

Caracterización de la reacción de oxidación del tantalio a Ta_2O_5 mediante difracción de rayos X a alta temperatura, análisis térmico y microscopía electrónica de barrido

F. CLIMENT MONTOLIU, G. CASTELLA JUNZA

Departamento de Ingeniería Química y Metalúrgica. (Area de Ciencia de Materiales). Facultad de Química.
Universidad de Barcelona. 08028 Barcelona

En el presente trabajo se estudia la reacción de oxidación del tantalio metálico a pentóxido, que posteriormente se utilizará como materia prima en reacciones de síntesis de compuestos cerámicos con propiedades ferroeléctricas, por ejemplo el tantalato de sodio o litio. La oxidación térmica del metal se ha seguido mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X a altas temperaturas, análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se ha realizado un estudio microestructural a los polvos de partida y al producto final mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Se llega a la conclusión de que la reacción de oxidación, que se completa totalmente, es exotérmica y no depende de la velocidad de calentamiento. La obtención del pentóxido de tantalio se da tras varias etapas sucesivas donde el metal se oxida progresivamente.

Palabras clave: tantalio, pentóxido de tantalio, oxidación.

Characterization of the oxidation of tantalum to give Ta_2O_5 by XRD, TG, DSC and SEM

In this work, the oxidation of tantalum to give tantalum pentoxide has been studied. Tantalum pentoxide is used as a raw material for the synthesis of ceramic compounds with ferroelectric properties such as lithium and sodium tantalate.

The thermal oxidation of the metal has been studied using high-temperature X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The microstructures of both the starting material and the final product were observed with scanning electron microscopy (SEM).

It was found that the oxidation of the metal was exothermic and independent of the rate of heating. Tantalum pentoxide is obtained after successive stages in which the metal is progressively oxidized.

Key words: tantalum, tantalum pentoxide, oxidation.

1. INTRODUCCION

El pentóxido de tantalio, Ta_2O_5 , es un compuesto microcristalino de color blanco y es el más importante que forma el tantalio.

Existen, al menos, dos formas estructurales del Ta_2O_5 , con una temperatura de transición sobre los $1360^\circ C$ (1). El pentóxido obtenido por debajo de dicha temperatura se simboliza por $L-Ta_2O_5$ o $\beta-Ta_2O_5$ y si se sintetiza por encima $H-Ta_2O_5$ o $\alpha-Ta_2O_5$ (2).

La forma L se obtiene calentando tantalio metálico en presencia de oxígeno a temperaturas de $600^\circ C$. Aunque a bajas temperaturas existe poca cristalinidad, ésta aumenta a partir de los $1350^\circ C$ y la estructura del óxido depende del tratamiento térmico aplicado (3).

El diagrama de equilibrio del sistema Ta-O muestra una sola fase estable termodinámicamente. (Figura 1) (4).

La red cristalina del $L-Ta_2O_5$ está formada por cadenas consecutivas por grupos de octaedros y bipirámides pentagonales que comparten vértices opuestos, de manera que el metal presenta un número de coordinación 6 y 7 respectivamente.

Estas cadenas forman estructuras de tres dimensiones pues se unen por compartición de vértices, o por compartición de lados. Estudios han permitido caracterizar las posiciones de cada uno de los átomos de la celda unitaria del pentóxido de tantalio. (1),(5).(Figura 2).

La estructura del $H-Ta_2O_5$ sufre aparentemente diferentes cambios al enfriar, aunque finalmente se estabiliza la estructura tetragonal.

Al calentar Ta en presencia de oxígeno, el metal se oxida para formar diferentes compuestos. A partir de unos $250^\circ C$ se observa un cambio de coloración del metal siendo éste primero de color gris, luego adquiere un color amarillo, luego azulado y finalmente un fino polvo de color blanco indicativo de la formación del pentóxido. La diferente tonalidad es debida a la variación en el grosor de la capa de óxido formado. Cuando el grosor de esta capa oxidada es del orden de la longitud de onda de la luz visible existen interferencias y se observan las coloraciones.

Todos los metales, a excepción del oro, están recubiertos por una fina capa de óxido. La formación del pentóxido de tantalio se puede considerar como una sucesión de etapas (6):

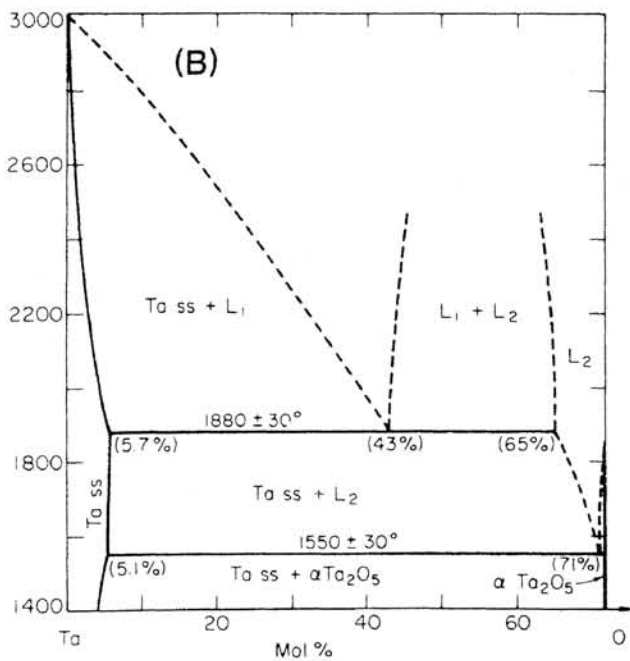
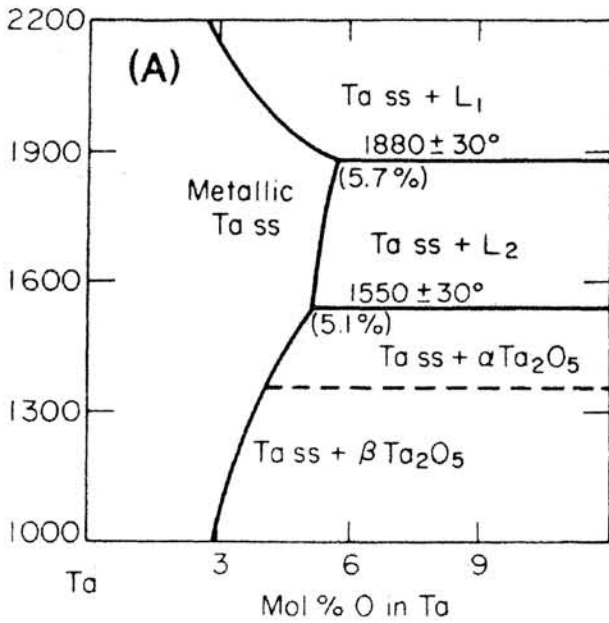


Fig. 1. Diagramas de equilibrio del sistema Ta-O. (A) Solubilidad térmica del O en Ta. (B) Sistema Ta-Ta₂O₅.

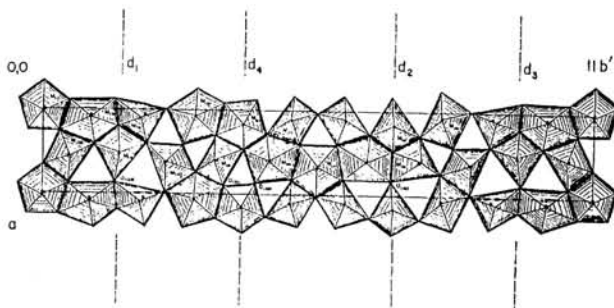


Fig. 2. Estructura del L-Ta₂O₅ según el plano de proyección (001). Las líneas discontinuas (di) indican planos de distorsión.

- Adsorción química del O₂. El oxígeno comparte electrones con el metal y hace que el tamaño de éste sea menor: Me → Meⁿ⁺. Este hecho genera vacantes que son ocupadas por el oxígeno.

- Formación de núcleos. Al irse oxidando el metal se van generando un conjunto de núcleos de óxido sobre la fina capa protectora del metal. Estos núcleos van creciendo lateralmente por difusión superficial del metal y del oxígeno.

- Oxidación completa. Las colonias que crecen se unen y llegan a formar una capa continua de óxido sobre el metal.

Si la fina capa de óxido que existe sobre el metal es protectora, entonces la etapa que determina el proceso de oxidación es el de la difusión del oxígeno a través de ella.

La obtención del pentóxido de tantalio permitirá la posterior síntesis de compuestos cerámicos con propiedades ferroeléctricas, como por ejemplo algunos tantalatos alcalinos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El tantalio utilizado en el estudio de la reacción de oxidación procede de unos condensadores obtenidos en una línea de investigación sobre microcondensadores de tantalio desarrollada por nuestro equipo en el Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, en los que el metal se encuentra prensado y sinterizado en forma cilíndrica.

Para comodidad en el estudio, se trituraron los condensadores y se utilizó polvo de un tamaño de partícula inferior a 150 μm, determinado con un tamiz. La reacción se siguió mediante difracción de rayos X a alta temperatura.

En la caracterización morfológica de los condensadores de tantalio de partida y del producto en polvo final de pentóxido de tantalio se utilizó un microscopio electrónico de barrido con detector de estado sólido para los electrones secundarios. La corriente de sonda utilizada variaba alrededor de los 0,5 nA (Figuras 3 y 4).

El difractor utilizado fue una cámara de alta temperatura. La radiación fue la Kα del Cu (1,5408 Å), a 40 kV y 30 mA, con un monocromador secundario curvado de grafito. Dispone de dos ventanas de divergencia de 1 grado y una de recepción de 0,15 grados. El detector usado fue de centelleo. El rango angular de barrido fue de 2θ = 15° hasta 90°, con un paso de 0,05° y un tiempo de medida de cinco segundos en cada paso de ángulo. El tiempo empleado en cada espectro fue de dos horas aproximadamente y se adquirieron 1500 valores de intensidades, o número de cuentas en cada uno de ellos.

Para la interpretación de los resultados obtenidos, se utilizó el software DIFFRAC-AT, equipado con el banco de datos de difracción de polvos JCPDS.

El programa de temperaturas que se siguió fue el siguiente:

- de 25° a 220°C anisotérmicamente con una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Dos horas isotérmicamente a 220°C mientras se realizó un espectro.

- de 220° a 700°C, con una velocidad de 10°C/minuto y se tomaron espectros cada 20°C.

- después de calentar se llevó la muestra de 700° a 25° de nuevo. Para ello se bajó primero de 700° a 100° con una velocidad de enfriamiento muy brusca, y luego hasta 25°C más lentamente.

La reacción de oxidación se siguió mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (ATG).

La termobalanza utilizada disponía de un crisol de alúmina

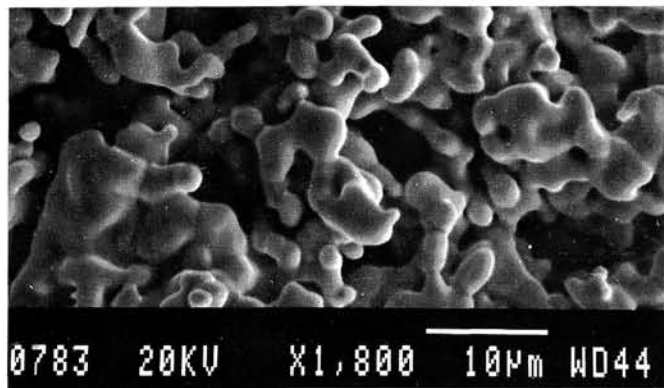


Fig. 3. Micrografía de MEB de electrones secundarios. Materia prima. Polvos de tantalio prensados y sinterizados.

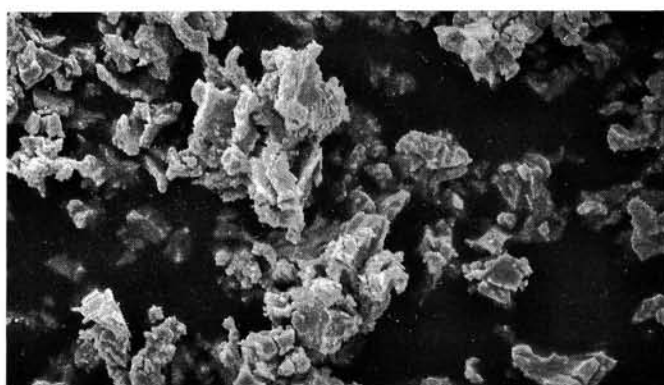


Fig. 4. Micrografía de MEB de electrones secundarios. Polvos de Ta₂O₅ obtenidos en la oxidación térmica.

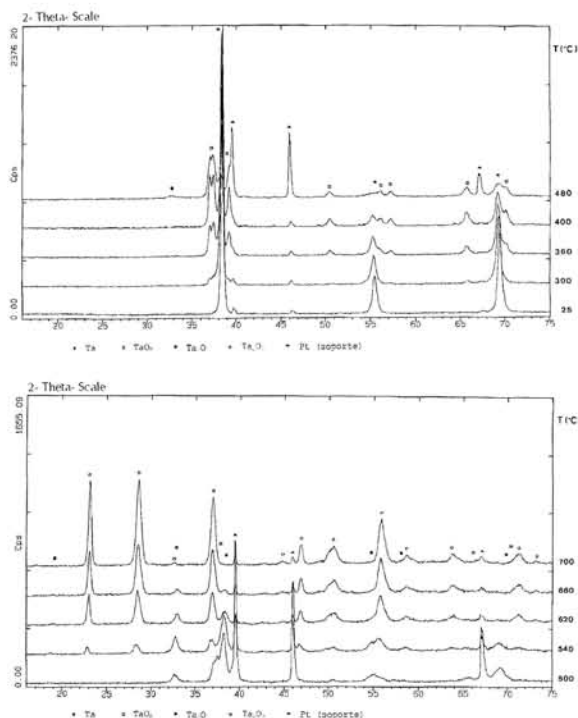


Fig. 5. Difractograma de Rayos-X a diferentes temperaturas de la reacción de oxidación. (1) Temperaturas: 25°C, 300°C, 360°C, 400°C, 480°C. (2) Temperaturas: 500°C, 540°C, 620°C, 660°C, 700°C.

de 70 μl de capacidad. El programa de calentamiento fue desde temperaturas inferiores a los 300° hasta 700°C a diferentes velocidades de calentamiento: 5 - 20 °C/min con un flujo de aire sintético de 120-150 ml/min. La masa del metal utilizada fue variable para cada experimento, oscilando entre 12 y 13,5 mg.

El dispositivo de la calorimetría de barrido diferencial estaba equipado con un crisol de aluminio de 40 μl de capacidad y abierto. El caudal de aire sintético fue de 80 ml/min. El calentamiento de las muestras fue, en este caso, desde 320°C aproximadamente hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La masa metálica analizada fue de unos 0,5 mg.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los espectros de difracción de rayos X que se adjuntan (Figura 5) se observa que la formación del pentóxido de tantalio se obtiene tras previas etapas de oxidación, en las que la proporción de oxígeno va aumentando.

Inicialmente y en un amplio rango de temperaturas se observan únicamente los picos característicos del tantalio metálico (debido a que el portamuestras es de Pt, en todos los espectros aparecen los picos característicos de dicho metal). Estas temperaturas se extienden desde temperatura ambiente hasta aproximadamente los 300°C donde empiezan a disminuir los picos hasta desaparecer completamente alrededor de los 620°C.

Las señales características del pentóxido empiezan a aparecer alrededor de los 540°C, y van aumentando su intensidad para alcanzar el máximo a la temperatura de 700°C, a pesar de que los últimos espectros presentan la misma morfología.

A temperaturas alrededor de los 300°C empiezan a aparecer unos picos correspondientes a un óxido no estequiométrico del tantalio y que desaparecen a temperaturas cercanas a los 520°C. Este óxido representado por la fórmula general TaO_x (x = 0,25) (Ficha de difracción de rayos-X PDF 42-1188) presenta el pico más intenso muy próximo a uno de los picos correspondientes al tantalio, lo que dificulta el estudio de la total desaparición del pico.

A las temperaturas cercanas a 480°C aproximadamente se aprecia la aparición de nuevos picos correspondientes a un óxido de fórmula Ta₂O (Ficha de difracción de rayos-X PDF 18-1302). Debido a la coincidencia de los picos de éste con los del pentóxido es difícil determinar entre qué rangos de temperaturas se considera existente este compuesto, pero hacia los 640°C, el pico que aparece a 2θ = 18,8° desaparece, lo que indica que el Ta₂O se transforma en Ta₂O₅.

La forma cristalina del L-Ta₂O₅ (β-Ta₂O₅) corresponde a una celda unidad perteneciente al sistema ortorrómbico con los siguientes parámetros de red (7):

$$a = 6,198 \text{ \AA} \quad b = 40,29 \text{ \AA} \quad c = 3,888 \text{ \AA}$$

En cuanto a los resultados obtenidos en las técnicas de análisis térmico se observa que la oxidación del tantalio metálico es una reacción exotérmica e independiente de la velocidad de calentamiento del metal.

Se aprecia que para diferentes velocidades de calentamiento la única variación es la temperatura a la cual se da la reacción. Cuanto mayor es la velocidad de calentamiento la temperatura de la reacción aumenta (Figura 6). Encontrándose los valores que se adjuntan en la tabla I.

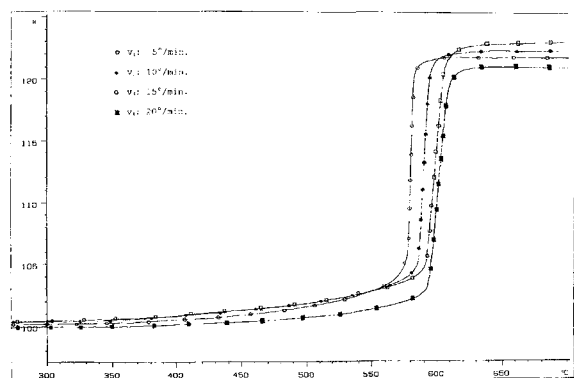


Fig. 6. Curvas termogravimétricas a diferentes velocidades de calentamiento; v_1 : 5°C/min., v_2 : 10°C/min., v_3 : 15°C/min., v_4 : 20°C/min.

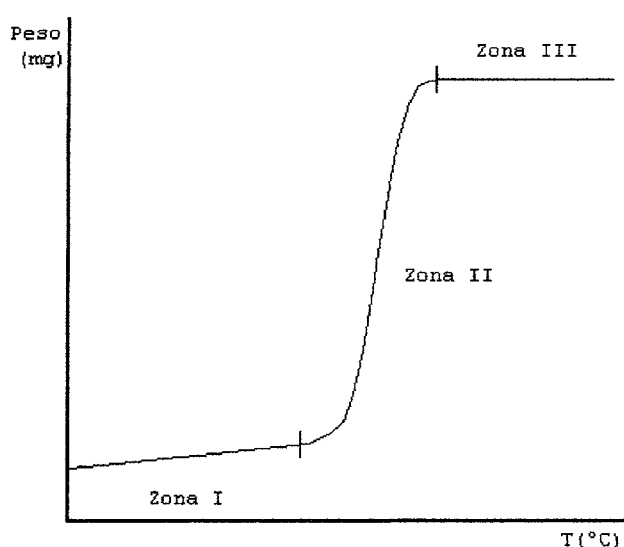


Fig. 7. Representación de las diferentes zonas que se aprecian en una curva termogravimétrica.

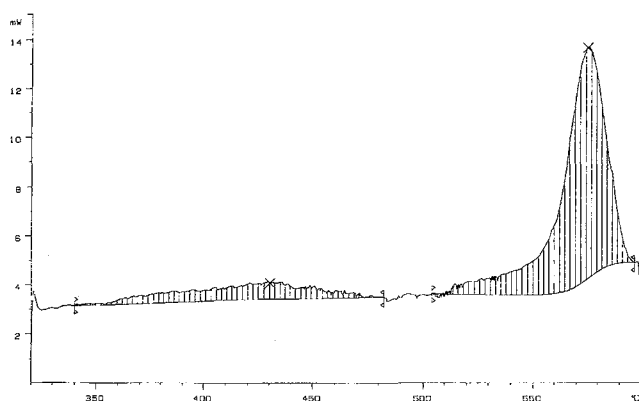


Fig. 8. Espectro obtenido en el análisis térmico diferencial de barrido.

Los termogramas presentan tres zonas importantes en las curvas (Figura 7):

En la primera zona (I) se aprecia un ligero, pero constante, aumento de peso. Este tramo corresponde a temperaturas entre

TABLA I

TEMPERATURAS DE REACCIÓN Y AUMENTO DE PESO DE LA MUESTRA DEPENDIENDO DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO

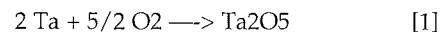
velocidad calentamiento (°C/min.)	T reacción (°C)	% aumento peso final
5	580	21,8
10	590	21,8
15	592	22,5
20	597	21,2

el inicio de la oxidación y temperaturas ligeramente inferiores a las temperaturas de reacción.

En la segunda zona (II) existe un rápido aumento de peso alrededor de la temperatura de reacción.

Y en la tercera zona (III) el peso de la muestra se mantiene constante con la temperatura y el tiempo. Este tramo coincide con el máximo aumento de peso que experimenta la muestra e indica que la reacción ha finalizado.

Estequiométricamente el aumento de peso máximo al que puede llegar una muestra es del 22,1 % [1]. Si se comparan los resultados experimentales (Tabla I) se confirma que la reacción se agota totalmente.



Los resultados obtenidos en la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Figura 8) demuestran, una vez más, que la reacción es una sucesión de oxidaciones donde el oxígeno difunde a través del metal y éste a través del oxígeno, formando una interfase de pentóxido (8).

Se aprecian dos picos indicativos de reacciones exotérmicas que demuestran que la reacción de oxidación del tantalio metálico a pentóxido de tantalio no se da en un único paso, sino que existen compuestos intermedios.

4. CONCLUSIONES

Todo el tantalio metálico reacciona por completo para oxidarse en la forma estable Ta_2O_5 . Debido a la temperatura a la que tiene lugar la reacción el pentóxido de tantalio obtenido corresponde a la fórmula $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ o $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

Los espectros de rayos-X demuestran que existen óxidos intermedios hasta llegar a la obtención del $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Según se observa en el ensayo termogravimétrico la reacción es independiente de la velocidad de calentamiento llegando, en todos los resultados, al producto final ($\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$). El espectro obtenido en la calorimetría diferencial de barrido muestra que la reacción de oxidación es exotérmica y que se da en varias etapas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona la ayuda prestada; en especial las secciones de Microscopía electrónica de barrido y Difracción de Rayos-X. Igualmente se agradece la colaboración del Servicio de Calorimetría de Reacción y Análisis Térmico de la Universidad de Barcelona. ♦

BIBLIOGRAFÍA

1. N. C. Stephenson and R. S. Roth, "Structural systematics in the binary system Ta₂O₅-WO₃. V. The structure of the low-temperature form of tantalum oxide L-Ta₂O₅". *Acta Cryst. Sec. B* 27, 1037-44 (1971).
2. Landolt-Börnstein Data. New Series. 6th De. Vol. III/17g; 274-277 (1984).
3. A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry". 5th Ed., Oxford Science Publications; 71-77; 547-549 (1986).
4. "Phase diagrams for ceramists"; Vol. IV, The Am. Ceram. Soc., figura 5018, 11 (1981).
5. T. R. Wagner, "HREM of electron-beam-induced damage in L-Ta₂O₅". *J. Sol. State Chem.*; 91, 189-203 (1991).

6. J. J. Moore, "Metalurgia Química". Ed. Alhambra; 468-488 (1987).
7. R. S. Roth, J. L. Waring and M. S. Parker, "Effect of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide. IV. The system Ta₂O₅-Ta₂WO₈". *J. Sol. State Chem.*; 2, 445-61 (1970).
8. O. Thomas, F. M. D'Heurle and A. Charai, "Reacted amorphous layers: tantalum and niobium". *Phil. Mag. B*, 58 n° 5, 529-38 (1988).

Recibido: 8-11-96

Aceptado: 17-2-97



Tile&Brick International



Informes internacionalmente sobre los avances y desarrollos hasta el momento más innovadores de las tecnologías de cerámicas estructurales: ladrillos, tejas de tejado, tuberías y tejas. Quien quiera mantenerse al día de los últimos desarrollos tecnológicos en este sector debe leer nuestra revista técnica «**Tile & Brick International**»

**VERLAG SCHMID
JOURNALS GMBH**
Postfach 66 09
W-7800 Freiburg i Br.

Tel.: 0761-8 20 58
Fax: 0761-8 48 63

Test the excellent quality of our journal and ask for a copy of **Tile & Brick International** today!

Just give us a short phone call or send us a fax.

Interceram International Ceramic Review



Reports internationally on research, technology and market in the fields of whitewares, refractories and advanced ceramics with their modern materials.

Supplement:
CERAMIC MONOGRAPHS
(compilation of reference papers covering the whole subject of ceramics).
Published every 6 weeks in English.

**VERLAG SCHMID
JOURNALS GMBH**
Postfach 66 09
W-7800 Freiburg i Br.

Tel.: 0761-8 20 58
Fax: 0761-8 48 63

Test the excellent quality of our journal and ask for a copy of **INTERCERAM** today!

Just give us a short phone call or send us a fax.

Cerámica y Vidrio

TARIFAS PUBLICITARIAS

◆ COLOR

Contraportada	125.000
Interior de portada	125.000
Interior de contraportada	100.000
Página	90.000
1/2 página	65.000

◆ BLANCO Y NEGRO

Página	70.000
1/2 página	50.000
1/4 página	35.000

◆ BICOLOR

Página	70.000
1/2 página	55.000

◆ TARIFAS DIRECTORIO

Anual	30.000
-------------	--------

◆ ENCARTE

Simple	140.000
Doble	200.000

CARACTERISTICAS

Periodicidad	Bimestral
Número de ediciones	Seis al año
Sistema de impresión	Offset
Número de páginas	Variable
Tamaño de página	297x210 mm.
Tamaño de mancha	260x180 mm.
Número de columna	Dos y tres
Ancho de columna	85 mm. y 54 mm.
Admite fotolitos a márgenes perdidas.	
Fotolitos	Por cuenta del cliente

ORDEN DE PUBLICIDAD

Sírvanse publicar en la revista las siguientes inserciones:

Número de inserciones	
Meses de publicación	
Espacio	
Tipo de inserción	
Precio por inserción	
Importe total del contrato	
Por orden y a cuenta de la empresa	
Con domicilio en	
Localidad	
Teléfono	
Provincia	
Con la forma de pago	
Firmado por	
Cargo	

ADVERTISING RATES

◆ COLOUR

Back cover	125.000 ptas.
Inside front cover	125.000 ptas.
Inside back cover	100.000 ptas.
Page	90.000 ptas.
1/2 page	65.000 ptas.

◆ BLACK & WHITE

Page	70.000 ptas.
1/2 page	50.000 ptas.
1/4 page	35.000 ptas.

◆ TWO COLOURS

Page	70.000 ptas.
1/2 page	55.000 ptas.

◆ DIRECTORY RATES

Annual	30.000 ptas.
--------------	--------------

◆ INSERT

Single	140.000 ptas.
Double	200.000 ptas.

CHARACTERISTICS

Frequency	Bimonthly
Number of issues	Six per year
Printing system	Offset
Number of pages	Variable
Page size	297 x 210 mm.
Spot size	260 x 180 mm.
Number of columns	Two and three
Column width	85 mm. and 54 mm.
Admits films with free margins.	
Film	Charged to client

ADVERTISING ORDER

Please fill the following data:

Number of insertions	
Months of publication	
Space	
Kind of insertion	
Price per insertion	
Total amount of contract	
By order and charged to	
Address	
City	
Phone number	
Province	
Terms of payment	
Signed	
Position	