



CINÉTICA DE LA CLORACIÓN DEL ÓXIDO DE YTRIO

Juan P. Gaviría, Ana E. Bohé

Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable - Centro Atómico Bariloche – División Cinética Química -
Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. Bustillo km 9500 (8400), S.C. de Bariloche, Río Negro
Argentina.

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

RESUMEN

La cinética de cloración de Y_2O_3 con cloro gaseoso para producir YOCl fue estudiada por termogravimetría en el rango de temperaturas de 600 °C a 975 °C. Con el objeto de determinar la etapa controlante de la velocidad de reacción fueron analizadas la influencia de la transferencia de masa a través de la capa límite que rodea a la muestra, la difusión gaseosa dentro de los poros de la muestra, presión parcial de cloro, y la temperatura de reacción. Los resultados de las termogravimetrías y microscopía electrónica de barrido mostraron que el proceso sigue un modelo de reacción de Nucleación y Crecimiento. El sistema está en control químico para temperaturas menores que 800 °C, con una energía de activación de 187 ± 3 kJ/mol. En el rango de temperaturas de 850-975 °C la velocidad de reacción está afectada por la difusión de Cl_2 a través la capa gaseosa que rodea a la muestra, con una energía de activación aparente de 105 ± 11 kJ/mol.

Se obtuvo una ecuación de la velocidad global que tiene en cuenta los distintos parámetros estudiados (válida para el rango de temperaturas de control químico):

$$R = d\alpha / dt = 10^5 \text{ kPa}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{187 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{R \cdot T}\right) \cdot p_{Cl_2} \cdot 1.51 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.34}$$

ABSTRACT

The chlorination kinetics of yttrium oxide (Y_2O_3) with chlorine to produce yttrium oxychloride (YOCl) was studied by thermogravimetry over a temperature range from 600 °C to 975 °C. The influence of convective mass transfer into the boundary layer surrounding the sample, gaseous diffusion into the sample pores, partial pressure of chlorine, and temperature on the reaction rate were analyzed in order to determine the rate-controlling step. The thermogravimetric and scanning electron microscopy results showed that the process follows a model of Nucleation and Growth, and the process is in chemical control for temperatures lower than 800 °C, with an activation energy of 187 ± 3 kJ/mol. In the 850-975 °C range the reaction rate was affected by diffusion of Cl_2 through the gas film surrounding the sample, with apparent activation energy of 105 ± 11 kJ/mol.

A global rate equation which includes these parameters has been developed for the temperature range of chemical control:

$$R = d\alpha / dt = 10^5 \text{ kPa}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{187 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{R \cdot T}\right) \cdot p_{Cl_2} \cdot 1.51 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.34}$$



1. INTRODUCCIÓN

El óxido de ytrio es uno de los compuestos de ytrio más importantes y es ampliamente utilizado en muchos materiales cerámicos. El grupo llamado “Elementos de Tierras Raras” (ETR) involucra el grupo de 17 elementos metálicos químicamente similares los cuales incluyen el Y, Sc, y los Lantánidos. Los Lantánidos consisten en la serie de elementos con números atómicos entre 57 y 71 [1]. Los ETR son todos químicamente similares, e invariablemente se encuentran juntos en las fuentes minerales y se comportan como una única entidad química. La separación de cada elemento está basada principalmente en tres métodos: la reducción del cloruro anhidro, la reducción del óxido, y la electrólisis de la sal fundida. Por lo tanto, es muy importante el estudio de la síntesis y cinética de formación de los cloruros de tierras raras. Aunque existen muchos estudios de cloración de ETR, pocos trabajos han sido enfocados en la cinética, mecanismo y cambios estructurales involucrados en la cloración directa. Gimenes et.al. [2] investigaron la reacción entre xenotina (ETRPO_4) y cloro en presencia de carbón, en un rango de temperatura de 600 °C a 950 °C, así como también los cambios microestructurales que ocurren durante la reacción. Encontraron que durante la carbocloración de la xenotina se produce oxiclورو de ytrio (YOCl) en un paso intermedio, y luego la reacción prosigue a través de una etapa rápida relacionada a la generación de tricloruro de ytrio (YCl_3). Braginski et.al. [3] estudiaron la cloración de Y_2O_3 en presencia de carbón a 1100 °C. Concluyeron que la reacción procede vía dos etapas. La primera llamada “período de incubación” en la cual se forma YOCl como el principal producto, mientras que en la segunda etapa se forma YCl_3 .

El objetivo de este trabajo es estudiar la cinética de la cloración directa de Y_2O_3 , determinar la ecuación de velocidad, dilucidar las etapas de la reacción y obtener los parámetros cinéticos. El curso de la reacción fue seguido mediante termogravimetría y los sólidos fueron analizados por difracción de

rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), y espectroscopía dispersiva en energía (EDE).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El reactivo sólido usado fue un óxido de ytrio en polvo (99.99%, Aldrich Chemical Company, Inc., USA). Los gases utilizados fueron cloro (99.8%, Indupa Argentina), y argón (99.99%, AGA, Argentina).

Los cambios de masa fueron monitoreados usando una electrobalanza (Model 2000, Cahn Instruments Inc.), la cual ha sido adaptada para trabajar con atmósferas corrosivas. El sistema experimental también incluye un horno vertical, una línea de gases y el sistema de adquisición de datos. La electrobalanza posee una sensibilidad de $\pm 5 \mu\text{g}$ operando a 1000 °C y con un caudal de gases ($Q_{\text{Ar-Cl}_2}$) de 9 litros/hora (medidos a CNTP). La muestra es colocada en un crisol de cuarzo, que cuelga de uno de los brazos de la electrobalanza a través de un hilo de cuarzo. La temperatura de la muestra fue medida con una termocupla de Pt-Pt(10%Rh) encapsulada en cuarzo, la cual se halla ubicada a 2 mm del crisol que contiene a la muestra. Los flujos de Ar y Cl_2 fueron controlados por medio de flotámetros graduados. Los experimentos fueron realizados en forma isotérmica, y el procedimiento consiste en calentar la muestra en flujo de Ar hasta la temperatura seleccionada, y luego de que la temperatura se estabiliza, el cloro es inyectado dentro del reactor. Los datos fueron cuidadosamente analizados para determinar el tiempo cero de la reacción. Los productos sólidos fueron analizados por DRX (Philips PW 1310-01), y por MEB (SEM 515, Philips Electronic Instruments).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS Y PRODUCTOS DE REACCIÓN

Los resultados de las termogravimetrías isotérmicas fueron divididos

en dos grupos, dependiendo del rango de temperaturas:

$$575 \text{ }^\circ\text{C} < T < 800 \text{ }^\circ\text{C}:$$

La Figura 1 muestra una curva termogravimétrica típica, que corresponde a la cloración de 10 mg de Y_2O_3 llevada a cabo a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, una presión parcial de cloro (p_{Cl_2}) de 35 kPa, y $Q_{\text{Ar-Cl}_2}$ 4 l/h.

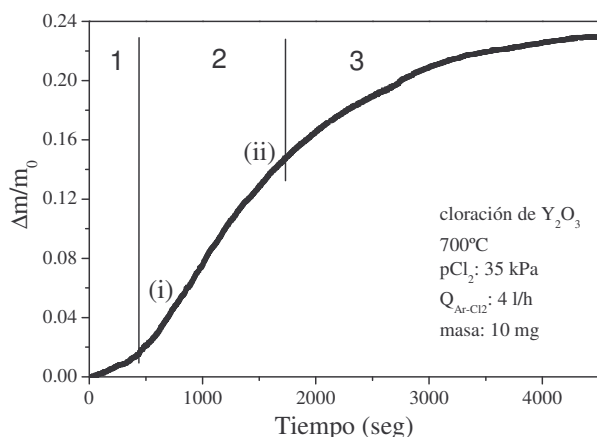


Figura 1. Termogravimetría isotérmica típica para la cloración de Y_2O_3 a $T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$.

La curva tiene una forma sigmoide, con tres zonas características. Al comienzo de la reacción la velocidad de incremento de masa es pequeña, hasta aproximadamente los 400 segundos (*zona 1*). Luego de este tiempo, la velocidad experimenta un abrupto incremento que permanece prácticamente lineal hasta los 1500-2000 segundos (*zona 2*). Después de esta zona, la velocidad de cambio de masa comienza a decrecer hasta alcanzar un plateau en el cual la velocidad es cero (*zona 3*). La máxima ganancia de masa relativa fue de 0.24, que corresponde a la reacción:



Los difractogramas de los residuos sólidos de las cloraciones detenidas en $\Delta m/m_0 = 0.05$ y 0.13 (indicadas como (i) y (ii) en la Figura 1 mostraron la presencia de Y_2O_3 y YOCl. El análisis de DRX del producto final resultó únicamente de YOCl (Figura 2).

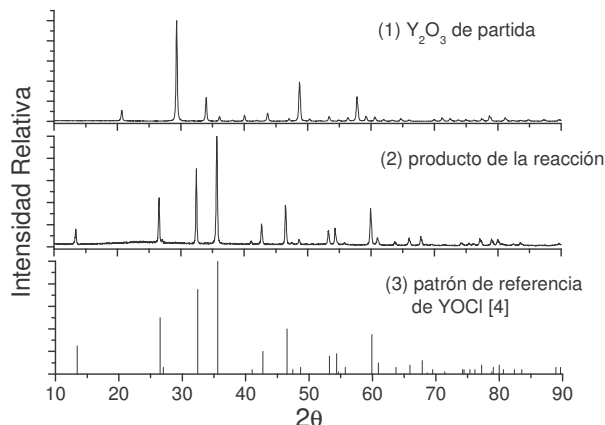
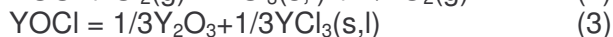
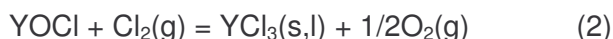


Figura 2. Difractogramas de: 1) Y_2O_3 de partida; 2) producto final de la cloración a $700 \text{ }^\circ\text{C}$; 3) patrón de referencia de YOCl [4]

$$800 \text{ }^\circ\text{C} < T < 950 \text{ }^\circ\text{C}:$$

A temperaturas mayores que $800 \text{ }^\circ\text{C}$ las termogravimetrías muestran una disminución de la masa a continuación de la máxima ganancia de masa. Este comportamiento puede deberse a dos procesos: evaporación del YCl_3 producido vía la cloración del YOCl o la descomposición/evaporación del YOCl formado por la Reacción 1, a través de las siguientes reacciones:



El YCl_3 es un sólido blanco, con una temperatura de fusión de $721 \text{ }^\circ\text{C}$, y una temperatura de evaporación de $1427 \text{ }^\circ\text{C}$. La presión de vapor del $\text{YCl}_3(\text{l})$ es $7 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, y $2 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]. La Figura 3 muestra la curva termogravimétrica de una cloración efectuada a $950 \text{ }^\circ\text{C}$. La reacción es más rápida que la realizada a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, pero la forma de la curva es la misma. La figura incluida dentro de la Figura 3 muestra la pérdida de masa luego de alcanzada la máxima ganancia de masa. Con el objetivo de determinar si el cloro es el responsable de la pérdida de masa, éste fue desviado de la zona de reacción. Puede observarse que la muestra no sufre ningún cambio de masa en atmósfera de Ar, y puede interpretarse que la pérdida de masa es debida a la reacción entre el YOCl y Cl_2 , como puede ser la Reacción 2. Se realizaron análisis DRX de los residuos sólidos en diferentes etapas de la reacción (marcadas

en la Figura 3). Los resultados obtenidos son los siguientes: (i) $Y_2O_3 + YOCl$; (ii) $YOCl$; (iii) $YOCl$.

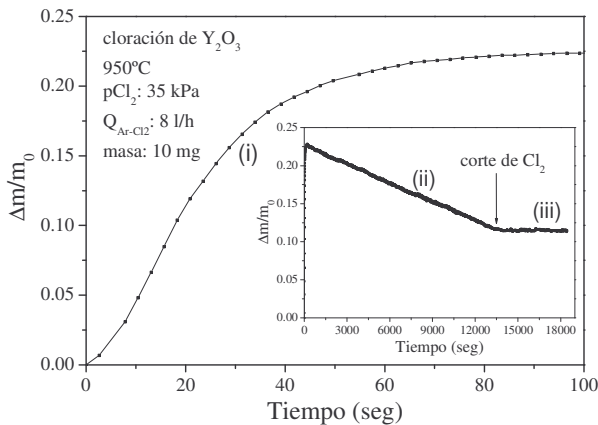


Figura 3. Termogravimetría isotérmica típica para la cloración de Y_2O_3 a $T > 800$ °C.

3.2 INFLUENCIA DEL CAUDAL DE LA MEZCLA REACTIVA GASEOSA

Como ha sido reportado por varios autores [6], la transferencia de masa a través de la capa límite que rodea a la muestra sólida puede jugar un rol importante en el control de la velocidad de reacción. Por esta razón, el efecto de la velocidad del gas reactivo fue analizado a 950 °C y 800 °C. Se utilizaron 10 mg de muestra, y la pCl_2 fue mantenida constante a 35 kPa. Los experimentos fueron llevados a cabo a tres caudales: 2, 4 y 8 l/h.

La Figura 4a muestra las termogravimetrías de 950 °C. Puede verse que a medida que el caudal fue incrementado, la velocidad de la reacción fue mayor. A esta temperatura, el régimen controlante de la velocidad es dependiente de la transferencia de masa. La Figura 4b muestra el efecto del caudal sobre la velocidad de reacción a 800 °C. La velocidad es dependiente del caudal a 2 l/h, pero para caudales de 4 y 8 l/h la velocidad es la misma (dentro de la dispersión experimental). En la Figura 4b también se muestran tres cloraciones realizadas a 4 l/h con el objeto de analizar la reproducibilidad del sistema. Puede verse que se tiene una buena reproducibilidad en estas condiciones. Cuando variaciones en el caudal del reactivo gaseoso no producen cambios significantes en la velocidad de reacción puede concluirse que el sistema no está en “agotamiento gaseoso”.

Así, las termogravimetrías mostradas en la Figura 4b permiten concluir que un caudal de 4 l/h es lo suficientemente alto como para evitar el agotamiento gaseoso en la cloración de Y_2O_3 a 800 °C y pCl_2 35 kPa.

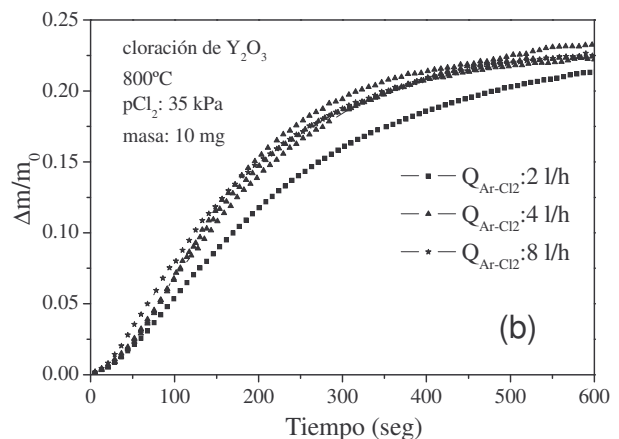
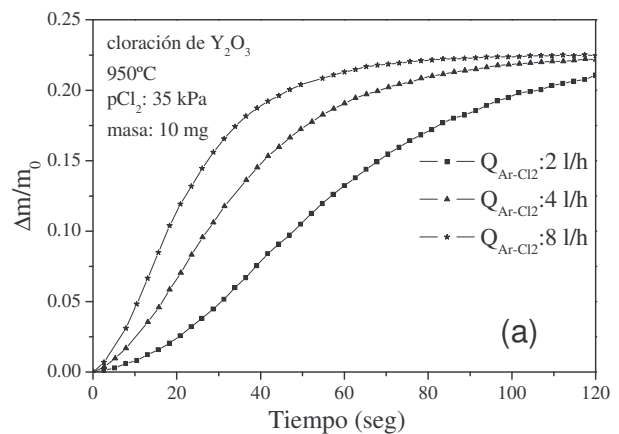


Figura 4. Efecto del caudal de $Ar-Cl_2$. Las masas de muestra y la presión parcial de cloro fueron mantenidas constantes en todos los experimentos. (a) 950 °C; (b) 800 °C.

3.3 TRANSFERENCIA DE MASA A TRAVÉS DE LOS POROS DE LA MUESTRA

La transferencia de masa dentro de los poros de la muestra también puede tener influencia sobre la velocidad de global de reacción e impedir que el sistema esté en control químico. Una forma de estudiar su rol es analizar el efecto de la altura del lecho de la muestra dentro del crisol. Esto puede lograrse variando la masa de la muestra. Cuando la difusión en poros está influyendo en la velocidad de reacción, la velocidad disminuye con el aumento de la masa. Este análisis fue llevado a cabo a 750 °C con muestras de

diferentes masas contenidas dentro de un crisol cilíndrico, manteniendo las otras condiciones experimentales constantes. Las masas usadas fueron 2, 4, 10, 20 y 40 mg. Los resultados se muestran en la Figura 5, en la que puede observarse que la velocidad de reacción no depende del tamaño de la muestra, por lo tanto la transferencia de masa a través de los poros de la muestra no está afectando a la velocidad global de la reacción.

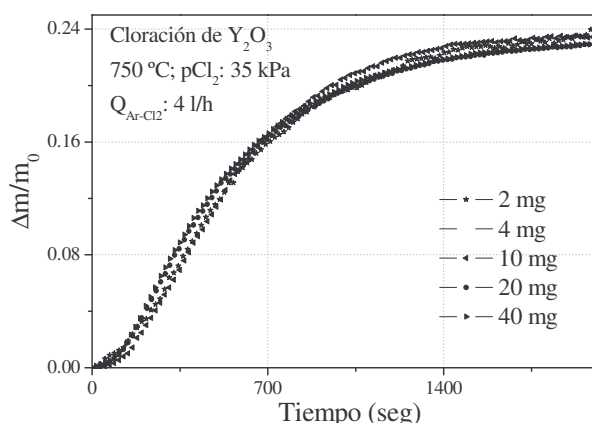


Figura 5. Efecto del tamaño de muestra sobre la cinética de cloración de Y_2O_3 a 750 °C. El caudal total y la presión parcial de cloro fueron mantenidas constantes en todos los experimentos.

3.4 DETERMINACIÓN DE LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD

Para un proceso controlado por la reacción química, la velocidad de reacción (R) puede expresarse como función de la temperatura, presión parcial de cloro y grado de reacción de la siguiente manera:

$$R = d\alpha/dt = k(T) \cdot F(pCl_2) \cdot G(\alpha) \quad (4)$$

Donde $k(T)$ es la constante de velocidad que sigue una ley de Arrhenius, $F(pCl_2)$ expresa la dependencia de R con pCl_2 , y $G(\alpha)$ es la función que describe la evolución geométrica del reactivo sólido. El grado de reacción se define como:

$$\alpha = \frac{m_t - m_i}{m_i} \cdot \frac{1}{f} \quad (5)$$

donde m_t y m_i son respectivamente la masa total dentro del crisol a un tiempo t y la

masa inicial, y f es el cambio de masa relativo de la Reacción 1 (igual a 0.242).

En la Figura 6 se muestra el efecto del cambio de la presión parcial de cloro entre 10 y 70 kPa sobre la cinética de la cloración de Y_2O_3 a 700 °C, con un Q_{Ar-Cl_2} de 4 l/h. Para calcular el orden de reacción con respecto al cloro el procedimiento es el siguiente: la Ecuación 4 es integrada, $F(pCl_2)$ se asume que tiene la forma $B \cdot pCl_2^x$ (donde B es una constante y x el orden de reacción con respecto a pCl_2), la temperatura se mantiene constante, y finalmente se aplican logaritmos naturales:

$$-\ln t(\alpha) = H(\alpha) + x \cdot \ln pCl_2 \quad (6)$$

donde $H(\alpha)$ es una función que depende sólo de α (la temperatura es mantenida constante). El orden de reacción para una dada conversión es obtenido a partir de la pendiente del gráfico de $-\ln t(\alpha)$ vs pCl_2 . Este gráfico se encuentra incluido en la Figura 6 y muestra que el orden de reacción respecto de pCl_2 en la cloración directa de Y_2O_3 es 1, por lo que la velocidad de reacción es proporcional a pCl_2 .

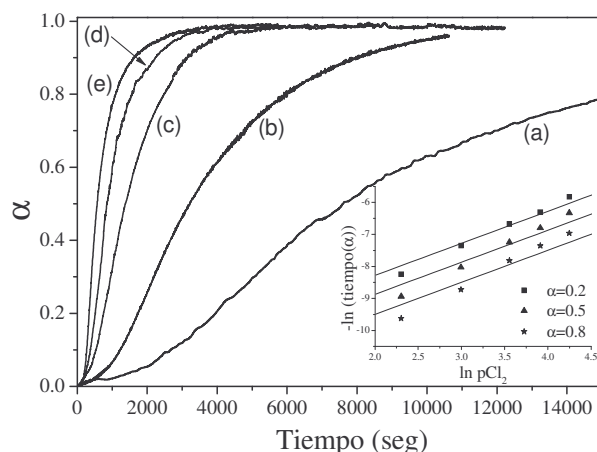


Figura 6. Efecto de la presión parcial de cloro a 700°C. (a) 10 kPa; (b) 20 kPa; (c) 35 kPa; (d) 50 kPa; (e) 70 kPa.

Las curvas termogravimétricas presentan una forma sigmoideal que es característica de un modelo de reacción de nucleación y crecimiento. Un análisis de la evolución del sólido en el curso de la reacción confirma la aplicación de este modelo. En la Figura 7a se muestra una imagen de MEB de

una partícula del óxido de ytrio de partida. Ésta posee una forma irregular, y con ángulos marcados. La superficie es lisa y se observan un gran número de grietas. Se observó por DRX que la reacción de cloración da lugar a la formación de YOCl. Esta nueva fase es manifestada en las muestras parcialmente reaccionadas como zonas de diferente morfología que la del óxido de partida, que cubren una fracción de la superficie del sólido (Figura 7b). Cuando la reacción progresa los núcleos de YOCl crecen en todo el volumen, y se observan cristales bien definidos (Figura 7c). Este tipo de crecimiento está en acuerdo con el modelo de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [7-8]. El crecimiento de los núcleos de YOCl ocurre en forma anisotrópica (no son esféricos sino cilindros de caras redondeadas), hasta que el óxido de ytrio es totalmente consumido. El análisis EDS efectuado en la muestra completamente reaccionada de la Figura 7c resultó 52%Y - 48%Cl, muy cercano a la fracción molar esperada para YOCl.

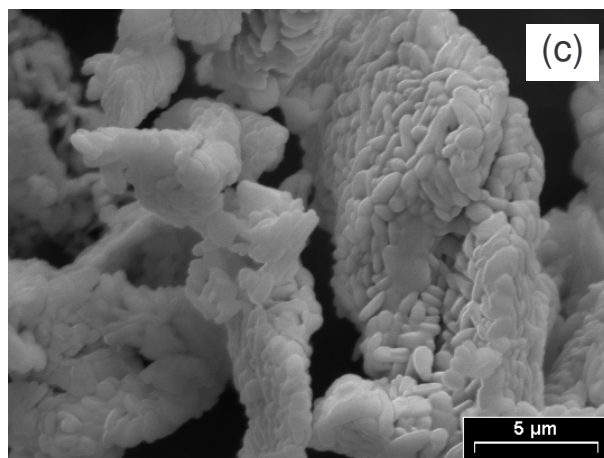
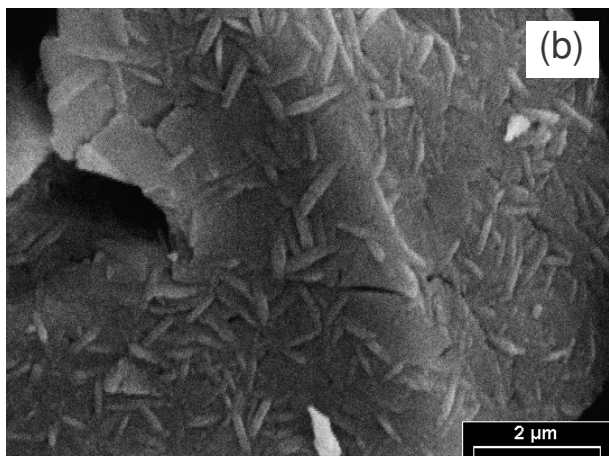
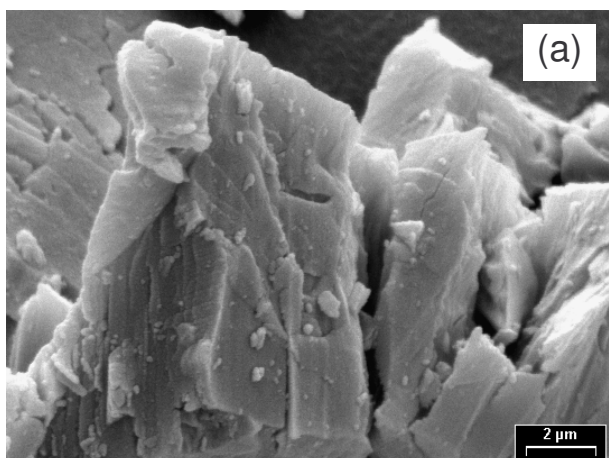


Figura 7. Imágenes de MEB de muestras a diferentes estadios de la reacción. (a) Y_2O_3 de partida; (b) $\alpha=0.58$, 900 °C; (c) $\alpha=1$, 950 °C.



Por lo tanto, las curvas $\alpha-t$ fueron analizadas con la descripción de Johnson-Mehl-Avrami [7-8], la cual propone que para transformaciones isotérmicas:

$$\alpha = 1 - \exp[-k(T) \cdot t]^n \quad (7)$$

con n como el exponente de JMA y la constante de velocidad dada por:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

donde n y Ea dependen del mecanismo de nucleación y crecimiento, y k_0 es el factor preexponencial. En principio, para transformaciones isocinéticas [9], n puede tomar sólo valores específicos de acuerdo a los diferentes modelos de nucleación (nucleación continua y saturación de sitios), y k_0 y Ea son independientes de la temperatura. Sin embargo, Kempen [10] probó (numéricamente) que son posibles valores intermedios y dependientes de la temperatura para los parámetros cinéticos de JMA para mezclas de diferentes modelos de nucleación. Las curvas isotérmicas $\alpha-t$ fueron ajustadas a la Ecuación 7 en forma no-lineal, obteniendo los valores de k y n para cada temperatura (Figura 8).

La energía de activación fue calculada por medio de un gráfico del tipo Arrhenius con

los valores de k obtenidos de los ajustes a las diferentes temperaturas (Figura 9). Como era de esperar, la curva tiene un cambio en la pendiente para temperaturas mayores que 800 °C, indicando que hay un cambio en el mecanismo controlante de la velocidad. Los valores de E_a obtenidos fueron 187 ± 3 kJ/mol en el rango 600-800 °C, y 105 ± 11 kJ/mol en el rango 850-975 °C. El valor medio estimado para n fue 1.51 ± 0.14 . Este valor puede ser entendido teniendo en cuenta que la reacción de transformación tiene un crecimiento controlado por difusión, y que la forma de crecimiento de las partículas de YOCl es anisotrópico (Figura 7c).

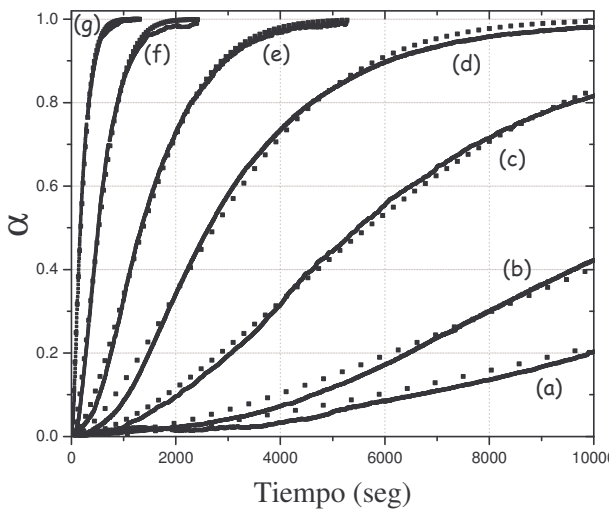


Figura 8. Ajuste de las curvas termogravimétricas según la descripción de JMA. (a) 600°C; (b) 625°C; (c) 650°C; (d) 675°C; (e) 700°C; (f) 750°C; (g) 800°C. En línea continua se grafican los datos experimentales y en línea de puntos su ajuste.

En base al trabajo de Kempen et.al [10], para crecimiento controlado por difusión el valor de n puede tomar estos valores:

- (i) entre 1/2 (crecimiento unidimensional) y 3/2 (crecimiento tridimensional) para saturación de sitios.
- (ii) entre 3/2 (crecimiento unidimensional) y 5/2 (crecimiento tridimensional) para nucleación continua.

Por lo tanto, un valor de $n=1.51$ es compatible con crecimiento anisotrópico controlado por difusión y un modelo de

nucleación continua. Se tiene entonces, de las Ecuaciones 4 y 7:

$$G(\alpha) = n \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n} \quad (9)$$

$$= 1.51 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.34}$$

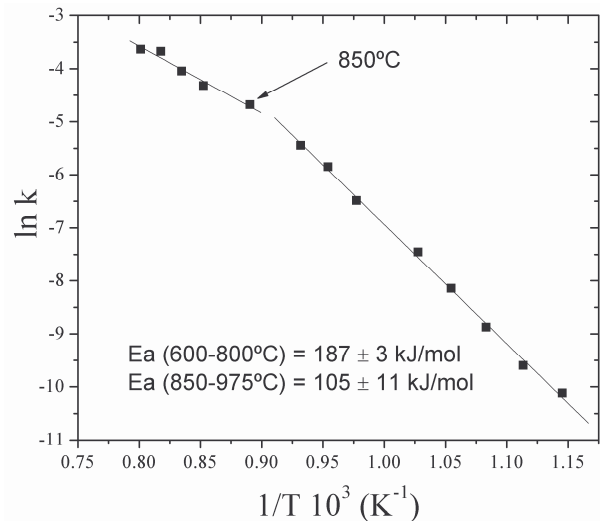


Figura 9. Gráfico de Arrhenius con los valores de k obtenidos del ajuste de las curvas experimentales con la Ecuación 7.

CONCLUSIONES

La cloración directa de óxido de ytrio en el rango 600-975 °C conduce a la formación de YOCl como producto de reacción en una primer etapa. Para temperaturas por encima de 800 °C el YOCl reacciona con cloro y forma YCl₃. En base a los resultados cinéticos y morfológicos, la reacción está en control químico para temperaturas menores a 800 °C, mientras que a mayores temperaturas la velocidad de reacción depende de la transferencia de masa a través de la capa límite. Las curvas $\alpha-t$ fueron analizadas con la descripción de Johnson-Mehl-Avrami para transformaciones de nucleación y crecimiento. Las curvas $\alpha-t$ calculadas mostraron una buena concordancia con los datos experimentales, y proveen de una buena descripción de la cinética de la reacción con $n \sim 1.5$, que corresponde a un modelo de nucleación continua y con un control difusional de la velocidad para el crecimiento anisotrópico de la nueva fase. A partir de los valores de las constantes de velocidad



calculadas a las distintas temperaturas, se obtuvo una energía de activación de 187 ± 3 kJ/mol para el rango $600-800$ °C y de 105 ± 11 kJ/mol para el rango $850-975$ °C, respectivamente. Los efectos de los parámetros estudiados para el rango de temperatura de control químico pueden ser expresados mediante la siguiente ecuación global de la velocidad de reacción:

$$R = d\alpha / dt = 10^5 \text{ kPa}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{187 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{R \cdot T}\right) \cdot p\text{Cl}_2 \cdot 1.51 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{0.34}$$

Kempen, F. Sommer, E.J. Mittemeijer, J. Mater. Sci., 37(2) (2002) 1321-1332.

REFERENCIAS

- [1] Handbook on the physics and chemistry of rare earths, F.H. Spedding, vol. 1, 1978, p. 15, Edited by K. A. Gschneider Jr and L. Eyring, Amsterdam, North-Holland.
- [2] Microstructural Studies and Carbochlorination Kinetics of Xenotime Ore, M. Gimenes, H. Oliveira, Metall. Trans. B, 32B (2001) 1007-1013.
- [3] Chlorination of Yttrium Oxide in Presence of Carbon, A.I. Braginski, A.O. Isenberg, M.T. Miller, T.R. Oeffinger, Ceramic Bulletin, 51(8) (1972) 630-632, 636.
- [4] Joint Committee for Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1996 (card number 120786)
- [5] Thermochemical Data of Pure Substances, I. Barin, 1993, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim.
- [6] Gas-Solid Reactions, J. Szekely, J.W. Evans, H.Y. Sohn, 1976, Academic Press, New York.
- [7] Kinetics of Phase Change. I General Theory, M. Avrami, J. Chem. Phys., 7 (1939) 1103-1113.
- [8] Reaction kinetics in process of nucleation and growth, W.A. Johnson, R.F. Mehl, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Engs., 135 (1939) 416-427.
- [9] The Theory of transformations in metals and alloys, J.W. Christian, 1965, Pergamon Press, Oxford.
- [10] Determination and interpretation of isothermal and non-isothermal transformation kinetics; the effective activation energies in terms of nucleation and growth, A.T.W.