$(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ の CO 還元挙動と微細組織

高橋勝彦^{*†} 横山総二郎^{*††}

浅田 實^{**} 川上正博^{*}

^{*}豊橋技術科学大学工学部

^{**}富山工業高等専門学校環境材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 12 (1997), pp. 1358-1364

CO Reduction Behavior of $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ Pellet and Microstructure of Reduced Nickel

Katsuhiko Takahashi^{*†}, Soujiro Yokoyama^{*††},
Minoru Asada^{**} and Masahiro Kawakami^{*}

^{*}Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441

^{**}Department of Ecomaterials Engineering, Toyama National College of Technology, Toyama 939

CO reduction of $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ pellets was carried out to make the oxide particles dispersion strengthened metal. The reduction rate of $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ pellets was analyzed by an unreacted-core model. The microstructure of reduced nickel phase was observed by using SEM and TEM. The results are summarized as follows.

The reduction rate of the pellets with less than 5% MgO was larger than that of pure NiO, while that with more than 10% MgO was smaller. The well-sintered nickel phase was formed from pure NiO but the porous nickel was formed from $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ solid solutions. The fine particles of magnesia were uniformly dispersed in the nickel phase reduced from $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$. The diameter of them were 10~40 nm. During the reduction, the increment of magnesia content in solid solution was observed at the reaction interface. The chemical reaction rate constant decreased remarkably due to the enrichment of magnesia content at the reaction interface. In addition, because this local enrichment results in an uneven distribution of reduction rate across the reaction interface, fine particles of magnesia were precipitated from this region in metallic nickel consequently.

It is seen that the metal containing the fine oxide particles can be obtained by the present method.

(Received June 9, 1997)

Keywords: solid solution, CO reduction, mechanism, morphology, reduced nickel, MgO particle, oxide particles dispersion strengthened metal

I. 緒 言

高温下において負荷状態で使用可能な粒子分散強化材料の機械的性質は、分散粒子の安定性、形態、粒子径、分布などの影響を受け、とくに微細粒子をマトリックス中に均一分散させることが重要である。そこで、これら因子を制御するために幾つかの製法が報告⁽¹⁾されているが、さらに容易な方法で製作することができれば、粒子分散強化材料の使用範囲はより広がることが期待される。

著者らは新規の方法による粒子分散強化材料の製作を試みている。すなわち、二元系酸化物固溶体から金属へ還元する過程で、還元条件を制御することにより一方を酸化物として還元生成金属中に析出させ、その酸化物が微細粒子として金

属中に分散した場合、ナノ複合材料を製作できることが予想される。この考えをもとに、前報では、モデルケースとして全率固溶体 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ の H_2 還元を行い、還元過程の解析や還元ニッケルの微細組織を観察して、ナノ複合材料の製作の可能性を検討した⁽²⁾。

一方、従来より NiO の複合酸化物のガス還元に関する研究⁽³⁾⁻⁽⁵⁾が幾つか行われているが、還元ニッケル中に析出する難還元性酸化物について検討した研究はほとんど見あたらない。また、NiO の還元に関する研究⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾の多くは H_2 還元であり、CO 還元に関連した報告⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾は少ないため、その還元挙動は必ずしも十分に解明されているとはいえない。そこで、 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ の CO 還元を行い、その還元挙動と還元ニッケルの微細組織観察を行った。

II. 実験方法

試料粉末には市販試薬 NiO と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用い、固溶体および被還元ペレットの作製は前報⁽²⁾と同様の方法と条件で

† 現在：富山工業高等専門学校(Present address: Toyama National College of Technology)

†† 豊橋技術科学大学大学院生、現在：(株)トヨタマックス(Graduate Student, Toyohashi University of Technology, Present address: TOYOTA MACS)

Table 1 Properties of (Ni_{1-x}Mg_x)O pellets.

Magnesia content (%)	Radius r_0 /mm	Total porosity P_0 (-)	Specific surface area $S_0/10^6 \text{ m}^{-1}$
0	4.7~4.9	0.22~0.24	1.95~2.69
2.5	4.7~4.9	0.25~0.29	2.38~3.28
5	4.7~4.9	0.23~0.26	1.97~2.58
10	4.7~4.8	0.22~0.25	1.19~1.55
20	4.7~4.8	0.20~0.23	0.72~1.17

行った。Table 1 は、被還元ペレットの半径、全気孔率、ならびに比表面積を示した。これら物性値は前報⁽²⁾よりもわずかに大きく、また固溶量 0% と固溶体では差異が認められた。さらに固溶体の全気孔率と比表面積は、NiO 粒子間の焼結が MgO の固溶により影響を受けるため⁽¹¹⁾、固溶量 2.5% で最大値をとった後、固溶量の増加とともに減少した。とくに、比表面積は MgO の固溶による影響が著しい。

還元には前報⁽²⁾と同様の自動記録熱天秤を用いた。N₂ 気流中で昇温し所定の還元温度に到達後、CO₂ ガス吸収器を通し流量測定 ($66.67 \times 10^{-6} (\text{S.T.P.}) \text{ m}^3/\text{s}$) を行った市販高純度 CO ガスを熱天秤に流入した。還元温度は 1173 K, 1273 K, 1373 K の三水準とし、一部 1073 K の還元も行った。所定の還元時間 (5.4 ks 一定) 経過後、還元終了試料は炉上部に引き上げて N₂ 気流中で急冷した。

還元中断試料ならびに還元終了試料を切断、研削して製作した薄片を X 線回折、SEM 観察および EPMA による分析に用いた。さらに、還元終了試料を粉碎して製作した粉末を TEM 観察および EDX による分析に使用した。

Ⅲ. 実験結果ならびに考察

1. (Ni_{1-x}Mg_x)O の CO 還元挙動

Fig. 1 に 1273 K における (Ni_{1-x}Mg_x)O の還元率曲線を示した。なお、本実験条件において MgO は還元されないで、縦軸の還元率は NiO に対応する酸素の除去率に等しい。MgO 固溶量 0% を基準とした場合、還元速度は MgO 固溶量 2.5% で著しく増大し、また MgO 固溶量 5% でもわずかながら増大した。しかし、MgO 固溶量 10% および 20% では、還元速度は逆に 0% よりも減少した。他の還元温度でも同様の結果が得られたが、MgO 固溶量 2.5% における還元速度の促進効果は、還元温度の低下とともに減少した。

一例として Fig. 2 に還元中断試料の断面のマクロ観察結果を示した。Table 2 はそのまとめである。なお、写真中の白色部が還元ニッケル層、灰色部が未還元 NiO 層である。また、一部のペレットに割れが認められるが、これはペレットの切断時に生じたものである。本実験条件では、大部分の試料で還元ニッケル層と未還元 NiO 層の境界が認められ、マクロ的な反応様相はトポケミカル反応を呈した。しかし、顕微鏡による微視的観察の結果、固溶体試料では、還元ニッケル層と未還元 NiO 層の境界が必ずしも明瞭ではなく、わ

Fig. 1 Reduction curves of (Ni_{1-x}Mg_x)O pellets at 1273 K.

Fig. 2 Cross-sections of partially reduced pellets.

Table 2 Summary of cross sectional features of partially reduced pellets.

Temperature T/K	Magnesia content (%)				
	0	2.5	5	10	20
1373	T	T	T	T	T
1273	T	T	T	T	T or Z
1173	T	T	T	T or Z	Z
1073	T	T or Z	Z		

T: Topo-chemical reaction

Z: Zone reaction

ずかな反応層が観察された。還元温度の低下あるいは固溶量の増加により境界がより不明瞭となり、反応の様相はトポケミカル反応から反応層を形成する反応へと変化した。

2. 還元による組織変化

Fig. 3 に 1273 K で還元した還元終了試料の X 線回折結果を示した。なお、図中には固溶体(MgO 固溶量10%)の結果も同掲した。還元終了試料の場合、還元によるニッケルの回折線(図中の▼印)が新たに認められた。さらに、MgO に対応する回折線(図中の▽印)では、固溶体の場合よりも低角度側へのシフトが観察され、その回折線強度は固溶量の増加とともに増大した。そこで、これら低角度側へシフトした回折線から格子定数を試算したところ、すべての還元終了試料で 0.421 nm が得られた。この値は、純粋な MgO の格子定数(0.4213 nm)とほぼ一致した。他の還元温度における還元終了試料でも同様な結果が得られた。

3. 還元終了試料の組織観察

まず、還元終了試料の全気孔率を測定した。その結果を Fig. 4 に示した。すべての還元温度で、気孔率は固溶量 0% が最も小さく、固溶量の増加とともに増加した。とくに、0% では還元温度の影響が顕著で、温度の上昇により 1373 K で約 0.36 へ著しく減少した。これに対して、固溶体の場合は、温度の影響は小さく、1273 K まで 0.45~0.52 の高い値を示した。

Fig. 5 は 1273 K における還元ニッケル層の破断面を SEM により観察した結果である。固溶量 0% の場合、ち密

な還元ニッケルを生成し、ニッケル粒子間の焼結状況は顕著であることが観察された。また、気孔径は被還元ペレットのそれよりも粗大化していた。同様の結果は高温還元を行った他の研究⁽⁶⁾でも報告されている。これに対して、固溶量 10% の場合、還元ニッケル粒子表面に約 0.1 μm の細孔が数多く観察され、ニッケル粒子間の焼結はほとんど進行してい

Fig. 4 Porosity of reduced pellets at different temperature.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of reduced nickel and solid solution.

Fig. 5 Microstructure of reduced nickel at 1273 K by SEM.

なかった。0%に比較して、10%では還元ニッケル層の細孔構造は複雑化していることが予想される。他の2.5%, 5%, 20%もほぼ同様の結果であった。以上のごとく、還元ニッケル層の形態は0%の場合と固溶体の場合では著しく異なっていることが明らかになった。

また、上述の10%試料につき EPMA により O と Mg の面分析を行った結果、MgO の偏析は認められず、ほぼ均一に析出していると見なすことができた。

つぎに、還元終了試料の TEM 観察を行い、その結果を Fig. 6 に示した。(a)は還元ニッケル粒子を直接観察した結果であり、(b)は還元終了試料を NH₄OH と (NH₄)₂CO₃ の混合液で溶解後、ろ過により採取された残さを示している。ただし(b)の右下や中央部の 200~300 nm の灰色部は未溶解ニッケル粒子である。(a)では 10~40 nm 程度の黒色の粒子が灰色の還元ニッケル粒子中に観察された。観察領域を電子線回折測定ならびに EDX による分析を行った結果、これらの微細粒子は MgO であることを同定した。他の領域でも MgO 粒子はニッケル中にほぼ均一に析出していた。また、

(b)の場合、上述の溶液ではニッケルだけが溶解されるので、残さの大部分は MgO とみなすことができ、直接観察結果(a)とほぼ同様の粒子が観察された。

Table 3 に還元ニッケル中に析出した MgO の平均粒子径のまとめを示した。本報で得られた平均粒子径はいずれの試料も 20~40 nm の範囲にあり、非常に微細な MgO 粒子を含有した還元ニッケルが得られた。ただし、還元温度が 1373 K に上昇した場合、あるいは MgO 含有量が 20% に増加した場合では、平均粒子径はわずかに増加し、粒子径分布の範囲も広がる傾向にあった。

4. 還元速度の解析

(Ni_{1-x}Mg_x)O の還元がマクロ的にトポケミカル反応の様相を示したことから、一界面未反応核モデルによる混合律速を仮定して、還元速度の解析は式(1)を用いて行った。式中のガス境膜内物質移動係数 k_f (m/s)は、従来の報告⁽¹²⁾をもとに算出し、化学反応速度定数 k_c (m/s)と生成物層内有効拡散係数 D_e (m²/s)は、Yagi と Ono の解法⁽¹³⁾から求めた。また平衡定数 $K_e(-)$ は、式(2)に示した純粋な NiO の CO 還元反応の平衡定数⁽¹⁴⁾に、白根⁽¹⁵⁾が測定した $a_{NiO}(-)$ を用いて再計算した。

$$Y = \frac{r_0}{6D_e} X + \frac{1}{k_c(1+1/K_e)} \quad (1)$$

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

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

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

$$K_e = \exp(-0.237 + 5715/T) \quad (2)$$

ここで C_{CO}^e , C_{CO}^b は CO ガスの平衡濃度とバルク濃度(mol/m³), F は還元率(-), r_0 は被還元ペレット半径(m), t は還元時間(s), T は還元温度(K), ρ_0 は被還元酸素濃度(mol/m³)である。なお、解析に必要なガスの粘性係数や拡散係数および収支抵抗は、従来の報告⁽¹²⁾をもとに算出した。

Fig. 7 に式(1)の X と Y の関係を 1273 K の結果をもとに示した。固溶量 0% から 10% までは広範囲にわたって直線関係が得られ、また 20% でも $X \geq 0.3$ ではほぼ良好な直線関係が得られたことから本実験結果に式(1)が適用できると見なした。

Fig. 8 は k_c と固溶量の関係、ならびに Fig. 9 は D_e と固溶量の関係を示した。なお、比較のために従来の CO 還元の結果ならびに前報⁽²⁾の H₂ 還元の結果も同掲した。固溶量 0% における k_c は重松ら⁽⁵⁾や Szekely と Lin⁽¹⁰⁾と比較して大きな値を示した。各々、使用した被還元試料の形態に大きな違いがあるが、この相違の主たる原因は不明である。また、温度の上昇による k_c の増加は非常にわずかであり、Krasuk と Smith⁽⁹⁾と Szekely と Lin⁽¹⁰⁾も同様の小さな温度依存性を報告をしている。固溶体の k_c はすべての還元温度で 0% から 2.5% で顕著に増加し最大値を示した後、固溶量の増加とともに減少した。一方、 k_c ほど顕著ではないが、 D_e も

Fig. 6 TEM of nickel containing 10% MgO reduced at 1273 K.

Table 3 Average diameter of MgO particles in reduced nickel. (nm)

Temperature T/K	Magnesia content (%)			
	2.5	5	10	20
1373	27	24	29	35
1273	20	21	21	25
1173	22	21	23	27

Fig. 7 Graphical analysis of the reduction rate at 1273 K according to equation (1).

Fig. 8 Effect of MgO content on the chemical reaction rate constant.

0%から2.5%でわずかな増加を示した後、MgO 固溶量の増加とともに緩やかに減少した。

5. 速度定数におよぼす MgO 固溶の影響

(1) 固溶量 0% の場合

生成物を伴った還元反応が進行するためには、ガス/酸化物/生成物の3相が共存する場所を必要とする⁽⁸⁾。しかしながら、0%における1173 K以上でのち密な還元ニッケルの焼結は、多孔質ニッケルを生成する固溶体と比較して、ガス-酸化物界面の単位面積あたりの3相が共存する場所の減少

Fig. 9 Effect of MgO content on the effective diffusion coefficient.

の原因となる。その結果、固溶体と比較して0%で k_c が顕著に減少したと考えられる。さらに、生成物層内ガス拡散がおもに分子拡散とすれば、 D_e は以下の式で表すことができる。

$$D_e = D_{AB} \cdot \varepsilon \cdot \delta \quad (3)$$

ここで D_{AB} は相互拡散係数(m^2/s)、 ε は生成物層の気孔率(-)、 δ は迷宮度(-)である。 ε に還元終了試料の気孔率 P を用いれば、0%における気孔率が最も小さいことから、これに伴って D_e も小さくなったと考えられる。したがって、0%の場合は固溶体の場合と大きく異なり、ち密ニッケル層の生成による還元ガスの侵入の阻害からトポケミカル反応の様相を示し、主にニッケル層の焼結により化学反応と生成物層内ガス拡散に影響をおよぼしていると考えられる。

(2) 固溶体の場合

本報には示していないが、供試ペレットの気孔率や比表面積の減少とともに k_c が減少することを予備実験で観察している。これに関して小野と村山⁽¹⁶⁾は式(1)の k_c は見かけの定数であり、被還元ペレットの細孔構造に依存することを報告している。ここで、Fig. 6の k_c におよぼすMgO固溶の影響は、被還元ペレットの気孔率や比表面積が0%から2.5%で増加し最大値を示した後、固溶量の増加とともに減少する挙動に類似している。したがって、 k_c は被還元ペレットの細孔構造に影響を受けている可能性がある。そこで、まず最初に k_c と被還元ペレットの細孔構造の関係を検討した。

小野と村山⁽¹⁶⁾は、一界面未反応核モデルを中間モデル⁽¹⁷⁾およびグレンモデル⁽¹⁸⁾と比較して、 k_c と被還元ペレットの細孔構造の関係を次のように導いた。

$$k_c = \sqrt{D_{S0} \cdot k_s \cdot S_0 / (1 + 1/K_e)} \quad (4)$$

ここで D_{S0} は反応層内拡散係数(m^2/s)、 k_s はグレンモデルに

における化学反応速度定数(m/s), S_0 は被還元ペレットの比表面積(m⁻¹)である。

本実験結果から反応層の細孔構造は明らかにできない。そこで、式(3)をもとに迷宮度 δ が還元過程によらず一定であり、反応層の気孔率が被還元ペレットの気孔率 $P_0(-)$ と還元終了試料の気孔率 $P(-)$ の中間にあるとして、 D_{S0} を、以下の式を用いて D_e に置き換える。

$$D_{S0} = \alpha \cdot D_e \quad (5)$$

$$\alpha = (P - P_0) / 2P \quad (6)$$

他方、以下の式でガス-酸化物界面の単位面積あたりの反応速度 v (mol/m²·s) が表されるとする。

$$v = a_{NiO} \cdot k \cdot C_{CO} - a_{Ni} \cdot k' \cdot C_{CO_2} \quad (7)$$

k, k' は正逆反応の反応速度定数(m/s), C_{CO}, C_{CO_2} は反応界面における CO, CO₂ 濃度(mol/m³), a_{NiO}, a_{Ni} は NiO, ニッケルの活量(-)である。正逆反応の反応速度定数が平衡定数 $K_e = k/k'$ で表示できるとすれば、本実験条件(1273 K で $K_e = 70$)では式(7)の右辺の第 2 項がほとんど無視でき、反応速度は NiO の活量に依存することになる。一方、グレインモデルでは反応速度に対して反応物層の比表面積を考慮しているので、 k_s は式(7)の反応速度定数と同様に活量を含んだ以下の式に書換えられる。

$$k_s = a_{NiO} \cdot k \quad (8)$$

以上により、式(4)を書き直すと以下の関係が得られる。

$$k_c / \sqrt{a_{NiO} \cdot \alpha \cdot D_e} \propto \sqrt{S_0} \quad (9)$$

Fig. 10 は、1273 K と 1373 K の結果から式(9)の左辺と S_0 との関係を示した。ここで、 a_{NiO} は白根⁽¹⁵⁾が 1273 K で測定した値を用いた。図から明らかなように、固溶量 2.5~20% の固溶体の結果には、いずれの温度でも見掛け上は直線関係が得られた。なお、2.5% の結果は直線の右上に位置し、固溶量の増加とともに左下へ移行する。また、0% の結果は前節のごとく生成物層に相違が認められたので除いた。Fig. 10 では MgO 固溶による NiO の不活性は活量で考慮し

Fig. 10 Relation between rate constant parameters and specific surface area of pellet.

たので、主に k_c の変動が被還元ペレットの比表面積に依存するならば、直線の傾きは 1/2 になるはずである。しかしながら、本報におけるその傾きは 1/2 より大きな値をとった。この大きな傾きは、被還元ペレットの細孔構造の影響だけでなく、さらに他の要因を考慮する必要性を示唆している。

6. 反応界面における Mg 濃度の増加

Fig. 11 に還元中断試料の反応界面における未還元 NiO 領域の Mg 濃度を EPMA により分析した測定結果を示した。なお、縦軸は反応界面の測定濃度 $C_{INT}(\%)$ とペレット中央部の測定濃度 $C_{BUL}(\%)$ の比で表した。すべての試料で Mg 濃度の増加が認められ、Mg 濃度は 1373 K, 2.5% で固溶量の約 2 倍の値を示し、その後固溶量の増加とともに減少した。また、その増加の割合は、還元温度の低下とともに減少しているのが認められた。

反応界面の Ni イオンの多くは、酸素イオン除去反応により金属ニッケルになるので、界面では Ni イオンが減少する。それに伴って、空孔濃度が減少し⁽¹⁹⁾、界面の Mg イオンが相対的に増加するので、Mg イオンの多くは界面から固溶体側へ拡散するはずである⁽²⁰⁾。ここで、Fig. 11 における Mg 濃度の測定場所は、EPMA のビーム径の問題から厳密な反応界面でなく、界面から約 0.5~1 μm 離れた場所である。したがって、測定値は界面から拡散した Mg イオンの濃度であり、実際の界面における Mg 濃度は測定値よりかなり大きな値であることが予想される。

一方、Mg 濃度の増加により反応界面の酸素イオンの活量は、還元に寄与していない固溶体内部のそれよりも減少する。したがって、式(9)では固溶量をもとにした活量を用いたが、実際には増加した Mg 濃度をもとにした活量を使用すべきである。しかしながら、厳密な界面における Mg

Fig. 11 Comparison of magnesium content at the reaction interface and in bulk.

濃度の測定は不可能なので、 k_c の変動がおもに被還元ペレットの細孔構造に依存すると仮定し、Fig. 10における直線の傾きが1/2になるように補正して活量を逆算した。例えば1273 Kの場合、10%では活量が0.88から0.3~0.4、20%で0.73から0.2~0.3へ減少する結果が得られた。これより界面におけるMg濃度は、10%で50~60%、20%で60~70%へ増加したと推算される。以上の結果は還元過程で反応界面におけるMgイオンの濃縮による活量の減少が、 k_c を著しく減少させた要因の一つであることを示している。

7. 還元機構とMgO析出の関係

還元ニッケル中に析出したMgOの粒子径から考えて、反応界面でMgイオンの拡散や濃縮が均一に生じているとは考えられない。還元ニッケルの生成を伴った反応界面の進行は、酸化物の表面状態や表面欠陥の状態に依存して局所的な乱れが存在している⁽⁸⁾⁽²¹⁾。言い換えれば、局所的な界面の移動の乱れに応じて、任意の微小領域ではMgイオンの濃縮に乱れが生じていると思われる。さらに反応速度はMg濃度に依存して変動するはずで、その結果、反応界面の移動速度やMgイオンの濃縮の乱れはさらに加速される。したがって、反応とともに界面の固溶体側でMg濃度が著しく増加した微小NiO領域が生じ、その領域では界面の移動速度が低下することから、それが還元ニッケル中に取り残される。最終的に、この微小NiO領域がMgO粒子として析出するのではないかと推察される。

8. CO還元とH₂還元の比較

Fig. 8とFig. 9に示したように、1273 Kの場合、いずれの速度定数もCO還元の方がH₂還元よりも小さい値となった。固溶量0%から2.5%で増加して最大値を示した後、固溶量の増加とともに減少する特徴的な挙動は、H₂還元の D_e でも認められたが、 k_c ではほとんど認められなかった。そこで、CO還元とH₂還元で得られた速度定数の比較を行い、その結果をTable 4に示した。

固溶量0%でCO還元の k_c の値が非常に小さいために、CO還元の k_c はH₂還元のその0.24倍となった。しかし、他の固溶量では0.48~0.61倍となり、固溶量による大きな相違は認められなかった。一方、CO還元の D_e は2.5%でH₂還元のその0.32倍となり、他の固溶量における0.38~0.47倍よりもわずかに小さくなったが、 k_c に比較して固溶量の影響は小さい。したがって、還元終了試料の気孔率の比 P_{CO}/P_{H_2} がほぼ1であることと、ガスの相互拡散係数の比 $D_{CO-CO_2}/D_{H_2-H_2O}$ から考えて、還元ニッケル層の細孔構造は、固溶量にほとんど関係なくCO還元の方がH₂還元よりも簡単な構造であることを示している。

IV. 結 言

(Ni_{1-x}Mg_x)OのCO還元を行い以下の結果を得た。

Table 4 Comparison of rate parameters between CO reduction and H₂ reduction at 1273 K.

	Magnesia content (%)				
	0	2.5	5	10	20
$k_c^{CO}/k_c^{H_2}$	0.24	0.57	0.48	0.53	0.61
$D_e^{CO}/D_e^{H_2}$	0.43	0.32	0.42	0.47	0.38
P_{CO}/P_{H_2}	1.11	1.06	1.05	1.03	1.08

$$D_{CO-CO_2}/D_{H_2-H_2O} = 0.14$$

MgO固溶量0%の結果と比較して、2.5%、5%で還元速度は増加するが、10%、20%では逆に減少した。純粋なNiOからは焼結したち密な還元ニッケルが生成されるのに対して、固溶体からは多孔質な還元ニッケルが得られた。また、粒子径10~40 nmのMgOが還元ニッケル中にほぼ均一に析出しており、粒子分散強化材料としての利用が可能であると考えられる。

還元過程で反応界面の固溶体側でMg濃度の増加が認められた。このMg濃度が増加した微小領域が還元ニッケル中に取り残され、MgO粒子になると考えられる。一方、化学反応速度定数は被還元ペレットの気孔構造や還元生成ニッケル層の気孔構造に影響をうけ、とくに反応界面の固溶体側におけるMg濃度の増加によって著しく減少したと考えられる。

最後に、この研究は、文部省科学研究費補助金、ならびに豊橋技術科学大学の特定研究経費によって行ったことを記して感謝する。

文 献

- (1) 例えば、J. S. Benjamin: Met. Trans., **1**(1970), 2943.
- (2) 高橋勝彦, 浅田 實, 川上正博: 鉄と鋼, **80**(1994), 95.
- (3) G. Parravano: J. Ame. Chem. Soc., **74**(1952), 1194.
- (4) 井口義章: 日本金属学会誌, **46**(1982), 696.
- (5) 重松浩紀, 手嶋俊雄, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 日本鉱業会誌, **93**(1977), 500.
- (6) 嶺 浩紀, 徳田昌則, 大谷正康: 日本金属学会誌, **34**(1970), 814.
- (7) F. Chiesa and M. Rigaud: Can. J. Chem. Eng., **49**(1971), 617.
- (8) W. Pluschkell and B. V. S. Sarma: Arch. Eisenhüttenwes., **45**(1974), 23.
- (9) J. H. Krasuk and J. M. Smith: AIChE J., **18**(1972), 506.
- (10) J. Szekely and C. I. Lin: Metal. Trans., **7B**(1976), 439.
- (11) 高橋勝彦, 浅田 實, 川上正博: 鉄と鋼, **79**(1993), 555.
- (12) 碓井健夫, 内藤誠章昭, 村山 武, 森田善一郎: 鉄と鋼, **80**(1994), 431.
- (13) T. Yagi and Y. Ono: Trans. ISIJ, **8**(1968), 377.
- (14) 日本金属学会編集: 講座現代の金属学, 非鉄金属製錬, (1979), 741.
- (15) 白根義則: 日本金属学会誌, **46**(1982), 148.
- (16) 小野陽一, 村山武昭: 日本金属学会会報, **25**(1988), 973.
- (17) M. Ishida and C. Y. Wen: AIChE J., **14**(1968), 311.
- (18) H. Y. Sohn and J. Szekely: Chem. Eng. Sci., **27**(1971), 763.
- (19) H. Schmalzried and J. B. Holt: Z. Phys. Chem. NF, **60**(1968), 220.
- (20) 佐多延博, 後藤和弘: 鉄と鋼, **67**(1981), 762.
- (21) J. A. Little, J. W. Evans and K. H. Westmacott: Metal. Trans., **11B**(1980), 519.