

NiO-MgO酸化物固溶体の 水素還元速度におよぼすMgO固溶量と温度の影響

高橋 勝彦*・浅田 實*²・川上 正博*

Effects of MgO Content and Temperature on the Reduction Rate of NiO-MgO Solid Solution by Hydrogen

Katsuhiko TAKAHASHI, Minoru ASADA and Masahiro KAWAKAMI

Synopsis : In order to obtain proper reduction conditions of the pellets of NiO-MgO solid solution, some pellets were prepared by the sintering of the NiO powder containing MgO of 0 to 20mol% and reduced by H₂ over a temperature range of 873 to 1373K.

The results were summarized as follows.

1)The reduction rate of NiO containing MgO was decreased with an increase in MgO content at lower temperature than 1073K. In addition, the reduction mechanism of the pellets changed from the topo-chemical reaction to the homogeneous reaction with an increase in MgO content. However, at higher temperature than 1073K, the reduction rate of NiO containing 2.5mol%MgO was higher than that of pure NiO.

2)The reduction mechanism of the pellets could be explained by the unreacted core model at higher temperature than 1073K. The chemical reaction rate constant, k_c , was decreased with an increase in MgO content, and the activation energies of k_c increased with an increase in MgO content. On the other hand, the maximum of the intraparticle diffusion coefficient, D_e , was obtained at NiO containing 2.5mol%MgO.

3)The effects of MgO on the reduction rate were discussed, referring results of the reduction rate of the wustite containing MgO.

Key words : NiO-MgO solid solution; hydrogen reduction; reduction rate; morphology of reduced Ni; chemical reaction rate constant; intraparticle diffusivity.

1. 緒言

Ni酸化物粒子分散強化材料の高温強度の向上は、高温で安定な微細粒子を均一分散することであり、各種の分散粒子や製造方法が検討されている¹⁾。NiO-MgO酸化物固溶体をあらかじめ製作したのちNiOだけを還元する方法は、上記の材料を得る新しい方法と考えられる。

従来、NiOの還元に関する研究が数多く報告されているが²⁾、還元におよぼす添加物の影響については、2、3の検討がなされているだけである。Parravano³⁾は、添加物の多くはNiOの還元速度を阻害することを報告している。また、NiOの多孔質ペレットをH₂還元した井口⁴⁾は、MgO添加によりNiOの還元速度が減少することを報告している。一方、NiOの格子定数の増加により還元速度が増加することをYamashinaら⁵⁾は報告している。以上のごとく、添加物の影響に関連した報告は少なく、一致した結論は得られていない。

したがって、本実験ではNiO-MgO酸化物固溶体の最適還元条件を得るために、NiOのH₂還元速度におよぼす温度お

よびMgO固溶量の影響について検討を行った。さらに、還元におよぼす添加物の影響に関する研究が比較的多く行われているウスタイトの報告と本実験結果との比較検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の作成

試料用原料は、前報⁶⁾と同様の条件で固溶体の生成を行ったのち磨砕した。この粉末を294.5MPaで圧縮し、球状に成形したのち、1673K、3.6ksで焼結した。試料の平均半径は4.6 (±0.1) mm、気孔率は0.19 (±0.01)、比表面積は0.4~1.5Mm⁻¹である。これらの測定方法は、前報⁶⁾と同様である。

2.2 還元装置

還元装置は、Fig. 1に示す自動記録熱天秤である。天秤に対する熱影響を防止するために、N₂を天秤内へ少量流入している。反応管は、内径0.04mのアルミナ質燃焼管である。また、還元ガスの予熱は、反応管下部に充填している直径

平成5年6月18日受付 平成5年10月8日受理 (Received on June 18, 1993; Accepted on Oct. 8, 1993)

* 豊橋技術科学大学 (Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441)

* 2 富山工業高等専門学校 (Toyama National College of Technology)

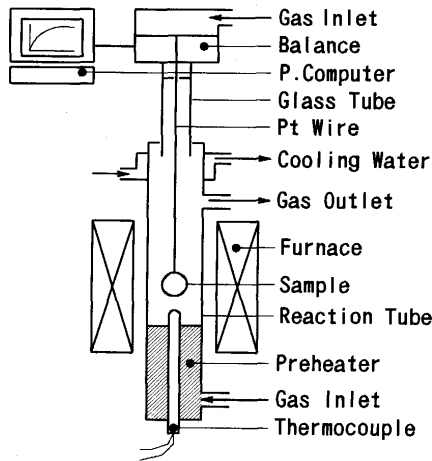


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

0.01mのアルミナ球によって行い、その層高は0.5mである。

試料の加熱はN₂気流中で行い、所定温度に到達後、H₂に切り換え還元実験を行う。なお、還元開始直後のN₂による浮力の影響を除去するために、還元開始前にN₂をHeに切り換えている。ガスは市販の高純度ガスを使用し、脱水系を通したのち、流量測定を行い、反応管内に導入する。還元後の試料は、反応管上部に引き上げN₂雰囲気下で急冷する。なお、本実験におけるH₂流量は、いずれの場合も6.67×10⁻⁵ m³/s一定にしている。

3. 実験結果および考察

3・1 純粋なNiOの還元挙動

Fig. 2は、純粋なNiOの還元率曲線を示した。なお、本実験条件ではMgOは還元されないため、本実験結果で示す還元率はNiO中の酸素の除去率に対応している。

還元速度は、温度の上昇とともに増大した。973K以下の場合、還元速度は小さく、2.4ks経過しても還元は、終了しなかった。これに対して、温度が1273Kに増大した場合、還元速度は著しく増加し、還元は600sで終了した。本実験では、井口がNiOのH₂還元で報告⁴⁾したRate minimum現象は認め

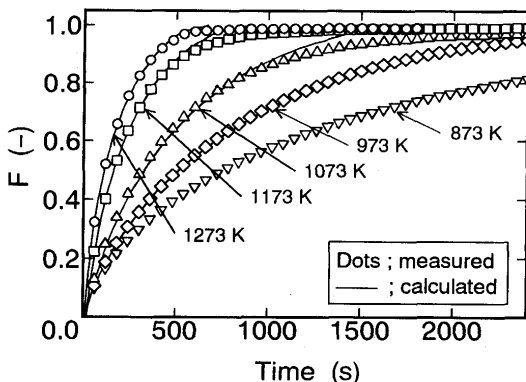


Fig. 2. Reduction curves of the pure NiO.

られなかった。

3・2 還元速度におよぼすMgO固溶量と温度の影響

Fig. 3は、全温度領域での還元速度におよぼすMgO固溶量の影響を示した。ここでは、還元速度として還元率50%に到達した時間 $t_{0.5}$ を採用し、温度と $\log t_{0.5}$ の関係で示した。なお、Fig. 3には実測した代表値を示したが、このときの誤差は $t_{0.5} \leq 300s$ であれば±3s以内であった。

純粋なNiOの $t_{0.5}$ は、Fig. 2に示したように、温度の増大とともに単調に減少した。これに対して、MgO固溶試料の $t_{0.5}$ は、温度の増大とともに著しく減少し、その傾きは、MgO固溶量の増加とともに増大した。なお、10mol%MgOと20mol%MgO固溶試料は、おおよそ873K以下と973K以下の温度で、還元の進行がほとんど認められなかった。

一方、 $t_{0.5}$ におよぼすMgO固溶量の影響は、1073Kを境に相違が認められた。すなわち、1073K以下の温度領域において、 $t_{0.5}$ はMgO固溶量の増加とともに著しく増加した。これに対して、1073K以上の温度領域では、2.5mol%MgO固溶試料の $t_{0.5}$ は、純粋なNiOの $t_{0.5}$ に比し減少した。さらに、温度が1273K以上に増大した場合、各試料の $t_{0.5}$ の差は小さくなりMgO固溶による影響は小さかったが、実験誤差を考慮にいれても、2.5mol%MgO固溶試料の $t_{0.5}$ の減少は明らかであった。

以上の結果から、1073K以下の場合、酸化物固溶体の還元速度は、MgO固溶量の増加および還元温度の減少とともに著しく減少する。しかしながら、1073K以上の場合には、2.5mol%MgO固溶により還元速度がわずかに増大することが明らかになった。

3・3 還元中断試料の断面観察

Fig. 4は、還元中断試料の断面のマクロ写真を示した。純粋なNiOの場合、1273Kで還元された試料の断面では、明確なNi/NiO界面が観察され、還元反応がマクロ的にトポケミカルに進行していることが明らかであった。しかしながら、

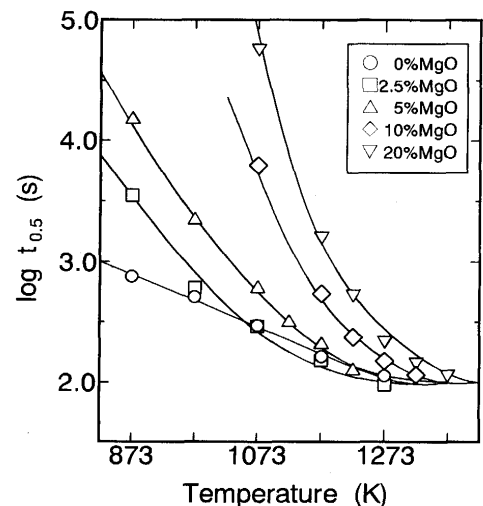


Fig. 3. Effect of MgO content and temperature on the reduction time, $t_{0.5}$, of NiO containing MgO.

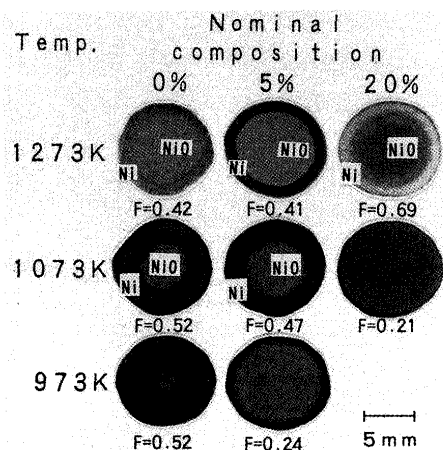


Fig. 4. Cross sections of the pellets reduced partially.

Table 1. Results of cross section of partially reduced the pellets.

Reduction temperature	Nominal composition				
	0% MgO	2.5% MgO	5% MgO	10% MgO	20% MgO
1373 K			T	T	T
1273 K	T	T	T	T	Z
1173 K	T	T	T	T	H
1073 K	T	T	Z	Z	H
973 K	Z	Z	H	H	—
873 K	H	H	H	—	—

T : topo-chemical reaction
Z : zone reaction
H : homogeneous reaction

還元温度の低下とともにNi/NiO界面は不明瞭となり、973 K以下で反応帯の形成が認められた。

一方、Fig. 4において同一温度に対する試料断面のマクロ写真を比較してみると、例えば1073Kの場合、5 mol%MgO固溶試料の断面では、純粋なNiOよりもNi/NiO界面が不明瞭となり、必ずしも還元がトポケミカルに進行しているとはいえない。さらに、20mol%MgO固溶試料では、還元反応が試料断面の全体におよび、マクロ的に均一反応の様相を呈した。ここには示していないが、20mol%MgO固溶試料の断面中心部を光学顕微鏡観察した結果、固溶体粒子表面上に金属Ni殻が生成しているのが認められた。このNi殻の生成が、1273K以下で高MgO固溶量試料の還元速度を著しく減少させた要因の一つと考えられる。

Table 1には、各還元温度とMgO固溶量によるマクロ的な還元形態をまとめて示した。全体的にはMgO固溶量の減少、および温度の増大とともに還元がトポケミカルに進行する。

以上より、20mol%までMgO固溶したNiOを還元するには、1273K以上の温度が必要であることが明らかになった。

3・4 還元速度の解析方法

還元速度の解析は、還元がマクロ的にトポケミカルに進行している試料に対して行った。一界面未反応核モデルに

もとづくガス境膜内拡散、生成物層内ガス拡散および界面化学反応を考慮したYagi & Ono⁷⁾の混合律速式、(1)式を本実験結果の解析に使用した。

$$Y = \frac{r_0}{6De}X + \frac{1}{kc(1+1/K)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

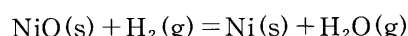
$$X = 3f - 2f^2$$

$$Y = \frac{C_{H_2}^e - C_{H_2}}{\rho_0 r_0} \cdot \frac{t}{f} + \frac{1}{k_f} \cdot \frac{(3 - 3f + f^2)}{3}$$

$$f = 1 - (1 - F)^{1/3}$$

(1)式にしたがい、YをXに対してプロットし、その直線の切片から化学反応速度定数kcを求め、傾きから生成物層内有効拡散係数Deを求めた⁷⁾。

ここでKは、(2)式に示す還元反応の平衡定数⁹⁾である。



$$K = \exp(3.594 + 1388/T) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$C_{H_2}^e$ は、(2)式より求まる平衡 H_2 濃度で、その計算には酸化物固溶体のNiOの活量⁹⁾を考慮した。 k_f はガス境膜内物質移動係数で、Rantze-Marshallの式より算出した k_g に(3)式に示す収支抵抗¹⁰⁾を考慮して求めた。

$$1/k_f = 1/k_g + 4\pi r_0^2/V_T \quad \dots\dots\dots (3)$$

なお、 k_f の算出に必要な H_2 の粘性、拡散係数の値は、近江と碓井の検討結果¹¹⁾をもとに計算した。

3・5 解析結果

Fig. 5は、解析結果の一例として1273Kにおける混合律速プロットを示した。10mol%MgO固溶量までのプロットは、ほぼ良好な直線関係を示した。一方、20mol%MgO固溶試料では、Table 1に示したようにわずかに反応帯の形成が認められる。しかし、 $X > 0.6$ で直線関係が得られたことから、この期間をトポケミカル反応と見なし、解析に使用した。

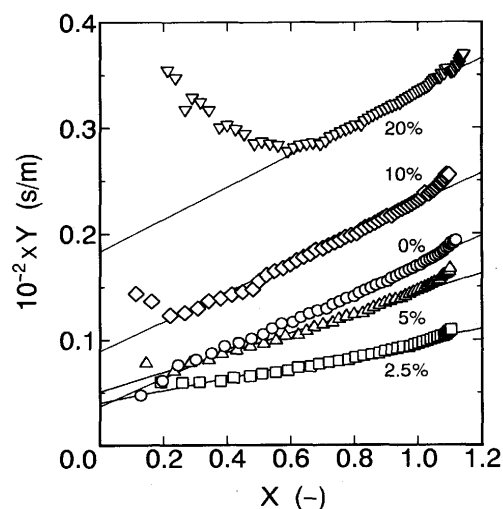


Fig. 5. Graphical analysis of the reduction rate of NiO containing MgO reduced at 1273K according to equation (1).

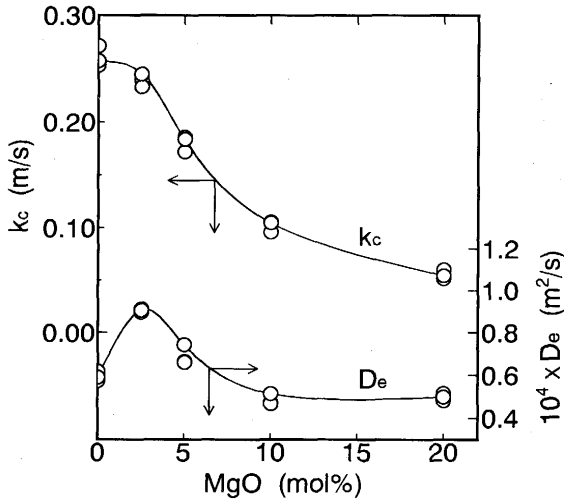


Fig. 6. MgO content dependence of the chemical reaction rate constants and the intraparticle diffusion coefficients at 1273K.

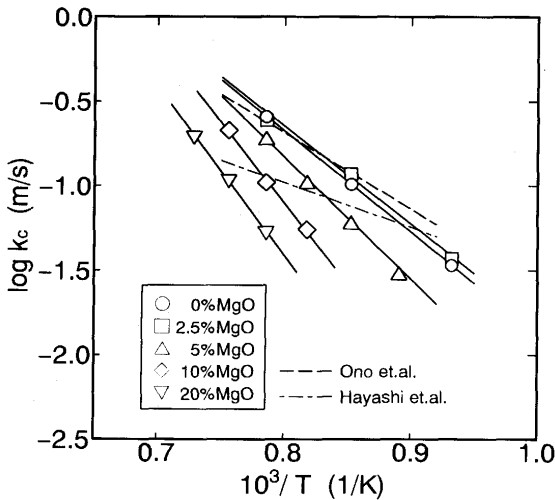


Fig. 7. Temperature dependence of the chemical reaction rate constants.

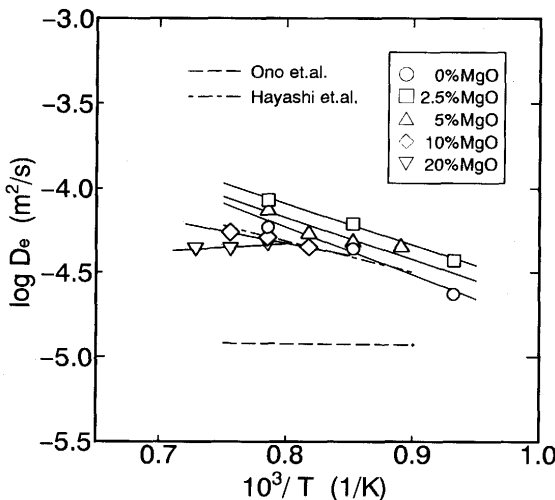


Fig. 8. Temperature dependence of the intraparticle diffusion coefficients.

Table 2. Temperature dependence of chemical reaction rate constant and intraparticle diffusion coefficient.

Nominal composition (mol%)	Chemical reaction rate constant kc (m/s)	Intraparticle diffusion coefficient De (m ² /s)
0% MgO	$1.3 \times 10^4 \exp(-114.6 \times 10^3/RT)$	$8.6 \times 10^{-3} \exp(-52.4 \times 10^3/RT)$
2.5% MgO	$4.3 \times 10^3 \exp(-104.2 \times 10^3/RT)$	$7.2 \times 10^{-3} \exp(-46.8 \times 10^3/RT)$
5% MgO	$2.5 \times 10^3 \exp(-148.5 \times 10^3/RT)$	$2.5 \times 10^{-3} \exp(-38.1 \times 10^3/RT)$
10% MgO	$3.3 \times 10^2 \exp(-182.4 \times 10^3/RT)$	$7.2 \times 10^{-4} \exp(-28.5 \times 10^3/RT)$
20% MgO	$2.7 \times 10^1 \exp(-187.5 \times 10^3/RT)$	$7.8 \times 10^{-6} \exp(-19.7 \times 10^3/RT)$

Fig. 6 は、混合律速プロットから得られた1273Kのkc, DeとMgO固容量の関係を示した。kcは、2.5mol%MgO固容量ではわずかに減少したが、それ以降MgO固容量の増加とともに著しく減少した。一方、Deは、2.5mol%と5mol%MgO固容量に最大値をとった。しかし他のMgO固容量のDeには、大きな差異が認められなかった。

さらに、広範囲の結果からkcとDeを求め、その温度依存性をおのおのFig. 7, Fig. 8に示した。なお、比較のために純粋なNiOのH₂還元を行った林らの結果¹²⁾と小野ら¹³⁾の結果も同掲した。Fig. 7に示すように、純粋なNiOのkcは、小野らの結果とほぼ一致した。また、いずれの試料の場合でも、log kcと温度の逆数の間には、良好な直線関係が得られた。一方、Fig. 8に示すように、純粋なNiOのDeは、小野らの結果よりもかなり大きな値を示した。小野らは気孔率0.12の試料を使用しているのに対して、林らと本実験では気孔率0.2の試料を使用したために、このような相違が生じたと考えられる。また、いずれの試料の場合でも、log Deと温度の逆数の間には、kcの結果と同様に良好な直線関係が得られた。

さらに、Table 2には、Fig. 7とFig. 8の結果を最小二乗法で整理し、得られた関係式を示した。kcの活性化エネルギーは、多少ばらつきがあるがMgO固容量の増加とともに114.6kJから187.5kJに増加した。これに対して、Deの活性化エネルギーは、MgO固容量の増加とともに52.4kJから-19.7kJに減少し、見掛け上、20mol%MgO固溶試料では、負の値を有した。

3・6 kcにおよぼすMgO固容量の影響

MgO固溶試料の総括還元速度の減少は、Fig. 6に示したようにkcがMgO固容量の増加とともに著しく減少したことが、おもな要因の一つと考えられる。しかも、Table 2に示したように、kcの活性化エネルギーがMgO固容量の増加とともに増大しており、還元反応の素過程がMgO固溶により影響を受け、還元速度を減少させたと考えられる。

(1)式から得られたkcは、厳密には見掛けの化学反応速度定数であり、酸化物固溶体のNiOの活量の項を含んでいる。他方、白根⁹⁾によれば酸化物固溶体中のNiOの活量は、1273KでわずかにRaoultの法則から負に偏位する。しかし、Fig. 6で示されたkcの減少は、NiOの活量の減少だけでは説明

できない。ゆえに、この kc の著しい減少に対しては、還元反応界面 (NiO/Ni/H₂の3相共存部分) の減少¹⁴⁾や、反応界面の酸化物固溶体側でのMgの濃縮¹⁵⁾などの他の要因を考慮する必要がある。

3・7 DeにおよぼすMgO固溶量の影響

Fig. 6 に示したように、Deは2.5mol%MgOと5 mol%MgO固溶量で最大値を示した。この傾向は、従来の報告⁷⁾¹¹⁾から還元生成物層内の気孔構造がMgO固溶によって変化したものと思われる。そこで、還元生成Niの気孔率の測定、および電子顕微鏡観察を行った。

Fig. 9 は、1273Kで還元した還元率100%試料の気孔率 ϵ_{Ni} とMgO固溶量の関係を示した。ここで、 ϵ_{Ni} の算出には、Ni中にMgOがち密な別相として残留していると仮定したときのNiの真密度を用いた。さらに、1273Kでの生成物層内のH₂-H₂Oのガス拡散が、おもに分子拡散であると仮定して、測定した ϵ_{Ni} をもとに(4)式より生成物層内の迷宮度 ξ_{Ni} を求めた。この結果も、Fig. 9に同掲した。

$$De = D_{H_2-H_2O} \epsilon_{Ni} \xi_{Ni} \dots \dots \dots (4)$$

ϵ_{Ni} は、2.5mol%MgO固溶によって著しく増加するが、10 mol%MgO固溶量以上では、0.48のほぼ一定値を示した。一方、純粋なNiOの ξ_{Ni} は、2.5mol%MgOと5 mol%MgO固溶量の間値を示した。さらに、 ξ_{Ni} は2.5mol%MgO固溶量で最大値をとったのち、MgO固溶量の増加とともに減少していくが、10mol%MgOと20mol%MgO固溶量の間には大きな差異が認められなかった。また、Fig.10は、還元生成Ni層内の電子顕微鏡観察の結果を示した。純粋なNiO (Fig.10 a) の場合、連続していると思われる1 μ mの気孔が認められた。一方、2.5mol%MgO固溶試料 (Fig.10b) の場合、気孔径は、純粋なNiOの結果に比較して増大していた。

純粋なNiOの場合、Fig. 9の最小の ϵ_{Ni} とFig.10の電子顕微鏡観察結果から考えて、還元生成Ni粒子間の焼結が著しい

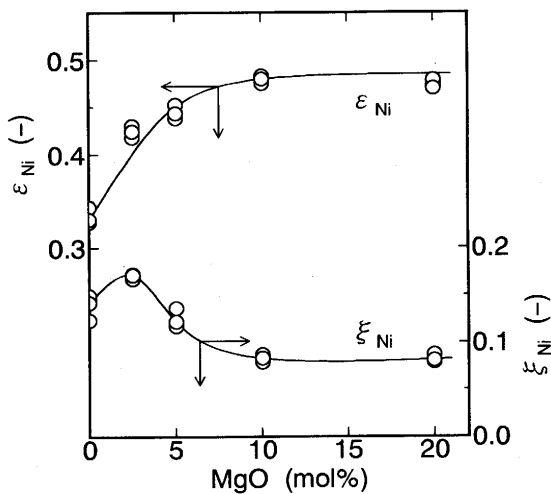
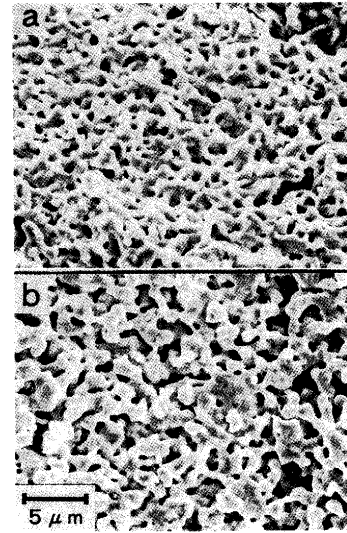


Fig. 9. Effect of MgO content on the porosity, ϵ_{Ni} , and the labyrinth factor, ξ_{Ni} , of Ni reduced at 1273K.



a) pure Ni, b) Ni containing 2.5% MgO

Fig. 10. SEM micrographs of Ni reduced at 1273K.

と推察される。したがって、おもに ϵ_{Ni} の減少によってDeが小さな値を有したものと考えられる。これに対して、2.5 mol%MgO固溶試料の場合、純粋なNiOに比較して ϵ_{Ni} および気孔径が増大したことから、還元生成Ni粒子間の焼結がMgO固溶によって抑制されたと推察される。この結果は、ガス拡散に対して有利であり、ゆえにDeが純粋なNiOよりも増加したと考えられる。したがって、1273Kでの2.5mol%MgO固溶試料の総括還元速度の増加は、おもに ξ_{Ni} の増加が原因と見なせる。さらに、MgO固溶量の増加は、還元生成Ni粒子の焼結状態がやや不十分となる。その結果、生成Ni層内は多孔質になり、 ξ_{Ni} の減少、すなわちガス拡散経路は複雑になっていると考えられる。

3・8 本実験結果とウスタイトの結果との比較

NiO-MgO系のH₂還元は、Parravano³⁾、井口⁴⁾、林と井口¹²⁾によって報告されているだけである。彼らの報告でもMgO固溶によって還元速度は減少しており、本実験における1073 K以下の結果とほぼ一致している。しかし、彼らは、すべての温度領域で還元速度の減少効果を報告しており、本実験における1073K以上での2.5mol%MgO固溶による増大結果とは相反した。

他方、同様の酸化物固溶体の還元実験としては、FeO-MgO系が報告されている。しかし、還元速度におよぼすMgO固溶の効果については、見解^{15)~21)}が分かれている。多孔質ペレット状ウスタイトをH₂還元した井口と井上¹⁶⁾は、構成粒子表面上のち密鉄の生成によって¹⁷⁾、還元速度が減少し、ち密鉄殻内酸素拡散律速で解析できることを報告している。本実験の場合、1073K以下でのMgO固溶による還元速度の減少効果は、井口と井上¹⁶⁾の結果とほぼ一致する。さらに、高MgO固溶量試料で認められた還元Niの生成の様相は、FeO-MgO系¹⁶⁾¹⁷⁾とほぼ同様であると考えられる。しかしながら1073K以上では、必ずしもFeO-MgO系の結果とは一致

しなかった。すなわち、還元速度は、2.5mol%MgO固溶により逆に増加しており、その還元の様相は、トポケミカル反応を呈した。

4. 結言

NiO-MgO酸化物固溶体の最適還元条件をえるために、気孔率0.19を有する0~20mol%MgO固溶試料を873~1373KでH₂還元し、以下の結果をえた。

1)すべてのMgO固溶試料を還元するには1273Kの高温が必要であった。

2)1073K以下でMgO固溶試料の還元速度は、MgO固溶量の増加および還元速度の低下とともに減少した。しかし、1073K以上では2.5mol%MgO固溶により還元速度は、逆に増大した。また、還元の様相は、MgO固溶量の増加、および還元温度の減少とともにトポケミカル反応から均一反応へと変化した。

3)一界面未反応核モデルにもとづく混合律速式により還元速度を解析した。1273Kでのkcは、MgO固溶量の増加とともに減少し、また、その活性化エネルギーは、MgO固溶量の増加とともに増加した。

4)一方、1273KでのDeは、2.5mol%と5mol%MgO固溶量に最大値をとるが、他の固溶量では、ほぼ一定値を示した。2.5mol%MgO固溶試料の総括還元速度の増大は、おもに ξ_{Ni} の増加によるものと考えられる。

5)1073K以下におけるMgO固溶による還元速度の減少効果および還元進行の様相は、MgO固溶ウスタイトの多孔質ペレットを還元した報告と良く一致していた。しかし、1073K以上では、良い一致が認められなかった。

記号

- $C_{H_2}^b, C_{H_2}^s$: H₂のバルク、平衡濃度(mol/m³)
- De: 生成物層内有効拡散係数(m²/s)
- F: 還元率(-)

- K: 平衡定数(-)
- kc: 化学反応速度定数(m/s)
- k_f: ガス境膜内物質移動係数(m/s)
- k_g: Rantzらの式から得られるガス境膜内物質移動係数(m/s)
- R: 気体定数(J/mol·K)
- r₀: 試料粒子半径(m)
- T: 還元温度(K)
- t: 還元時間(s)
- V_T: ガス流量(m³/s)
- ϵ_{Ni} : 還元生成Niの気孔率(-)
- ξ_{Ni} : 還元生成Niの迷宮度(-)
- ρ_0 : NiOのモル密度(mol NiO/m³)

文 献

- 1) 例えば, J.S.Benjamin: Metall. Trans., **1** (1970), p.2943
- 2) 例えば, A.F.Benton and P.H.Emmet: J.Amer.Chem Soc., **46** (1924), p.2728
- 3) G.Parravano: J.Amer.Chem.Soc., **74** (1952), p.1194
- 4) 井口義章: 日本金属学会誌, **46** (1982), p.696
- 5) T.Yamashina and T.Nagamatsuya: J.Phys.Chem., **70** (1966), p.357
- 6) 高橋勝彦, 浅田 實, 川上正博: 鉄と鋼, **79** (1993), p.555
- 7) T.Yagi and Y.Ono: Trans. ISIJ, **8** (1968), p.377
- 8) 講座・現代の金属学, 非鉄金属製錬(日本金属学会編), (1980), p.315
- 9) 白根義則: 日本金属学会誌, **46** (1982), p.148
- 10) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, **55** (1969), p.1297
- 11) 近江宗一, 碓井健夫: 鉄と鋼, **59** (1973), p.1888
- 12) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 日本金属学会誌, **51** (1987), p.319
- 13) 小野陽一, 上甲忠嗣: 鉄と鋼, **63** (1977), p.1785
- 14) W.Pluschke and B.V.S.Sarma: Arch.Eisenhüttenwes., **45** (1974), p.23
- 15) 佐多敏之, 後藤和弘: 鉄と鋼, **67** (1981), S762
- 16) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, **65** (1979), p.1692
- 17) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **72** (1986), p.2040
- 18) R.Piepenbrock, K.Kochl and G.Tromel: Arch. Eisenhüttenwes., **47** (1976), p.141
- 19) S.E.Khalafalla and P.L.Weston, Jr: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), p.1494
- 20) M.Moukassi, M.Gougeon, P.Steinmetz, B.Dupre and C.Gleitzer: Metal. Trans. B, **15** (1984), p.383
- 21) 稲見 隆, 児玉惟孝, 戸田欽二, 岩井雅治: 鉄と鋼, **67** (1981), S670