

1- RANIERI, Izilda Marcia, MORATO, Spero Penha. Estudo do Diagrama de Fases do Sistema LiF-GdF<sub>3</sub>. In: III ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS, 1998, São Carlos. 1998. p.26-29.

Organizador: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS (SBCC)

Palavras-chave: Phase Equilibrium; Thermal Analysis.

Áreas do conhecimento: Propriedades Térmicas da Matéria Condensada.

SCC  
morato

# ESTUDO DO DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA LiF-GdF<sub>3</sub>

I. M. Ranieri e S. P. Morato

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP

TC  
C  
Morato

## INTRODUÇÃO

O interesse no estudo do diagrama de fases do sistema LiF-GdF<sub>3</sub> advém do fato que este sistema possui um composto estequiométrico que é o LiGdF<sub>4</sub> (GLF). Este composto é isoestrutural ao LiYF<sub>4</sub> (YLF) e possui aplicação como meio laser ativo quando dopado com íons de terras raras (TR). Contrariamente ao YLF, porém, o GLF possui fusão altamente incongruente e na literatura existem dois diagramas de fases discordantes. Thoma et al. [1] determinaram que o sistema LiF-GdF<sub>3</sub>, apresenta dois pontos invariantes: um eutético em 26 mol% de GdF<sub>3</sub> em 700 °C, um peritético em 39 mol% de GdF<sub>3</sub> em 755 °C e uma transformação da fase hexagonal para a ortorrômbica do GdF<sub>3</sub> em 875 °C. Recentemente, Pham et al. [2] revisaram este diagrama determinando os seguintes valores: um eutético em 20 mol% de GdF<sub>3</sub> em 627 °C e um peritético em 32 mol% de GdF<sub>3</sub> em 727 °C.

A análise térmica diferencial DTA é um método acurado, rápido, preciso e econômico para determinar as temperaturas das transições de fase e tem sido amplamente utilizada para a determinação de diagramas de fases [3]. Os estudos de equilíbrio de fases por DTA são possíveis, porque as mudanças ocorridas nos contornos de fase destes diagramas podem ser detectadas e correlacionadas com o equilíbrio apropriado das reações. A presença de impurezas pode deslocar os contornos de fase, levando a conclusões incorretas. A DTA, então, deve ser utilizada juntamente com outras técnicas como, microscopia óptica ou eletrônica, difração de raios-X ou elétrons, espectroscopia e termogravimetria, para a determinação precisa das fases presentes.

Os fluoretos de terras raras e o ítrio são muito sensíveis à hidrólise e, como Pastor et. al. [4] mostraram, a eliminação de compostos de oxigênio durante a síntese e crescimento de cristais é fundamental para a obtenção de cristais com boa qualidade óptica. Cockayne et al. [5] verificaram que utilizando YLF de alta pureza, este podia ser purificado pela técnica de refino por zona em atmosfera de argônio isento de oxigênio, sem a perda do caráter congruente que este composto apresenta em atmosferas fluorinantes. Então, partindo-se de materiais de alta pureza e utilizando uma atmosfera inerte com um teor de oxigênio minimizado, está-se estudando o diagrama de fases do sistema LiF-GdF<sub>3</sub> com o objetivo de verificar o comportamento desses materiais e confrontá-lo com os diagramas citados.

7778

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA  
DO IPEN  
DEVOLVER NO BALCÃO DE  
EMPRÉSTIMO

## PARTE EXPERIMENTAL

Na preparação das amostras utilizou-se LiF (99,99%, Aldrich) refinado por zona e  $GdF_3$  obtido à partir da hidrofluorinação de  $Gd_2O_3$  (99,99%, Alfa Aesar), utilizando-se em ambos os processos o HF (99,99%, Matheson) como agente hidrofluorinante. Amostras com 5g nas várias composições foram fundidas em atmosfera de HF e finamente trituradas para melhor homogeneização. As curvas de análise térmica diferencial foram obtidas em um equipamento TGA-DTA modelo SDT 2960 da TA Instruments, utilizando-se uma atmosfera inerte de argônio ou hélio.

O perfil das curvas DTA são influenciadas por vários fatores: a massa da amostra, forma desta (pó ou sólido), a atmosfera circundante, a forma e o material do cadinho usado para acondicionar a amostra e as taxas de aquecimento utilizadas. Cadinhos de platina-ouro foram utilizados, obtendo-se no final da corrida a amostra solidificada e completamente solta do cadinho. Isto permite que a amostra possa ser utilizada para a análise por outras técnicas, como por exemplo, difração de raios-X. A amostra na forma de pó, em princípio, não deve influenciar nas medidas, uma vez que se está estudando transformações de fase independentes de processos de difusão. O inconveniente em se pulverizar a amostra é que a área de contacto com o ar durante o manuseio das mesmas é muito maior do que para uma amostra sólida. Alguns cuidados foram tomados como o acondicionamento das amostras em dissecadores e o controle da umidade do laboratório.

Inicialmente foi realizado um estudo para determinar a influência dos outros fatores sobre o perfil da curva DTA. Alguns experimentos preliminares foram realizados utilizando-se os gases argônio (99,995%, White Martins) e hélio (99,997%, MG Scientific), notou-se que a pureza dos gases comerciais não é confiável tendo-se que introduzir várias armadilhas para a eliminação dos compostos de oxigênio. No decorrer dos experimentos notou-se que o fluoreto de gadolínio é muito sensível à contaminação, tendo oxidado rapidamente em alguns experimentos à temperaturas acima de  $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , assim este foi utilizado para monitorar a qualidade do gás empregado.

## RESULTADOS E CONCLUSÕES

As experiências mostram que a utilização do gás argônio dá origem a curvas DTA mais largas e ao deslocamento dos máximos para temperaturas mais altas (fig. 1a), pois o argônio tendo uma condutividade térmica menor, transmite o calor do forno para a amostra mais lentamente que o hélio. Bandas mais estreitas resultam em uma maior resolução, então o gás hélio foi escolhido para as experiências seguintes. A variação do fluxo não mostrou influência significativa nas curvas DTA e foi fixado em  $100\text{ cc/min}$ .

As curvas DTA também sofrem a influência da taxa de aquecimento, à medida que a taxa de aquecimento aumenta tanto a intensidade como a largura dos picos aumentam simultaneamente (fig.1.b). Taxas na faixa de  $2\text{ a }5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  seriam preferíveis, mas o tempo de medida e

consequentemente o contacto da amostra com o oxigênio residual do gás, implicam na perda principalmente de  $GdF_3$  por oxidação e na evaporação dos componentes nas medidas de alta temperatura. A taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , que é a taxa normalmente utilizada para este tipo de estudo, apresentou uma boa relação entresolução e perda de massa. Com esta taxa a variação de massa das amostras foi de máximo 1%, durante o aquecimento da amostra. Pela mesma razão optou-se pela utilização dos dados obtidos para as curvas de aquecimento no levantamento do diagrama de fases.

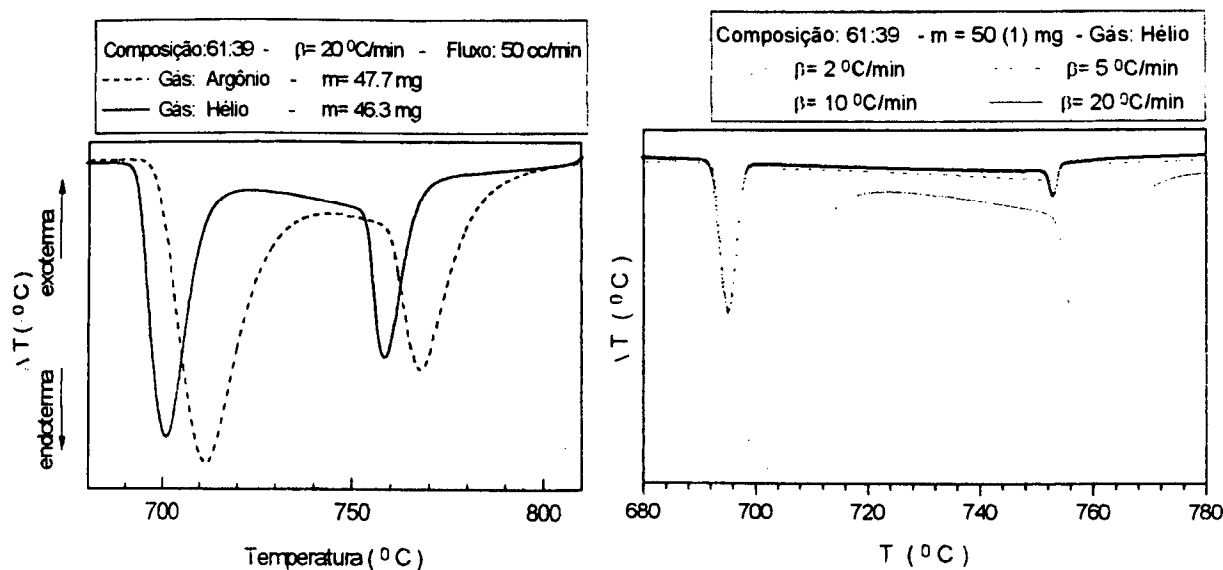


Fig. 1 - a) Comparação entre as curvas DTA obtidas com gás hélio e o argônio.

b) Variação do perfil da curva DTA com a taxa de aquecimento

A variação da quantidade de massa mostra um comportamento similar, amostras variando entre 5 e 50 mg foram utilizadas e além do deslocamento e alargamento dos picos notou-se uma perda relativa maior para pequenas massas. Isto provavelmente se deve ao fato de que em amostras menores a área exposta ao ataque do oxigênio residual e à evaporação são maiores.

As condições experimentais, foram estipuladas da seguinte forma: massas de aproximadamente 50 mg, taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e atmosfera de hélio com fluxo de  $100\text{ cc}/\text{min}$ . Estas condições permitiram que picos relativos à fusão final do material pudesse ser resolvido, uma vez que são muito largos e de baixa intensidade. A temperatura dos máximos da curva DTA foram considerados para o levantamento do diagrama de fases.

O diagrama de fase foi, então, determinado como mostrado na figura 2, este apresenta uma reação eutética em torno de 25 mol% de  $GdF_3$  e  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e uma reação peritética em torno de 34 mol% de  $GdF_3$  em  $756\text{ }^\circ\text{C}$ . Para o crescimento dos cristais de GLF esta é a região do diagrama de fases de maior interesse, pois a composição inicial do líquido deve ser aquela da reação peritética, para que cristais com composição estequiométrica possam ser crescidos.

O diagrama abaixo mostra que a composição eutética concorda com a obtida por Thoma et al. enquanto que a composição da reação peritética concorda com aquela obtida por Chai et al.

As temperaturas em que estas reações ocorrem concordam com aquelas obtidas por Thoma et al., apesar de terem utilizado medidas obtidas pelo resfriamento das amostras, estes utilizaram um método especificado como método de resfriamento rápido com taxas de resfriamento muito maiores que aquelas obtidas em medidas de DTA. Pode-se então concluir que as amostras não apresentaram super resfriamento. Das temperaturas mais baixas apresentadas nos dados de Chai et al. presume-se que tenham sido utilizadas medidas obtidas pelo resfriamento das amostras, uma vez estes não especificam na literatura o método utilizado.

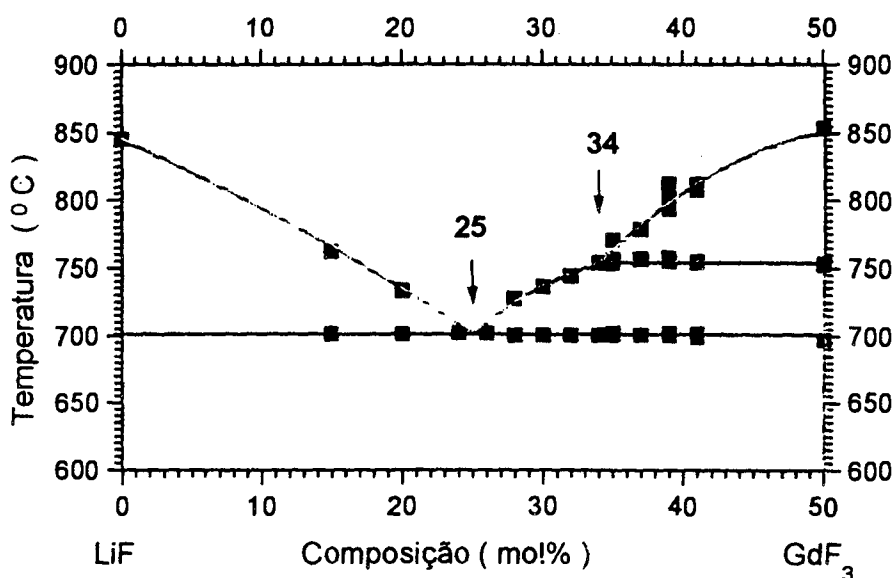


Fig. 2 - Diagrama de fase do sistema LiF-GdF<sub>3</sub>

O diagrama aqui obtido mostra que a faixa de composições na qual se pode obter o GLF é mais estreita do que a esperada inicialmente, dificultando a obtenção destes cristais. A contaminação das amostras bem como a identificação das fases presentes nas amostras deverão ser verificadas. Pretende-se ainda tratar as amostras em atmosfera de HF antes das medidas a fim de eliminar possíveis contaminações com o manuseio prévio da amostra (trituração e acondicionamento), os quais poderiam deslocar a reação peritética para composições mais baixas.

## REFERÊNCIAS

- [1] R.E. Thoma, G.D. Brunton, R.A. Penneman e T.K. Keenan, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1.096
- [2] A. Pham, J. Lefaucheur, G. Lutts, B. Chai e J. Nicholls, *OSA Proceed. on Advanced Sol. Stat. Lasers*, 15 (1993) 178.
- [3] W. Gutt e A.J. Majumdar, *Differential Thermal Analysis*, Ed. R.C. Mackenzie, Academic Press, 1972, Cap. 29, pag. 79.
- [4] R.C Pastor, M Robinson e W.M Akutagawa, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 501-510.
- [5] B. Cockayne, J.G. Plant and R.A. Clay, *J. Crystal Growth*, 54 (1981) 407.