

NiO-MgO酸化物固溶体の生成条件 ならびに焼結特性

高橋 勝彦*・浅田 実*・川上 正博*²

Sintering Condition and Characteristics of NiO-MgO Solid Solution

Katsuhiko TAKAHASHI, Minoru ASADA and Masahiro KAWAKAMI

Synopsis: The effects of the temperature and MgO content on the sintering characteristics of NiO were investigated by measuring the porosity, the specific surface area and the grain size. NiO compacts containing 0 to 20mol%MgO were sintered over the temperature range 1273 to 1773K in air.

The results were summarized as follows.

- 1) The sintering proceeded remarkably at higher temperature than 1473K.
- 2) Both of the porosity and the specific surface area decreased with increasing the temperature and MgO content. The effect of MgO addition on the decrease in the specific surface area was more significant than that on the decrease in the porosity.
- 3) Grain growth was expressed as 1/3 power function of time. The addition of MgO accelerated both the grain growth and the closed pore formation.
- 4) Sintering mechanism was explained by bulk diffusion of oxygen ion.
- 5) Lattice constant increased linearly with MgO content.

Key words: nickel oxide; magnesia; solid solution; porosity; surface area; grain size; bulk diffusion; sintering mechanism.

1. 緒言

Ni基の酸化物粒子分散強化材料は、高温ならびに腐食雰囲気で使用可能な超耐熱材料の一つであり、共沈法¹⁾、メカニカルアロイ法²⁾などその製法に関する研究が、従来より多数行われてきている。この中で、NiOの酸化物固溶体を還元する方法は、酸化物粒子分散強化材料を得る方法の一つであるが、その製造条件は必ずしも確立されているとはいえない。

NiOの酸化物固溶体として、NiOとMgOは、全率固溶体を形成することがよく知られている³⁾。焼結により生成した酸化物固溶体が有する性状の還元におよぼす影響⁴⁾⁵⁾は重要であるとともに、添加元素の固溶量の効果⁶⁾⁷⁾も顕著なものがある。すなわち、NiOの還元におよぼすMgO固溶の影響を調査することは、超耐熱材料の研究に資するところが大きいと考えられる。

従来、NiOの焼結特性に関しては、出発母塩⁸⁾、雰囲気⁹⁾および加圧焼結¹⁰⁾について種々の検討がなされてきているが、他の酸化物に比し詳細な報告は少なく、それらの結果にも疑義がある。しかも、NiO-MgO酸化物固溶体の生成条件¹¹⁾

および焼結特性に関する研究はほとんど行われておらず、その固溶体が有する特性は、十分に解明されていないのが現状である。

そこで本研究は、選択還元法によりMgO分散強化ニッケルを製造する前段階として、NiO-MgO酸化物固溶体の生成条件、すなわちMgO添加量および焼結温度とそれにとりなう成形体の焼結特性の関係を明らかにするとともに、本実験条件におけるNiOの焼結機構についての検討を行った。

2. 実験方法

2・1 試料作成

試料粉末は、市販1級試薬NiOおよびMg(OH)₂を、NH₃によりpH10に調整した水溶液とともにボールミルにより36×10³s混合し、自然乾燥の後973K、3.6×10³s大気中でMg(OH)₂を熱分解した。焼結用供試々料は、上述の粉末を294.5×10⁶Paで圧縮成形し、φ0.01×0.005mの円柱タブレットとした。なお、NiOとMg(OH)₂の平均粒子径は、光透過式沈降法により測定したところ、おのおの1.0×10⁻⁶m、0.75×10⁻⁶mであった。また、Mg(OH)₂の熱分解条件は、

平成4年8月24日受付 平成4年12月8日受理 (Received on Aug. 24, 1992; Accepted on Dec. 8, 1992)

* 富山工業高等専門学校 (Toyama National College of Technology, 13 Hongo-cho Toyama 939)

* 2 豊橋技術科学大学 (Toyohashi University of Technology)

熱重量分析結果をもとに決定した。

2・2 実験方法

成形した円柱ダブレットは、マッフル炉により所定温度まで0.14K/sの速度で昇温し、所定時間経過の後、炉冷した。なお、焼結温度は1473~1773Kとし、雰囲気は大気としている。

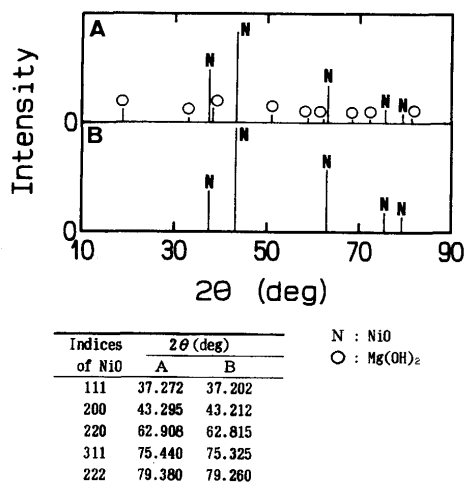
焼結後、各試料について気孔率、比表面積および構成粒子の平均粒子径を測定し、さらに、固相反応状況は格子定数測定および電子顕微鏡観察により確認した。ここで、気孔率はJIS法 (JIS M8716) で、比表面積はBET 1点法にて測定した。なお、比表面積測定用吸着ガスには N_2 を使用し、その測定誤差は全表面積の値で $\pm 10\%$ であった。また、構成粒子の平均粒子径測定は、電子顕微鏡観察結果をもとに画像処理によって行い、その測定誤差は $\pm 1\%$ 以内であった。さらに、格子定数測定はX線回折法により行い、測定の際の内部標準物質として市販特級試薬Siを用いた。

3. 実験結果および考察

3・1 NiO-MgO酸化物固溶体の生成条件

焼結条件の相違による固溶体生成の状況確認は、X線回折により行った。20mol%MgOを添加したNiOの混合試料、および1673K、 3.6×10^3 sで焼結を行った時のX線回折結果をFig. 1に示す。混合試料では、NiOおよび $Mg(OH)_2$ の回折線が認められた。一方、焼結体試料では、 $Mg(OH)_2$ の回折線は消失し、NiOの回折線のみが確認された。しかも、表に示すごとくいずれの回折線も低角度側へわずかに移動している。

Fig. 1のX線回折結果をもとに格子定数測定を行い、その結果をMgO添加量と格子定数の関係で表し、Fig. 2に示す。



A : green powder B : 1673K, 3.6×10^3 s

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the green powder and sintered NiO containing 20mol% MgO.

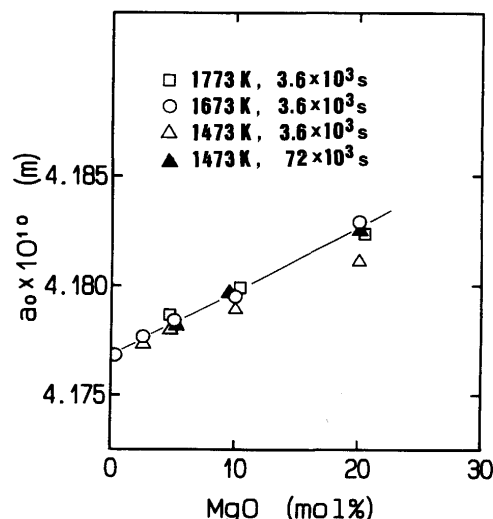


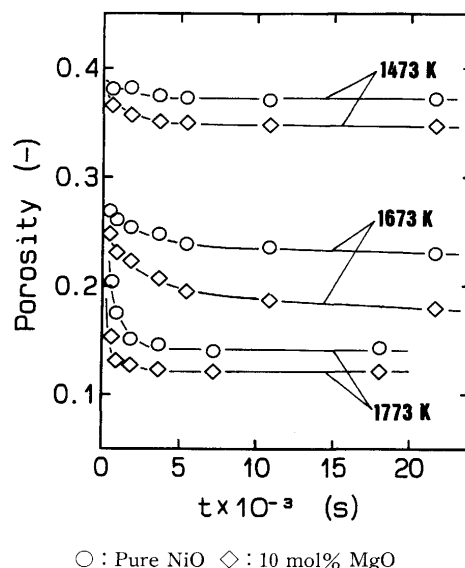
Fig. 2. Lattice constant, a_0 , of the NiO containing MgO under the various sintering conditions.

1473Kの低温で 3.6×10^3 s焼結を行った場合、MgO添加量と格子定数の間に直線関係が成立しないことから、固溶体は完全に生成されていないことが明らかである。これに対して、1473Kで 72×10^3 s、あるいは1673K以上で 3.6×10^3 s焼結を行った場合、格子定数はMgO添加量と良好な直線関係を示している。

以上のことから、NiO-MgO酸化物固溶体の生成が焼結過程でほぼ完了していると考えられる。

3・2 NiOの焼結挙動

Fig. 3は、等温焼結における試料の気孔率の経時変化を示す。なお、結果は純粋なNiOおよび10mol%MgO添加したNiOである。いずれの焼結温度の場合でも、MgOが添加されたNiOの気孔率は、純粋なNiOに比し低下傾向があり、各



○ : Pure NiO ◇ : 10 mol% MgO

Fig. 3. Change in the porosity of NiO during sintering.

温度における焼結挙動は以下のごとくであった。

1473Kの場合、焼結は初期にわずかに進むが、焼結温度が低いために 5×10^3 s 以降、焼結はほとんど進行しない。これに対して、1673Kでは、焼結がかなり進行することから焼結速度は1473Kに比し増大し、さらに、MgO添加によりその傾向は顕著になった。この焼結温度では、 21.6×10^3 s 経過した時点でも、まだ気孔率はわずかに減少し続けており、焼結の進行はさらに継続するものと予測される。一方、1773Kの高温焼結の場合、 1.8×10^3 sまでは急激な気孔率の減少を示すが、それ以降、気孔率の変化が認められなくなった。とくに、MgO添加の場合、気孔率はほとんど一定値を示し、それ以上の焼結はほとんど認められない。したがって、この焼結条件において、気孔率の減少は、ほぼ限界に到達していると考えられる。

3・3 気孔率、比表面積におよぼす焼結温度、MgO添加量の影響

Fig. 4 は、各温度で 3.6×10^3 s 保持した後の気孔率におよぼす焼結温度およびMgO添加量の影響を示す。1373K以下では、いずれのMgO添加量の場合でも気孔率の変化がほとんど認められない。これに対して、焼結温度の影響はきわめて顕著であり、1473K以上では焼結温度の上昇とともに、気孔率は急激な減少を示した。このことから本実験における試料の焼結は、1473K以上から進行すると考えられる。一方、焼結が進行する焼結温度においては、MgO添加量の増加とともに試料の気孔率は減少した。以上より、NiOの焼結はMgO添加によっても促進することが明らかである。

つぎに、Fig. 5 は各温度で 3.6×10^3 s 保持した後の比表面積の測定結果を示す。1373K以上で比表面積は、温度の上昇とともに単調に減少した。しかし、MgO添加の影響は、1473Kを境に逆転した。すなわち、MgO添加量の多い試料ほど、比表面積は温度の上昇とともに著しく減少した。1473K以下

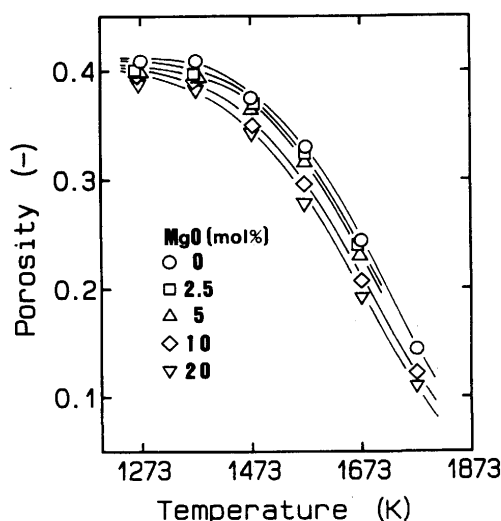


Fig. 4. Effect of MgO on the porosity of NiO sintered for 3.6×10^3 s.

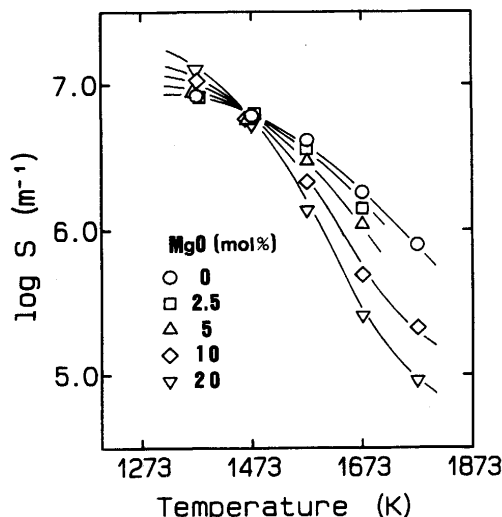


Fig. 5. Effect of MgO on the specific surface area, S , of NiO sintered for 3.6×10^3 s.

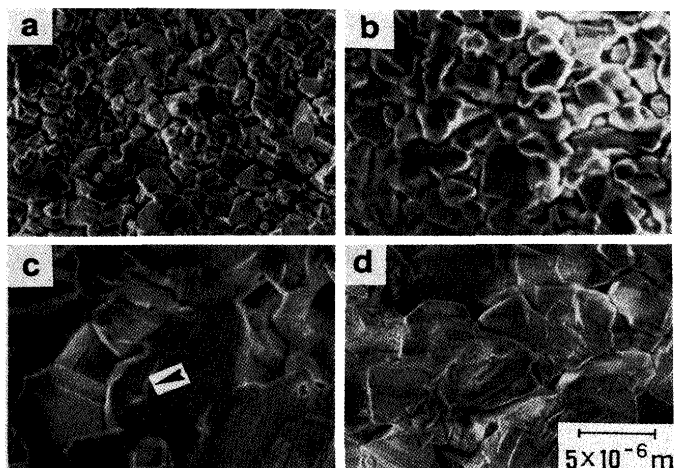
の温度では焼結がほとんど進行しないため、供試粉末の平均粒子径が小さいMgOを多く配合した試料ほど比表面積が大きくなったと考えられる。一方、焼結が進行する1473K以上では、MgOが焼結を促進する因子であることから、MgO添加量の増加とともに比表面積は著しく減少しているのが特徴的であった。

従来、焼結特性におよぼす添加物の影響については、2, 3の報告^{12)~14)}があるが、NiOに1 mol%CaOを添加した場合、成形体の見掛け密度がわずかに増加することをIidaら¹²⁾は明らかにした。これに対して、MgOの焼結特性を検討したNelsonら¹³⁾は、MgO~13mol%NiO添加しても成形体の見掛け密度にほとんど影響を与えないことを報告している。本実験結果は、Fig. 2の気孔率の変化より考えてNiOへのMgO添加により見掛け密度は増加しており、Iidaらの結果と同様の傾向を示した。しかしながら、Nelsonらの検討と本実験結果は、一致していない。この不一致の原因は、組成、出発母塩、粉末粒子径などの供試粉末特性の違いによるものと推察される。

他方、焼結を促進する添加物は、焼結の進行と同時に粒子をも成長させると一般に報告¹⁴⁾されている。本実験における同様な現象は、後述する電子顕微鏡による観察ならびに平均粒子径の測定結果から確認された。

3・4 電子顕微鏡観察結果

Fig. 6 は、純粋なNiOおよび10mol%MgO添加したNiOの破面の電子顕微鏡写真を示す。1673K、 3.6×10^3 s焼結した場合、Fig. 6 aに示す純粋なNiOでは、供試粉末の平均粒子径と比較すると、全体的に焼結の進行が認められるが、まだ多くの気孔が残留していた。これに対して、Fig. 6 bの10mol%MgOを添加したNiOでは、純粋なNiOよりも焼結は進行しており、気孔の減少と構成粒子の成長が確認された。また、MgO添加による気孔率の減少率 (Fig. 4) より、比



a: Pure NiO, 1673K, 3.6×10^3 s
 b: 10 mol% MgO, 1673K, 3.6×10^3 s
 c: 10 mol% MgO, 1773K, 3.6×10^3 s
 d: 10 mol% MgO, 1673K, 21.6×10^3 s

Fig. 6. Electron micrographs of the cross section of pure NiO and NiO containing MgO under the various sintering conditions.

表面積の減少率 (Fig. 5) が大きいことから考えて, MgO添加が構成粒子相互の焼結を促進するとともに, 粒子間の焼結により試料の開気孔を減少し, 閉気孔の形成を促進していると推察される。

一方, Fig. 3 に示された1773Kで気孔率がほぼ一定値を示す 1.8×10^3 s以降の場合, Fig. 6 cに示すように明らかな構成粒子の成長が認められた。さらに, 写真中の矢印で示したように粒子内に閉じこめられた閉気孔の発生が確認できた。ここには示していないが, この観察結果は純粋なNiOおよび他のMgO添加のNiOでも認められ, この傾向はMgO添加量の増加とともに顕著となった。この急激な粒子成長によって粒子内に気孔が残留する, いわゆる閉気孔の生成は, 気孔率の減少を阻止することから, Fig. 3の気孔率減少の停滞結果と対応している。これに対して, 1673K, 21.6×10^3 s焼結を行ったFig. 6 dでは, 1773Kで焼結を行ったのと同様に粒子成長が確認できるが, 閉気孔は存在せず, 気孔の多くは構成粒子の粒界に集められているのが観察された。この結果は, Fig. 3の気孔の減少傾向と十分に対応しており, この条件のもとではさらに焼結の進行が進むと予測される。

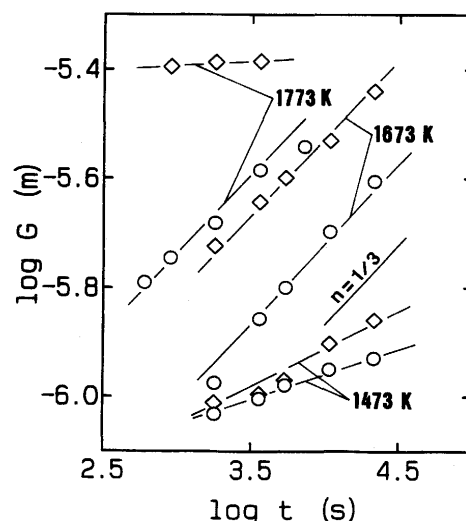
以上の結果から, MgO添加がNiOの構成粒子を成長させることが確認されたが, とくに, 1773Kの焼結温度は, 急激な粒子成長による構成粒子の粗大化のみならず, 試料に閉気孔を残留させる原因となる。

3・5 NiOの粒子成長

従来, 粒子成長の速度式としては, 平均粒子径Gを用いた以下に示す式が多く使用されている。

$$G = Kt^n \quad \dots\dots\dots (1)$$

なかでも, 純粋な活性NiOの焼結実験を行ったBrown⁸⁾をは



○: Pure NiO ◇: 10 mol% MgO

Fig. 7. Grain growth of NiO during sintering.

じめ, 他の酸化物の焼結実験を行った多くの研究者^{15)~17)}は, 粒子成長の速度が $n=1/3$ になることを報告している。

Fig. 7 は, 純粋なNiOおよび 10mol%MgO添加の試料における構成粒子の平均粒子径Gと焼結時間tの両対数関係を示す。いずれの結果も, 本実験条件内で良好な直線関係が得られたが, その傾きは焼結温度およびMgO添加によって相違が認められた。

純粋なNiOについては, 1473Kの場合, 焼結がほとんど進行しないため粒子成長はわずかであり, その傾きは小さい。これに対して, 1673K, 1773Kへ温度が上昇すると, 粒子成長は1473Kに比し著しく, その直線の傾きはほぼ $n=1/3$ を有した。本実験結果は, Brown⁸⁾の報告とよい傾向の一致が認められた。一方, MgOを10mol%添加すると, 1473Kでは純粋なNiOに比し, わずかな促進効果が認められた。この促進効果は1673Kで顕著になり, 1773Kにおける純粋なNiOの結果とほぼ同等になった。さらに, 1773Kでは焼結の初期段階, すなわち 0.5×10^3 sで著しい粒子成長が確認されており, 平均粒子径は 4×10^{-6} mに到達した後ほぼ一定値を示し, その後大きな変化はない。

Fig. 6 dで確認されたように1673Kで焼結した場合, 焼結前に数多く分散していた気孔は, 構成粒子の成長とともに粒界に集められている。そして同時に, 成形体の気孔率は, Fig. 3に示すような減少傾向を示している。このことから, 本実験条件におけるNiOの気孔は構成粒子の合体成長により集められ, これを通して気孔率が減少していると考えるのが妥当である。さらにFig. 7で, 1673KのMgO添加したNiOと1773Kの純粋なNiOの平均粒子径の測定結果がほぼ同等の結果を示したように, MgO添加による粒子成長の効果は著しい。その結果, MgO添加したNiOの気孔率が, 純粋なNiOに比し減少したと推察される。

3・6 焼結機構の検討

Coble¹⁸⁾は、焼結の期間を3つの段階に区分できることを報告している。その中で中期段階では、初期段階で生じた構成粒子間の結合部いわゆるネックが発達し、粒子境界の移動が容易となることから粒子成長が可能になる。一方、気孔の形状は、構成粒子の成長にともない、初期段階の不規則なものから立体的にみて3個の粒子の境界と接し相互に連結したものになる。このことから、中期段階における焼結速度には、構成粒子の成長が大きく寄与していると考えられる。以上の現象は、本実験結果でも認められた。そこで、前述の気孔率および粒子成長の測定結果をもとに、焼結理論を適用して、NiOの焼結機構を検討した。

Coble¹⁸⁾やKuczynski¹⁹⁾の焼結の中期段階に関する研究では、気孔の収縮が拡散によって行われ、気孔率 P が焼結時間 t に対して比例する速度式 $P \propto t$ によって検討されている。しかしながら、本実験における気孔率の変化は、Fig. 3から明らかなごとく焼結時間と直線関係を示しておらず、Fig. 8に示すように焼結時間の対数と良好な直線関係が成立することが明らかである。したがって、NiO-MgO酸化物固溶体に対して彼らの焼結機構は適用できない。

Rosolowski²⁰⁾は、焼結機構として体積拡散と粒界拡散を考慮して詳細な検討を行い、気孔の収縮がおもに体積拡散によって起こる場合について、以下に示す焼結の速度式を導いている。

$$\ln(1-P) = \frac{C\gamma\nu}{kT} D_v \int \frac{dt}{G^3} + \ln(1-P_0) \quad \dots\dots\dots (2)$$

彼らは上式を導くにあたって、円柱状の気孔は構成粒子の陵に位置しているが、すべての陵に気孔が存在する必要はないとしている。また、この時の構成粒子は粒度分布を有

してもかまわないとしている。

ここで、気孔率が $P \leq 0.2$ の範囲であるならば、(2)式の左辺は通常 $\ln(1-P) \approx -P$ で近似できる。前節で示したように、試料の平均粒子径 G の経時変化は(1)式において $n=1/3$ で表されたので、(2)式は最終的に $-P \propto \log t$ へ置き換えることができる。この速度式は、Fig. 8の結果に対応するものであり、本実験条件内での焼結機構は、Rosolowskiらが導いたモデルによる体積拡散で説明できることが明らかになった。

つぎに、より広範囲な気孔率のデータを用いて体積拡散係数 D_v を求めるために、(2)式の右辺と左辺をFig. 9にプロットした。1573K, 1673K, 1773Kで焼結した純粋なNiOおよび1573K, 1673Kで焼結した10mol%MgO添加のNiOで(2)式の右辺と左辺の間に良好な直線関係が成立した。その直線の傾きよりNiOの体積拡散係数 D_v を求めた。その結果をFig. 10に示す。なお、計算に際して、構成粒子の形状は十四面体¹⁸⁾とし、その形状定数は $C=350$ ²⁰⁾とした。また、NiOの原子容は、 $\nu=1.8 \times 10^{-29} \text{m}^3$ とした。一方、NiOの表面自由エネルギーは、その測定値がないことからモル容積から推算²¹⁾し $\gamma=1.0 \text{J/m}^2$ を用いた。本実験結果から得られたNiOの D_v は、Fig. 10に同掲した単結晶NiO中の Ni^{2+} の拡散係数²²⁾よりも2桁程度小さい値であり、 O^{2-} の拡散係数²³⁾に近い値となった。さらに、MgO添加したNiOの D_v は、純粋なNiOに比し大きな値が得られ、いずれの D_v の値も以下のごとく良好な温度依存性を示した。

$$D_v = \exp(-15.2 - 276 \times 10^3/RT) \quad [\text{Pure NiO}]$$

$$D_v = \exp(-17.5 - 238 \times 10^3/RT) \quad [10\text{mol}\% \text{MgO}]$$

拡散係数の活性化エネルギーは、 Ni^{2+} で $185 \times 10^3 \text{J}^{22)}$ 、 O^{2-} で

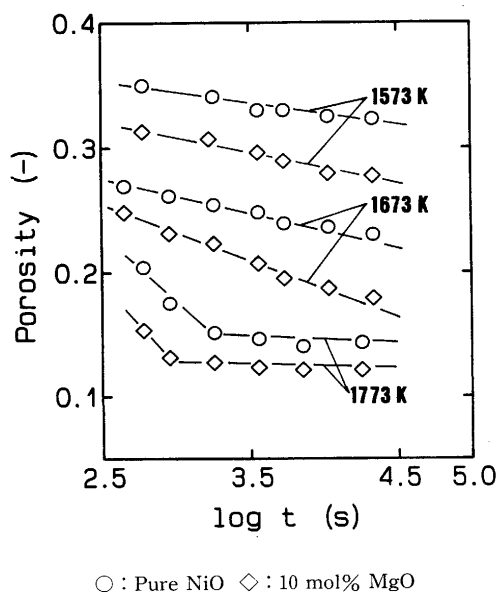


Fig. 8. Plot of the porosity against logarithm of sintering time, t .

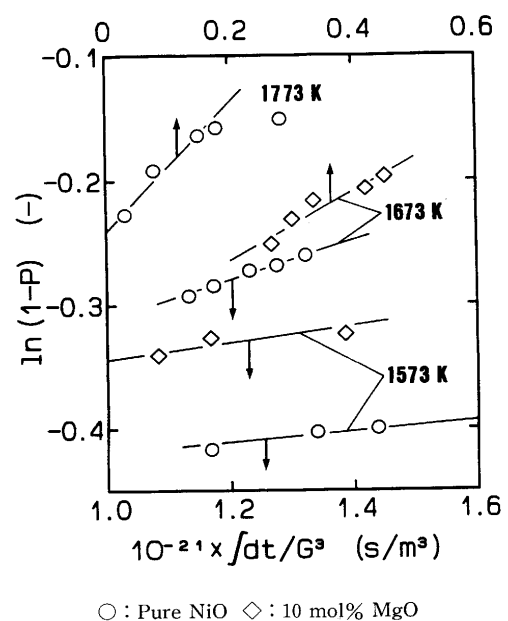
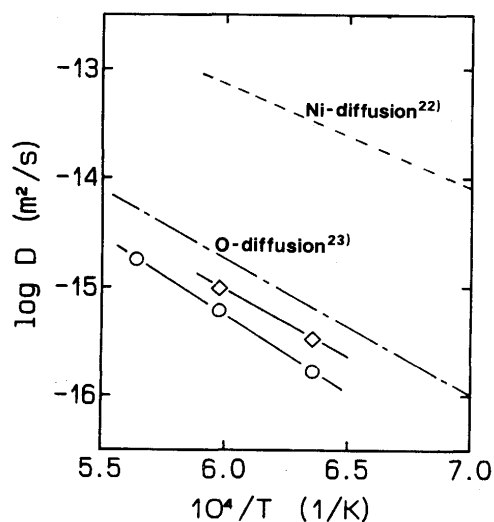


Fig. 9. Logarithm of relative density, $(1-P)$, as a function of $\int dt/G^3$ for sintering of NiO.



○ : Pure NiO ◇ : 10 mol% MgO

Fig. 10. Temperature dependence on the coefficient of bulk diffusion.

$241 \times 10^3 \text{ J}^{23}$ であり、本実験で得られた値は、 O^{2-} のそれに近いとみなされる。以上の結果は、試料中の気孔の収縮が、おもに O^{2-} を律速種とする体積拡散の機構によって行われていることを示唆していると考えられる。

3・7 還元実験用焼結体の作成条件

Fig. 2 に示されたように、本実験条件においてMgOを完全に固溶させるには、1673K以上で $3.6 \times 10^3 \text{ s}$ の時間が必要である。さらに、焼結温度の増大は、固溶体生成に対して非常に有利であるが、気孔率および表面積の急激な低下ならびに構成粒子の粗大化を生じることから還元に対して好ましくない。還元実験用の試料としては、開気孔を保って焼結させることが望ましいので、1573~1673K、 $3.6 \times 10^3 \text{ s}$ 以上で焼結することが最適である。

4. 結言

NiO-MgO酸化物固溶体の焼結に関する実験を行い以下の結果を得た。

1) 気孔率の変化からみて焼結の進行には1473K以上の高温が必要である。

2) 気孔率と比表面積は、焼結温度の上昇とともに減少した。その減少率は、MgO添加量の増加とともに増大したが、その増大効果は、比表面積に対する方がより顕著であった。

3) 構成粒子の平均粒子径は、焼結時間の1/3乗に比例して増大した。MgO添加により構成粒子の成長が促進され、閉気孔の形成が促進された。

4) 気孔率の経時変化ならびに粒子成長の測定結果をもとに焼結理論を適用して解析した結果、NiOの焼結がおもに O^{2-}

を律速種とする体積拡散の機構で進行することが推察された。

5) 成形体の格子定数はMgO添加量とともに直線的に増加した。その増加率より完全固溶体化の条件を明らかにした。

6) 還元実験用のNiO-MgO酸化物固溶体作製のための最適条件を明らかにした。

記 号

- C : 構成粒子の形状定数 (—)
- D_v : 体積拡散係数 (m^2/s)
- G : 構成粒子の平均粒子径 (m)
- k : ボルツマン定数 (J/K)
- K : 粒子成長の速度定数 (m^3/s)
- P : 気孔率 (—)
- P_0 : $t=0$ における気孔率 (—)
- R : 気体定数 (J/K·mol)
- t : 焼結時間 (s)
- T : 焼結温度 (K)
- γ : 表面自由エネルギー (J/m^2)
- ν : 原子容 (m^3)

文 献

- 1) T. K. Redden and J. F. Barker: Met. Prog., **87** (1965), p.107
- 2) J. S. Benjamin: Metall. Trans., **1** (1970), p.2943
- 3) H. v. Wartenberg and E. Prophet: Z. Anorg. u. Allgem. Chem., **208** (1932), p.379
- 4) 渡田勝彦, 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, **65** (1979), S614
- 5) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, **68** (1982), p.1503
- 6) S. E. Khalafalla and P. L. Weston, Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), p.1494
- 7) 井上正博, 桐谷利信, 高橋愛和: 東北大選研彙報, **31** (1975), p.118
- 8) R. A. Brown: J. Amer. Ceram. Soc., **48** (1965), p.627
- 9) Y. Iida: J. Amer. Ceram. Soc., **41** (1958), p.397
- 10) R. M. Spriggs, L. A. Brissette and T. Vasilos: Amer. Ceram. Soc. Bull., **43** (1964), p.572
- 11) G. M. Kale: J. Amer. Ceram. Soc., **74** (1991), p.2209
- 12) Y. Iida and S. Ozaki: J. Amer. Ceram. Soc., **42** (1959), p.219
- 13) J. W. Nelson and I. B. Cutler: J. Amer. Ceram. Soc., **41** (1958), p.406
- 14) F. A. Hummel and T. -Y. Tien: J. Amer. Ceram. Soc., **42** (1959), p.206
- 15) T. K. Gupta and R. L. Coble: J. Amer. Ceram. Soc., **51** (1968), p.521
- 16) E. J. Felten: J. Amer. Ceram. Soc., **44** (1961), p.251
- 17) G. C. Nicholson: J. Amer. Ceram. Soc., **48** (1965), p.214
- 18) R. L. Coble: J. Appl. Phys., **32** (1961), p.787
- 19) R. C. Kuczynski: Act. Met., **4** (1956), p.58
- 20) J. H. Rosolowski and C. Greskovich: J. Amer. Ceram. Soc., **58** (1975), p.177
- 21) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宋八郎: 粉体, (1962), p.324 [丸善]
- 22) M. T. Shim and W. J. Moore: J. Chem. Phys., **26** (1957), p.802
- 23) M. O'keeffe and W. J. Moore: J. Phys. Chem., **65** (1961), p.1438