

Simulação computacional e propriedades termodinâmicas no sistema LiF-YF₃

I. A. dos Santos¹, D. Klimm², I. M. Ranieri¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CP 11049, Butantã, 05422-970, São Paulo, SP, Brazil. e-mail: iasantosif@usp.br (I. A. dos Santos)

² Leibniz Institute for Crystal Growth, Max-Born-Str. 2, 12489 Berlin, Germany

Abstract

Equilibrium phase diagram and thermodynamic properties of the LiF-YF₃ binary system were studied. The experimental phase diagram of this system is well known, nevertheless, the thermodynamic properties of the formed intermediate compound LiYF₄ (YLF) have not been investigated. In this work, the LiF-YF₃ binary phase diagram was optimized by fitting of the Gibbs energy function taking into account the known experimental data. The Gibbs energy functions for the end member compounds were taken from the literature. The excess Gibbs energy terms in the liquid phase, which describe the effects of interaction between the two fluoride compounds, were expressed by the Redlich–Kister polynomial function. Phase equilibrium data in the LiF-YF₃ system were obtained by differential thermal analysis (DTA) and compared to data from the literature. The heat capacity (C_p) as function of temperature, enthalpy of formation and entropy at 298.15 K were assessed for the YLF compound.

Introdução

Os sistemas binários envolvendo o fluoreto de lítio e os trifluoretos de lantanídeos, ou seja, LiF-LnF₃ (Ln = Lantanídeos, Y), foram inicialmente estudados por Thoma *et al.* [1]. Para os lantanídeos com raio iônico menor que o raio iônico do európio, determinou-se a formação de compostos intermediários do tipo LiLnF₄ com estrutura cristalina da Scheelita (grupo espacial $I4_1/a$). O interesse no diagrama de fases do sistema LiF-YF₃ deve-se a importância tecnológica do cristal LiYF₄ (YLF) como matriz para lasers do estado sólido, quando dopado com íons de lantanídeos (Nd³⁺, e.g.) [2]. Embora as relações de fases do sistema LiF-YF₃ sejam bem conhecidas experimentalmente [3], há poucas informações sobre as propriedades termodinâmicas deste sistema, especialmente do composto intermediário LiYF₄.

A simulação computacional permite uma otimização termodinâmica de um determinado sistema utilizando dados calorimétricos e de equilíbrio de fases. Consequentemente pode-se avaliar as propriedades termodinâmicas de todas as fases envolvidas no sistema. Neste trabalho o diagrama de fases binário LiF-YF₃ foi calculado teoricamente utilizando-se o polinômio de Redlich-Kister para a representação da energia livre em excesso, devido a interação entre os compostos LiF e YF₃ na fase líquida [4]. Os dados de capacidade calorífica para cada fase dos compostos base (LiF e YF₃) foram compilados da base de dados termoquímicos publicada por Barin [5]. A entalpia e entropia de formação à 298.15 K, bem como a capacidade calorífica à pressão constante para o composto LiYF₄ foram estimadas pela otimização deste sistema. Os valores calculados poderão ser comparados com dados experimentais futuros.

Metodologia

Medidas de análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas para algumas composições do sistema LiF-YF₃. Os dados obtidos, juntamente com os dados publicados por Thoma [3], foram utilizados na simulação teórica do sistema. Na preparação das amostras utilizou-se LiF de origem comercial (99,9%, Aldrich), previamente purificado pelo método de fusão zonal sob atmosfera reativa de ácido fluorídrico (HF) e argônio (Ar). O YF₃ foi obtido pelo método de hidrofluorinação a partir do óxido de ítrio (Y₂O₃, Alfa, 99,99%), sob atmosfera de HF. As amostras foram preparadas misturando-se as proporções adequadas dos pós de cada composto em almofariz de ágata. As curvas de DTA foram obtidas utilizando-se um equipamento TGA-DTA da TA *Instruments*, modelo 2960. Os experimentos foram realizados sob atmosfera dinâmica de argônio, com amostras cujo peso era de aproximadamente 50 mg. Utilizou-se cadinhos de Pt+Au sem tampa e taxa de aquecimento de 40°C/min.

A avaliação teórica do diagrama de fases foi realizada por meio do programa de simulação *FactSage* [6]. A função energia livre de Gibbs para cada fase é determinada a partir das funções de estado termodinâmico entalpia (H) e entropia (S). Estas, por sua vez, são deduzidas a partir dos dados de capacidade calorífica à pressão constante (C_P) em função da temperatura, que é usualmente representada por um polinômio. A partir dos dados experimentais de $C_P(T)$, faz-se um ajuste dos parâmetros do polinômio, que geralmente é expresso por:

$$C_P(T) = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \quad (1)$$

A energia livre de Gibbs é, portanto, definida a partir da entalpia e entropia, como segue:

$$G(T) = H(T) - S(T)T \quad (2)$$

Para a descrição do diagrama de temperatura vs. composição é necessário o conhecimento da energia de livre de Gibbs quando se mistura um composto em outro, formando uma solução. Neste caso a função $G(T)$ será expressa em função da contribuição da energia livre de Gibbs dos compostos puros (G_θ), mais uma contribuição referente a uma mistura ideal (G_{id}) e finalmente um termo relativo à interação não ideal, definido como energia de excesso ($G_{excesso}$). Em geral, os parâmetros necessários para descrição da energia de excesso são desconhecidos. Desta forma, para se calcular o diagrama de fases, os parâmetros da função energia de excesso de Gibbs são otimizados por meio de ajustes considerando os dados experimentais e utilizando o método CALPHAD. O modelo de solução sub-regular de Redlich-Kister foi adotado como primeira aproximação para a descrição dos termos de excesso da energia livre da fase líquida deste sistema [7]. Para sistemas binários, este polinômio é expresso por:

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

onde, x_A e x_B são as porcentagens molares dos componentes dos tipos A e B, respectivamente. O termo L_j representa os coeficientes de interação entre os compostos base e é dado como função linear da temperatura, ou seja, $L = A + BT$. Os termos A e B para cada j foram otimizados usando o módulo *OptiSage*. Este módulo usa um algoritmo

genético (algoritmo de Bayesian) para obter o ajuste da função energia livre de Gibbs em relação aos dados experimentais.

Resultados

O diagrama de fases experimental do sistema LiF-YF₃, inicialmente avaliado por Thoma *et al.* [3], apresenta a uma reação eutética com composição de 19 mol% YF₃ e 968,15 K. O composto intermediário (LiYF₄) é formado na composição 49 mol% YF₃ e apresenta fusão incongruente à temperatura de 1088,15 K. A Figura 1.a) ilustra o diagrama de fases deste sistema, construído com os dados experimentais da literatura (pontos pretos) e com dados obtidos neste trabalho, (pontos vermelhos). A figura 1.b) mostra as curvas de DTA obtidas para as composições destacadas no diagrama (Figura 1.a). Como era de se esperar, a amostra de LiF apresenta pico único e endotérmico, correspondente a fusão deste composto à 1118,15 K. Na amostra com 20 mol% YF₃, o pico endotérmico mais pronunciado, à temperatura de 983,15 K, corresponde à reação eutética. Na curva com 35 mol% YF₃, tanto a reação eutética quanto a fusão total do LiYF₄ são evidentes, sendo que o pico relacionado à fusão total do LiYF₄ apresenta-se bastante alargado, o que é típico da fusão de compostos localizados em campos de fases com a presença de líquido. Finalmente, a curva que representa a composição 60 mol% YF₃, apresenta um pico endotérmico bem definido devido a fusão do LiYF₄. Além disto, a fusão completa do YF₃ pôde ser detectada à temperatura de aproximadamente 1142 K, antes do retorno completo da linha base.

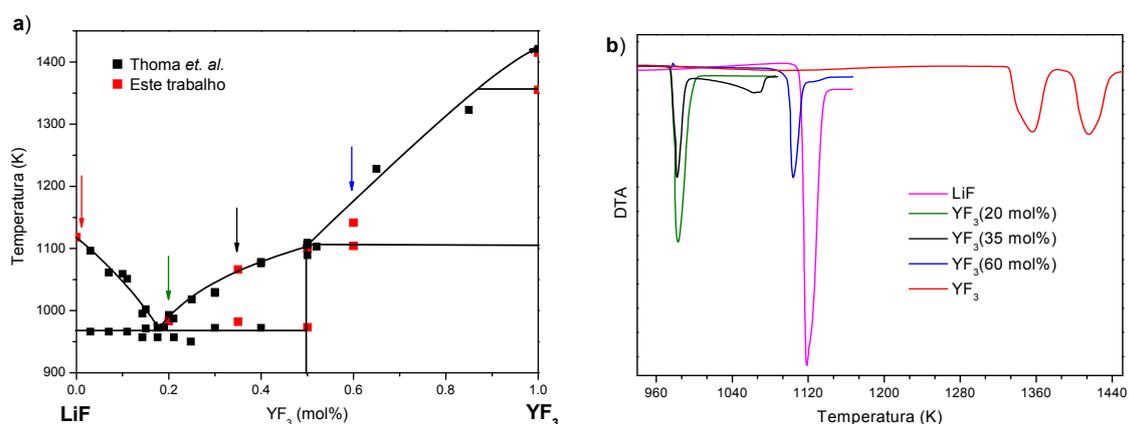


Figura 1: a) Diagrama de fases experimental do sistema LiF-YF₃. Pontos pretos: dados publicados por Thoma *et al.* [3]; pontos vermelhos: este trabalho; b) Curvas de DTA correspondentes aos pontos destacados no diagrama.

Em relação à simulação teórica do sistema LiF-YF₃ pode-se salientar que os valores iniciais dos parâmetros do polinômio de Redlich-Kister tiveram que ser inferidos, os quais foram determinados por meio da observação da influência de cada parâmetro de interação no diagrama de fases final. Este é um procedimento usual quando não se dispõe de dados experimentais para todas as fases envolvidas no sistema. A **Figura 2** ilustra o diagrama de fases otimizado e sua comparação com os dados experimentais. Pode-se notar que há concordância principalmente nos valores de temperatura da reação eutética e da temperatura de fusão do LiYF₄, já que experimentalmente estes eventos térmicos são determinados com maior precisão. Em relação à composição do eutético, o valor calculado é aproximadamente 5 mol% superior ao valor experimental. Em geral as linhas *liquidus*,

bem como composições eutéticas, são difíceis de medir com grande precisão. Além disso, este sistema é passível de evaporação diferenciada de um dos componentes (neste caso, o LiF) à temperaturas acima da temperatura de reação eutética, o que favorece o deslocamento da composição eutética para valores superiores, de acordo com o previsto no diagrama calculado.

Os parâmetros da energia livre de Gibbs em excesso, otimizados para a fase líquida do sistema são os que seguem:

$$L_0 \Rightarrow A = 7,1 \cdot 10^3 \text{ J/mol}; B = -36 \text{ J/mol.K}$$

$$L_1 \Rightarrow A = 5,1 \cdot 10^4 \text{ J/mol}; B = -37 \text{ J/mol.K}$$

Para o composto intermediário (LiYF₄) obteve-se os seguintes valores de entalpia e entropia de formação à 298,25K: $\Delta H = -1,911 \cdot 10^6 \text{ J/mol}$ e $S = 36,5 \text{ J/mol.K}$. A função $C_p(T)$ para este composto, resultante da simulação é representada por:

$$C_p(T) = 42,3 + 0,0172T + 2,9 \cdot 10^5 T^2 - 5,2 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Conclusões

A avaliação teórica do diagrama de fases binário LiF-YF₃ foi realizada utilizando o programa de simulação *FactSage*. A energia livre de Gibbs de excesso, devido a interação entre os compostos LiF e YF₃ na fase líquida foi satisfatoriamente descrita pelo modelo de solução sub-regular, utilizando o polinômio de Redlich-Kister. A partir do diagrama de fases calculado, determinou-se a entropia e entalpia de formação do composto LiYF₄ à temperatura de 298,15 K. O polinômio $C_p(T)$ avaliado para o composto LiYF₄ apresenta os coeficientes principais muito próximos ao reportado para o composto LiF.

Agradecimentos: Ao CNPq pela concessão de bolsa (CNPq/142997/2008-0) e auxílio financeiro (CNPq/477595/2008-1). Ao Prof. Dr. Flávio Beneduce (IPT) pelas discussões pertinentes.

Referências Bibliográficas

- [1] R. E. Thoma, G. D. Brunton, R. A. Penneman, T. K. Keenan. *Inorganic Chemistry*, **Vol. 8**, Nº. 5, 1096 (1970).
- [2] I. M. Ranieri, A. H. A. Bressiani, S. P. Morato, S. L. Baldochi. *Journal of Alloys Compounds*, **Vol. 379**, 95 (2004).
- [3] R. E. Thoma, C. F. Weaver, H. A. Friedman, H. Insley, L. A. Harris, JR. H. A. Yakel. *Journal of Physical Chemistry*, **Vol. 65**, 1096 (1961).
- [4] J. P. M. Van Der Meer, R. J. M. Konings, M. H. G. Jacobs, H. A. J. Oonk. *Journal of Nuclear Materials*, **Vol. 335**, 345 (2004).
- [5] I. Barin, “Thermochemical Data of Pure Substances”, Berlim, VHC Verlagsgesellschaft, (1995).
- [6] FactSage 6.1, <http://www.factsage.com/> (2010).
- [7] O. Redlich, A. T. Kister. *Industrial and Engineering Chemistry*, **Vol. 40**, 345 (1948).

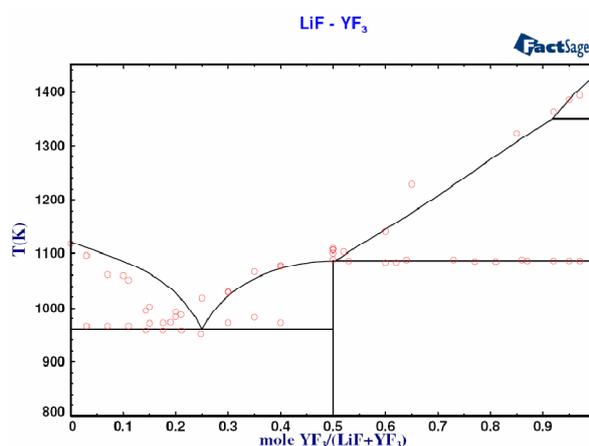


Figura 2. Diagrama de fases teórico do sistema LiF-YF₃ calculado considerando os pontos experimentais da Figura 1.a (círculos vermelhos).