

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

氧化鈮 / 碳粉之碳熱還原反應動力學研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2214 - E - 164 - 001

執行期間：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人：劉宗宏 助理教授

共同主持人：陳素貞 資深講師

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：私立修平技術學院（原樹德工商專科學校）化學工程科

中 華 民 國 九 十 年 八 月 一 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

氧化鈮/碳粉之碳熱還原反應動力學研究

Kinetics Studies on the Carbothermal Reduction Reaction of Tantalum Oxide and Carbon

計畫編號：NSC 89-2214-E-164-001

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

計畫主持人：劉宗宏* 修平技術學院 化學工程科 助理教授

共同主持人：陳素貞 修平技術學院 化學工程科 資深講師

計畫參與人員：陳國誠、王詩欣、林士棻 修平技術學院 化學工程科 兼任助理

一、中文摘要

本研究以碳熱還原法並利用熱重分析反應系統，探討各項操作變數對氧化鈮/碳粉之反應影響。研究結果發現增加樣品的壓結壓力、C/Ta₂O₅的莫耳數比、及反應溫度，可增加碳熱還原反應的速率。但增加樣品載量、氧化鈮及碳粉的粉粒大小，對反應有不利的影響。實驗也發現氣體流率對反應的影響並不明顯。實驗所得之產物主要為細小顆粒狀的碳化鈮結晶。反應所得之活化能為 248±10 kJ/mol。研究中亦針對本反應系統推導一合理假設的動力模式，在產物層擴散控制的情況下，結果與實驗所得相當吻合。

關鍵詞：氧化鈮、碳粉、碳熱還原、動力學、碳化鈮

Abstract

The carbothermal reduction kinetics of tantalum oxide and carbon was studied by a thermal gravimetric analysis technique. The reaction rate was increased with an increasing sample-forming pressure, C/Ta₂O₅ molar ratio and reaction temperature. But, the reaction rate was decreased with an increasing sample loading, the size of Ta₂O₅ and C. The effect of gas flowrate on the reaction rate is not obvious. The observed activation energy was 248±10 kJ/mol. A kinetic model expression of the reaction process was developed, and it correlated sufficiently with observed experimental results.

* E-mail: liouth@mail.hit.edu.tw

Keywords: Tantalum oxide, Carbon, Carbothermal reduction, Kinetics, Tantalum carbide.

二、計畫緣由與目的

碳化鈮 (TaC) 具有質地堅硬、機械強度高、質輕密度低、熱膨脹係數小、耐磨損及化學穩定高等優點。其主要用途是作耐磨及耐腐蝕之工模與工具、機械承軸、耐熱坩鍋、切削工具和塑模、及堅固之碳化工具。此外，將碳化鈮、碳化鎢、碳化鈦與鈷之混和物，經高溫燒結，可製造出硬度更高、耐磨性優異、抗壓强度高及極佳耐衝擊性能之超硬合金。

一般工程陶瓷機件的製造過程中，粉末製備是精密陶瓷的基礎，要有優良的精密陶瓷製品，必須有精純優良的原料粉體。因此本研究之目的即為尋求適當的反應條件，以製得高純度的碳化鈮粉末。

有關以氧化鈮製造碳化鈮之反應，於文獻中僅部份操作條件被探討，並未提供完整之實驗數據。此外，本人在近幾年來曾經探討有關二氧化矽/碳粉、熱解後稻殼之碳熱還原氮化反應動力學，及以矽粉製造氮化矽之動力學研究[1-4]，這些結果皆可作為本研究的實驗基礎。

三、研究方法

3.1 樣品的製備

本研究以高純度氧化鈮 (Ta₂O₅) 當主原料，並以碳黑 (Carbon black) 作為碳源。將樣品經研磨、篩選，以適當比例進行混合、壓片，製成實驗所需之反應物。

3.2 實驗裝置及程序

實驗是以熱重分析法 (TGA)，探討氧化鈮在無氧的環境下各項操作條件之碳熱還原反應的影響，實驗裝置如 Fig. 1 所示。將製作好的樣品置於熱重分析儀中，探討系統各變數 (如：氣體流率、樣品載量...等) 對反應的影響。研究中並配合各種物理分析 (如：X-射線繞射儀、掃描式電子顯微鏡...等)，分析各項操作條件對試樣之結構、晶態、及元素含量的影響，以期提供各種實驗結果之佐證。由上述所得之資料，進行動力學分析，求得反應速率式，並依觀測之現象提出一合理的反應動力學模式。

3.3 定量分析

氧化鈮之碳熱還原的總反應式為：



利用此式可推導出氧化鈮/碳粉進行碳熱還原反應生成碳化鈮之計算公式為：

$$X_T = \frac{(M_T + mM_C)\Delta W_P}{(M_T + 7M_C - 2M_n)W_P^0}$$

其中， X_T 為氧化鈮之轉化率， m 為 C/ Ta_2O_5 的莫耳數比， M_T 、 M_C 、 M_n 分別為氧化鈮、碳粉、及碳化鈮之分子量。

四、結果與討論

4.1 物性的觀察

Fig. 2 為樣品在反應前後之 X-射線繞射分析結果。其中，上圖為氧化鈮，是屬於高結晶性物質。中間圖為碳粉，是屬於非結晶型物質。下圖為反應後之樣品，主要為碳化鈮及部份未反應完之氧化鈮。

Fig. 3 為樣品在反應前後之掃描式電子顯微鏡分析結果。其中，圖(a)為氧化鈮，是由不規則之顆粒所組成。圖(b)為碳粉，具有多孔洞之表面。圖(c)為反應後之樣品，仍保有多孔性的表面。圖(d)為碳化鈮產物，為細小顆粒狀的結晶。此結果與 Zhang et al.[5]所觀察到的產物型態相似。

4.2 反應條件的探討

在氣體流率的影響方面，由 Fig.4 可知，增加氣體可增加氧化鈮的轉化率，但就整體而言，氣體流率對轉化率的影響並不明顯。在樣品載量的影響方面，由 Fig.5 可知，減少樣品的載量，可增加氧化鈮之轉化率，但當載量小於 8mg 時，轉化率所

受之影響較不明顯。

在壓片壓力的影響方面，由 Fig.6 可知，當壓片壓力愈大時，碳與氧化鈮間的距離就越接近，結果將使反應增快，但當壓力超過 1×10^5 kPa 時，對反應的影響較不明顯。在碳粉/氧化鈮之莫耳數比的影響方面，由 Fig.7 可知，提高莫耳數比確實可增加氧化鈮的轉化率，但當莫耳數比大於 10 時，其影響漸減。Shimada et al.[6]亦得到相同的結論。

在氧化鈮粉粒大小的影響方面，由 Fig.8 可知，減少氧化鈮的粉粒大小，可提高氧化鈮的轉化率，但當直徑小於 53 μm 時，對反應無明顯影響。在碳粉粉粒大小的影響方面，由 Fig.9 可知，減少碳粉粉粒大小將增加反應速率，但當直徑小於 53 μm 時，對反應的影響較不明顯。Choi et al.[7]認為此結果與比表面積之增加有很大的關係。

在反應溫度的影響方面，由 Fig.10 可知，提高溫度將增加碳熱還原反應的速率，而且溫度對反應的影響相當敏感。此結果與 Johnsson[8,9]所得之結論相同。

4.3 反應動力學的研究

此碳熱還原反應系統，於去除質傳阻力的影響下，其反應式可表示為：

$$-r_T = -\frac{1}{W_T^0} \frac{dW_T}{dt} = f(k, m, P_f, d_T^0, d_C^0)$$

其中， $-r_T$ 為氧化鈮之碳熱還原反應速率； W_T^0 為反應前氧化鈮之初始重量； W_T 為時間 t 時，氧化鈮之重量； k 為反應速率常數。在適當之 C/ Ta_2O_5 莫耳數比、壓片壓力、氧化鈮與碳粉之粉粒大小下，對反應影響不明顯，故上式可簡化，並表示成 Arrhenius 型態之方程式：

$$-r_T^0 = f(k) = k_0 \exp(-E/RT)$$

將上式取自然對數，並利用 $\ln(-r_T^0)$ 對 $(1/T)$ 作圖，可得 Fig.11。經由此圖可得反應所需之活化能為 248 ± 10 kJ/mol，此活化能值比 Shimada et al.[6]所獲得之值 (391 kJ/mol) 低。因此氧化鈮之碳熱還原反應速率表示式可寫成：

$$-r_T = 7.096 \times 10^4 \exp\left(\frac{-248 \times 10^3}{RT}\right) \text{ mg/mg}\cdot\text{s}$$

4.4 反應模式的探討

假設試樣是由成分均勻的金屬氧化物與碳粉晶粒所組成，在反應過程中晶粒的幾何形狀保持不變，且晶粒本身具非孔隙性。在產物層擴散控制的情況下，此時試樣之反應速率可表示為：

$$-4fr^2 D_e \frac{dC_n}{dr} = C_1$$

其中， C_n 為反應過程中，某氣體中間物之濃度， D_e 為擴散係數， r 為氧化鈮之晶粒半徑。將邊界條件 ($r = r_c$ 時 $C_n = 0$ ， $r = r_0$ 時 $C_n = C_n^0$) 代入上式，並積分可得 C_1 之值，因此上式可重新表示成：

$$\frac{3}{2} 4fr^2 D_e \frac{dC_n}{dr} = \frac{3}{2} \frac{4fD_e C_n^0}{(1/r_c - 1/r_0)} = \frac{6fD_e C_n^0}{(1/r_c - 1/r_0)}$$

令 $W_T = 4/3 \pi N r_c^3$ ，並將氧化鈮轉化率之定義代入上式並積分，可得氧化鈮之轉化率對反應時間的關係為：

$$1 - 3(1 - X_T)^{2/3} + 2(1 - X_T) = k_1 T$$

其中

$$k_1 = \frac{12fC_n^0 D_e N M_T}{(4/3 \pi r_c^3 N)^{1/3} (W_T^0)^{2/3}}$$

將實驗數據作圖，結果如 Fig.12 所示。從圖中發現在不同溫度下，利用此模式所表示之實驗數據，所得結果皆為一直線，因此可知此氧化鈮/碳粉之碳熱還原反應系統可以此模式表示之。

五、計畫成果自評

由實驗結果可知，本研究與原計畫內容相符，並已達成預期的目標。此研究成果之學術與應用價值有：可提供氧化鈮/碳粉之碳熱還原過程之可能最佳反應操作條件，建立反應速率式與動力學模式，供程序設計之參考，及提供其它有關碳熱還原反應過程中所需之基本資料。

由於碳化鈮是各項精密工業發展之重要原料，尤其是在高溫耐熱及耐磨損元件的應用上更顯重要，因此本研究之成果非常適合發表在學術期刊或相關專利上。

六、參考文獻

- [1] Liou, T. H., and F. W. Chang, Ind. Eng. Chem. Res., 34(1), 118(1995).
- [2] Liou, T. H., and F. W. Chang, Ind. Eng. Chem. Res., 35(10), 3375(1996).
- [3] Liou, T. H., F. W. Chang, and J. J. Lo, Ind.

- Eng. Chem. Res., 36(3), 568(1997)
- [4] Chang, F. W., T. H. Liou and F. M. Tsai, Thermochem. Acta, 354,71 (2000).
- [5] Zhang, Q. Y., X. X. Mei, D. Z. Yang, F. X. Chen, T. C. Ma, Y. M. Wang and F. N. Teng, Nucl. Instrum. Methods Phys. Sect. B., 127/128, 664(1997).
- [6] Shimada, S., T. Koyama, K. Kodaira and T. Mastushita, J. Mater. Sci., 18, 1291(1983).
- [7] Choi, J. G., H. G. Oh and Y. S. Baek, J. Ind. Eng. Chem., 4(2), 94(1998).
- [8] Johnsson, M. and M. Nygren, J. Mater. Res., 12(9), 2419(1997).
- [9] Johnsson, M., N. Ahlen, M. Nygren, M. Ekelund, and G. Brandt, U.S. Patent US5851285.

七、圖

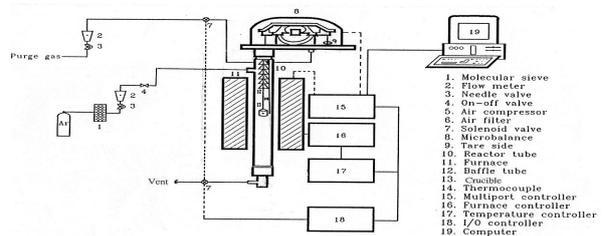


Figure 1 Schematic diagram of the apparatus.

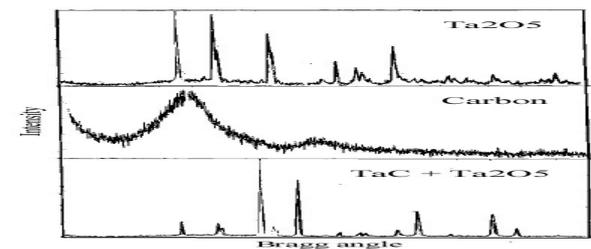


Figure 2 X-ray diffractogram.

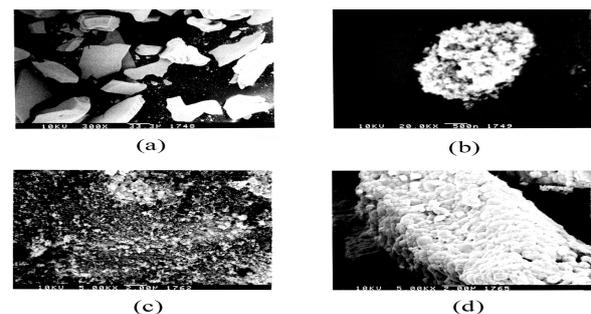


Figure 3 Scanning electron micrographs of the specimen.

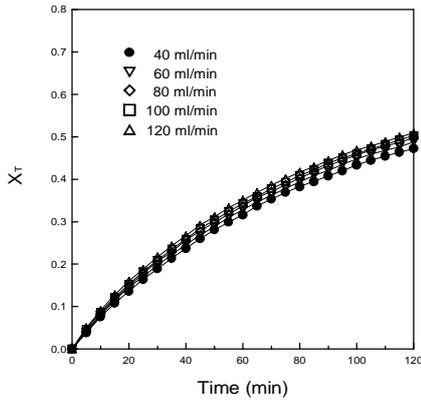


Figure 4 The effect of gas flow rate on the reaction of sample.

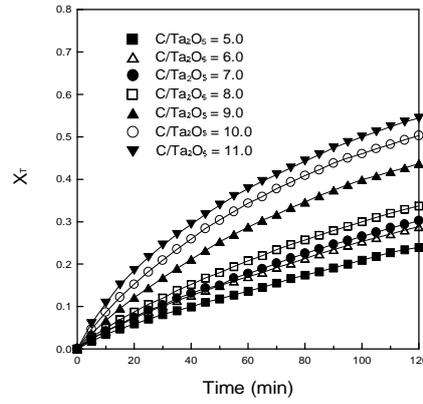


Figure 7 The effect of C/Ta₂O₅ molar ratio on the reaction of sample.

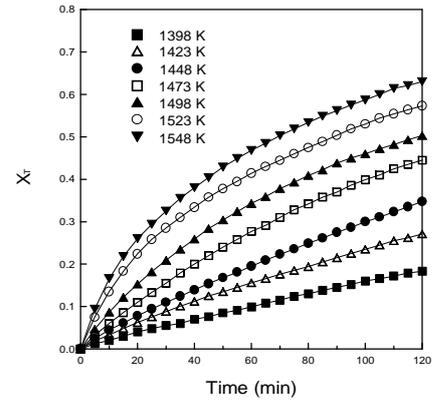


Figure 10 The effect of reaction temperature on the reaction of sample.

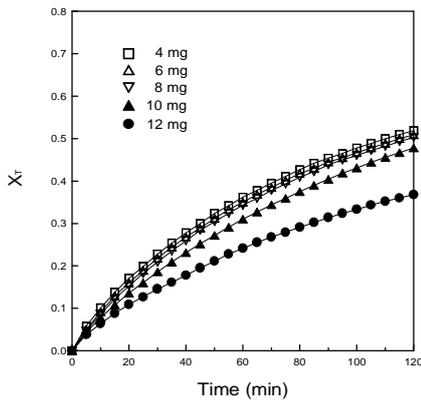


Figure 5 The effect of sample loading on the reaction of sample.

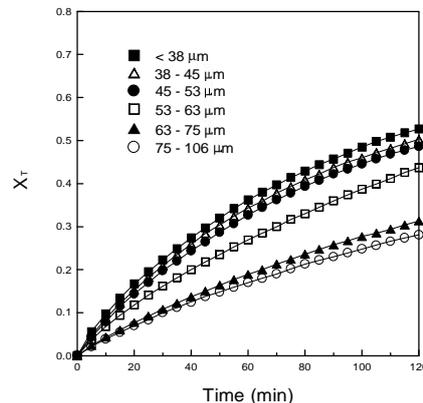


Figure 8 The effect of grain size of tantalum oxide on the reaction of sample.

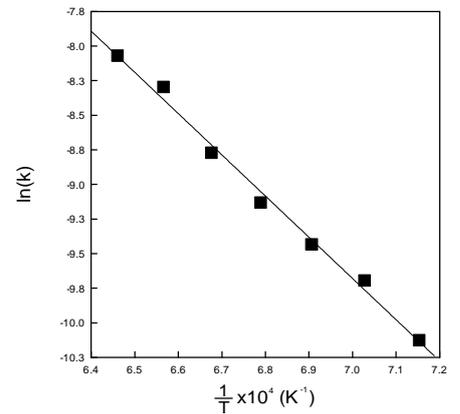


Figure 11 Arrhenius plot of the initial reaction rate of tantalum oxide.

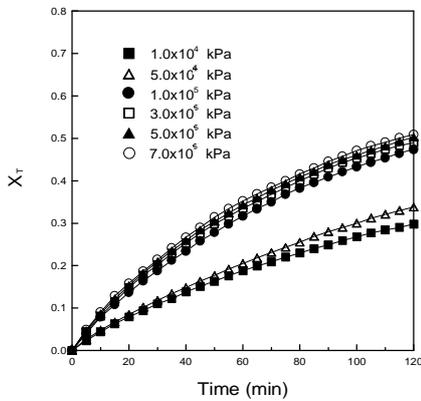


Figure 6 The effect of sample-forming pressure on the reaction of sample.

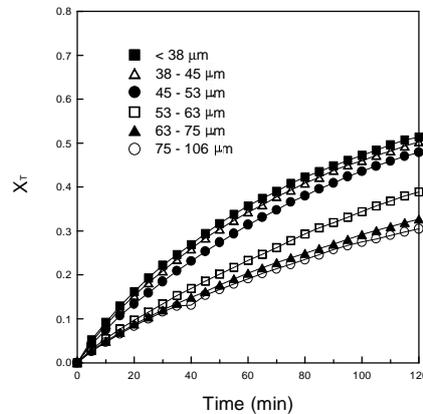


Figure 9 The effect of grain size of carbon on the reaction of sample.

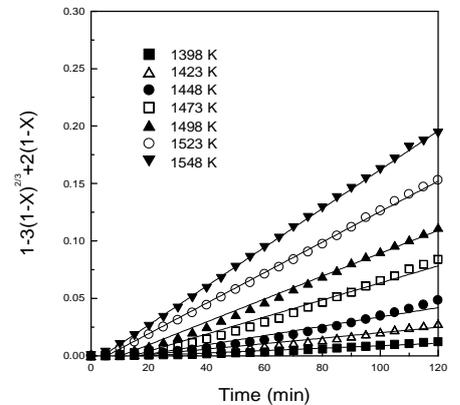


Figure 12 Experimental data plotted according to the kinetic model.