

銅粉の還元析出

The Reduction of Copper Powder from Its Aqueous Solution

阿部 照 衛*・原 善 四 郎*

Terue ABE and Zenshiro HARA

硫酸銅水溶液をぶどう糖で還元すると、形状の非常に変わった銅粉末が得られる。そのうち特に針状結晶は、whisker や微小針状結晶の特異性からみて興味深い。筆者らの研究室ではこのことに着目して針状結晶の製造実験を行なっている。現在まだ所望の針状結晶を自由につくれる段階に至っていないがこの実験中に得られた種々の粉末形状を分類し、現時点での観察結果をもとにその成因の推察を試みた。

1. ま え が き

硫酸銅水溶液を有機物で還元して銅粉末を得ること自体は特に目新しいことではなく、すでに吾妻教授¹⁾や、故小川教授²⁾の報告がある。前者は、還元剤として鋸屑を用いており析出銅粉の分離回収に難点があるが、後者は亜硫酸パルプを用いているので分離回収しやすく、得られた純銅粉は非常に純度が高く、微粉で粉末冶金の原料として独特な用途が期待される。現在、粉末冶金用銅粉の多くは、噴霧法および電解法によってつくられている。

そこで、銅粉末の製造という粉末冶金の観点から、この方法をぶどう糖を還元剤として追試したところ、形状の非常に変わった銅粉末が析出し、還元条件によって、針状、塊状、箔状を呈した³⁾。特に、このうち針状銅粉末は、いわゆる whisker や微小針状結晶の特異性からみて興味もたれたので、以後この針状銅粉末をつくることを目的として還元実験を行なっている。水溶液から還元によって金属を回収する方法は、鉄屑による沈澱銅採取や、青化製錬における亜鉛末による金銀採取以外、工業的に重要性をもたなかったが、近年、Sherrit Gordon Mines で、銅、ニッケル、コバルトのアンモニア性水溶液の水素還元を企業化して以来、急速に関心を集め、後続の企業化もある⁴⁾。そして、採取粉末を直接に粉末冶金用として利用する方向も表われている。

研究の面では従来、析出粉末の形状に着目したものは少なく、形状を積極的に規制しようとしているものは見られない。しかし、粉末冶金の用途を指向する限り、析出粉末の粒度とともに、形状の規制は重要である。

筆者らの実験によれば、規制した形状の粉末をつくることはきわめて困難で、現状はその基礎要因を模索している段階であるが、今までの実験中に観察した種々の形状と条件との関係の一部を取りまとめ、現時点において得られた知見の若干を記してご教示を仰ぎたい。

2. 実験方法および装置

実験に当たってはあまり多くの条件を変えず、本報に関する限り、銅濃度、ぶどう糖添加量は一定とし、還元温度と還元時間のみを変えた。銅濃度およびぶどう糖の量は初めの実験結果⁵⁾にもとづき、それぞれ 1gCu/l およびこれと当量とした。用いた試薬は、硫酸銅が一級試薬、ぶどう糖は注射用である。

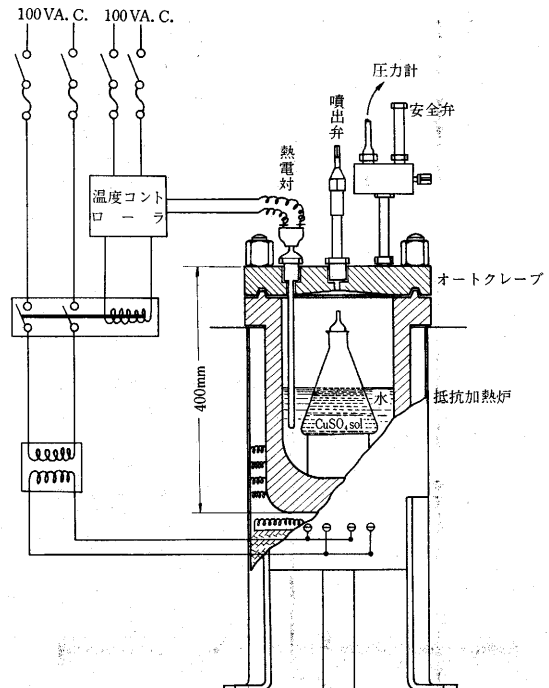


図 1 還元装置略図

実験装置は図 1 のとおりである。オートクレーブは容量 5 l、耐圧 200 kg/cm²、ステンレス内張りである。1 g Cu/l 相当の硫酸銅溶液 500 cc をとり、これに当量のぶどう糖を加えて所定温度に加熱、所定時間維持して還元反応を行なわせた後、オートクレーブごと水中に入れて急冷する。還元温度は 130~170°C、還元時間は 15分

* 東京大学生産技術研究所第 4 部

～3時間の範囲で行なった。

室温に冷却後、溶液については Cu^{++} , pH, 電位を分析、測定し、析出物は口過、乾燥、秤量して検鏡する。 Cu^{++} の分析はキレート滴定法による。pH は東亜電波製硝子電極 pH 計で直読、電位は Pt-KCl 電極により測定し、変化の状況を記録した。温度制御は大倉電気製 EC-51 型で行なった。変動範囲は $\pm 2^\circ\text{C}$ 程度である。

3. 銅粉末の形状

各種条件下で析出する銅粉末の形状を検鏡した結果、およそ次のように分類できる。

(1) 粒状粒子 (写真1)

一般に数 μ までの立体的な微粒子をいう。細別すると次のようになる。

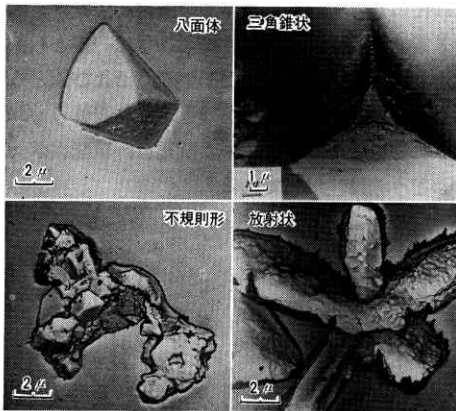


写真1 粒状銅粉末例

(1)-1 規則形状粒子: 多くは八面体およびその変形で、三角錐状や柱状のものもみられる。

(1)-2 不規則形状粒子: これには、規則形状粒子の著しく変形した単一粒子や、これらが吻合した形状のもの、規則形状粒子が簇生して全体として不規則形状を示すもの、立体的な放射状粒子、その他となる。

(2) 板状粒子

一般に厚さ 1~2 μ , 大きさは数 μ から数十 μ にもお

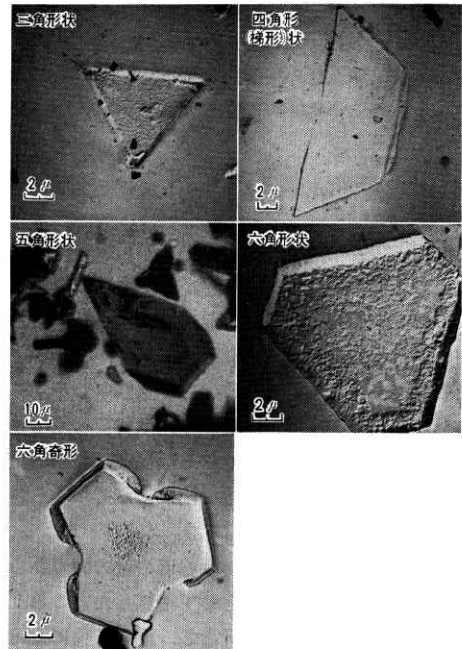


写真3 (111)面の多角形板状銅粉末例

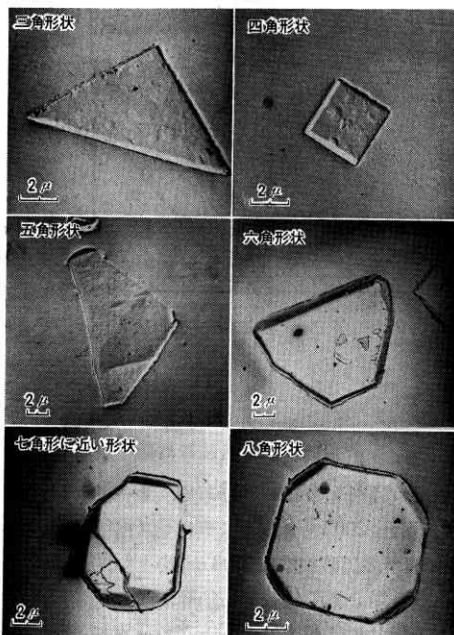


写真2 (100)面の多角形板状銅粉末例

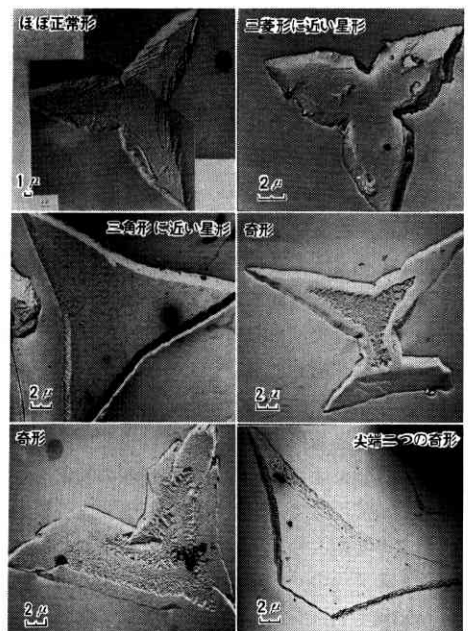


写真4 小さい星形銅粉末各種例

よぶが、 $10\sim 20\mu$ が多い。細別すると次のようになる。

(2)-1 多角形板状粒子: これには写真 2, 3 に示すように(100)と(111)にもとづくと思われる2系列があ

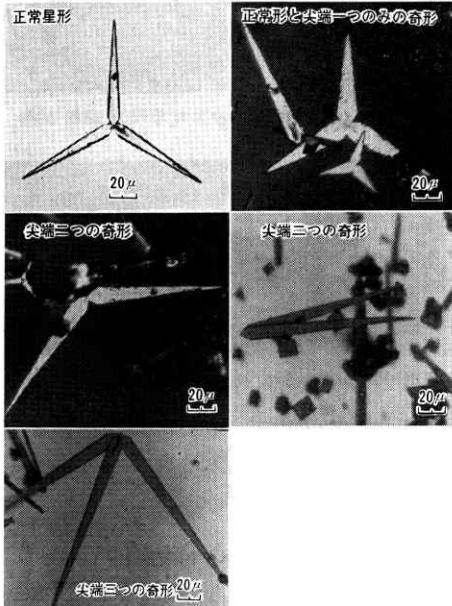


写真 5 大きい星形銅粉末各種例

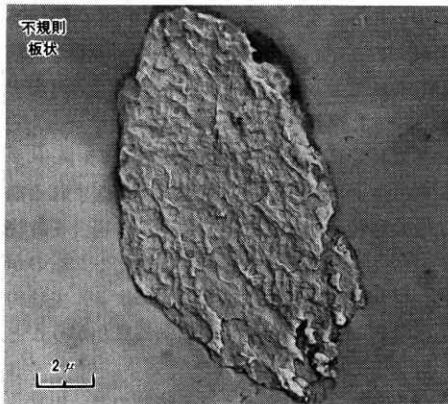


写真 6 不規則板状銅粉末例

る。これら多角形は、正方形および正三角形の角をおとした形であり、生成機構の一端を暗示しているように思われる。

(2)-2 星形およびその変形: 厚さは 2μ 程度であるが、大きさは 10μ 位のものから数十 μ に達するものまであり、形状も多様である。一般に小さいものは三角形に近い星形で、大きいものは先が剣状に伸びている。これらの例を写真 4, 5 に示す。

(2)-3 不規則板状粒子: これは数も少なく、表面はあまり平滑でない(写真 6)。

(3) 針状粒子

細長い形のは全部針状に一括したので、これにはかなり様相の異なったものが含まれている。幅 1μ 以下から 5μ 位まで、長さは数 μ の粒状と称すべきものから 200μ 以上にもおよぶ。次の 4 種に分けることができる。

(3)-1 直線状: 幅 $1\sim 2\mu$ 、長さ 60μ 前後で、側面は結晶面を有し、中央部やや太く、両端または一端がとがっている(写真 7)。

(3)-2 柱状および棒状: 直線的であるので上記と似ているが、一般に幅が広く、 5μ あるいはそれ以上にもなり、長さは $10\sim$ 数十 μ 。側面は結晶面を示すが、両端面は必ずしも明確な結晶面を示さない(写真 8)。棒状のものは、この側面の結晶面の鮮明でないものである(写真 9)。

(3)-3 ひげ状: 次の 2 種類になる。



写真 9 棒状銅粉末例

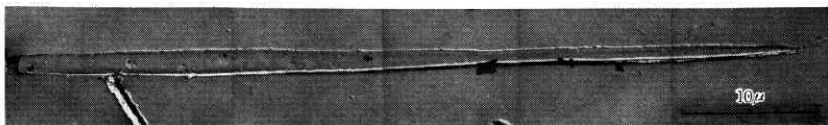


写真 7 針状銅粉末例

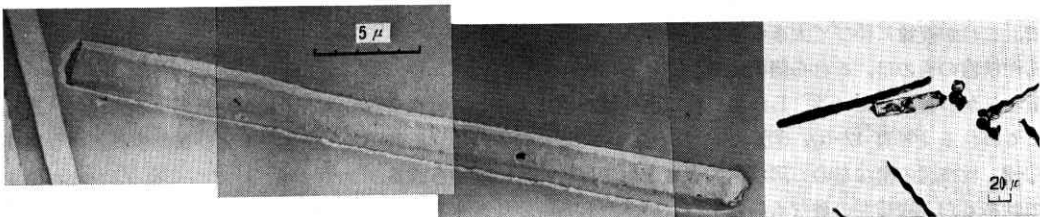
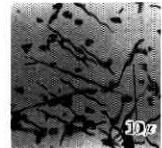


写真 8 柱状銅粉末例

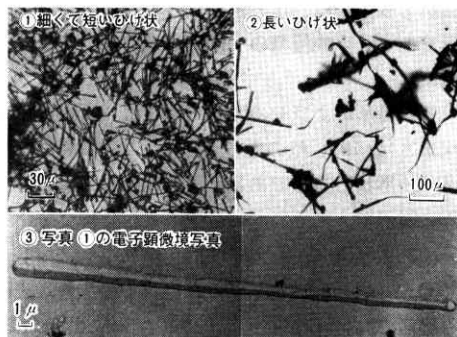


写真 10 ひげ状銅粉末例

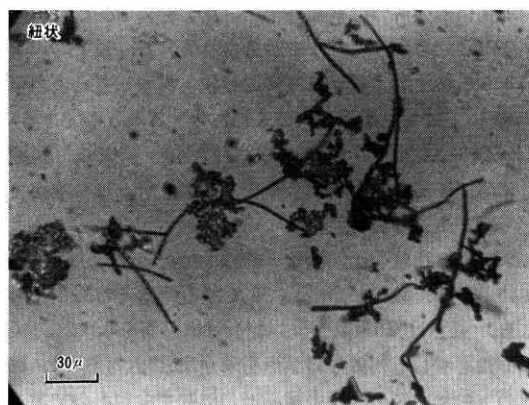


写真 11 紐状銅粉末例

(a) 幅 $1\sim 2\mu$ 、長さ $30\sim 40\mu$ が多く、一端のみがはがって、側面には凹凸が認められる (写真 10-①, ③)。

(b) 柱状粒子などを母胎にして、細くひげ状に伸びたもので、総体的に太さの変化が大きく、瘤、枝岐れ、吻合が目立つ。長さは数百 μ に達するものがある (写真 10-②)。

(3)-4 紐状: 幅が小さく 1μ 程度が多い。曲線的で長さは一様でなく、枝岐れ、吻合が多く節状の凹凸がみられる (写真 11 および 23)。

(4) 樹枝状粒子

これには、小は 10μ 前後で粒状、針状等の吻合したとみられる程度のものから、大は数百 μ におよぶものがある。大きなものは肉眼的に箔状を呈する。次の二とおりに分けることができる。

(4)-1 樹枝間の疎なもの: 形状、大きさとも多様で構成粒子は次の樹枝間の密なものに比べ、一般に大きな板状で、これが複雑に伸びて大きな箔状を呈する。還元が進んだ状態のものは、これら箔状のものがさらに何重にも重なりかつ凝集している。しかしこれはかくはんによってこわれる (写真 12-①, ②)。

(4)-2 樹枝間の密なもの: 形状、大きさともやはり多様ではあるが、樹枝間の疎なもの程ではない。むしろ形状は、多角形板状粒子に似た多角形状に近いものが多

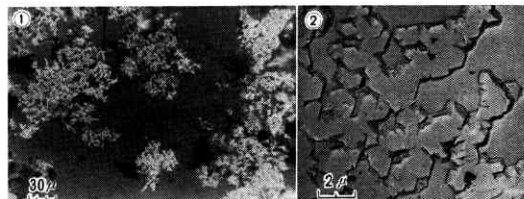


写真 12 ①② 樹枝間の疎な樹枝状銅粉末例

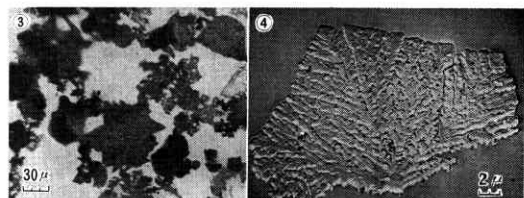


写真 12 ③④ 樹枝間の密な樹枝状銅粉末例

い。密着して重なっていると思われるものもある。構成粒子はずっと小さくかつ隙間なくつまっている (写真 12-③, ④)。

4. 還元条件と粉末形状

以上の諸形状粒子が前述の実験条件の下で生成する場合には、たいていある程度まじり合っていて、単一形状のみを得ることは難しい。また粒状や箔状樹枝状粉の再現は容易であるが、特に筆者らの目的とする針状粉は条件が最も微妙であって、現状では高い確率で再現する条件範囲を抑えたと過ぎない。

この針状粒子に着目し、還元時間をパラメータとして、横軸に還元温度をとり、針状粒子の含まれる割合が多く、かつ各粒子がよく針状に発達した場合を針状性が高いと表現して、縦軸にその針状性をとったものが図 2 である。針状性は顕微鏡の観察結果による。主観的であることは免れないが、およその傾向はうかがうことができる。

各曲線ともピークがあり、還元時間の短い程ピークは高くシャープになり、かつ高温側にずれる。しかし高温の場合には昇温過程も考慮に入れる必要がある。いずれもピークの右側では樹枝状が増し、左側では粒状、板状が主となり、さらに Cu_2O 粒子がまじってくる。

これで見ると、還元温度は $150\sim 160^\circ\text{C}$ 、還元時間は 1 時間 ~ 30 分が、比較的安定して良好な針状粉が得られる。

5. 生成機構について

硫酸銅水溶液から固相銅が析出する過程は、還元という化学的過程と、核生成および結晶成長という物理的過程から成る。

水溶液の酸化還元反応を理解するには、それに与る各種の平衡関係を一括して図示できる電位-pH 図によるの

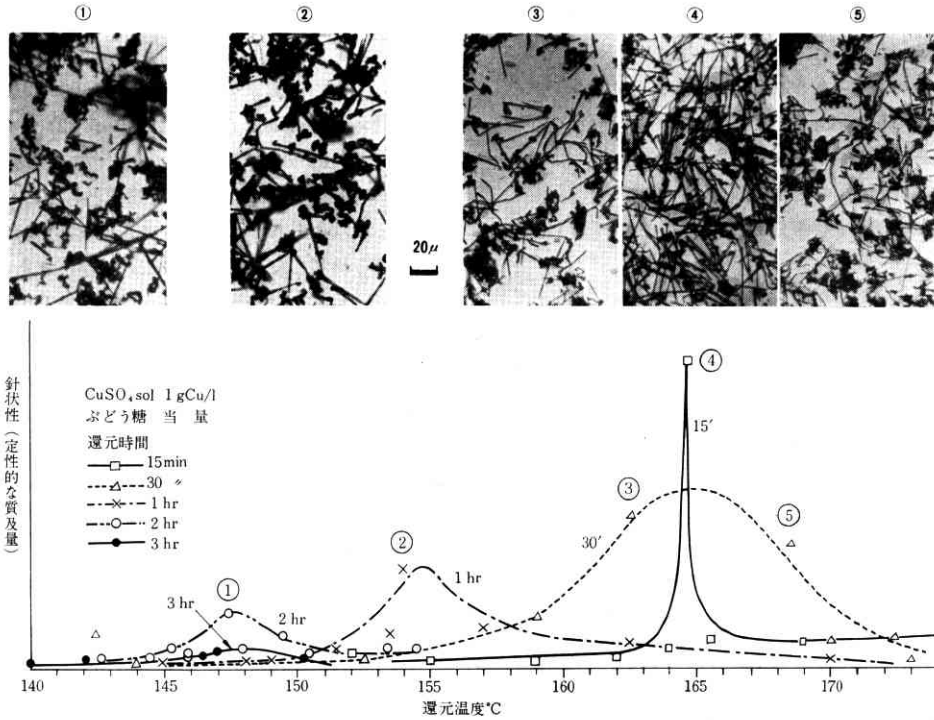


図 2 還元析出銅粉の形状におよぼす温度と時間の影響

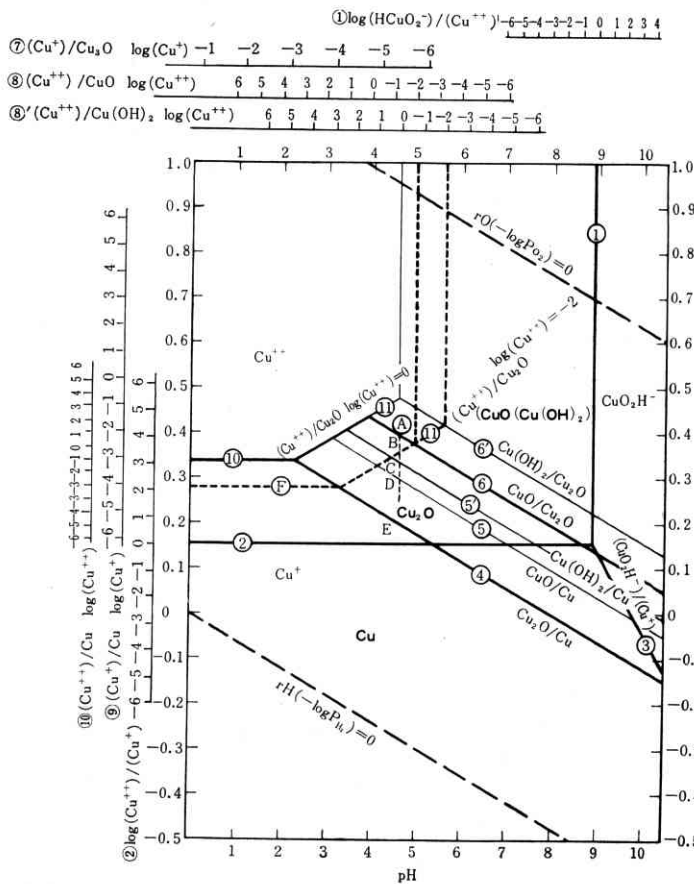


図 3 Cu-H₂O 系の電位-pH 図 (一部)

が便利である。核生成と結晶成長の結果である析出物の形状は、平衡の問題よりは反応速度論の問題であるにしても、平衡論的考察の重要性は少しも減じない。平衡論的考察によって生成物の可能性を知り、実験条件と結果の分析とをつき合わせることによって、反応機構および速度の定性的な知見を得ることが可能である。

(1) 平衡論的考察

既知のデータ⁶⁾ によって、Cu-H₂O 系の 25°C における電位-pH 図を作図した結果が図 3 である。関係反応式は次のとおりである。

均一反応

- (1) $Cu^{++} + 2H_2O = HCuO_2^- + 3H^+$
 $\log(HCuO_2^-)/(Cu^{++})$
 $= -26.72 + 3 \text{ pH}$
- (2) $Cu^+ = Cu^{++} + e^-$
 $E_0 = 0.153$
 $+ 0.0591 \log(Cu^{++})/(Cu^+)$
- (3) $Cu^+ + 2H_2O = HCuO_2^- + 3H^+ + e^-$
 $E_0 = 1.733 - 0.1773 \text{ pH}$
 $+ 0.0591 \log(HCuO_2^-)/(Cu^+)$

固相二つを含む不均一反応

- (4) $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 $E_0 = 0.471 - 0.0591\text{pH}$
- (5) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 $E_0 = 0.570 - 0.0591\text{pH}$
- (5)' $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 $E_0 = 0.609 - 0.0591\text{pH}$
- (6) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 $E_0 = 0.669 - 0.0591\text{pH}$
- (6)' $\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 $E_0 = 0.747 - 0.0591\text{pH}$

固相一つを含む不均一反応

- (7) $2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$
 $\log(\text{Cu}^+) = -0.84 - \text{pH}$
- (8) $\text{Cu}^{++} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuO} + 2\text{H}^+$
 $\log(\text{Cu}^{++}) = 7.89 - 2\text{pH}$
- (8)' $\text{Cu}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$
 $\log(\text{Cu}^{++}) = 9.21 - 2\text{pH}$
- (9) $\text{Cu} = \text{Cu}^+ + \text{e}^-$ $E_0 = 0.520 + 0.0591 \log(\text{Cu}^+)$
- (10) $\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 2\text{e}^-$ $E_0 = 0.337 + 0.0295 \log(\text{Cu}^{++})$
- (11) $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{++} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
 $E_0 = 0.203 + 0.0591\text{pH} + 0.0591 \log(\text{Cu}^{++})$

図中, ①, ②, ③は, Cu^{++} , Cu^+ , HCuO_2^- の各イオンの等活量線である。実際考察の対象は低濃度であるので, 以下活量はすべて濃度で代用する。各イオンの濃度は, 図中欄外に示した濃度の対数値から読みとることができる。①, ②で囲まれた領域は, Cu^{++} イオンが主であり, $\text{pH} \approx 7$, $E \approx 0.5\text{V}$ の線で囲まれる範囲では, ①式より $(\text{HCuO}_2^-) \approx (\text{Cu}^{++}) \times 10^{-6}$, ②式より $(\text{Cu}^+) \approx (\text{Cu}^{++}) \times 10^{-6}$ となるので, Cu^{++} イオンのみと考えて差支えない。

④, ⑤, ⑤', ⑥, ⑥' はそれぞれ固相間の平衡線であり。④以下の領域では Cu , ④, ⑥間の領域では Cu_2O , ⑥から上の領域では CuO が安定相である。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は aging によって CuO に変わるが, その Cu_2O および Cu との平衡関係は, ⑤', ⑥' にそれぞれ示される。もう少し説明を加えるならば, たとえば, CuO と Cu の平衡線は⑤で示され, かつこれは Cu_2O の安定領域にある。しかし CuO は Cu_2O に対して安定ではなく, Cu_2O に対しては, ⑥から上でのみ安定である。したがって, CuO は⑤, ⑥の間では準安定であって, $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ の傾向を有する。

供試液は $\text{Cu} 1\text{g/l}$ に調整したが, Cu^{++} の分析値は $0.96 \sim 0.97\text{g/l}$ ($\approx 1.52 \times 10^{-2}\text{mole/l}$, $\log(\text{Cu}^{++}) \approx -1.82$) で, $\text{pH} \approx 4.65$, $E \approx 400 \sim 420\text{mV}$ である。ぶどう糖が入っても加熱しなければ, これらの値は変わらない。したがって反応前の供試液の位置は図上④に相当する。

この位置からわかる事がらを考えてみると, まずイオ

ンでは, HCuO_2^- は①式の表示から無視できる。②式に $E=0.4$ を代入して $\log(\text{Cu}^{++})/(\text{Cu}^+) \approx 4.2$ となることから, Cu^+ はおよそ Cu^{++} の $1/10,000$ 程度で, $(\text{Cu}^+) \approx 1.52 \times 10^{-6}\text{mole/l}$ ($\log(\text{Cu}^+) \approx -5.82$) となる。

次に固相についてみると, ④は, 安定領域を考えると CuO の領域にあるが, 準安定領域としては $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の領域とみることでもできる。筆者らの実験では CuO は全然認められず, むしろ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と覚しきもののみ観察されている。また一方④は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と Cu_2O との平衡線⑥'の下にあり, Cu_2O の準安定領域にも当たる。したがって仮にいったん $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が析出しても, これは Cu_2O に変わることが考えられる。

供試液が④の位置で固相を析出するための条件を考えてみると, 固相の析出する平衡濃度は次のようになる。

析出固相	平衡濃度
$\text{Cu}(\text{OH})_2$: ⑥'式に $\text{pH} \approx 4.65$ を代入して	$\log(\text{Cu}^{++}) = -0.09$, $(\text{Cu}^{++}) \approx 0.81\text{mole/l}$
CuO : ⑧式	" "
	$\log(\text{Cu}^{++}) = -1.41$, $(\text{Cu}^{++}) \approx 0.039\text{mole/l}$
Cu_2O : ⑦式	" "
	$\log(\text{Cu}^+) = -5.49$, $(\text{Cu}^+) \approx 3.2 \times 10^{-6}\text{mole/l}$
Cu_2O : ⑩式に $\text{pH} = 4.65$, $E = 0.4\text{V}$ を代入して	$\log(\text{Cu}^{++}) = -0.068$, $(\text{Cu}^{++}) \approx 0.855\text{mole/l}$

この平衡濃度以上になると, それぞれの固相が析出する。

次に電位を一定に保って, 供試液にアルカリを加え pH を上げた場合を考えると, 固相の析出する pH は次のようになる。

析出固相	平衡 pH 値
$\text{Cu}(\text{OH})_2$: ⑥'式に $\log(\text{Cu}^{++}) = -1.82$ を代入して	$\text{pH} \approx 5.52$
CuO : ⑧式に $\log(\text{Cu}^{++}) = -1.82$ を代入して	$\text{pH} \approx 4.86$
Cu_2O : ⑦式に $\log(\text{Cu}^+) = -5.82$ を代入して	$\text{pH} \approx 4.98$
Cu_2O : ⑩式に $\log(\text{Cu}^{++}) = -1.82$, $E = 0.4$ を代入して	$\text{pH} \approx 5.15$

pH が5程度になると, CuO , Cu_2O ともに析出するかもしれない。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の析出はやや pH が高い。最終的にはいずれも CuO になるべきものである。

pH を下げるとは, 析出という点では意味がない。

本実験のごとく供試液に還元剤を加えて電位を下げて行なった場合を考えると, ⑥との交点B, すなわち $E = 394\text{mV}$ で Cu_2O の安定領域に入り, ⑦, ⑩式の平衡条件にしたがって Cu_2O を析出し pH が下がる。さらに電位が下がると, ④との交点E, すなわち $E = 196\text{mV}$ で固相は Cu_2O から Cu の安定領域にうつり, ⑨, ⑩式の平衡条件にしたがって Cu^{++} あるいは Cu^+ から Cu

が析出し⁷⁾, Cu_2O は Cu に変わる. このほかに, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と Cu , CuO と Cu の平衡線 ⑥, ⑥' があり, 条件によっては Cu_2O を経ずに $\text{Cu}(\text{OH})_2$ あるいは CuO から直接 Cu に変わる場合もあると思わねばならない.

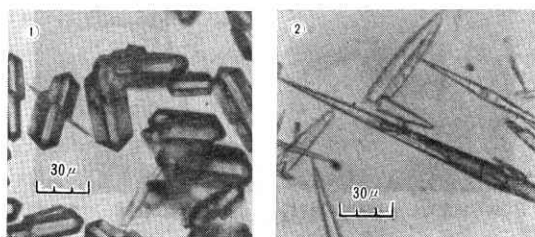
還元実験終了後の pH は還元の種類によって異なるが, 2 前後, 電位はほぼ一定の 280 mV 前後であり, 図中 ⑥ に相当する. 電位の一定であるのは, Cu^{++} , Cu^+ , Cu 三者の平衡電位に落ちつくためである.

以上, 25°C の平衡図をもとに説明したが, 実際の反応条件は高温であるので当然平衡関係は移動する. たとえば Cu^{++} と CuO の平衡関係が若干左側にずれると, ④ の位置ですでに CuO が析出するという事態も起こる. さらに昇温冷却の際平衡関係は刻々に変わる. このため事態は必ずしも単純ではないが, しかし大筋は上述と変わらないと思われる. 高温の平衡については別の機会にゆずる.

④ から ⑥ までどのような径路をたどるかが形状を規制する鍵であると思われる. 最も自然な径路は, ④, ⑥ を結ぶ直線であり, 熱力学的につまり平衡を保ちながら変化させれば, 当然そのような径路をたどるはずである. したがって還元温度, 還元時間と共に, 冷却速度が重要な役割を果たすことが予想され, それによって径路は無数に考えられる.

(2) 生成機構に関する私見

平衡論的な考察を念頭において生成機構を考えてみたい. 観察結果はまだ少なく, 不確定であるが, 生成機構に関連すると考えられるものを挙げてみる.



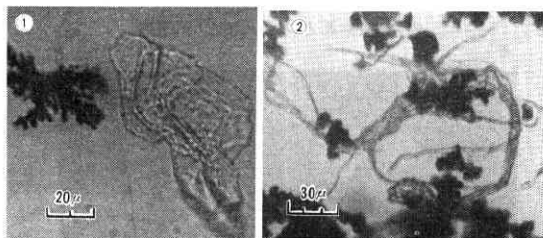
①角柱状の中間生成物 (I) ②針状の中間生成物 (I)

写真 13 中間生成物 (I) の例

1) 中間生成物 I ($\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

写真 13 は, 硫酸銅溶液に還元剤を加えないで加熱, 冷却したとき, または還元温度が低いあるいは還元時間のごく短い場合に析出する青磁色, 透明な析出物の例である. オートクレーブから噴出採取した場合にはこのように大きな析出物は現われず, 長時間静置しないと沈澱しないようなコロイド状の細かい懸濁物のみである. しかも比較的長時間の加熱を要する. いずれもかくはんによって徐々に溶解する. これが何であるかはまだ究明していない. 今わかっていることは, X線粉末回折写真によっても従来の数値表に該当する物質がないこと, 銅分が 50~60% であること位である. 電位-pH 図で可能性の

あるのは, CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O であるが, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は非晶質であり, CuO , Cu_2O は X線粉末回折写真数値, 銅含有率, 色などからみて当たらない. 想像であるが CuO に H_2O の結合したもので, つまり $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のごときものと考えている. $n=1$ が $\text{Cu}(\text{OH})_2$ であるが, 銅含有率からみて $n=2$ とと思われる. 以後仮に $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ として記述する.



①扁平塊状の中間生成物 (II) ②繊維状の中間生成物 (II)

写真 14 中間生成物 (II) の例

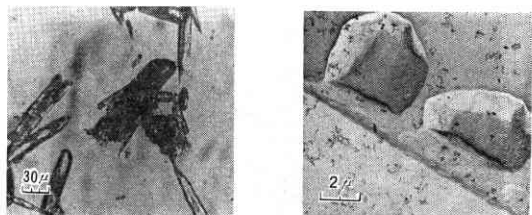


写真 15 中間生成物 (I) から (II) への脱水変化

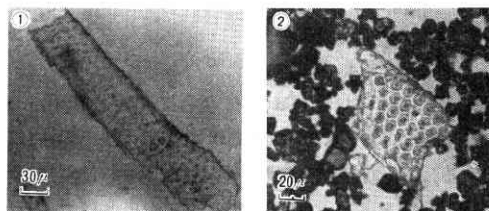
写真 16 中間生成物 (I) の上へ析出した Cu_2O

2) 中間生成物 II ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)

$\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Cu_2O , Cu と共存することが多い. 透明で無色に近く, 非晶質である. 写真 14 に示すごとく不規則で, 扁平塊状なものや繊維状のものがある. これは, $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が脱水してできる $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と思われる. 写真 15 はこの脱水過程を示しているものと見られる.

3) Cu_2O の生成

写真 16 は, 地が角柱状の $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で中央部斜の線は稜線である. 八面体状粒子が 2 個飛び出しているがこれは $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表面上に析出した Cu_2O の初期のものと考えられる. 写真 17-① は, 還元剤を加えないで析出した $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ をかくはん中に採取したもので, とけかかった $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と共存しており, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と



①還元剤を加えない場合の例

②還元剤を加えた場合で黒いものは Cu_2O と Cu

写真 17 中間生成物 (II) の上の Cu_2O 核生成

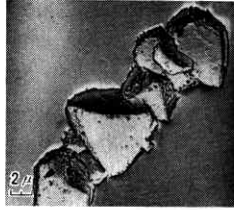


写真 18 生成母胎である中間生成物(I)の形状をとどめる Cu₂O の集合

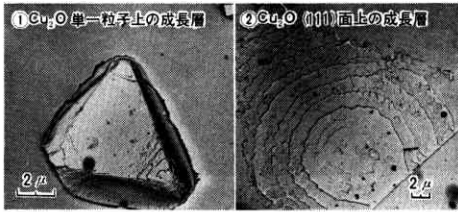


写真 19 Cu₂O 粒子の層状成長例

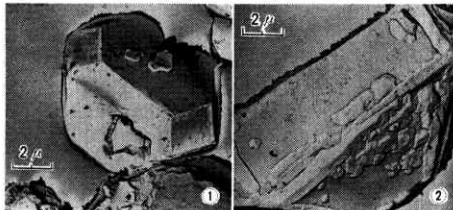


写真 20 Cu₂O 上の Cu 析出状況

思われる。この非晶質の地にきれいに並んだ点は Cu₂O の核生成の状況を示すものとみる。写真 17-② は同じく Cu および Cu₂O と共存している場合である。

4) Cu₂O の成長

写真 18 は、CuO・nH₂O と Cu₂O 共存の試料のものである。一つの CuO・nH₂O の上に何個かの Cu₂O 核が生成し、Cu₂O となってある程度母胎の形状に沿った集合を示している。まだきれいな面ではない。写真 19-① は単独の Cu₂O を示す。層状成長の跡がわかる。同じく②は Cu₂O の (111) 面の層状成長を示す。

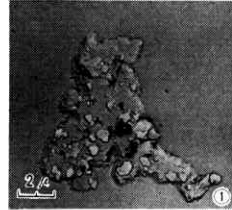
5) Cu の生成

写真 20-① は、Cu₂O 粒子面に異相すなわち Cu の出現している状況を示すものと思われる。写真 20-② も同じく Cu₂O が Cu に還元されて行く過程を示したものと考えられるが、いずれもまだ確認していない。もう少し光学顕微鏡と電子顕微鏡とを対比観察することが必要である。

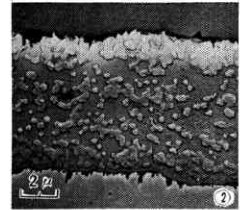
6) Cu 上の Cu 析出

写真 21 はいずれも Cu 上にさらに Cu が析出、成長する状態を示す。21-① は板状微粒子(微小樹枝状ともいえる)、21-② は大きな星形の一部、21-③ は星形の中央部の一例である。これが二次元的な成長条件であれば粒子面の平滑化に大きな役割を果たすものと思われる。

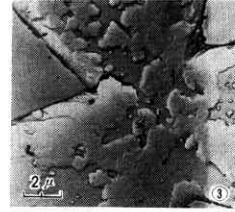
以上を総括すると、還元析出の過程およびそれと形状



① 微小板状銅粉末上の銅の析出状況



② 大きな星形銅粉末の一部の銅析出状況



③ 星形銅粉末の中心部の状況

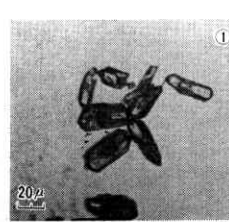
写真 21 Cu 上の Cu の成長状況

との関係は原則的に次のように推定される。

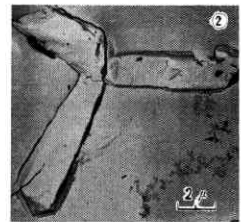
まず CuO・nH₂O が析出する。これは銅濃度、加熱温度、冷却速度等の条件により、角柱状、針状、あるいはコロイド状になる。そして還元条件のいかんにより、Cu(OH)₂、Cu₂O あるいは直接 Cu に変わる。直接 Cu に変わる場合の形状は次のように考えられる。

針状の CuO・nH₂O → おもに針状、星形
柱状の CuO・nH₂O → おもに角柱状、星形

星形に対する説明に資すべき観察事項に乏しいが、たとえば写真 22 は一つの示唆を与える。



① 星形に配列した中間生成物(I)



② 銅粉末

写真 22 中間生成物(I)の星形配列と星形銅粉末の類似性

次に Cu(OH)₂、Cu₂O はその時の条件に応じて次のように変わる。

Cu(OH)₂ → Cu₂O あるいは Cu(OH)₂ → Cu

Cu(OH)₂ が直接 Cu になる場合、Cu(OH)₂ は前述のごとく扁平塊状のものと繊維状のものとあるので、これによって Cu の形状も異なってくる。

扁平塊状の Cu(OH)₂ → 不規則形で樹枝間の疎な樹枝状

繊維状の Cu(OH)₂ → 紐状およびひげ状

この例を写真 23 に示す。繊維状の Cu(OH)₂ の一部が銅(黒い部分)に変わり、一部はそのままになっている。節状を呈するのは複数個の核から成長するためと思

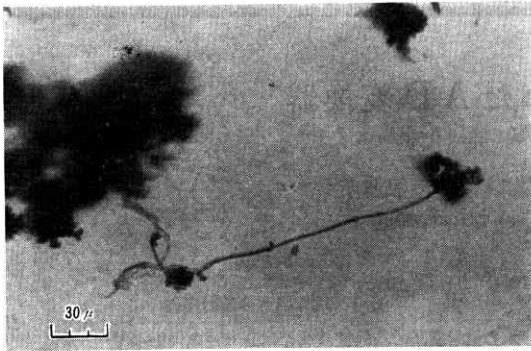


写真 23 紐状銅粉末の一部が中間生成物 (II) のまま残っている状態 (左下結び目状のところ)

われる。

Cu_2O を介して Cu になる場合には、 Cu_2O の成因を含めて考えると次の三とおりになる。

- ① $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$
- ② $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$
- ③ Cu^{++} あるいは $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$

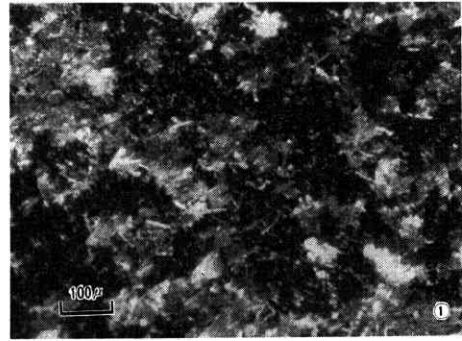
①, ②は既述のとおりで、もし写真 16, 17 のようであれば、①による Cu_2O は比較的粗く、②は写真 17 のような核生成状況で、その後の成長があまりないとするとかなり細かい。③はイオンから直接 Cu_2O が析出する場合であり、 $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ はおそらく器壁表面反応によって起こると思われる。本実験でも時により肉眼では識別しがたい程のものが器壁にびっしり付着し、こすり落とさなければおちない場合がある。この時の Cu_2O は微細である。 $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ の際の形状は次のように考えられる。

Cu_2O が細かく還元速度が比較のおそい場合：おもに八面体粒状。

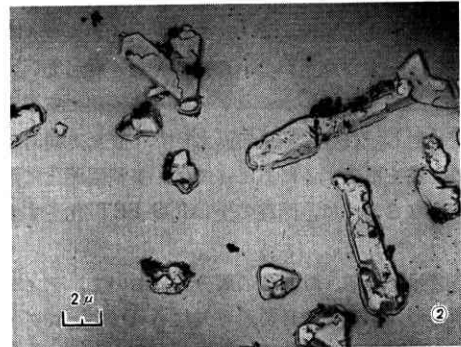
Cu_2O が大きく還元速度が比較のおそい場合：おもに多角形板状粒子。これは還元層がある厚さに達するとスケールのように剝離すると考える。

Cu_2O の大小とも還元速度がかなり速く多数の核生成が同時に起こる場合：不規則粒状および比較的規則形状で樹枝間の密な樹枝状粒子。

上述 Cu の析出はいずれも不均一反応によっている。報告⁹⁾によれば、銅水溶液の水素還元では、最終的に $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{++}$ によって Cu が析出する。Ni, Co の場合と違って特に seeding の必要のないのもこの反応のゆえとされている。したがって本実験においても不均一反応による Cu 析出があるのではないかという疑問が生ずる。このような疑問のもたれる例を写真 24 に示す。筆者らの予想からすれば、箔状に成長した樹枝状粒子のみと思われたものであるが、これをみると大きな樹枝状にまじってこれと対照的に非常に細かい粒子が数多く存在している。これが果して不均一反応によるものか、あるいは前記コロイド状の $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のごときものを介し



① 樹枝状と微粉のまじっている状態



② ①の微細粒子の電顕像

写真 24 大きな樹枝状銅粉末と微細な銅粉末のまじった例

て生成されたものかは今のところ不明であるが、後者の可能性が大きいと考えている。

6. む す び

硫酸銅水溶液のぶどう糖による還元析出について、析出銅粉末の形状およびそれに及ぼす還元条件の一端を述べ、さらに若干の知見にもとづき、今までの実験観察の結果を総合して生成機構に対する一つの推論を試みた。

これによれば、筆者らの目的とする針状結晶を得るためには、まず中間生成物を針状にすること、次にこれが形骸として残るよう適当に還元条件を調節することが必要となる。気相還元等による whisker や針状結晶の生成とは大分趣を異にする。むしろ、フェライト生成の消息と通ずるものがある。いわゆる whisker かもしれないという期待はほとんどもてなくなったが、粉末冶金としてやはり形状の特異性に興味が残る。

今後この方法に即して針状結晶の製造実験を行なう一方、各生成物そのものの究明をもあわせて行きたい。大方のご助言、ご教示頂ければ幸いである。

終わりに、実地の面で援助してくれた板橋正雄技官、分析、電位測定等の面で種々助言と便宜を与えられた明石和夫助教授、電子顕微鏡の使用に便宜を与えて下さった西川研の方々に厚くお礼申上げる次第である。

(1968 年 9 月 2 日受理)

文献 (p. 20 へつづく)

示す。4 Nm³/min 段階で CO は明確な W 型を示しているが、それ以上の送風段階では V 型になっている。第 16 次操業では、4.0~5.5 Nm³/min 段階では W 型で、6.0 Nm³/min 段階のみが V 型である。第 17 次操業では、4.0~6.0 Nm³/min 段階は W 型、6.5 Nm³/min 段階以上では V 型となっている。もちろん CO₂ ではこの逆で、それぞれ M 型と V 型を示している。これらのことは低送風段階ではガスの流れが中心流と周辺流になっているが、高送風段階では周辺流のみになることを示している。さらに各送風段階を比較すれば、前述の装入物の運動状態とよく符合していることがわかる。これ以上については、ガス量の分布が正確に把握できないので、定性的な論議しかできない。

また炉内温度分布よりガス量分布の傾向はつかめるがこれも定量的には把握できない。

これらの点については今後の課題であるとおもう。

試験溶鉱炉の操業試験は約 60 名の人員が 1 カ月連続して行なうが、そのための準備、保守のみならず、試験結果の解析に文字どおり研究室全員が協力した結果が前述の送風限界の確認であって、これらの試験期間に得られた他の課題には、さらに基礎実験などを積上げて解決して行くつもりである。

終わりに、本所試験溶鉱炉委員会の諸先生方、日本鉄鋼協会試験高炉委員会の委員ならびに幹事諸氏に厚く感謝する次第である。 (1968年8月24日受理)

次 号 予 告 (12月号)

——地震小特集——

巻 頭 言

故久保田教授を偲ぶ..... 富永 五郎
小瀬 輝次

研究解説

光の干渉・回折とその応用..... 小瀬 輝次
—故久保田教授の研究業績—

特 集

十勝沖地震における建築物の被害..... 田中 尚
岡田 恒男
—主として八戸市の鉄筋コンクリート造建物について—
機械・配管関係の震害について..... 佐藤 壽芳
南北海道地方の土木構造物の震害調査..... 久保慶三郎
十勝沖地震(1968)震害調査報告—土木班..... 岡本 舜三
田村重四郎

研究速報

A New Formulation of Neutron Emission Probability 原 文雄

研究室紹介

丸安研究室..... 丸安 隆和

(p.29 よりつづく)

文 献

- 1) 吾妻 潔: 日本鉱業会誌, 59 卷 (昭 18) p. 402~406
- 2) 小川芳樹: “非鉄製錬の基礎”, 産業図書, p. 190~ (特許 17029 号 亜硫酸パルプ廢液による純銅沈澱法)
- 3) 原善四郎: 生産研究, 第 6 卷 10 号, p. 270
- 4) A. R. Burkin & F. D. Richardson: Powder Metallurgy, 1967, Vol. 10, No. 19, p. 34
- 5) 原善四郎: 前掲
- 6) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Cebelcor, 1966
- 7), 8) たとえば, E. A. von Hahn & E. Peters: “The Role of Copper(I) in the Kinetics of Hydrogen Reduction of Aqueous Cupric Sulphate Solution”, J. of Phys. Chem. Vol. 69, No. 2, Feb. 1965
- F. A. Schaufelberger: “Precipitation of Metal from Salt Solution By Reduction of Hydrogen”, J. of Metals, May, 1965