternário $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$.

4.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA UTILIZANDO O PROGRAMA FACTSAGE

O primeiro passo importante para execução das etapas propostas durante este projeto de pesquisa foi a aquisição deste programa de simulação para a modelagem dos diagramas de fases. A utilização da ferramenta computacional para o levantamento de diagramas de fases é um ramo totalmente inédito para o nosso grupo de pesquisa. De fato a utilização de um programa deste tipo exige certa experiência tanto teórica como de manuseio das funções do programa para que se possam obter resultados coerentes. Fez-se assim a opção por trabalhar com o FactSage por motivo da colaboração com o Dr. Klimm, o qual utiliza este software em suas pesquisas e tem cooperado para o estabelecimento desta ferramenta no nosso grupo. A seguir será descrito os módulos importantes para a simulação de um diagrama de fases quando há fases cuja energia livre total precisa ser avaliada de acordo com um modelo teórico. A Figura 4-2 mostra a tela inicial do FactSage com os botões de acesso a cada módulo do programa.

Figura 4-2: Tela inicial do programa de simulação FactSage mostrando os botões que representam cada módulo do programa.

O primeiro módulo que precisa ser manipulado é o *Compound*. É neste módulo que cada composto estequiométrico é descrito. As informações importantes para cada composto, em geral, já faz parte da base de dados do programa. No caso dos fluoretos, nem todos os dados termodinâmicos estão disponíveis ou, se estão, precisaram ser reavaliados. Os dados necessários para definir um composto no módulo *Compound* são: a capacidade calorífica a pressão constante ($C_p(T)$); entalpia de transição de fase (de sólido para líquido ou transição polimórfica, por exemplo) e a entalpia e entropia à temperatura padrão (298,15 K), para cada composto. Assim, sabendo-se a função $C_p(T)$ e os dados de entalpia das transições, o programa deduz as funções termodinâmicas [$H(T)$, $S(T)$, $G(T)$ e etc.] para um dado composto.

O segundo módulo do programa que deve ser utilizado é o *Solution*, onde se define o modelo teórico que descreverá as fases do diagrama que são descritas como soluções e, portanto, a energia de excesso da solução (solução ideal, solução regular, solução sub-regular, e etc.).

Na terceira etapa utiliza-se o módulo *Equilib* apenas para escolher as bases de dados que serão usadas no cálculo, ou seja, os dados definidos no *Compound* e no *Solution* e, adicionalmente, cria-se um arquivo do tipo *ChemSage* que será lido pelo módulo que faz a otimização final.

Finalmente, no módulo *OptiSage*, após a entrada de todos os dados experimentais que se dispõe do sistema, escolhe-se os parâmetros que serão otimizados (por exemplo, parâmetros L_j da função energia de excesso, entalpia, entropia, C_p e etc). Inicialmente apenas poucos parâmetros são escolhidos para serem ajustados, a fim de se obter uma convergência mais rápida e se avaliar o andamento do processo. Em geral, apenas os parâmetros L_j do polinômio de Redlich–Kister e mais uma ou duas grandezas são escolhidas. Assim, observa-se o resultado da simulação e decide-se sobre a necessidade de refinar outros parâmetros ou de modificar algo nas etapas anteriores. De posse dos resultados da modelagem, o módulo *Phase Diagram* permite a observação gráfica do diagrama de fases otimizado.

A colaboração do pesquisador Dr. Detlef Klimm do *Leibniz-Institut für Kristallzüchtung* (IKZ) de Berlim, na Alemanha, foi especialmente importante nesta etapa do trabalho.

5 RESULTADOS

O desenvolvimento desta pesquisa foi realizado essencialmente em três etapas principais: i) Reavaliação experimental dos diagramas binários, temperatura *versus* composição, e de duas secções internas ao diagrama ternário LiF-GdF₃-LuF₃; ii) Obtenção de propriedades termodinâmicas como capacidade calorífica em função da temperatura e entalpia de fusão ou transição de fase para os compostos envolvidos nos sistemas, e; iii) Finalmente, os dados térmicos obtidos, juntamente com os disponíveis na literatura, foram agregados para a realização da modelagem termodinâmica dos diagramas de fase do sistema LiF-GdF₃-LuF₃. Adicionalmente, realizou-se o estudo do sistema binário LiF-YF₃, cujos resultados estão apresentados no Apêndice A. A apresentação e discussão de cada uma dessas etapas estão encadeadas a seguir.

5.1 AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DOS DIAGRAMAS DE FASES BINÁRIOS

5.1.1 O sistema LiF-LuF₃

O diagrama de fases do sistema LiF-LuF₃ foi publicado inicialmente por Thoma *et al.*[19] e em seguida reavaliado por Harris *et al.* [24], os quais determinaram as seguintes características principais para este sistema: a) presença de uma reação eutética, envolvendo

as fases líquido, LiF e LiLuF₄, cuja composição do líquido eutético é por volta de 20 mol% LuF₃ e temperatura de 968 K; b) formação do composto intermediário, LiLuF₄, na composição 50 mol% LuF₃ cuja fusão foi inicialmente determinada em 1083 K; c) aparecimento de uma segunda reação eutética, envolvendo as fases líquido, LiLuF₄ e LuF₃, cuja composição do líquido eutético foi inicialmente estabelecida em aproximadamente 58 mol% LuF₃ e 1083 K e; d) ocorrência de uma transição de fase polimórfica para composições ricas em LuF₃ à temperatura em torno de 1218 K.

Embora nestes trabalhos as características acima descritas tenham sido estabelecidas para o diagrama LiF-LuF₃, julgou-se necessária a obtenção de um maior número de dados experimentais referentes às diversas composições no diagrama $T - X$, a fim de melhor embasar a posterior otimização deste sistema. A Figura 5-1 apresenta algumas das várias curvas de DSC obtidas para composições intermediárias deste sistema. Para cada curva, observa-se o aparecimento de eventos térmicos que são típicos da região correspondente no diagrama de fases. Por simplicidade, será dada somente a concentração de LuF₃ na mistura já que o diagrama será apresentado em função da fração molar dos componentes. Assim, para a composição com 17 mol% LuF₃, confirma-se a existência de dois picos, o primeiro correspondente à reação eutética e o segundo, mais largo, mostra-se característico da fusão completa da mistura, determinada pela linha *liquidus*. Já para a composição com 20 mol% LuF₃ fica evidente a presença de apenas um pico endotérmico, sinalizando que o ponto eutético encontra-se próximo desta composição.

Para a composição com 27 mol% LuF₃ o perfil da curva volta a apresentar dois eventos térmicos endotérmicos, sendo o segundo característico da fusão completa da mistura de líquido mais cristais de LiLuF₄. As curvas correspondentes às composições 50 e 58 mol% LuF₃ exibem apenas um pico endotérmico, que correspondem, respectivamente, à fusão do composto intermediário LiLuF₄ e o segundo ponto eutético. A curva com 80 mol% LuF₃, além dos dois picos bem pronunciados, correspondentes à segunda reação eutética e a transição polimórfica do LuF₃, observa-se um pequeno ombro endotérmico que marca a fusão total da mistura. Finalmente, para o LuF₃ puro, o primeiro pico endotérmico sinaliza a transição de fase polimórfica deste composto, de ortorrômbica, a baixas temperaturas, para hexagonal. O segundo pico corresponde à fusão do LuF₃.

A Figura 5-2 apresenta o diagrama de fases experimental do sistema LiF-LuF₃ reavaliado, contendo os eventos térmicos identificados para as diversas composições.

Figura 5-1: Curvas de DSC obtidas para diversas composições do sistema LiF-LuF₃.

Figura 5-2- Diagrama de fase experimental do sistema LiF-LuF₃ determinado utilizando DSC.

Comparando os dados disponíveis na literatura com o diagrama obtido por DSC, de acordo com a Tabela 5-1, nota-se que os resultados obtidos neste trabalho estão, de maneira geral, de acordo com aqueles publicados por Harris *et al.* [24], com exceção da temperatura da reação eutética $Líquido \rightleftharpoons LiLuF_4 + LuF_3$ que foi observada em, pelos menos, 10 K abaixo da estabelecida na literatura. A temperatura da transição de fase, porém, concorda com o valor reportado por Thoma [19] e é o único dado disponível para comparação.

Tabela 5-1- Comparação entre os dados de temperatura e composição para os pontos invariantes do sistema LiF-LuF₃ determinados neste trabalho e aqueles reportados na literatura.

Reação de equilíbrio	Composição (LuF ₃ mol%)			Temperatura (K)		
	Este trab.	Thoma (19)	Harris (24)	Este trab.	Thoma (19)	Harris (24)
$L \rightleftharpoons LiF + LLF$ eutético	20	22	20	968	968	977
$L \rightleftharpoons LLF$ Fusão congruente	50	50	50	1126	1068	1123
$L \rightleftharpoons LLF + LuF_3$ eutético	58	54	58	1115	1083	1105
$LuF_3(S-1) \rightleftharpoons LuF_3(S-2)$ Transição polimórfica				1216	1218	-
$LuF_3 \rightleftharpoons Líquido$				1457		

5.1.2 O sistema LiF-GdF₃

O sistema binário LiF-GdF₃ também foi inicialmente estabelecido por Thoma *et al.* [19], que determinou os principais pontos invariantes deste diagrama: a) uma reação eutética em 26 mol% GdF₃ e temperatura de 973 K; b) uma reação peritética na composição de 39 mol% GdF₃ e temperatura 1028 K, associada à fusão incongruente do composto intermediário GLF; e c) a transformação de fase do GdF₃ à temperatura de 1148 K.

A mais recente revisão deste diagrama de fases foi realizada por meio de experimentos de análise térmica diferencial (DTA) e adotando taxas de aquecimentos relativamente altas (40 K/min) e para amostras com temperatura de fusão até 1273 K, com o objetivo de minimizar a oxidação das amostras durante os experimentos [8]. Além disso, foram consideradas as temperaturas de picos das reações eutética e peritética e de fusão das amostras. Tal trabalho estabeleceu a reação eutética em 25 mol% GdF₃ e temperatura de 971 K, que estão em razoável acordo com os valores reportado por Thoma *et al.* A reação peritética associada a fusão incongruente do GLF foi observada em uma composição menor (34 mol% GdF₃) e mesma temperatura já reportada anteriormente.

Embora os dados de DTA estivessem disponíveis em quantidade suficiente para a modelagem termodinâmica do diagrama $T - X$, optou-se por uma reavaliação deste sistema utilizando um equipamento mais sensível de DSC. Além disto, havia uma discordância na literatura acerca da temperatura de transição polimórfica do GdF_3 , que foi estabelecida por outros grupos [10, 26, 47] em uma temperatura aproximadamente 100 graus acima daquela observada por Thoma *et al.* [19] e depois por Ranieri *et al.* [12]. Desta forma, vislumbrou-se a oportunidade de analisar as limitações para análise térmica de amostras extremamente sensíveis à presença de oxigênio em um equipamento de DSC convencional, cuja eliminação do oxigênio é obtida pela realização de vácuo mecânico e subsequente adição de uma atmosfera dinâmica e inerte, antes de iniciar os experimentos. Com esse procedimento foi possível uma melhor avaliação das linhas de equilíbrio deste diagrama, principalmente para as composições ricas em gadolínio, cujos eventos térmicos acontecem em altas temperaturas, o que dificultava uma determinação mais precisa da linha *liquidus* nessa região do diagrama de fase.

Devido às controvérsias, anteriormente discutidas acerca da temperatura de transição polimórfica para o composto GdF_3 , decidiu-se verificar a influência da possível contaminação residual por oxigênio causada pela atmosfera de gás inerte. Inicialmente, os experimentos foram conduzidos de forma a avaliar a influência da taxa de aquecimento e o número de aquecimentos na temperatura de transição polimórfica. Para a obtenção destes dados, foi adotado um tratamento da câmara do DSC mais rigoroso do que o usual, anteriormente descrito. Realizou-se um processo de purga da amostra constituído de: evacuação da câmara do equipamento por quatro vezes, intercalados pela introdução de argônio. Após este procedimento, a câmara permaneceu por 30 minutos com um fluxo de argônio agindo sob o sistema. Em seguida repetiu-se o processo de purga antes de dar início ao programa de aquecimento.

A Figura 5-3 apresenta as curvas de DSC para uma amostra de GdF_3 submetida a três aquecimentos subsequentes a uma taxa de 40 K/min. Observa-se que na curva correspondente ao primeiro aquecimento, o primeiro evento térmico ocorre à temperatura de 1337 K, seguido pela fusão do composto em 1502 K. Em seguida, no segundo aquecimento, um evento térmico endotérmico ocorre à temperatura menor, por volta de 1172 K, seguida por uma pequena diminuição no patamar da linha base e uma inflexão por volta dos 1330 K, antes da fusão total que ocorreu depois de 1502 K. No terceiro e último programa de aquecimento, nota-se um aumento da área do pico localizado por volta de

1172 K, enquanto o evento térmico intermediário desaparece e a fusão do composto sofre uma pequena elevação, ocorrendo em 1508 K. O perfil do pico de fusão também sofre alteração nos subseqüentes aquecimentos. Considerando a largura dos picos, definida pela diferença entre a temperatura de *onset* e de *endset* (término do evento térmico), nota-se um aumento na largura do pico de fusão, o qual era de 40 K na curva correspondente ao primeiro aquecimento, para 70 K no terceiro.

Figura 5-3: Curvas de DSC para o composto GdF_3 obtidas à taxa de aquecimento de 40 K/min.

Para uma taxa de aquecimento de 30 K/min, foram obtidas duas curvas subseqüentes, como apresentadas na Figura 5-4, abaixo. Observa-se que a curva correspondente ao primeiro aquecimento é bastante similar àquela obtida para o primeiro aquecimento à taxa de 40 K/min, exceto pela temperatura de *onset* do evento térmico, que foi detectada em 1333 K, apenas 4 K inferior em relação à observada anteriormente. No segundo aquecimento, verifica-se mais uma vez o aparecimento do evento térmico endotérmico por volta dos 1170 K, seguido por um amortecimento do pico que aparecia no primeiro aquecimento em 1333 K. Nesta segunda medida, tal evento térmico é alargado e na curva de DSC defini-se melhor o seu término, cuja temperatura extrapolada de *endset* foi avaliada em 1354 K. Para o evento térmico de fusão, novamente observa-se alargamento do pico, que passa de uma largura aproximada de 35 K, na primeira curva, para 55 K na segunda.

Figura 5-4: Curvas de DSC para o composto GdF_3 obtidas à taxa de aquecimento de 30 K/min.

As curvas de DSC do experimento no qual foi adotada uma taxa de aquecimento de 10 K/min estão representadas no gráfico da Figura 5-5. Neste caso, nota-se, já para o primeiro aquecimento o surgimento de um pequeno pico endotérmico em 1170 K, o qual, nos casos anteriores, só apareceu a partir do segundo aquecimento. Na curva correspondente a segunda corrida, constata-se um visível aumento da área do primeiro evento térmico, em 1170 K. O segundo pico, que no primeiro aquecimento apareceu por volta de 1331 K, sofre mais uma vez diminuição da temperatura, tendo seu término avaliado em 1277 K.

Esses resultados evidenciam a dificuldade de se eliminar completamente impurezas residuais de oxigênio na câmara de experimento do DSC. Tais impurezas devem estar presentes no gás inerte que flui durante experimento e/ou na impossibilidade de se suprimir totalmente as moléculas de oxigênio que se encontravam inicialmente na câmara antes do procedimento de vácuo. Entende-se, assim, que nas curvas correspondentes ao primeiro aquecimento obtidas sob uma taxa de aquecimento maior (30 e 40 K/min), o nível de impurezas, relacionados ao oxigênio, presentes no sistema ainda é desprezível, resultando em curvas cuja temperatura de transição polimórfica está próxima de 1340 K, de acordo com o estabelecido por diferentes grupos [10, 26, 35, 47]. A substituição do flúor por oxigênio residual, no composto GdF_3 , se torna mais importante com a elevação da

temperatura. Portanto, para as curvas de DSC correspondentes ao segundo aquecimento, a contaminação por oxigênio fica evidenciada pelo pico endotérmico detectado em ~1170 K, devido à reação eutetóide $\text{GdF}_{3-2x}\text{O}_x \rightleftharpoons \beta\text{-GdF}_3 + \text{GdOF}$, observada no diagrama de fases do sistema $\text{GdF}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (Figura 3-4). O pico intermediário, que aparece para temperaturas compreendidas entre a reação eutetóide e o pico de fusão, apresenta um perfil alargado e temperatura de *endset* inferior a 1340 K, também está de acordo com o diagrama de fases $\text{GdF}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$, e corresponde à transição entre a região monofásica $\text{GdF}_{3-2x}\text{O}_x$ para a região bifásica $\beta\text{-GdF}_3 + \text{GdF}_{3-2x}\text{O}_x$, cuja temperatura diminui com o aumento da quantidade de Gd_2O_3 na mistura.

No experimento realizado com a taxa de aquecimento menor (10 K/min), embora pouco intensa, a reação eutetóide (1170 K) já aparece no primeiro aquecimento. Isto demonstra que a elevação da temperatura por meio de taxas menores, favorece a reação do GdF_3 com moléculas de oxigênio presentes no sistema, seja porque houve um tempo maior para o acúmulo de impurezas advindas do gás inerte e/ou pelo fato do sistema permanecer a temperaturas elevadas por maior tempo.

Figura 5-5: Curvas de DSC para o composto GdF_3 obtidas à taxa de aquecimento de 10 K/min.

O alargamento dos picos de fusão observado em tais experimentos também pode ser explicado pelo diagrama de fases do sistema $\text{GdF}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$, pois se observa o aumento da temperatura de fusão da mistura até a composição do ponto eutetóide (~4 mol% Gd_2O_3),

acompanhada pela formação da região de mistura de fases (Líquido + $\text{GdF}_{3-2x}\text{O}_x$), antes da fusão completa. Por fim, observa-se que a área do pico endotérmico correspondente à temperatura de reação eutetóide varia dependendo da porcentagem molar de $\text{GdF}_{3-2x}\text{O}_x$ na mistura, como é de se esperar. Sendo assim, apresenta menor área, ou inexistente, para as curvas correspondentes ao primeiro aquecimento e vai aumentando com o número de ciclos de aquecimento ao qual a amostra é submetida. Infelizmente, essa observação é forte argumento contra os que avaliaram o evento térmico em ~ 1170 K como a temperatura correspondente à transição polimórfica do GdF_3 , já que se assim o fosse, não se esperaria tamanha variação da entalpia de transição de fase em função no número de ciclos de aquecimento.

Com o intuito confirmar os resultados acima discutidos, realizou-se um experimento adicional que consistiu na análise térmica por DSC de uma mistura cuja composição era 96,2 mol% GdF_3 - 3,8 mol% Gd_2O_3 (Figura 5-6). Portanto, uma composição próxima ao ponto de reação eutetóide reportado em 4 mol% Gd_2O_3 [35]. Neste experimento foi possível detectar claramente o pico endotérmico por volta de 1176 K já no primeiro aquecimento, de acordo com o esperado para uma amostra com essa composição. Ademais, não se observou eventos térmicos intermediários anteriores à temperatura de fusão. A região ruidosa, próxima ao pico de fusão total da amostra, deve-se ao fato de que no primeiro aquecimento a mistura não apresenta a homogeneização desejada, a qual foi alcançada no segundo aquecimento.

Na curva correspondente ao segundo aquecimento os dois eventos térmicos esperados, reação eutetóide (1171 K) e fusão (1583), aparecem em picos bem definidos.

Figura 5-6: Curvas de DSC obtidas para uma composição de 96,2 mol% GdF_3 - 3,8 mol% Gd_2O_3 à taxa de aquecimento de 10 K/min.

Embora essas investigações acerca da temperatura de transição polimórfica do GdF_3 tenham permitido uma interpretação favorável àqueles que defendem que essa transição ocorre por volta de 1340 K [10, 26, 35, 47], neste trabalho houve a possibilidade de realizar experimentos sob uma atmosfera de argônio purificada, utilizando-se uma armadilha para oxigênio instalada dentro da câmara do equipamento de DSC. Este sistema, denominado de OST (Oxygen Trap System) consiste de um material em formato de anel posicionado na zona quente da câmara e que possui a capacidade de absorver oxigênio residual a temperaturas superiores a 570 K. A Figura 5-7 mostra a fotografia do sistema de DSC no qual foi instalado a armadilha para oxigênio.

Figura 5-7: Equipamento de DSC utilizado nas mediadas de análise térmica. No detalhe, o OST, posicionado abaixo do porta amostras do sistema.

A Figura 5-8 apresenta as curvas de DSC para o GdF_3 obtidas utilizando esse novo arranjo experimental à uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Tanto no primeiro quanto no segundo aquecimento, as curvas apresentam o primeiro pico endotérmico, correspondente à temperatura de transição polimórfica, em torno de 1350 K, seguido do pico bem definido e simétrico correspondente à fusão do material. Além disto, vê-se que a curva correspondente ao resfriamento apresenta o efeito de super resfriamento, usualmente atribuído aos fluoretos, apenas para o evento térmico correspondente à temperatura de transição polimórfica, enquanto que para o pico referente à fusão do composto, sua temperatura de *onset* coincide nas curvas de aquecimento e resfriamento.

Figura 5-8: Curvas de DSC obtidas para o GdF_3 utilizando-se a armadilha para oxigênio instalada na câmara de experimento.

Inspecionando o GdF_3 contido no cadinho de Pt+Au após a realização deste experimento, observou-se que o material estava na forma de policristais transparentes, como mostra a fotografia apresentada na Figura 5-9. Em experimentos anteriores, na ausência da armadilha de oxigênio acoplada ao sistema, observava-se que o material resultante no cadinho após os experimentos tinham a forma esférica e eram de cor branca, possivelmente devido à contaminação residual por oxigênio.

Esse experimento, em particular, demonstra que os materiais utilizados nas experiências possuem alta pureza, uma vez que o evento térmico na curva de DSC para o GdF_3 à temperatura 1170 K de fato estava associado a impurezas residuais de oxigênio contidas na atmosfera da câmara de experimento do equipamento de DSC.

Figura 5-9: Fotografia do cadinho contendo GdF₃ após a análise por DSC utilizando o sistema OST para captura de oxigênio durante a medida.

Considerando as medidas acima discutidas para o GdF₃ e as demais curvas para diversas composições do sistema LiF-GdF₃, uma nova reavaliação para este diagrama foi estabelecida. As curvas apresentadas no gráfico da Figura 5-10 ratificam o comportamento de fusão de cada região do diagrama de fases. Nas curvas com composições 15 e 28 mol%GdF₃, que correspondem, respectivamente, a uma composição anterior e uma posterior ao ponto de reação eutética, observa-se, portanto, dois picos endotérmicos: o primeiro, mais estreito, marca a temperatura de reação eutética, enquanto o segundo, mais largo e alongado, sinaliza a fusão total das respectivas misturas, líquido + LiF e líquido + LiGdF₄, respectivamente.

Para a composição com 25 mol%GdF₃, apenas um evento térmico é observado, pois esta composição é aproximadamente a composição do ponto eutético. Na curva obtida para a composição 39 mol%GdF₃, dois picos endotérmicos bem pronunciados são observados, que correspondem, respectivamente, à transformação eutética (Líquido $\rightleftharpoons$ LiF + LiGdF₄) e à reação peritética (líquido + GdF₃ $\rightleftharpoons$ LiGdF₄). No final da curva, a temperaturas maiores que 1100 K observa-se a elevação da linha base para seu patamar original, sinalizando, assim, a fusão total da mistura, representada pela linha *liquidus*. A curva que representa uma composição rica em GdF₃ (60 mol %GdF₃), apresenta o primeiro evento térmico na temperatura de reação peritética, seguida de um largo pico amortecido, que segue até que a linha base volte ao seu patamar inicial, depois dos 1300 K. Tal inflexão endotérmica corresponde à fusão total da mistura e seu *endset* marca a temperatura da linha *liquidus* para esta composição, que foi avaliada em 1325 K.

Figura 5-10: Curvas de DSC obtidas para diversas composições do sistema LiF-GdF₃.

O gráfico da Figura 5-11 apresenta o diagrama de fases obtido experimentalmente considerando todas as composições estudadas para o sistema LiF-GdF₃. Determinou-se o ponto eutético em torno de 25 mol% GdF₃ e temperatura de 965 K, os quais concordam razoavelmente com os dados obtidos anteriormente [8, 19]. Já a reação peritética foi observada para composições inferiores (~30 mol% GdF₃), embora praticamente à mesma temperatura (1025 K), já estabelecida.

A temperatura de transformação polimórfica foi determinada em 1352 K, após uma cuidadosa investigação para compreender a influência da contaminação residual por oxigênio no equipamento de DSC utilizado. Essa temperatura está de acordo com os dados determinados por diferentes autores [10, 26, 35, 47], os quais atribuem o valor de temperatura determinado por Thoma *et al.* [19] à impossibilidade de eliminação eficiente de contaminantes relacionados ao oxigênio. Por último, ressalta-se que repetidos experimentos realizados para composições ricas em GdF₃ (a partir dos 65 mol% GdF₃), resultaram em uma temperatura de transição polimórfica para o GdF₃ por volta de 1311K, portanto, aproximadamente 40 K inferior ao valor inferido para o GdF₃ puro. Tal diferença foge do comportamento esperado, pois não se concebe que a transição polimórfica deste composto dependa da presença do LiF na mistura. Entende-se que a compreensão deste resultado, a princípio espúrio, merece uma investigação mais aprofundada, sendo assim,

motivadora de futuras averiguações. A contaminação das amostras também não pode ser descartada. Há a possibilidade de a armadilha para oxigênio não apresentar a mesma eficiência, por saturação, já que estas foram as últimas medidas realizadas. Ademais, para efeito de descrição do diagrama de fases, inclusive na posterior otimização termodinâmica dos sistemas que contém o GdF_3 como componente, optou-se por considerar a temperatura de transição polimórfica deste composto puro, avaliada em 1352 K.

A Tabela 5-2 apresenta as principais características deste sistema, no que se refere aos pontos invariantes no diagrama $T-X$ e compara os dados estabelecidos neste trabalho com aqueles que se encontram disponíveis na literatura.

Figura 5-11- Diagrama de fases experimental do sistema LiF-GdF_3 determinado utilizando a DSC.

Tabela 5-2: Comparação entre os dados de temperatura e composição para os pontos invariantes do sistema LiF-GdF_3 determinados neste trabalho e aqueles reportados na literatura.

Reação de equilíbrio	Composição (GdF_3 mol%)		Temperatura (K)	
	Este trabalho	Thoma (19)	Este trabalho	Thoma (19)
$\text{L} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{GLF}$ eutético	25	26	965	973
$\text{GLF} \rightleftharpoons \text{L} + \text{GdF}_3(\text{S-1})$ Fusão incongruente	50	50	1025	1028
$\text{L} + \text{GdF}_3 \rightleftharpoons \text{GLF}$ Peritético	30	39	1025	1028
$\text{GdF}_3(\text{S-1}) \rightleftharpoons \text{GdF}_3(\text{S-2})$ Transição polimórfica	-	-	1352	1173
$\text{GdF}_3 \rightleftharpoons \text{Líquido}$	-	-	1552	-

5.1.3 O sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$

O sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$ foi o terceiro diagrama de fases binário reavaliado, o qual, juntamente com os diagramas anteriores discutidos, formam o sistema ternário $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$. A avaliação mais recente deste diagrama sistema foi realizada em 2008 utilizando também medidas de DSC com atmosfera dinâmica de gás inerte [12]. Naquela avaliação, desconsideraram-se os possíveis efeitos da contaminação por oxigênio, gerados neste tipo de medida e elucidados na seção anterior. Deste modo, nesta nova reavaliação experimental, as medidas foram realizadas utilizando-se o sistema para armadilha de oxigênio, anteriormente descrito, visando eliminar a influência da contaminação residual por oxigênio oriundo da atmosfera dinâmica de argônio.

Observando o diagrama de fases inicialmente determinado para este sistema [37], descrito na seção 3.1.2, nota-se a presença de duas transformações invariantes: o primeiro associado a uma reação peritética à temperatura por volta de 1420 K; e o segundo ponto invariante está relacionado a uma reação eutética, para composições ricas em lutécio, à temperatura aproximadamente de 1361 K. De acordo com essa nova reavaliação, esse comportamento se confirma, como evidenciam as curvas DSC para algumas composições do sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$ presentes no gráfico da Figura 5-12.

Na curva correspondente à composição com 10 mol% LuF_3 , nota-se a ocorrência do primeiro pico endotérmico e estreito, por volta dos 1430 K, seguido por outro evento térmico também largo, semelhante à fusão total de uma mistura de fases. Como para composições próximas a esta, esse evento térmico estreito se repete para a mesma temperatura, deduz-se que se trata da temperatura de uma reação invariante, neste caso uma reação peritética.

Na curva com 20 mol% LuF_3 , o pico correspondente a essa reação aparece, bem pequeno, localizado na região central de um pico mais largo, cujo *onset* está associado à fronteira de fases entre a solução sólida (SS) ortorrômbica e a região de coexistência de fase SS-Ortorrômbica + líquido; e o *endset* corresponde à fusão total da mistura. Para a curva subsequente (40 mol% LuF_3), observa-se apenas a ocorrência do pico largo, cujo *onset* representa a linha *solidus* e o *endset* a linha *liquidus* da região de coexistência de fases. Para as curvas com composições ricas em lutécio, observa-se uma diminuição na temperatura do primeiro evento térmico, o que está associado à fronteira de fases SS-

Ortorrômica $\rightleftharpoons$ SS-Ortorrômica + SS-Hexagonal, sendo que essa mistura de soluções sólidas advém da reação eutética à temperatura de 1375 K.

Na curva correspondente a 60 mol% LuF_3 , inicialmente observa-se um pico largo, referente à mistura de soluções sólidas, em seguida, a reação eutética é marcada pela presença de um pico estreito, o qual, antes de ficar completamente definido, é preterido pela ocorrência do último evento térmico, que representa a fusão completa da mistura (SS-Hexagonal + líquido). Finalmente, para a curva correspondente à composição 80 mol% LuF_3 , a reação eutética já não existe. Após o primeiro pico, representativo da região de coexistência das duas soluções sólidas (ortorrômica + hexagonal), a linha base volta ao seu patamar original, na região de fase única (SS-Hexagonal), até que o último evento térmico ocorra, por volta de 1420 K e que correspondente à fusão completa da mistura.

Figura 5-12: Curvas de DSC obtidas para algumas composições do sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$.

Baseados nas diversas curvas de DSC obtidas para as diferentes composições do sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$, o diagrama de fases deste sistema foi construído como aparece na Figura 5-13. A reação peritética foi determinada por volta de 10 mol% LuF_3 e temperatura de 1430 K. Em seguida observa-se a região de coexistência das fases líquida mais a solução sólida de estrutura ortorrômica. Por volta de 50 mol%, determinou-se o ponto reação eutética à temperatura de 1375 K. Para composições acima de 60 mol% LuF_3 , a

reação eutética deixa de existir, e a solução sólida de estrutura hexagonal torna-se mais estável.

A reavaliação deste diagrama evidencia, mais uma vez, como a forte reatividade dos fluoretos com complexos de oxigênio, a altas temperaturas, pode conduzir a conclusões equivocadas. Assim, a eliminação de impurezas residuais advindas da atmosfera inerte, sob a qual o experimento é realizado, reestabelece o diagrama de fases binário $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$, o qual, em suas características principais, está de acordo com o anteriormente reportado [37]. Ademais, as temperaturas invariantes de reação peritética e eutética foram reavaliadas, respectivamente, em 10 e 15 K acima dos valores anteriormente designados.

Figura 5-13: Diagrama de fases experimental do sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$ determinado por DSC.

5.2 ANÁLISE TÉRMICA DAS SECÇÕES VERTICAIS NO SISTEMA $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$

5.2.1 Avaliação da secção $\text{LiGdF}_4\text{-LiLuF}_4$

Além das medidas experimentais necessárias para uma melhor avaliação dos sistemas binários, foram realizadas medidas experimentais para a compreensão do comportamento de fusão de duas secções formadas pela mistura de compostos estequiométricos pertencentes ao sistema $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$.

A primeira secção estudada foi a mistura de tetrafluoretos GLF-LLF [7]. A Figura 5-14 resume os principais resultados obtidos. Observa-se que para composições até em torno de 60 mol% de Lu ocorre uma fusão do tipo peritética, com a formação da mistura de fases líquido + $Gd_{1-x}Lu_xF_3$, antes da fusão completa para a formação do líquido. Para composições acima de 60 mol% LuF_3 não ocorre um comportamento de fusão de fato congruente, mas a formação de uma lente estreita composta por líquido + $LiLu_{1-x}Gd_xF_4$ entre a solução sólida de baixa temperatura e a fase líquida.

Este resultado demonstra a possibilidade de se obter cristais volumétricos do tipo $Li(Lu,Gd)F_4$, sendo preferível o crescimento de cristais com composições em torno de 60 mol% LuF_3 , região onde a faixa de temperatura da lente (líquido + $LiLu_{1-x}Gd_xF_4$) é mais estreita. De fato, em trabalho anterior foi reportado o crescimento de um cristal com composição inicial $LiGd_{0,25}Lu_{0,75}F_4$, apesar da acentuada segregação dos elementos de terras raras ao longo do mesmo [9], como era de se esperar, de acordo com esta avaliação.

Figura 5-14- Secção vertical $LiGdF_4$ - $LiLuF_4$. Os círculos representam os pontos experimentais obtidos. As linhas sólidas são fronteiras entre fases.

5.2.2 Avaliação da secção GdF_3 - $LiLuF_4$

A obtenção de dados experimentais de DSC para a secção GdF_3 - $LiLuF_4$, interna ao sistema ternário LiF - GdF_3 - LuF_3 , também foi motivada pela necessidade de se comparar os resultados calculados por meio da otimização termodinâmica, com eventos térmicos deduzidos experimentalmente.

A Figura 5-15 apresenta os pontos experimentais obtidos das curvas de DSC para diversas composições internas à secção $\text{GdF}_3\text{-LiLuF}_4$. Observa-se que, para composições ricas em lutécio (acima de 80 mol% LLF), apenas um evento térmico é detectado, o qual resulta na fusão da mistura. Para composições com menor percentual de LLF, observa-se duas regiões distintas: a primeira compreende as composições com até aproximadamente 30 mol% LLF, para as quais três eventos térmicos foram detectados. Já para as demais composições, compreendidas entre 30 e 80 mol% LLF, apenas dois eventos térmicos foram observados, sendo o segundo típico da fusão total de uma mistura sólido + líquido.

Nesta secção esquemática, as linhas contínuas não pretendem representar as reais fronteiras de fases. Inclusive, termodinamicamente, espera-se a formação de fases adicionais àquelas representadas na Figura 5-15, em toda região de pontos experimentais correspondentes ao primeiro evento térmico, por exemplo. Como essa secção foi estudada especificamente para se verificar a validade da simulação termodinâmica do diagrama ternário $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$, a descrição detalhada de todos os pontos pertinentes a este sistema será discutida posteriormente.

Figura 5-15: Secção vertical $\text{GdF}_3\text{-LiLuF}_4$. Os quadrados representam os pontos experimentais obtidos. As linhas sólidas são apenas guias para os pontos experimentais.

A observação por MEV de amostras fundidas em atmosfera de HF e resfriadas a 15°C/h , confirmam as asserções anteriores (Figura 5-16). Em todas as amostras formaram-

se duas fases: uma fase primária, composta por trifluoreto de estrutura ortorrômbica e a formação da solução sólida $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$, à qual foi associada a microestrutura eutética devido à presença do LiF. Estas microestruturas são característica de reações lentas porque dependem da difusão do LiF no trifluoreto precipitado. Portanto, a taxa de resfriamento não foi suficientemente baixa para que a difusão completa do LiF ocorresse, bem como a microestrutura eutética.

A amostra com composição de 80 mol% LiLuF_4 -20 mol% GdF_3 apresentou um comportamento diferenciado: como a amostra era muito frágil somente as suas superfícies puderam ser observadas no MEV. A microestrutura desta amostra é formada pela cristalização do $\text{LiGd}_{0.19}\text{Lu}_{0.81}\text{F}_4$ em praticamente toda a área observada e o trifluoreto, $\text{Gd}_{0.18}\text{Lu}_{0.82}\text{F}_3$, precipitou nos contornos dos grãos.

Figura 5-16: Microestruturas de algumas amostras do sistema GdF_3 -LLF. Nas micrografias a fase clara refere-se a cristalização do trifluoreto base, a fase cinza ao composto ternário e a fase preta ao LiF.

As concentrações de terras raras, em cada fase, presentes nas amostras inspecionadas foram estimadas utilizando EDS e são apresentadas na abaixo (Figura 5-17). Pode-se notar que há sempre a formação de soluções sólidas de $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_3$ e de $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$, que representam as duas fases principais que compõem a microestrutura observada.

Figura 5-17: Concentrações estimadas de terras raras utilizando EDS nas amostras observadas ao MEV.

5.3 CAPACIDADE TÉRMICA A PRESSÃO CONSTANTE DOS FLUORETOS BASE

5.3.1 GdF_3

O composto GdF_3 na fase sólida apresenta duas fases polimórficas, como foi discutido na secção anterior. A fase ortorrômbica está presente à temperatura ambiente até 1350 K. Em seguida, o GdF_3 sofre uma transformação de fase polimórfica para a estrutura trisonita, que se torna estável até a temperatura de fusão, avaliada em 1503 K. Para a avaliação de diagramas de fase do tipo $T - x$, nos quais o GdF_3 é um dos componentes, a descrição da capacidade calorífica é necessária para cada uma das fases condensadas deste composto, ou seja, as duas fases sólidas (ortorrômbica e trigonal) e a fase líquida. Os dados disponibilizados na compilação publicada por Barin contêm as informações de capacidade

térmica, e demais variáveis termodinâmicas, para as três fases citadas, além da fase gasosa [23].

Neste trabalho, os dados de C_P , medidos utilizando a técnica de DSC, foram obtidos apenas para a fase ortorrômbica de baixa temperatura, pois os cadinhos utilizados nos experimentos eram confeccionados a partir de uma liga de Pt+5%Au e estes aderem ao porta amostra de platina para temperaturas acima de 1370 K, danificando, assim, o equipamento.

No gráfico da Figura 5-18, que compara os dados obtidos por DSC neste trabalho com aqueles reportados na literatura [23], observa-se um comportamento bastante similar entre os dois grupos de dados. Embora os dados obtidos por DSC apresentem uma dispersão mais acentuada em algumas regiões de temperatura. Isto se deve ao caráter do experimento, o qual é realizado em cascata, dependendo, assim, fortemente de medidas anteriores (medição de linha base e da capacidade calorífica de um composto padrão).

Como medidas de DSC são extremamente sensíveis e dependem de fatores de difícil controle, *e.g.* posição no cadinho no porta amostra, contato térmico entre o cadinho e o porta amostra, o resultado final da avaliação da C_P utilizando essa técnica está sujeita a maiores variações. Em termos quantitativos, mesmo para as regiões nas quais a C_P apresenta maior dispersão a divergência entre estes dados não é superior a 8%, quando comparado com os valores obtidos da literatura.

Levando-se em conta esse espalhamento dos dados, preferiu-se considerar o ajuste polinomial realizado utilizando os dados disponíveis na compilação do Barin [23]. A Figura 5-18 apresenta os coeficientes (a , b e c) determinados empregando o modelo polinomial similar ao descrito na relação (12). Este ajuste, juntamente com os demais dados de capacidade calorífica reportados por Barin [23], para as fases tisonita e líquida do GdF_3 , foram utilizados na modelagem termodinâmica dos diagrama de fases estudados e que envolvem este composto como um dos componentes.

Figura 5-18- Capacidade calorífica do GdF_3 obtida experimentalmente por DSC (□); Ajuste dos dados disponibilizados por Barin [23] (○) utilizando o modelo polinomial.

5.3.2 LuF_3

O trifluoreto de lutécio (LuF_3), também é um composto que possui duas fases polimórficas no estado sólido. Como já elucidado na discussão acerca da reavaliação experimental do sistema LiF-LuF_3 , na seção 5.1.1, o LuF_3 apresenta a estrutura ortorrômbica, até a temperatura de 1216 K. A partir de então, a fase hexagonal torna-se mais estável até a temperatura de fusão em 1455 K [24, 19]. Pelas limitações experimentais esclarecidas anteriormente, as medidas de C_p para este composto utilizando a técnica de DSC também foram realizadas apenas para a primeira fase sólida, de baixa temperatura.

Os primeiros dados de capacidade calorífica e outras propriedades termodinâmicas disponibilizados na literatura para este composto advêm do trabalho de Spedding *et al.* [46], no qual tais propriedades foram determinadas para temperaturas no intervalo de 400 a 1850 K, englobando, portanto, as fases sólidas (ortorrômbica e hexagonal) e a fase líquida. Em um trabalho mais recente, Lyapunov *et al.* [60] propuseram uma função para a capacidade calorífica da fase ortorrômbica do LuF_3 baseado em dados de entalpia medidos utilizando um calorímetro convencional. A função para a capacidade calorífica da fase ortorrômbica está em razoável concordância com os dados de Spedding *et al.* [46].

No gráfico da Figura 5-19, são comparados os dados de C_p obtidos neste trabalho, e aqueles publicados por Spedding [46]. Observa-se que os valores obtidos por DSC foram capazes de reproduzir os dados da literatura. Alguns desvios indesejados foram detectados por volta 930 e 1065 K, por exemplo. Tais desvios são devido a pequenas flutuações na linha base e podem ser desconsiderados, uma vez que, mesmo para temperaturas elevadas, não foram observadas diferenças superiores a 4% com relação aos dados da literatura.

Assim, para a capacidade calorífica do LuF_3 o ajuste polinomial foi realizado considerando-se os dados obtidos por DSC. Como se pode notar na Figura 5-19, a função ajustada descreve razoavelmente até os dados obtidos Flotow *et al.* [48], para a região de temperatura entre ~180 e 400 K. Ademais, a função $C_p(T)$ proposta por Lyapunov *et al.*[60] foi adicionada para comparação, a qual está em razoável concordância com os dois conjuntos de dados experimentais apresentados para temperaturas superiores a 400 K.

Figura 5-19: Capacidade calorífica do LuF_3 obtida experimentalmente por DSC e respectivo ajuste dos dados utilizando o modelo polinomial; Os dados reportados por Spedding [46] estão em azul; Os dados publicados por Flotow *et al.*[48] estão representados por triângulos e a linha vermelha pontilhada é a curva relativa à função proposta por Lyapunov *et al.*[60].

5.4 CAPACIDADE TÉRMICA DOS COMPOSTOS INTERMEDIÁRIOS (LnLF)

Dentre os compostos estudados neste trabalho, os que dispunham de menor quantidade de dados termodinâmicos eram os compostos intermediários formados a partir dos sistemas binários LiF-YF₃, LiF-GdF₃ e LiF-LuF₃. Assim, neste estudo, os dados de capacidade calorífica para os compostos intermediários GLF e LLF foram obtidos utilizando a técnica de DSC, pela primeira vez. Entretanto, há uma maneira de se estimar da capacidade calorífica de um composto, conhecendo-se a capacidade calorífica dos compostos ou elementos básicos que formam o composto de interesse, por meio da lei de Neumann-Kopp, a qual foi definida na equação (13).

Como se dispõe de dados para os compostos LiF, YF₃, GdF₃ e do LuF₃ foi possível estimar a função C_P para os compostos intermediários utilizando-se a lei de Neumann-Kopp e, em seguida, compará-los com os resultados experimentais obtidos por DSC.

5.4.1 GLF

Para o composto intermediário LiGdF₄ (GLF), constituído a partir do sistema LiF-GdF₃, não há na literatura dados sobre suas propriedades termocalorimétricas, além de comportamento e temperatura de fusão, deduzidos do diagrama de fases experimental. Portanto, os valores experimentais de capacidade calorífica em função da temperatura, bem como a relação de $C_P(T)$ avaliados para o GLF, neste trabalho, são a primeira tentativa experimental de medir essas propriedades.

No gráfico da Figura 5-20 são apresentados os dados de C_P obtidos, bem como o respectivo ajuste utilizando o modelo polinomial. A curva pontilhada representa a função estimada usando a lei de Neumann-Kopp e considerando os dados de C_P dos componentes (LiF e GdF₃) disponíveis na compilação publicada por Barin [23]. Observa-se que os dados experimentais apresentam valores sempre inferiores, quando comparados com os estimados pela lei de Neumann-Kopp. Para temperaturas superiores a 800 K, nota-se que aumenta a diferença entre os dados medidos e os valores esperados de acordo com estimativa realizada.

Medidas de capacidade calorífica em função da temperatura, por meio de equipamentos de DSC, estão sujeitas a vários fatores que contribuem para uma dispersão relativamente elevada entre os dados obtidos, diminuindo assim a reprodutibilidade das

curvas. Recomenda-me, por exemplo, que o cadinho seja colocado na mesma posição do porta amostras, nas três medidas necessárias para determinação da C_p . Porém, a espaço circular que constitui o porta amostras possui diâmetro maior que o diâmetro externo do cadinho, conseqüentemente, em duas medidas subsequentes, é impossível dispor o cadinho na mesma posição que este ocupava na medida anterior. Além, disto, mesmo que as medidas sejam realizadas sempre com o ar condicionado em funcionamento, a fim de se manter o ambiente externo controlado em termos de temperatura e umidade, variações bruscas do tempo ao longo do dia podem afetar a linha base, o que certamente contribui para erros sistemáticos relacionados a não reprodutibilidade da linha base ao longo do dia.

Apesar destes desvios sistemáticos, as maiores diferenças dos dados experimentais, em relação à projeção teórica, não superam 4% em todo intervalo de temperatura considerado. Com relação ao modelo polinomial adotado para representar a função $C_p(T)$, adotou-se um termo quadrático adicional, que permitiu um melhor ajuste do modelo em relação ao conjunto de dados experimentais obtidos por DSC. Certamente a escolha de uma das abordagens para representação da função $C_p(T)$ influenciará na simulação termodinâmica, como será discutido posteriormente em seção subsequente.

Figura 5-20 - Dados de capacidade calorífica em função da temperatura para o composto GLF obtidos por DSC (quadrados) e respectiva ajuste utilizando o modelo polinomial; a estimativa obtida pela lei de Neumann-Kopp corresponde à linha tracejada.

5.4.2 LLF

O LiLuF_4 (LLF) é o composto intermediário resultante da mistura dos componentes LiF e LuF_3 , formando o sistema binário LiF-LuF_3 . Assim como no caso do GLF, não há na literatura trabalhos que reportem dados termocalorimétricos para o LLF, além de sua temperatura de fusão, que é conhecida da avaliação experimental do diagrama LiF-LuF_3 . Para estimar a capacidade calorífica deste composto, utilizando-se a lei de Neumann-Kopp, empregou-se a função $C_p(T)$ determinada neste trabalho para o LuF_3 , a qual foi discutida na seção 5.3.2, e os dados reportados por Barin para o LiF [23].

Observa-se no gráfico da Figura 5-21 que os dados experimentais para a capacidade térmica em função da temperatura do LLF estão em razoável concordância com os dados calculados pela estimativa teórica. Neste caso, os desvios dos dados experimentais em relação aos dados projeção são inferiores a 3%, mesmo a altas temperaturas. Além disso, é de esperar para temperaturas mais altas haja uma diferença entre as duas curvas, pois as interações entre os íons na rede dos compostos são diferentes daquela nos compostos base. Assim, as contribuições não harmônicas para a capacidade calorífica, a altas temperaturas, são diferentes [69].

O ajuste polinomial utilizando três coeficientes foi capaz de descrever de forma satisfatória o conjunto de dados experimentais disponíveis e constituem a primeira estimativa para a capacidade térmica do LiLuF_4 .

Figura 5-21 - Dados de capacidade calorífica em função da temperatura para o composto LiLuF_4 obtidos por DSC (em azul) e respectivo ajuste utilizando o modelo polinomial; a estimativa obtida pela lei de Neumann-Kopp corresponde à linha tracejada.

5.5 ENTALPIA DE TRANSIÇÃO DE FASE E/OU FUSÃO DOS COMPOSTOS ESTUDADOS

A terceira etapa de obtenção de dados experimentais neste trabalho decorreu das curvas de DSC anteriormente apresentadas para cada um dos compostos de interesse. Deste modo, obteve-se as entalpias de fusão (ΔH_f) para os compostos LiF , LiLuF_4 , LiGdF_4 , LuF_3 e GdF_3 , além das entalpias das transições de fase polimórfica (ΔH_t) dos compostos LuF_3 e GdF_3 . Os valores calculados foram comparados com os dados reportados na literatura, no caso em que esses dados estão disponíveis. Ademais, os dados de ΔH_f e ΔH_t avaliados foram, quando pertinentes, adicionados à base de dados para posterior modelagem termodinâmica dos diagramas de fases estudados.

A determinação dessas constantes térmicas, para os compostos mencionados, foi obtida diretamente pelo cálculo das áreas dos picos nas curvas de DSC, correspondente a cada mudança de fase. A área das curvas de DSC é dada em J/g, que representa de fato a energia consumida por unidade de massa, para a ocorrência de um determinado evento térmico. A Figura 5-22 exemplifica a determinação da ΔH_t do GdF_3 por meio do cálculo

da área para este evento térmico em duas corridas de aquecimentos subsequentes. Nota-se, como era de esperar, que área do pico apresenta pouca variação de uma medida para outra, o que significa que ΔH_t representa um valor de energia constante para essa transição.

Figura 5-22: Avaliação da entalpia de transição de fase polimórfica do GdF_3 por meio do cálculo da área do pico endotérmico correspondente à transição polimórfica.

A Tabela 5-3 contém os valores calculados para cada composto, bem como os dados disponíveis na literatura. Observa-se que o valor de ΔH_f determinadas neste trabalho para o LiF é muito similar ao reportado na literatura. Já para o LuF_3 , tanto o ΔH_f como o ΔH_t apresentam valores medidos inferiores aos anteriormente reportados, e apresentam um desvio percentual de 28 e 22%, respectivamente. Como essas medidas foram realizadas repetidas vezes nas mesmas condições que para o LiF e apresentaram aproximadamente o mesmo valor, acredita-se que essa reavaliação represente os valores mais coerentes das constantes ΔH_f e ΔH_t para o LuF_3 .

Com relação ao GdF_3 , observa-se um desvio mais acentuado apenas para o valor de ΔH_f , sendo o valor determinado neste trabalho cerca de 20% superior em relação ao valor encontrando na literatura [23]. Para o valor de ΔH_t há uma convergência maior entre os dados, sendo que o valor calculado está de acordo com aquele citado na literatura [23] e apresenta uma diferença 10%. Finalmente, com relação aos compostos intermediários, LiLuF_4 e LiGdF_4 , não se encontram dados na literatura para comparação, sendo os valores determinados inéditos.

Tabela 5-3: Comparação entre os valores de ΔH_f e ΔH_t (kJ/mol) determinados experimentalmente e aqueles reportados na literatura.

Composto	ΔH_f (Cal.)	ΔH_f (23)	ΔH_t (Cal.)	ΔH_t (23)
LiF	27,68	27,09	-	-
LuF₃	18,28	25,40	23.34	29.90
GdF₃	65,75	52,43	6,74	6,00
LiLuF₄	63,54	-	-	-
LiGdF₄	37,97	-	-	-

5.6 SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

Nesta última etapa, serão apresentados os resultados relacionados à avaliação termodinâmica dos diagramas de fases binários LiF-LuF₃, LiGdF₃ e GdF₃-LuF₃. Em seguida, propõe-se uma extrapolação das propriedades termodinâmicas calculadas para estes sistemas, a fim de se avaliar o sistema ternário LiF-GdF₃-LuF₃.

Todas as simulações apresentadas foram realizadas utilizando o programa de simulação termodinâmica FactSage [13], o qual conta com uma extensa base de dados termodinâmicos para diversos tipos de materiais (metais, óxidos, halogenetos alcalinos e etc.). Porém, esta base de dados é deficiente em relação aos fluoretos de terras raras. Assim, foi necessário introduzir os dados termodinâmicos referentes aos compostos GdF₃ e LuF₃, obtidos na literatura ou determinados neste trabalho, a fim de se definir uma base de dados para estes componentes.

A etapa subsequente foi a própria otimização dos diagramas de fases levando-se em conta os dados colecionados e utilizando-se do modelo polinomial de Redlich–Kister [20]. Este modelo permitiu representar os efeitos de interação não ideal na energia livre de Gibbs (G_{ex}) das soluções resultantes da mistura destes compostos. Para isto, o FactSage possui o módulo *OptiSage*, o qual utiliza um algoritmo probabilístico, denominado algoritmo de Bayesian [70], para obter o ajuste da energia livre de Gibbs das soluções a partir dos dados experimentais considerados.

Nas seções subsequentes, serão apresentados os detalhes das propriedades termodinâmicas utilizadas para cada sistema e, finalmente, os diagramas de fases obtidos a partir desta metodologia.

5.6.1 Sistema LiF-LuF₃

Os dados necessários para a otimização do sistema binário LiF-LuF₃ são resumidos a seguir: a) os dados referentes aos pontos $T - X$ do diagrama experimental foram os obtidos neste trabalho; b) para o LiF, foram considerados os dados calorimétricos que constam na base de dados compilados por Barin [23]; c) para o LuF₃ considerou-se a função $C_P(T)$ determinada neste trabalho para a fase de baixa temperatura (estrutura ortorrômbica), enquanto que para a fase de hexagonal utilizou-se os dados publicados por Lyapunov [60]. Os dados referentes à entalpia de transição de fase (ortorrômbica para

hexagonal) e de fusão do LuF_3 , foram considerados aqueles obtidos experimentalmente por DSC; d) finalmente, para o composto intermediário LiLuF_4 considerou-se a função $C_P(T)$ também determinada neste trabalho.

A Tabela 5-4 resume as constantes térmicas e funções $C_P(T)$ que foram utilizadas na dedução das demais funções termodinâmicas e posterior simulação do sistema LiF-LuF_3 . Os dados tomados da literatura estão com a respectiva referência anexa, para os demais casos, foram considerados os dados experimentais avaliados neste trabalho ou otimizados por meio da simulação termodinâmica do sistema.

Tabela 5-4: Resumo dos dados termodinâmicos utilizados na simulação do diagrama de fase do sistema LiF-LuF_3 e dos dados calculados a partir da otimização computacional.

Composto	$\Delta H^0(298.15\text{ K})$ (kJ/mol)	$S^0(298.15\text{ K})$ (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	a	bT	c/T^2
LiF (S) [23]	-616,931	35,660	27,09	42,689	1,742E-2	-5,301E+5
LiF (L) [23]	-598,073	43,441	-	64,183	-	-
LuF₃ (S-1)	-1681,000[48]	94,830[48]	18,28	97,496	9,460E-3	-9,998E+5
LuF₃ (S-2)	-1674,290	89,350	23,34	114,500[60]	-	-
LuF₃ (L)	-1671,014	77,904	-	131,800[60]	-	-
LiLuF₄	-2316,129	128,624	63,538	139,430	3,200E-2	-1,881E+6

O ajuste entre os dados experimentais e o diagrama calculado foi obtido pela inicialização dos parâmetros do polinômio que descreve a energia livre de excesso da fase líquida. Na equação (56), o termo L_J representa os coeficientes de interação entre os compostos e é dado como função linear da temperatura. Assim, L é do tipo $L = a + bT$.

Os parâmetros a e b (para $J=0$ e $J=1$) foram inicializados por um valor aleatório, sendo $a < 0$ quando $J=0$ para que a fase líquida se torne estável em temperaturas menores. De fato, há relatos na literatura afirmando que os parâmetros que descrevem o modelo de interação precisam ser inicializados por algum valor [71] e que esse seria um problema associado à primeira geração de programas que usam o formalismo de Bragg-Willians [72, 73]. A princípio, os programas atuais, incluindo o FactSage, são desenvolvidos para não precisarem desse artifício [71]. Apesar disto, resultados coerentes só foram obtidos com a atribuição de valores iniciais aos parâmetros de interação no modelo Redlich-Kister.

Para o sistema LiF-LuF_3 , a única fase descrita como solução é a fase líquida resultante da mistura dos componentes (LiF e LuF_3). O modelo de solução sub-regular de

Redlich–Kister representou satisfatoriamente a energia de excesso resultante da interação dos componentes na fase líquida. A Figura 5-23 apresenta o diagrama resultante da simulação, bem como os pontos experimentais considerados, para comparação.

Figura 5-23 – Diagrama de fases do sistema LiF-LuF₃ otimizado usando o polinômio de Redlich – Kister. Os (□) representam os dados experimentais obtidos neste trabalho (Figura 5-2). Os demais pontos foram extraídos da literatura: (○) – Thoma *et al.*[19] e (Δ) – Harris *et al.*[24].

Observa-se que o diagrama de fase otimizado está em razoável concordância com o esperado, considerando-se os pontos experimentais disponíveis. As linhas *liquidus* foram satisfatoriamente descritas, assim como as linhas *solidus*, com destaque para as temperaturas de reação eutética, as quais estão em pleno acordo com os dados experimentais. No geral, os dados obtidos concordam com aqueles citados por Harris *et al.* [24], A composição da reação eutética (21.5 mol% LuF₃) e a temperatura desta reação (977K), porém, concordam com os dados de Thoma *et al.* [19]. A tabela abaixo apresenta um resumo de todos os valores obtidos para os pontos invariantes deste sistema.

Tabela 5-5: Comparação entre os dados de temperatura e composição para os pontos invariantes do sistema LiF-LuF₃ determinados e avaliados neste trabalho com aqueles reportados na literatura.

Reação de equilíbrio	Composição (LuF ₃ mol %)				Temperatura (K)			
	Este trab.	Calc.	Thoma [19]	Harris [24]	Este trab.	Calc.	Thoma [19]	Harris [24]
L $\rightleftharpoons$ LiF+LLF eutético	20	21,5	22	20	968	967	968	977
L $\rightleftharpoons$ LLF Fusão congruente	50	50	50	50	1126	1123	1068	1123
L $\rightleftharpoons$ LLF+LuF ₃ eutético	58	57	54	58	1115	1117	1083	1105
LuF ₃ (S-1) $\rightleftharpoons$ LuF ₃ (S-2) Transição polimórfica	-	-	-	-	1216	1216	1218	-
LuF ₃ $\rightleftharpoons$ Líquido	-	-	-	-	1457	1457	-	-

Os valores resultantes da otimização para os parâmetros da energia de excesso, dados por L_0 e L_1 , foram: $L_0 = -36330 + 7,3T$ e $L_1 = 4573 + 13,9T$, sendo o parâmetro a dado em J/mol e o parâmetro b em J/mol.K. Para o composto intermediário, LiLuF₄, obteve-se os seguintes valores de entalpia e entropia de formação a 298,15 K: $\Delta H = -2316,1296$ kJ/mol e $S = 128,624$ J/mol.K respectivamente, os quais estão também descritos na Tabela 5-4.

Ressalta-se, entretanto, que para este sistema, não se encontram disponíveis propriedades da mistura líquida, tais como atividade ou entalpia da solução. Consequentemente os parâmetros de energia de excesso otimizado podia variar significativamente, sendo que a combinação dos valores acessados não pode ser considerada como única, embora estes representem a melhor avaliação obtida.

5.6.2 Sistema LiF-GdF₃

Este sistema apresenta uma diferença marcante, quando comparado ao sistema binário descrito na seção anterior: o comportamento de fusão do composto intermediário (LiGdF₄) é incongruente, ou seja, se decompõe na fusão em líquido + GdF₃. Neste caso, o diagrama experimental considerado foi aquele descrito no item 5.1.2 Os dados de linhas *liquidus* e *solidus*, assim como pontos invariantes no diagrama $T - X$ utilizados na simulação deste sistema foram aqueles avaliados neste trabalho e descritos no item 5.1.2.

Com relação aos dados de calorimétricos, tanto para o LiF quanto para o GdF₃, considerou-se os dados compilados por Barin [23]. Uma vez que os dados de C_P obtidos

por DSC para fase ortorrômbica deste composto apresentaram considerável dispersão. Entretanto, os dados referentes à entalpia de transição de fase, de ortorrômbica para tisonita, bem como de fusão do GdF_3 , foram considerados os valores obtidos por DSC (Tabela 5-3), pois a utilização destes dados permitiram obter uma avaliação mais coerente e com uma convergência mais rápida dos parâmetros da energia de excesso da fase líquida. Para o GLF considerou-se os dados de capacidade térmica obtida por meio da extrapolação teórica utilizando a lei de Neumann-Kopp (Figura 5-20). As demais constantes (ΔH e S) à temperatura de referência (298,15 K) foram obtidos por meio da simulação termodinâmica do diagrama de fases.

A Tabela 5-6 resume as constantes térmicas e as funções $C_p(T)$ que foram utilizadas na dedução das demais funções termodinâmicas e posterior otimização do sistema LiF-GdF_3 . Os dados considerados da literatura estão acompanhados da respectiva referência.

Tabela 5-6: Resumo das informações termodinâmicas utilizadas na simulação do diagrama de fase LiF-GdF_3 .

Composto	$\Delta H^0(298.15 \text{ K})$ (kJ/mol)	$S^0(298.15 \text{ K})$ (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	a	bT	c/T^2
LiF (S)[23]	-616,931	35,660	27,09	42,689	1,742E-2	-5,301E+5
LiF (L)[23]	-598,073	43,441	-	64,183	-	-
GdF₃ (S-1)[23]	-1699,122	114,771	6,74	101,99	6,496E-3	1,381E+6
GdF₃ (S-2)	-1720,989	75,550	65,75	130,855[23]	-	-
GdF₃ (L)	-1651,385	124,212	-	127,821[23]	-	-
LiGdF₄	-2319,894	151,435	37,97	144,678	2,391E-2	-1,911E+6

A Figura 5-24 apresenta o diagrama de fases do sistema LiF-GdF_3 otimizado utilizando o modelo polinomial de Redlich – Kister para a representação dos termos da energia de excesso da solução líquida. Observa-se que o diagrama calculado, em seu aspecto geral, representa satisfatoriamente os pontos experimentais (em vermelho). Embora, a composição do ponto eutético calculada (22 mol% GdF_3) está um pouco inferior quando comparada com valor experimental, o qual seria por volta de 25 mol% GdF_3 . Além disto, nota-se que os pontos experimentais referentes às temperaturas que delimitam a linha *liquidus* apresentam-se sistematicamente maiores quando comparados à linha contínua obtida por meio da otimização, embora tal diferença relativa não seja superior a 4%. Considera-se a otimização do diagrama como um todo satisfatória, tendo em vista que: a) do ponto de vista experimental, tanto a composição do ponto eutético como a linha

liquidus são propriedades difíceis de determinar com precisão; e b) as temperaturas referentes à fusão total da mistura foram definidas diretamente pelos valores de *endset* calculados nas curvas de DSC e sem qualquer correção adicional. Na Tabela 5-7 estão resumidos os resultados obtidos neste trabalho e aqueles citados na literatura.

Figura 5-24- Otimização do diagrama de fases do sistema LiF-GdF₃. Os pontos vermelhos representam os dados experimentais obtidos neste trabalho (Figura 5-11).

Os valores para os parâmetros L_J do polinômio de Redlich–Kister resultantes da otimização foram: $L_0 = -20796 - 12,7T$ e $L_1 = 14880$, sendo o parâmetro a dado em J/mol e o parâmetro b em J/mol.K. Para o composto intermediário (LiGdF₄) obteve-se os seguintes valores de entalpia e entropia de formação à 298,15 K: $\Delta H = -2319,894$ kJ/mol e $S = 151,435$ J/mol.K.

Assim como no sistema LiF-LuF₃, a ausência de dados experimentais para a solução líquida da mistura LiF+GdF₃ dificulta a determinação dos parâmetros da energia de excesso. Estes parâmetros, então, ficam submetidos a uma maior variação, de forma que a solução apresentada não é a única permitida.

Tabela 5-7: Comparação entre os dados de temperatura e composição para os pontos invariantes do sistema LiF-GdF₃ determinados neste trabalho e aqueles reportados na literatura.

Reação de equilíbrio	Composição (GdF ₃ mol%)				Temperatura (K)			
	Este trab.	Calc.	Thoma [19]	Ranieri [8]	Este trab.	Calc.	Thoma [19]	Ranieri [8]
L $\rightleftharpoons$ LiF+GLF Eutético	25	21	26	25	965	967	973	971
L $\rightleftharpoons$ GLF Fusão incongruente	50	50	50	50	1025	1031	1028	1028
L+GdF ₃ $\rightleftharpoons$ GLF Peritético	30	31	39	34	1025	1031	1028	1028
GdF ₃ (S-1) $\rightleftharpoons$ GdF ₃ (S-2) Transição polimórfica	-	-	-	-	1352	1353	1173	1173
GdF ₃ $\rightleftharpoons$ Líquido	-	-	-	-	1502	1502	-	-

5.6.3 Sistema GdF₃-LuF₃

Este sistema apresenta uma complexidade maior, quando comparado com os diagramas binários simulados anteriormente, pois neste caso é necessário descrever a solução líquida e três soluções sólidas, que são: a solução de estrutura tisonita, de alta temperatura, para composições ricas em gadolínio, a solução de estrutura hexagonal, também de alta temperatura, rica em lutécio e a solução sólida de baixa temperatura de estrutura ortorrômbica.

Como os componentes GdF₃ e LuF₃ já haviam sido utilizados nas simulações dos diagramas anteriores, considerou-se os mesmos dados calorimétricos e funções $C_p(T)$ para a esta avaliação. Neste caso, a maior dificuldade foi determinar o conjunto de parâmetros de energia de excesso para cada fase que representa o sistema avaliado experimentalmente. Para a fase líquida e para a fase ortorrômbica de baixa temperatura, denominada β -(Gd,Lu)F₃, no polinômio de Redlich – Kister considerou-se os termos $J = 0, 1$ e 2 , e os termos $L_j = a$.

No caso das fases ricas em gadolínio ou em lutécio, para altas temperaturas (tisonita e hexagonal, respectivamente), considerou-se os termos $J = 0$ e 1 , sendo que $L_0 = a$ e $L_1 = a+bT$. Também para este sistema são desconhecidos os dados de atividade ou entalpia de mistura para todas as soluções consideradas. Assim, devido o número elevado de parâmetros a ser otimizados nestas condições, inicialmente realizou-se procedimento usual, deixando-se que esses parâmetros variassem livremente até se obter convergência. Em

seguida, procedeu-se com um refinamento manual desses parâmetros a fim de se obter um melhor ajuste.

O gráfico resultante da simulação (Figura 5-13) apresenta razoável concordância com relação aos pontos experimentais, sendo o melhor ajuste obtido para a energia livre de excesso de Gibbs das soluções, considerando-se os pontos experimentais e as informações calorimétricas disponíveis para cada composto base.

Figura 5-25 – Diagrama de fase calculado para o sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$, obtido de acordo com os parâmetros de energia de excesso que constam na Tabela 5-9. As letras representam as regiões de coexistência de fases: **A** = Líquido + SS-Tisonita; **B** = SS-Ortorrômbica + SS-Tisonita; **C** = Líquido + SS-Ortorrômbica; **D** = SS-Ortorrômbica + SS-Hexagonal; **E** = Líquido + SS-Hexagonal.

A reação peritética $\text{SS-Ortorrômbica} \rightleftharpoons \text{Líquido} + \text{SS-Tisonita}$ foi avaliada em torno de 10 mol% LuF_3 e 1431 K, enquanto o ponto eutético, no qual ocorre a reação $\text{Líquido} \rightleftharpoons \text{SS-Ortorrômbica} + \text{SS-Hexagonal}$, deve ocorrer por volta de 52 mol% LuF_3 e 1380 K. A solução sólida de estrutura ortorrômbica (de baixa temperatura) e a solução líquida apresentam solubilidade irrestrita para todas as composições. Observa-se ainda que a solução sólida de estrutura tisonita, a qual ocorre para concentrações ricas em Gd, apresenta um limite de solubilidade bem inferior (~5 mol% LuF_3) comparado com a

solução sólida rica em Lu, de estrutura hexagonal, cuja abrangência ocorre entre 60 e 100 mol%LuF₃.

Na região central do diagrama há uma pequena faixa de composições, entre 28mol% a 40 mol% de LuF₃, em que é possível obter um cristal com estrutura ortorrômbica diretamente da fase líquida. Este resultado é promissor visto que estes fluoretos são estudados para a obtenção de novos materiais cintiladores. Os resultados obtidos neste trabalho e os relatados na literatura estão resumidos na Tabela 5-8 abaixo.

Tabela 5-8: Comparação entre os dados de temperaturas e composições para os pontos invariantes do sistema GdF₃-LuF₃ determinados neste trabalho e aqueles reportados na literatura.

Reação de equilíbrio	Composição (LuF ₃ mol %)			Temperatura (K)		
	Este trab.	Calc.	Sobolev [37]	Este trab.	Calc.	Sobolev [37]
SS-Orto. $\rightleftharpoons$ Líquido + SS-Tisonita Peritético	10	10	8	1430	1431	1419
SS-Orto.+SS-Hex. $\rightleftharpoons$ L Eutético	50	52	58	1375	1380	1361
GdF ₃ (Orto.) $\rightleftharpoons$ GdF ₃ (Tis.) Transição polimórfica	-	-	-	1352	1352	1346
LuF ₃ (Orto.) $\rightleftharpoons$ LuF ₃ (Hex.) Transição polimórfica	-	-	-	1216	1216	1236
GdF ₃ $\rightleftharpoons$ Líquido	-	-	-	1502	1502	1501
LuF ₃ $\rightleftharpoons$ Líquido	-	-	-	1457	1457	1455

No diagrama calculado, as linhas de fronteiras são termodinamicamente consistentes e representam o melhor ajuste obtido para a energia livre de Gibbs de excesso das soluções, considerando-se os pontos experimentais disponíveis e as informações calorimétricas para cada composto base. Como resultado da avaliação deste diagrama, obteve-se os parâmetros de energia de excesso que constam na Tabela 5-9.

Tabela 5-9: Parâmetros de energia de excesso para as soluções que compõem o sistema GdF₃-LuF₃.

Fase $\Rightarrow$	Líquido	SS-Ortorrômbica	SS-Tisonita	SS-Hexagonal
L_0	-1051	9591	12953	23000
L_1	0	624	29812+40,9T	-15134-3,8T
L_2	1052	-9554	-	-

5.6.4 O sistema ternário LiF-GdF₃-LuF₃

Uma vez determinados os parâmetros que compõem as fases representadas como soluções nos sistemas binários, realizou-se a extrapolação teórica do diagrama LiF-GdF₃-LuF₃, levando-se em conta o formalismo de Kohler-Toop [22]. Para o cálculo desta projeção ternária, considerou-se que os dois compostos intermediários aos sistemas binários (LiLuF₄ e LiGdF₄) se misturam na fase sólida formando uma solução ideal. Uma vez que esse comportamento foi anteriormente observado no estudo experimental da secção envolvendo esses dois compostos de estrutura scheelita [7]. A Figura 5-26 apresenta a projeção da fase líquida calculada para o diagrama ternário LiF-GdF₃-LuF₃ e a Figura 5-27 mostra a projeção líquida deste sistema ternário juntamente com os respectivos diagramas binários que o compõe.

Figura 5-26: Projeção líquida calculada para o sistema ternário LiF-GdF₃-LuF₃.

Figura 5-27: Projeção líquida calculada para o sistema ternário LiF-GdF₃-LuF₃ juntamente com os diagramas binários que compõem o sistema.

Com esta extrapolação, nota-se que as soluções sólidas do tipo LiGd_{1-x}Lu_xF₄, de estrutura scheelita, se apresentam numa região de solidificação primária neste sistema para composições compreendidas entre ~ 21 – 57 mol % LuF₃ no binário LiF-LuF₃ e entre ~21 – 31 mol% GdF₃ no sistema LiF-GdF₃.

A região de precipitação primária do LiF é a que ocupa a menor área no campo de composições do sistema e, em contraposição, a precipitação das soluções formadas a partir dos trifluoretos ocupam um vasto espaço de composições. Verifica-se também a ausência de pontos ternários invariantes neste sistema (e. g. eutético ou peritético ternários). Isto se deve, inclusive, à miscibilidade completa dos compostos LiLuF₄ e LiGdF₄ a baixas temperaturas, de forma que não há regiões separadas para precipitações primárias somente do LiLuF₄ ou somente do LiGdF₄, portanto sem a ocorrência de intersecção de quatro fases.

Com a finalidade de verificar a coerência do diagrama de fases ternário extrapolado, assim como descrito na seção 5.2, procedeu-se com a investigação das secções $\text{LiGdF}_4\text{-LiLuF}_4$ e $\text{GdF}_3\text{-LiLuF}_4$, internas ao sistema ternário $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$.

A primeira secção foi a mistura dos compostos intermediários de estrutura scheelita LiGdF_4 e LiLuF_4 . Os dados de DSC determinados para esta secção estão em razoável concordância com as linhas de fronteiras determinadas a partir da secção calculada, como se observa na Figura 5-28. Porém, verificou-se que essa secção apresenta possivelmente uma incoerência, representada pelo cruzamento das linhas de fronteira por volta da composição 40 mol% LiLuF_4 . Esperava-se que as linhas de fronteiras da região B, onde coexistem as fases Líquido + SS-Ortorrômica + Scheelita, não extrapolasse para temperaturas acima de 1030 K, que é a temperatura de fusão do LiGdF_4 , ou seja, da reação peritética .

Figura 5-28: Secção $\text{LiGdF}_4\text{-LiLuF}_4$ calculada a partir da extrapolação ternária obtida para o sistema $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$, juntamente com os pontos experimentais determinados por DSC para esta secção. As letras representam as regiões de coexistência de fases: **A** = Líquido + Scheelita; **B** = Líquido + SS-Ortorrômica + Scheelita.

Ao se realizar o cálculo da secção $\text{LiGdF}_4\text{-LiLuF}_4$ desconsiderando-se a solução sólida SS-Ortorrômica e substituindo-a pelas fases $\text{GdF}_3(\text{Ort.})$ e $\text{LuF}_3(\text{Ort.})$, que são as

fases sólidas de baixa temperatura destes compostos, obteve-se a secção mostrada na Figura 5-29. Neste caso, as fronteiras de fase da região **B** apresentam-se coerentes, formando uma região similar a uma lente entre as composições 0 e 60 mol%LuF₃. Nota-se ainda um pequeno recuo, em relação à composição da temperatura mínima da linha que divide as fases líquido e líquido + GdF₃, a qual, neste caso, foi deslocada para ~50 mol% LuF₃. Levando-se em consideração estudos anteriores, sabe-se que a região de precipitação primária, que aparece para as composições ricas em GdF₃, é formada por um trifluoreto misto de Gd e Lu [74] e não apenas por GdF₃. Possivelmente o modelo que representa a solução sólida SS-Ortorrômbica, não é capaz de descrever a região onde a discordância foi observada.

A obtenção dos parâmetros que representam a energia livre de excesso para a SS-Ortorrômbica foi realizada levando-se em conta apenas a secção binária GdF₃-LuF₃. Talvez seja necessária uma nova abordagem para a descrição da energia de excesso dessa fase, levando-se em conta o comportamento indesejado para essa região do diagrama de fases ternário. Por outro lado, esta incoerência pode simplesmente estar relacionada à escolha do modelo ideal para representar a solução sólida resultado da mistura das scheelitas.

Figura 5-29: Secção LiGdF_4 - LiLuF_4 calculada a partir da extrapolação ternária obtida para o sistema LiF - GdF_3 - LuF_3 , juntamente com os pontos experimentais determinados por DSC para esta secção. As letras representam as regiões de coexistência de fases: **A** = Líquido + Scheelita; **B** = Líquido + GdF_3 -Ortorrômico + Scheelita.

Para a região da secção LiGdF_4 - LiLuF_4 rica em lutécio, observou-se o comportamento esperado. Portanto, confirmou-se a possibilidade de obtenção de cristais mistos de estrutura scheelita para composições ricas em Lu (acima de ~70 mol% LiLuF_4), região onde a fusão ocorre após a decomposição da mistura em uma região de coexistência de fases entre o líquido e a solução sólida scheelita.

Embora não estudada experimentalmente, calculou-se também a secção LiGdF_4 - LuF_3 , a fim de se verificar o comportamento desta secção na região próxima ao composto LiGdF_4 . Observa-se que os campos de fases relacionados à solução sólida ortorrômica estão coerentes com o esperado. Isso sugere que incoerência relatada na secção LiGdF_4 - LiLuF_4 , deve ser um problema localizado na descrição da secção de scheelitas.

Figura 5-30: Secção $\text{LiGdF}_4\text{-LuF}_3$ calculada a partir da extrapolação ternária obtida para o sistema $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$. As letras representam as regiões de coexistência de fases: **A** = Líquido + SS-Hexagonal; **B** = Líquido + SS-Ortorrômbica + SS-Hexagonal; **C** = Líquido + SS-Ortorrômbica + Scheelita.

Com o objetivo de se compreender a melhor a descrição dada pela extrapolação do diagrama ternário, em relação à secção $\text{LiGdF}_4\text{-LiLuF}_4$, a seguir, discute-se o comportamento de algumas isotermas obtidas para a região em torno da temperatura de fusão do LiGdF_4 .

A Figura 5-31 apresenta a sobreposição de quatro secções isotérmicas para as temperaturas 1040 K (linhas em cor vermelha), 1060 K (linhas em preto) e 1075 K (linhas em verde) e 1090 K (linhas em preto). Nas figuras subsequentes, as isotermas estão apresentadas separadamente e com a respectiva identificação das regiões de fases, para melhor visualização.

Observando-se primeiramente a evolução da fase líquida, pode-se notar que esta avança da região inicialmente delimitada pela fronteira em vermelho para a região delimitada pela isoterma correspondente a 1090 K, reduzindo assim a região de coexistência de fases **A** (Líquido + scheelita). A região identificada pela letra **B** está presente a partir de uma temperatura de ~1030 K e com o aumento da temperatura vai cedendo espaço para a região **C**. Com o incremento da temperatura a região **B**, se afasta da

secção binária LiF-GdF₃ até atingir as composições ricas em lutécio. Antes disto, está presente na região correspondente à secção LiGdF₄-LiLuF₄ até a temperatura em torno 1080 K. Na isoterma correspondente a 1090 K, nota-se que esse campo de fases já não cruza a linha de composições referentes à secção LiGdF₄-LiLuF₄.

LiF - LuF₃ - GdF₃

Figura 5-31: Sequência de isotermas para quatro temperaturas diferentes: linhas em vermelho (1040 K); linhas em azul (1060 K); linhas em verde (1075 K); e linhas em preto (1090).

Essas isotermas permitem inferir que a região **B** (Líquido + Scheelita + SS-Ortorrômbica) de fato está presente na faixa de temperatura esperada. Além disto, as composições que delimitam a região superior do campo **B** para cada temperatura (vista da secção LiGdF₄-LiLuF₄) estão corretamente descritas na secção vertical da Figura 5-28. Já as composições que delimitam o campo **B**, em sua região inferior (vista da secção LiGdF₄-LiLuF₄), também aparecem coerentes no diagrama ternário, pois para cada temperatura, na secção LiGdF₄-LiLuF₄, há sempre uma linha inferior que delimita a reação Scheelita $\Leftrightarrow$ Líquido + Scheelita + SS-Ortorrômbica.

Figura 5-32: Isoterma à temperatura de 1040 K: As letras representam as seguintes coexistências de fases: **A** = Líquido + Scheelita; **B** = Líquido + Scheelita + SS-Ortorrômbica; **C** = Líquido + SS-Ortorrômbica; **D** = Scheelita + SS-Ortorrômbica; e **E** = Líquido + LiF.

Figura 5-33: Isoterma à temperatura de 1060 K: As letras representam as seguintes coexistências de fases: **A** = Líquido + Scheelita; **B** = Líquido + Scheelita + SS-Ortorrômbica; **C** = Líquido + SS-Ortorrômbica; **D** = Scheelita + SS-Ortorrômbica; e **E** = Líquido + LiF.

Figura 5-34: Isoterma à temperatura de 1075 K: As letras representam as seguintes coexistências de fases: **A** = Líquido + Scheelita; **B** = Líquido + Scheelita + SS-Ortorrômbica; **C** = Líquido + SS-Ortorrômbica; **D** = Scheelita + SS-Ortorrômbica; e **E** = Líquido + LiF.

Figura 5-35: Isoterma à temperatura de 1090 K: As letras representam as seguintes coexistências de fases: **A** = Líquido + Scheelita; **B** = Líquido + Scheelita + SS-Ortorrômbica; **C** = Líquido + SS-Ortorrômbica; **D** = Scheelita + SS-Ortorrômbica; e **E** = Líquido + LiF.

A Figura 5-36 apresenta a secção $\text{LiGdF}_4\text{-LiLuF}_4$ construída considerando a solução sólida ortorrômbica e as diversas isotermas na região de temperatura compreendida entre 1030 e 1080 K. As composições foram obtidas diretamente das isotermas ternárias e estão representadas pelos símbolos em vermelho. Observa-se, desta forma, que esta secção está de acordo com os pontos experimentais disponíveis (símbolos em azul), inclusive na região da linha *liquidus*.

Figura 5-36: Cálculo da secção $\text{LiGdF}_4\text{-LiLuF}_4$ considerando-se as isotermas na região de temperatura entre 1030 e 1080 K. Símbolos em vermelhos: composições obtidas diretamente das isotermas ternárias; símbolos em azul: pontos experimentais obtidos por DSC.

A Figura 5-37 apresenta a secção $\text{GdF}_3\text{-LiLuF}_4$ calculada a partir do diagrama ternário extrapolado, bem como os pontos experimentais obtidos por DSC. Neste caso, verifica-se, que a secção calculada está em razoável concordância em relação aos pontos experimentais. Nas curvas obtidas por DSC, porém, não há a resolução para se distinguir todas as fronteiras de fases presentes nesta secção, como por exemplo, aquela representada pela letra C. Portanto, as linhas construídas a partir dos pontos experimentais na Figura 5-15, que representavam apenas um guia para esses pontos, nesta secção calculada ganham

um sentido físico: obtém-se as reais linhas de fronteiras presentes, bem como a descrição das fases que estão em coexistência em cada região.

Com relação à solução sólida ortorrômbica não se observa discrepâncias, e neste caso, corrobora para validar a extrapolação realizada para determinação do diagrama ternário.

Figura 5-37: Secção $\text{GdF}_3\text{-LiLuF}_4$ calculada a partir da extrapolação ternária obtida para o sistema $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$, juntamente com os pontos experimentais determinados por DSC para esta secção. As letras representam as regiões de coexistência de fases: **A** = Líquido + SS-Tisonita; **B** = Líquido + SS-Ortorrômbica + SS-Tisonita; **C** = Líquido + SS-Ortorrômbica + Scheelita; **D** = Líquido + Scheelita.

O êxito na avaliação das secções internas ao sistema $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$ validam, portanto, a extrapolação das energias de excesso obtidas para os sistemas binários. Consequentemente, o diagrama ternário obtido, expressa as reais relações de fases entre os compostos base. Assim sendo, este trabalho ineditamente estabelece uma completa avaliação das relações de fases para o sistema ternário do $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$ e amplia, de modo geral, o conhecimento sobre as propriedades físicas e químicas deste sistema, além de situar a termodinâmica computacional como uma ferramenta de investigação de novos materiais no Laboratório de Crescimento de Cristais.

6 CONCLUSÕES

Os resultados discutidos neste trabalho demonstram os avanços obtidos na implantação da simulação computacional de diagramas de fases e da obtenção de dados calorimétricos em nossos laboratórios. Os dados termodinâmicos gerados são uma contribuição importante para a formação de uma base de dados termodinâmicos consistente para esses fluoretos.

O modelo polinomial de Redlich–Kister revelou-se plenamente satisfatório para representar a energia livre de Gibbs de excesso, a qual resulta dos efeitos de interações não ideais originados da mistura dos compostos, ao se formar as soluções. Assim, utilizando-se esse modelo, foram realizadas otimizações coerentes e que resultaram no cálculo dos diagramas de fases dos sistemas binários: LiF-GdF₃, LiF-LuF₃ e GdF₃-LuF₃.

Posteriormente, a extrapolação dos parâmetros determinados para as soluções binárias possibilitou calcular o diagrama ternário LiF-GdF₃-LuF₃. Estabeleceu-se assim, pela primeira vez uma completa descrição das relações entre as fases resultantes da interação dos componentes LiF, GdF₃ e LuF₃ em um sistema ternário. Os dados calorimétricos obtidos experimentalmente por DSC e/ou coletados da literatura foram suficientes para se obter uma descrição realística dos compostos base e dos compostos intermediários que formam os diagramas binários.

A determinação da capacidade calorífica dos compostos estudados pela técnica de DSC apresentaram várias dificuldades na obtenção, certamente a principal delas é a dependência em relação à linha base, que deveria ser sempre reproduzível. Porém, esta era

irreprodutível na maior parte dos experimentos, o que implicava em um tempo relativamente longo para a obtenção de uma única curva de C_p , além de dados, por vezes, dispersos. Desta forma, as únicas funções utilizadas nas simulações foram aquelas obtidas para o LuF_3 e LuLiF_4 . Por outro lado, os dados de entalpia calculados, tanto de fusão quanto de transição de fase, se mostraram confiáveis e foram utilizados na composição dos dados que possibilitou a otimização dos diagramas estudados.

O sistema LiF-LuF_3 foi inteiramente reavaliado experimentalmente, o que possibilitou uma modelagem termodinâmica satisfatória para este sistema. Além das funções de capacidade térmica para os compostos LuF_3 e LLF , determinadas experimentalmente, foram calculadas também a entalpia e entropia padrões a $T = 298,15\text{K}$. Estes valores se mostram bastante coerentes já que a soma das entalpias e entropias do LiF e LuF_3 respectivamente, resultam em valores muito próximos aos valores calculados para o LiLuF_4 , o que demonstra uma avaliação coerente do diagrama de fases.

Da mesma forma, o sistema binário LiF-GdF_3 foi reavaliado e foi possível estabelecer uma melhor configuração das linhas de coexistência de fases, o que foi especialmente importante para as composições ricas em gadolínio. Visto que as diversas tentativas de otimização deste sistema utilizando os dados anteriores, apresentavam discordâncias sistemáticas dos pontos experimentais com relação à linha *liquidus* em composições superiores a 50 mol% GdF_3 . Neste caso também a soma das entropias e entalpias dos fluoretos base a $T = 298,15$ é bastante próxima à entalpia e entropia calculadas para o LiGdF_4 .

Especialmente com relação ao componente GdF_3 , ratificou-se que este composto é extremamente sensível à contaminação devido a complexos de oxigênio. A temperatura de transição de fase polimórfica deste composto foi cuidadosamente reavaliada utilizando-se mais de um arranjo experimental, e foi estabelecida em 1352 K. Portanto, demonstrou-se que a pureza do gás utilizado durante as medidas de DSC é essencial para a obtenção de dados confiáveis, ou seja, é necessária a eliminação do oxigênio residual do gás de purga.

Conclui-se que na ausência (ou minimização) de contaminação das amostras, a miscibilidade do GdF_3 e LuF_3 aumenta e isto se reflete mais acentuadamente na região rica em GdF_3 do diagrama de fases do sistema $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$. Com o aumento da temperatura da transição de fase polimórfica do GdF_3 , a região de coexistência das fases SS-Ortorrômica e SS-Tisonita diminui acentuadamente, ocorrendo até a composição peritética, em 10

mol%LuF₃. Já a fase SS-Tisonita, de alta temperatura, apresenta-se estável somente até o limite de 5 mol%LuF₃.

A reação peritética ocorre para uma faixa de composições menores (entre 5 e 28 mol%LuF₃) e para uma temperatura 107 K acima daquela estimada por Ranieri *et al.*[12]. Com esta inversão das temperaturas das reações peritética e eutética, aparece uma região (entre 28 – 40 mol%LuF₃) onde é possível a solidificação da fase SS-Ortorrômbica (Gd,LuF₃) diretamente da fase líquida. Nesta faixa de composições pode-se inferir que é possível o crescimento de cristais sem a adição de qualquer outro componente. No entanto, pode-se esperar que haja segregação de um dos componentes, pois a região de coexistência de fases líquido+SS-Ortorrômbica é extensa. Por último, na região de composições ricas em lutécio há um pequeno aumento na região de coexistência das fases SS-Ortorrômbica e SS-Hexagonal.

Com relação à reavaliação do sistema de LiGdF₄-LiLuF₄ foi possível observar que esta mistura apresenta miscibilidade completa nas fases sólida e líquida. Em relação ao comportamento de fusão, observa-se fusão incongruente com a formação da fase SS-Ortorrômbica + líquido para composições com até aproximadamente 60 mol% de Lu. Para as demais composições, observa-se a formação de uma lente estreita composta por líquido + LiLu_{1-x}Gd_xF₄(scheelita) entre a solução sólida de baixa temperatura e a fase líquida, confirmando assim a possibilidade de obtenção de cristais mistos de Li(Lu,Gd)F₄ de estrutura scheelita, para composições ricas em lutécio.

A secção GdF₃-LiLuF₄, também estudada experimentalmente, apresenta uma mistura de duas fases (scheelita + SS-Ortorrômbica) imiscíveis para toda a faixa de composições a baixas temperaturas. Quanto ao comportamento de fusão para uma faixa extensa de composições, até aproximadamente 85 mol% LuF₃, a fusão ocorre após a região de precipitação primária da fase SS-Ortorrômbica. Apenas para composições acima ~95 mol% LuF₃, a fusão acontece por meio da decomposição das fases de baixa temperatura em uma região do tipo lente contendo líquido + SS-Scheelita.

Finalmente, o estudo das secções LiGdF₄-LiLuF₄ e GdF₃-LiLuF₄ ratificou, em geral, a extrapolação realizada para o diagrama LiF-GdF₃-LuF₃, uma vez que os pontos experimentais estão em razoável concordância com as linhas de fronteiras de fases calculadas.

7 APÊNDICE A

7.1 ESTUDO DO SISTEMA LiF-YF₃

O diagrama de fases binário LiF-YF₃ foi pioneiramente estudado por Thoma *et al.* [38], em um trabalho que estabeleceu as características térmicas deste sistema, bem como as propriedades estruturais do composto intermediário formado, LiYF₄, também abreviado como YLF. Na década de 80, Harris *et al.* [24] reavaliaram este sistema mais preocupados na natureza do comportamento de fusão do composto YLF, o qual se tornou intensamente investigado devido suas propriedades ópticas quando dopado com outros íons de terras raras.

Considerando que o trabalho do Thoma *et al.* [38], além de determinar os pontos invariantes para o diagrama $T - X$ deste sistema [38], também disponibilizou os dados de eventos térmicos para diversas composições do mesmo, decidiu-se realizar apenas alguns experimentos de análise térmica diferencial (DTA), os quais ratificaram o diagrama anteriormente estabelecido. A Figura 7-1 contém as curvas de DTA obtidas para três composições intermediárias e para os compostos base (LiF e YF₃).

O ponto eutético para este sistema foi confirmado em aproximadamente 20 mol% YF₃, assim, para tal composição observa-se apenas um pico endotérmico. Para as composições 35 e 60 mol% YF₃, além dos picos mais intensos, correspondentes respectivamente à temperatura eutética e a fronteira de fase $YF_3 \rightleftharpoons YF_3 + \text{líquido}$, nota-se o pico alargado em forma de ombro, que caracteriza a fusão total da mistura, representada pela linha *liquidus*. A curva de DTA para o LiF apresenta um único pico, enquanto para o YF₃, dois picos bem pronunciados e de intensidade bastante semelhante foram detectados: o primeiro corresponde à transição de fase polimórfica, da estrutura ortorrômbica para hexagonal, de alta temperatura, e o segundo pico endotérmico representa a fusão deste composto.

Figura 7-1: Curvas de DTA obtidas para algumas composições do sistema LiF-YF₃.

Levando-se em conta os dados experimentais disponibilizados por Thoma *et al.* [38] e aqueles deduzidos das curvas de DTA, o diagrama de fases experimental para o sistema LiF-YF₃ foi determinado de acordo com o gráfico da Figura 7-2, abaixo. A maior discussão sobre este sistema recai sobre a natureza da fusão do composto intermediário (YLF). Para Thoma *et al.* [38] tal composto funde de forma incongruente, associado uma reação peritética, cujo ponto invariante foi determinado em 49 mol% YF₃. Enquanto para Harris *et al.* [24] a natureza da fusão do YLF depende do nível de contaminação por complexos relacionados ao oxigênio dos compostos base ou da atmosfera. Assim, o YLF pode apresentar fusão congruente, incongruente ou sintética. As principais características relacionadas aos pontos invariantes deste sistema, como se encontra na literatura, estão resumidas na Tabela 7-1.

Figura 7-2: Diagrama de fases experimental do sistema LiF-YF₃ determinado por Thoma *et al.* [38] e confirmado neste trabalho.

Tabela 7-1: Dados de temperatura e composição para os pontos invariantes do sistema LiF-YF₃ de acordo com o reportado na literatura.

Reação de equilíbrio	Composição (YF ₃ mol%)		Temperatura (K)	
	Thoma (19)	Harris (24)	Thoma (19)	Harris (24)
L $\rightleftharpoons$ LiF + YLF	20	20	963	979
eutético				
L $\rightleftharpoons$ YLF	50	50	1098	1103
Fusão incongruente				
LuF ₃ (S-1) $\rightleftharpoons$ YF ₃ (S-2)	-	-	1325	-
Transição polimórfica				

7.1.1 Capacidade térmica do YLF

Em relação ao LiYF₄ (YLF), composto intermediário formado a partir do sistema LiF-YF₃, verificou-se a existência de um trabalho na literatura que propõe uma função para a capacidade calorífica de um cristal de YLF dopado com neodímio [63]. Os dados apresentados na Figura 7-3 correspondem à comparação entre a C_p do composto do YLF obtido experimentalmente e o estimado pela lei de Neumann-Kopp, considerando-se a C_p dos componentes LiF e YF₃ disponibilizado por Barin [23]. Observa-se que os dados calculados apresentam um comportamento semelhante em relação àqueles estimados

teoricamente, sendo que a diferença entre essas duas abordagens não superam 3%, mesmo para as regiões de maior dispersão entre esses dados.

Considerando-se à função $C_p(T)$ proposto por Lyapunov *et al.*[63], observa-se que os parâmetros do polinômio calculados são bastante similares aos parâmetros da função proposta por Lyapunov e colaboradores, sendo que o parâmetro c apresenta desvio inferior a 3%. Estes dados de capacidade calorífica estão contidos no primeiro trabalho resultante desta pesquisa, que abordou a otimização do diagrama de fases do sistema LiF-YF₃, o qual foi publicado recentemente [75].

Figura 7-3- Dados de capacidade calorífica em função da temperatura para o composto YLF obtidos por DSC (quadrados) e respectivo ajuste polinomial; a estimativa obtida pela lei de Neumann-Kopp corresponde à linha tracejada.

7.1.1 Otimização termodinâmica do sistema LiF-YF₃

O diagrama de fases do sistema LiF-YF₃ está bem estabelecido experimentalmente na literatura [38]. Além disto, os dados termodinâmicos dos compostos LiF e YF₃ pertencem a base de dados do FactSage. Decidiu-se iniciar as simulações, utilizando o programa FactSage, pela avaliação deste sistema binário.

Os dados experimentais necessários para o cálculo foram obtidos experimentalmente por Thoma *et al.* [38] ou calculados utilizando a técnica de DSC. Os

dados calorimétricos foram considerados do Barin [23], para os dois componentes básicos sistema, e para o composto intermediário, considerou-se a projeção determinada pela lei de Neumann-Kopp. A Tabela 7-2 resume as informações calorimétricas consideradas na otimização deste sistema.

Tabela 7-2- Resumo das informações calorimétricas utilizadas nas simulações dos diagramas de fases binários para cada composto envolvido nos sistemas em estudo [23].

Composto	$\Delta H^0(298.15\text{ K})$ (kJ/mol)	$S^0(298.15\text{ K})$ (J/mol.K)	a	bT	c/T^2
LiF (S)	-612,956	35,650	42,689	1,742E-2	-5,301E+5
LiF (L)	-594,581	42,997	64,183		
YF ₃ (S-1)	-1718,368	109,960	99,411	7,427E-3	-5,690E+5
YF ₃ (S-2)	-2161,269	-960,528	-319,448	2,128E-1	2,818E+8
YF ₃ (L)	-1689,848	105,825	133,721		
LiYF ₄ (S)	-2355,780	138,325	142,101	2,484E-2	-1,099E+6

O ajuste entre os dados experimentais e o diagrama calculado foi obtido pela inicialização dos parâmetros do polinômio que descreve a fase líquida, no modelo Redlich–Kister, como demais sistemas otimizados anteriormente.

A Figura 7-4 apresenta o diagrama de fases do sistema LiF-YF₃ obtido. Os valores para os parâmetros L_j do polinômio de Redlich – Kister resultantes da otimização foram: $L_0 = -1,58.10^4 - 24,18T$ e $L_1 = 4,23.10^4 - 23,26T$, sendo a dado em J/mol e $b = J/mol.K$.

Figura 7-4- Diagrama de fases do sistema LiF-YF₃ otimizado usando o polinômio de Redlich – Kister. Os quadrados vermelhos representam os dados experimentais publicados por Thoma [38]; os valores experimentais obtidos por DTA neste trabalho estão em azul.

Pode-se notar que há concordância tanto nos valores de temperatura da reação eutética e da temperatura de fusão do YLF, como em relação à composição do ponto eutético (por volta de 20 mol% YF_3). A temperatura de fusão do composto intermediário (YLF) também foi reproduzida satisfatoriamente pelos cálculos, bem como as linhas *liquidus* que compõem o sistema. O comportamento de fusão congruente para o YLF, que vem sendo discutido do ponto de vista experimental por diferentes autores, foi determinado como sendo congruente. O que corrobora com os trabalhos da literatura que relacionam o caráter ligeiramente incongruente deste composto à dificuldade de se obter dados a altas temperaturas em que a contaminação por complexos de oxigênio seja nula [76, 77].

5 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] COURROL, L. C.; MALDONADO, E. P.; GOMES, L.; VIEIRA JR, N. D.; RANIERI, I. M.; MORATO, S. P. Diode pumping Nd-laser efficiency limitations due to up-conversion processes in Nd:YLF and Nd:GLF. *Optical Materials*, Holanda, v. 14, p. 81-90, 2000
- [5] MALDONADO, E. P.; BARBOSA, E. A.; COURROL, L. C.; WETTER, N. U.; RANIERI, I. M.; MORATO, S. P.; VIEIRA JR, N. D. Modelocking of a new laser, Nd:LuYLF. *Optical Engineering*, Estados Unidos, v. 40, n. 8, p. 1573-1578, 2001.
- [6] SANTOS, I.A. Estudo das Soluções Sólidas de $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$ visando o Crescimento de Cristais. 2008. Dissertação de Mestrado - IPEN, São Paulo.
- [7] SANTOS, I. A.; RANIERI, I. M.; KLIMM, D.; FORNARI, R.; BALDOCHI, S. L. Phase equilibria and prospects of crystal growth in system $\text{LiF-GdF}_3\text{-LuF}_3$. *Cryst. Res. Technol.*, v. 43, p. 1168-1172, 2008.
- [8] RANIERI, I. M.; BRESSIANI, A. H. A.; MORATO, S. P.; BALDOCHI, S. L. The phase diagram of the system LiF-GdF_3 . *J. Alloys Compd.*, v. 379, p. 95-98, 2004.
- [9] SANTOS, I A ; BERTRAM, R ; GOMES, L ; BALDOCHI, S L ; RANIERI, I M . Growth and characterization of the $\text{LiGd}_{0.25}\text{Lu}_{0.75}\text{F}_4$ crystal doped with neodymium. *Journal of Physics. Conference Series* (Online), v. 249, p. 012046-8p., 2010.
- [10] GREIS, O.; CADER, M. R. S. Polymorphism of high-purity rare earth trifluorides, *Thermochim. Acta*, v. 87, p. 145-150, 1985.
- [11] KLIMM, D.; RANIERI, I.M.; BERTRAM, R.; BALDOCHI, S.L. The phase diagram $\text{YF}_3\text{-GdF}_3$. *Mater. Res. Bull.* v. 43 p. 676–681, 2008.
- [12] RANIERI, I. M.; BALDOCHI, S. L.; KLIMM, D. The Phase Diagram $\text{GdF}_3\text{-LuF}_3$. *J. Solid State Chem.*, v. 181, p. 1070-1074, 2008.
- [13] FACTSAGE, [http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_general.php]
- [14] OLIVEIRA, M. J. *Termodinâmica*. São Paulo, Ed. Livraria da Física, 2005.
- [15] BERGERON, C. J.; RISBUD, S. H. *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*. Columbus, Ohio, The American Ceramic Society, Inc., 1984.
- [16] PELTON, A. D. *Thermodynamics and Phase Diagrams of Materials*, in Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment, Ed. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, VCH, vol. 5 cap. 1.
- [17] LEITNER, J.; VONKA, P.; SEDMIDUBSKY, D.; SVOBODA, P. Application of Neumann–Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides, *Thermoch. Acta* v.497, p.7–13, 2010.
- [18] COELHO, G. C. **Cálculo termodinâmico do sistema Fe-Nb e estudo experimental do sistema Fe-Ta**. 1992. Dissertação de mestrado – Unicamp, Campinas-SP.
- [19] 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.

- [20] REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.*, v.40, p. 345-348, 1948.
- [21] VAN DER MEER, J. P. M.; KONINGS, R. J. M.; JACOBS, M. H. G.; OONK, H. A. J. Thermodynamic modelling of LiF-LnF_3 and LiF-AnF_3 phase diagrams, *J. Nucl. Mater.* v. 335 p. 345-352, 2004.
- [22] PELTON, A. D. A General "Geometric" Thermodynamic Model for Multicomponent Solutions *CALPHAD* v. 25 p. 319, 2001.
- [23] BARIN, I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. Berlim, VHC Verlagsgesellschaft, 1995.
- [24] HARRIS, I. R.; SAFI, H.; SMITH, N. A.; ALTUNBAS, M.; COCKAYNE, B.; PLANT, J. G. The relationship between crystal growth behavior and constitution in the systems LiF-LuF_3 , LiF-ErF_3 and LiF-YF_3 , *J. Mater. Sci.* v.18 p. 1235-1243, 1983.
- [25] PRINCE, A. *Alloy Phase Equilibria*. Amsterdam, elsevier, 1966.
- [26] SOBOLEV, B. P.; FEDOROV, P. P.; SHTEYNBERG, D. B.; SINITSYN, B. V.; SHAKHKALAMIAN, G. S. On the problem of polymorphism and lanthanide trifluorides. I. The influence of oxygen on phase transition temperatures. *J. Solid State Chem.*, v. 19, p.191-199 (1976).
- [27] OFTEDAL, I. Z. The crystal structure of tysonite $(\text{Ce, La, ...})\text{F}_3$. *Phys. Chem.*, v. 13, p. 190-200, 1931.
- [28] ZALKIN, A.; TEMPLETON, D. H.; HOPKINS, E. The Atomic Parameters in the Lanthanum Trifluoride Structure. *Inorg. Chem.*, v. 5, p. 1466-1468, 1966.
- [29] ZALKIN, A.; TEMPLETON, D. H. The Crystal Estructures of YF_3 and Related Compounds. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 75, p. 2453-2458, 1953.
- [30] THOMA, R. E.; BRUNTON, G. D. Equilibrium Dimorphism of the Lanthanide Trifluorides. *Inorg. Chem.*, v. 5, p. 1937-1939, 1966.
- [31] SPEDDING, F. H.; DAANE, A. H. *The Rare Earths*, Wiley, New York, 1961.
- [32] JONES, D. A.; SHAND, W. A. Crystal Growth of Fluorides in the Lanthanide Series. *J. Crystal Growth*, v. 2, p. 361-368, 1968.
- [33] PASTOR, R. C.; ROBINSON, M. Impurity – Conditioned Solid – Solid Transition in Simple Halides. *Mat. Res. Bull.*, v. 9, p. 569-574, 1974.
- [34] SOBOLEV, B. P.; FEDOROV, P. P.; SEIRANIAN, K. B.; TKACHENKO, N. L. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides. II. Interaction of LnF_3 with MF_2 ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$), change in structural type in the LnF_3 series, and thermal characteristics. *J. Solid State Chem.* v. 17, p.201-2012, 1976.
- [35] KOSAK, A.; SAMOUËL, M.; CHRÉTIEN, A. Les systèmes $\text{GdF}_3\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$) et $\text{GdF}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$. *Revue de Chimie Minérale*, v. 10, p.259-271, 1973.
- [36] SOBOLEV, D. F.; SIDOROV, V. S.; FEDOROV, P. P.; IKRAMI, D. D. Stabilization of a structure of the rhombic $\beta\text{-YF}_3$ type in the systems $\text{GdF}_3\text{-LnF}_3$. *Sov. Phys. Crystallogr.* v. 22(5), p. 574-577, 1977.
- [37] SOBOLEV, B.P. *The Rare Earth Trifluorides*. Part 1: The High-temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides, Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 2000.
- [38] THOMA, R. E.; WEAVER, C. F.; FRIEDMAN, H. A.; INSLEY, H.; HARRIS, L. A.; YAKEL, JR. H. A. Phase Equilibria in the System $\text{LiF} - \text{YF}_3$. *J. Phys. Chem.*, v. 65, p. 1096 – 1099, 1961.

- [39] DEGUNOV, E. P. *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, V. 60, p. 1185, 1948.
- [40] LEVIN, E. M.; MCMURDIE, H. F. *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1959.
- [41] THOMA, R. E. Cation Size Effects in Complex Fluoride Compound Formation. *Inorg. Chem.*, v. 01, p. 220-226, 1962.
- [42] SHANNON, R. D.; Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*, v.32, p. 751, 1976.
- [43] PASTOR, R. C.; ROBINSON, M.; AKUTUGAWA, W. M. Congruent Melting and Crystal Growth of LiRF_4 . *Mat. Res. Bull.* v.10, p. 501-510, 1975.
- [44] ABELL, J. S.; HARRIS, I. R.; COCKAYNE, B.; PLANT, J. G. A DTA study of zone-refined LiRF_4 (R=Y, Er). *J. Mater. Sci.* v.11, p.1807-1816, 1976.
- [45] FEDOROV, P. P.; SOBOLEV, B. P; MEDVEDEVA, L. V.; REITEROV, V. M. Revision phase diagrams of LiF-RF_3 (R= La-La, Y) systems. *Growth of Crystals*. Consultants Bureau. N.Y.- London. p.141-154, 2002.
- [46] SPEDDING, F. H.; HENDERSON, D. C. High-Temperature Heat Contents and Related Thermodynamic Functions of Seven Trifluorides of the Rare Earths: Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho, and Lu. *J. Chem. Phys.* v.54, p. 2476 – 2483, 1971.
- [47] SPEDDING, F. H.; BEAUDRY, B. J.; HENDERSON, D. C.; MOORMAN, J. High temperature enthalpies and related thermodynamic functions of the trifluorides of Sc, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, and Yb. *J. Chem. Phys.* v. 60, p.1578-1588, 1974.
- [48] FLOTOW, H. E.; O'HARE, P. A. G. Thermodynamics of the lanthanide trifluorides. IV. The heat capacities of gadolinium trifluoride GdF_3 , lutetium trifluoride LuF_3 and yttrium trifluoride YF_3 from 5 to 350 K. *J. Chem. Phys.* v. 74(5), p. 3046-3055, 1981.
- [49] LYON, W. G.; OSBORNE, D. W.; FLOTOW, H. E.; GRANDJEAN, F.; HUBBARD, W. N.; JOHNSON, G. K. Thermodynamics of the lanthanide trifluorides. I. The heat capacity of lanthanum trifluoride, LaF_3 from 5 to 350 K and enthalpies from 298 to 1477 K. *J. Chem. Phys.* v.69, p.167-173, 1978.
- [50] LYON, W. G.; OSBORNE, D. W.; FLOTOW, H. E. Thermodynamics of the lanthanide trifluorides. II. The heat capacity of praseodymium trifluoride PrF_3 from 5 to 350 K. *J. Chem. Phys.* v.70, p.675-580, 1979.
- [51] LYON W. G.; OSBORNE, D. W.; FLOTOW, H. E. Thermodynamics of the lanthanide trifluorides. III. The heat capacity of neodymium trifluoride, NdF_3 , from 5 to 350 K. *J. Chem. Phys.* v.71, p.4123-4127, 1979.
- [52] FLOTOW, H. E.; O'HARE P. A. G. Thermodynamics of the lanthanide trifluorides. V. The heat capacities of dysprosium trifluoride, DyF_3 , and erbium trifluoride, ErF_3 , from 5 to 350K. *J. Chem. Phys.* v.80, p.460-466, 1984.
- [53] RUDZITIS, E.; FEDER, H. M.; HUBBARD, W. N. Fluorine Bomb Calorimetry. XI. The Enthalpy of Formation of Yttrium Trifluoride. *J. Phys. Chem.* v.69 (7), p. 2305-2307, 1965.
- [54] JOHNSON G. K.; PENNELL, R. G.; KIM, K.-Y.; HUBBARD, W. N. Thermochemistry of rare-earth trifluorides I. Fluorine bomb calorimetric determination of the enthalpies of formation of LaF_3 , PrF_3 , NdF_3 , GdF_3 , DyF_3 , HoF_3 , and ErF_3 . *J. Chem. Thermodyn.* v.12, p.125-136, 1980.
- [55] KIM, Y.-C.; OISHI, J.; KANG, S.-H. The enthalpies of formation of gadolinium and ytterbium trifluorides. *J. Chem. Thermodyn.* v.10, 795-981, 1978.

- [56] KIM, Y.-C.; YANO, H.; MISUMI, M.; OISHI, J. The enthalpy of formation of erbium trifluoride. *J. Chem. Thermodyn.* v.11, p.429-434, 1979.
- [57] KIM, Y.-C.; MISUMI, M.; YANO, H.; OISHI, J. The enthalpy of formation of holmium trifluoride. *J. Chem. Thermodyn.* v.11, p.657-662, 1979.
- [58] KIM, Y.-C.; OISHI, J. The enthalpy of formation of neodymium trifluoride. *J. Chem. Thermodyn.* v.12, p.407-413, 1980.
- [59] KIM, Y.-C.; KANAZAWA, M.; OISHI, J. The enthalpy of formation of thulium trifluoride. *J. Chem. Thermodyn.* v.12, p.811-816, 1980.
- [60] LYAPUNOV, K. M.; BAGINSKII, A. V.; STANKUS, S. V. Experimental study of the enthalpy of lutetium trifluoride in solid and liquid states. *J. Alloys Compd.* v.372, p.7-9, 2004.
- [61] LYAPUNOV, K. M.; BAGINSKII, A. V.; STANKUS, S. V. An Experimental Investigation of the Enthalpy of Erbium Trifluoride in the Solid and Liquid States. *High Temperature.* v. 45, p.131-133, 2007.
- [62] LYAPUNOV, K. M.; BAGINSKII, A. V.; STANKUS, S. V. Experimental study of the enthalpy of holmium trifluoride in solid and liquid states. *J. Alloys Compd.* v. 306, p.17-20, 2000.
- [63] LYAPUNOV, K. M.; BAGINSKII, A. V.; STANKUS, S. V. The calorific properties of $\text{LiYF}_4\text{:Nd}$ in the solid and liquid states, *High Temperature.* v.38, p. 146-148, 2000.
- [64] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.
- [65] GUTT, W.; MAJUMDAR, A. J. *Differential Thermal Analysis*. New York, Ed. R.C. Mackenzie, Academic Press, Cap. 29, p. 79, 1972.
- [66] RANIERI, I. M., **Crescimento de cristais de $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4\text{:Nd}$ (TR=Lu ou Gd) dopados com neodímio para aplicações ópticas**, Tese de Doutorado. IPEN-USP/2001.
- [67] GOODHEW, P. J. *Eletron Microscopy and Analysis*. Wykeham Publications (London) LTD, London and Winchester, 1975.
- [68] BELK, J.A. *Eletron Microscopy and Microanalysis of Crystalline Materials*. London, Applied Science Publishers LTD, 1979.
- [69] VAN DER MEER, J.P.M.; KONINGS, R.J.M.; SEDMIDUBSKY, D.; VAN GENDEREN, A.C.G.; OONK, H.A.J. Calorimetric analysis of NaF and NaLaF₄. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 38, p.1260-1268, 2006.
- [70] PELIKAN, M.; GOLDBERG, D.E.; CANTU-PAZ, E. The Bayesian optimization algorithm, in: W. Banzhaf, J. Daida, A. E. Eiben, M.H. Garzon, V. Honavar, M. Jakiela, R. Smith (Eds.), Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference GECCO-99, 1999, pp. 525-532.
- [71] CHANG, Y. A.; CHEN, S.; ZHANG, F.; YAN, X.; XIE, F.; SCHMID-FETZER, R.; OATES, W. A. Phase diagram calculation: past, present and future. *Progr. Mat. Science*, v. 49, p. 313-345, 2004.
- [72] ZHANG, F.; HUANG, W.; CHANG, Y. A. Equivalence of the generalized bond-energy model, the Wagner-Schottky-type model and the compound-energy model for ordered phases, *CALPHAD*, v. 21, p. 337-348, 1997.
- [73] BRAGG, W. L.; WILLIAMS, E. J. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys, *Proc. Roy Soc.*, v. 145, p. 669-730, 1934.

- [74] DOS SANTOS, I. A. **Estudo das soluções sólidas de $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$ visando o crescimento de cristais**, Dissertação de mestrado. IPEN-USP/2008.
- [75] DOS SANTOS, I.A.; KLIMM, D.; BALDOCHI, S.L.; RANIERI, I.M. Thermodynamic modeling of the $\text{LiF}-\text{YF}_3$ phase diagram. *J. Crystal Growth*, v. 360, p.172-175, 2012.
- [76] ABEL, J. S.; HARRIS, I. R.; COCKAYNE, B.; A DTA study of zone refined LiRF_4 (R= Y, Er), *J. Mat. Science*, v. 11, p. 1807-1816, 1976.
- [77] SAFI, H.; HARRIS, H. R.; COCKAYNE, B.; PLANT, J. G. A study of oxidation products of some LiRF_4 phases, *J. Mat. Science*, v. 15, p. 3203, 1981.