

## Simulação computacional e propriedades termodinâmicas no sistema LiF-LuF<sub>3</sub>

I. A. dos Santos<sup>1\*</sup>, D. Klimm<sup>2</sup>, S. L. Boldochi<sup>1</sup>, I. M. Ranieri<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CP 11049, Butantã, 05422-970, São Paulo, SP

<sup>2</sup> Leibniz Institute for Crystal Growth, Max-Born-Str. 2, 12489 Berlin, Germany

\*e-mail corresponding author: iasantosif@usp.br

Palavras chave: Simulação termodinâmica; Diagramas de fases; Fluoreto de lutécio.

### INTRODUÇÃO

O interesse nos diagramas de fases dos sistemas LiF-TRF<sub>3</sub> (TR=Terras raras) deve-se à importância tecnológica dos cristais LiTRF<sub>4</sub> (TRLF) como matriz para lasers do estado sólido, quando dopados com outros íons de terras raras (Nd<sup>3+</sup>, Tm, Ho etc...) [1]. Neste trabalho foi realizada uma reavaliação completa do diagrama de fases do sistema LiF-LuF<sub>3</sub> utilizando duas estratégias: 1) Dados experimentais utilizando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): a) determinação da capacidade calorífica à pressão constante ( $C_p$ ) e calor de fusão ou transição de fase dos compostos envolvidos no sistema; e b) reavaliação experimental do diagrama de fases LiF-LuF<sub>3</sub>; e 2) Utilizando o programa de simulação computacional Factsage e considerando os dados obtidos, bem como os que constam na literatura [2,3,4,5], realizou-se o cálculo teórico do diagrama binário LiF-LuF<sub>3</sub>. O modelo polinomial de Redlich-Kister foi usado para representar a contribuição não ideal da energia livre de Gibbs (ou energia de excesso) da solução líquida [6]:

$$G_{\text{excesso}} = X_A X_B \sum_{j=0}^n L_j (X_A - X_B)^j$$

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### Reavaliação experimental do sistema LiF-LuF<sub>3</sub>

Na Figura 1 é mostrado o diagrama de fases experimental construído para o sistema LiF-LuF<sub>3</sub> (pontos em vermelho). A temperatura da primeira transformação eutética apresentou um valor de 968 K e composição relativa de 20 mol% de LuF<sub>3</sub>. A temperatura da segunda transformação eutética foi determinada em 1115 K e composição relativa de 58 mol% de LuF<sub>3</sub>. Finalmente, a fusão congruente do composto intermediário LiLuF<sub>4</sub> em 1123 K (composição relativa de 50 mol% de LuF<sub>3</sub>). Todos os resultados concordam com os dados obtidos por Harris et al. (5).

#### Cálculo teórico do sistema LiF-LuF<sub>3</sub>

A Figura 1 apresenta também o diagrama resultante da simulação computacional (linhas contínuas). Os valores para os parâmetros  $L_j$  do polinômio de

Redlich-Kister resultantes da otimização foram:  $L_0 \Rightarrow a = -6,90 \cdot 10^4$  [J/mol];  $b = 49,37$  [J/mol.K];  $L_1 \Rightarrow a = 8,90 \cdot 10^3$  [J/mol];  $b = -1,58$  [J/mol.K]. Para o composto intermediário (LiLuF<sub>4</sub>) obteve-se os seguintes valores de entalpia e entropia de formação à 298,15 K:  $\Delta H = -2,33 \cdot 10^6$  J/mol e  $S = 153,218$  J/mol.K.

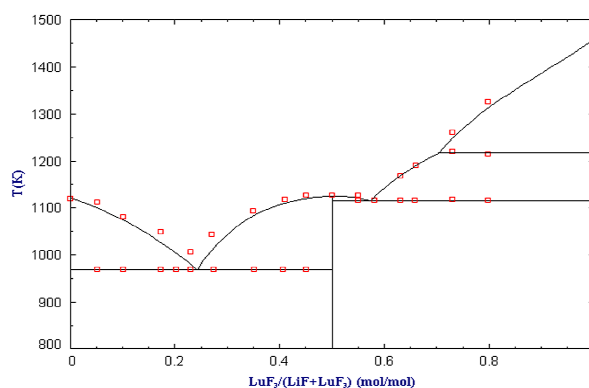


Figura 1: Diagrama de fases do sistema LiF-LuF<sub>3</sub> otimizado usando o polinômio de Redlich-Kister.

### CONCLUSÕES

As medidas experimentais obtidas para o diagrama de fases do sistema LiF-LuF<sub>3</sub>, juntamente com os dados disponíveis na literatura foram suficientes para se realizar uma avaliação teórica coerente deste sistema. Desta forma, pode-se fazer uma contribuição significativa para a formação de um banco de dados termodinâmicos de fluoretos de terras raras.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (477595/2008-1) e DAAD-CAPEX (368/11) pelo auxílio financeiro. Um dos autores (I.A. Santos) agradece o apoio financeiro do DAAD-CAPEX-CNPq (290111/2010-2).

### REFERÊNCIAS

- I.A. Santos, R. Bertram, L. Gomes, S.L. Boldochi, I.M. Ranieri, J. Phys. Conference Series (Online), v. 249, p. 012046-8p., 2010.
- F. H. Spedding, D. C. Henderson, J. Chem. Phys. 54 (1971) 2476-2483.
- K. Lyapunov, A. Baginskii, S. Stankus J. Alloys Comp. 372 (2004) 7-9.
- R. E. Thoma, G. D. Brunton, R. A. Penneman, T. K. Keenan, Inorg. Chem. 9 (1970) 1096-1101.
- I. R. Harris, H. Safi, N. A. Smith, M. Altunbas, B. Cockayne, J. G. Plant, J. Mater. Sci. 18 (1983) 1235-1243.
- O. Redlich, A. T. Kister, Industrial and Engineering Chemistry 40 (1948) 345-348.