

金 属 の 水 素 脆 性

西 川 精 一

鋼材は酸洗い、電気メッキなどの湿式処理によって非常に多量の水素を吸収するが、その水素による材料脆化の傾向は超高強力鋼、パネ材料方面で特に多くの問題を残している。現在メッキ技術の改良はもちろんのこと、脆化試料の機械試験法の開拓にまつとるがはなはだ多い。本研究所では試験方法の研究により、この方面に多少の寄与をしたいと考えている。

1. ま え が き

金属材料の水素による脆化の問題は鋼材を初めとしてチタン・ジルコニウム・ウラニウムなど各種の方面で研究されている。この短い解説でこれを広く述べ尽すことはもちろん不可能であるが、最近電気メッキによる鋼材の脆化の問題に多少関係することがあり、新しい文献調査の機会に恵まれたので、この文献の紹介を主体にして、つぎの解説をあえて行なう。したがってこの解説の内容はこれら文献により水素脆化の基礎的概念をまとめ、電気メッキの場合のように、水素を多量に過飽和状態で固溶せしめた場合の鋼材の脆性を中心にして話を進めたい。鋼材の製造過程に入ると水素や、溶接に関連した諸問題については著者はもとより門外漢であるので、あまりふれないことにする。解説を始めるにあたり、新しい主要参考図書をつぎに示しておこう。

(1) Donald P. Smith, "Hydrogen in Metals" The University of Chicago Press 1958 年版 約 360 ページ。単行本としてやや発行年代は古いが金属と水素の問題に関して最も詳細な書物の一つであろう。

(2) P. Cotterill, "The Hydrogen Embrittlement of Metals" Pergamon Press 1961. Progress in Materials Science, Vol. 9, No. 4 として出版されたものである。金属の脆性破壊機構と水素との関係を広くまとめたものである。

(3) Harold J. Read, "Hydrogen Embrittlement in Metal Finishing" Reinhold Publishing Corporation 1961

この書物は 1960 年 7 月ロスアンゼルスで開催された American Electroplaters Society の集会で発表された水素脆化関係の論文のまとめたものである。電気メッキによる鋼材の脆化問題と関係が深い。

2. 一般金属と水素との関係

水素のように小さな原子は一般金属材料の結晶格子の間へ、侵入型の形で入りやすいことはもちろんであるが、各種金属元素との間で化学親和力の大小にしたがって、安定度の異なった水化物を形成する。金属中の水素が固溶状態であるか、化合物であるかは、その水素の金

属中での動きやすさを左右する重要な因子であると同時に、構造に敏感な機械的性質にとっても非常に重要な問題である。いまこの水素と金属元素との関係を親和力の大小によって分類したのが、第 1 図のような関係である。いまこれにしたがって各種金属元素と水素の関係をやや系統的にまとめてみよう。

(A) 水素とイオン結合あるいは等価結合的な安定化合物を形成する金属

アルカリ・アルカリ土類・Sn・Pb・Bi などであるが、その水化物の安定性は原子番号の若いものほど高い。したがって Sn・Pb・Bi などの水化物は不安定で分解しやすい。

(B) 水素と発熱反応によってやや不安定な金属間化合物的水化物を形成する金属

Ti・Zr・Nb・Pd・Ta などの実用金属から、Th・Pu・U などの放射性金属を含む。もちろんこの系統のものは侵入型で水素を固溶することも多い。このグループでは水素の溶解は発熱反応であるから、その水素との反応性は温度とともに減少すべき性格を持っている。

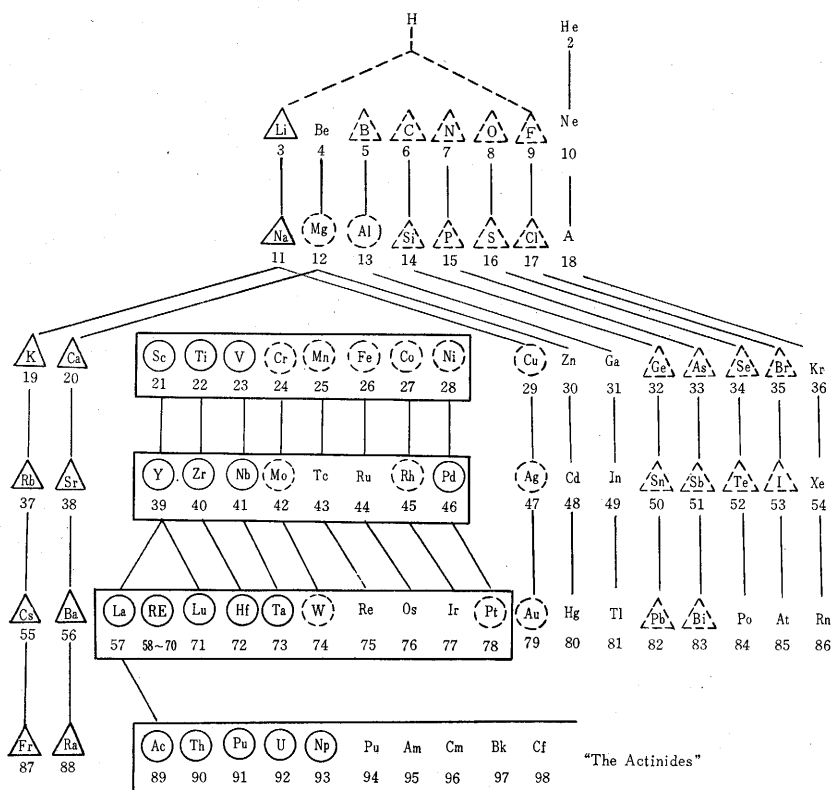
(C) 吸熱反応によって水素が主として固溶体を形成する金属

Mg・Al・Fe・Ni・Cu・Ag・Au を初めとして重要な金属材料の大部分が、このグループに含まれている。水素の固溶は吸熱反応であるから、その溶解量は温度とともに増加を示す特性がある。

(B)、(C) のグループを通じて共通な一般的傾向の幾つかを示すと、つぎのようなことが認められる。

水素の溶解量は同族中では原子番号が高いほど少ない。たとえば IVA 族で $Ti > Zr > Hf$ 、VIA 族で $Cr > Mo > W$ などがその好例である。また Pd のような例外は別として周期表を左から右に移るほど水素の溶解量は減少する。たとえば $Ti > V > Cr > Mn > Fe > Co > Ni > Cu$ が適例であろう。また一般に (B) グループの方が (C) グループよりその溶解量は大きい。

以上のとおり構造用材料として重要な Fe・Ni・Cu・Al・Mg などは化合物を形成せず主として固溶状態で水素を溶解するが、新しい Ti・Zr・U などは化合物の形



- △ イオン結合水化物形成元素
 △ 等価結合水化物形成元素
 ○ 水素吸収時発熱する元素(擬金属の水化物形成)
 ○ 水素吸収時吸熱する元素(固溶体のみ形成か、非常に不安定な水化物形成)

RE 希土類元素

第1図 水素と金属元素の親和力

成が問題となっていることを第1図を通じてよく理解することが大切である。

一般に水素が金属内部へ固溶してゆく場合、その侵入過程は、つぎのような段階に分けて考えられている。

(1) 金属表面への吸着と、吸着水素分子の原子状態への解離

(2) 原子状水素の結晶表面より格子内への侵入

(3) 原子状水素の金属内部での拡散移動

また固溶水素が金属表面へ逸脱してゆく場合は、これとまったく逆の過程をたどることは自明の理である。

水素がもっぱら侵入型固溶体の形で金属内部に入る場合の溶解量と水素分圧、温度との関係は次式で示されている。

$$S = S_0 P^{1/2} \cdot \exp(-Q/2RT) \quad (1)$$

ただし、 S : 水素の溶解量

S_0 : 常数

P : 水素分圧

Q : 水素の溶解熱 (吸熱)
(cal/g-mol.)

R : ガス常数

T : 絶対温度

(1) 式の T = 一定の場合には有名な Sieverts の法則である。溶解量は (1) 式で示されるが、侵入の kinetics になると (1), (2), (3) のそれぞれの過程の中でどれが律速過程となっているかをよく見究める必要がある。この問題はそれほど簡単なものではないが、Laidler¹⁾ はつぎのように説明している。すなわち低圧下では完全な吸着層の形成 (1), 高圧下では金属内部での水素の拡散 (3) がそれぞれその場合の律速段階であるらしい。しかし実際の場合ではその金属材料の表面状態、金属内部の合金元素、微量不純物元素、介在物、結晶粒界、格子欠陥などの複雑な影響因子が重複してなかなかやっかいな問題であろう。

3. 金属の水素脆性のタイプ

金属内部に水素が溶解した場合、それがどのような場所でのような形で存在しているか、外部応力場の下でそれがどのような反応を示すかということ

が、材料の機械的性質と関連して最も重要なことである。いまこの問題を解りやすくするため、つぎのように分類して考えてみよう。

(1) 水素が不純物原子、介在物などと反応してガス状化合物を形成する場合

たとえば高温高圧下で炭素鋼中の C と反応してメタンのような炭水化物を形成したり、S と反応して硫化水素を形成したり、酸化物を還元して水蒸気を形成するような場合である。このようなガスが金属中で気孔を形成したり、欠陥中を集って材料劣化の原因となることは各方面で考えられそうなことである。

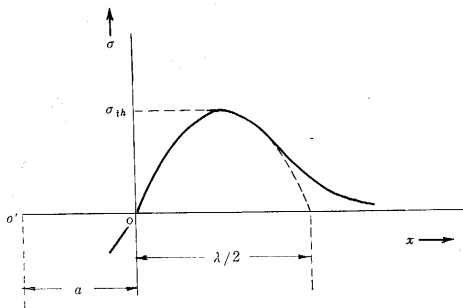
(2) 金属元素と反応して脆い水化物を形成する場合

これは第1図で示した Ti・Zr・U などの場合であり、結晶粒界における水化物形成によって材料は機械的に最も危険な状態となる。このような材料の水素脆化はことさらに説明の必要もあるまい。

(3) 主として侵入型固溶体を形成する場合

この (3) の場合が水素の脆化機構を説明する上で最も複雑であり、従来各種の学説が提出され、現在でも議論の余地が数多く残されているところである。問題は結晶格子の中で安定あるいは擬安定位置を占めている固溶水素が、外部応力下で材料の脆性破壊 (低温脆性の性格をもった Cleavage fracture) にどのような機構で参与するかということに集約される。

この侵入水素原子の破壊現象を促進する役割に関して、従来幾つかのモデルが提出されているが、これらを理解する基礎資料として破壊に対する諸学説の歴史の概略を復習してみよう。



第 2 図 理論破断強度

固体材料の理論的強度は、第 2 図のような平衡位置付近での単振動模型を考慮に入れた原子間力を仮定して、 $\sigma = \sigma_{th} \sin(2\pi x/\lambda)$, E をヤング率, a を平衡原子間距離、破断によって新しく形成された表面エネルギーを単位原子面あたり γ とすれば

$$\sigma_{th} = (E\gamma/a)^{1/2} \quad (2)$$

いま、かりに $E=10^{11}$ dynes/cm², $\gamma=10^3$ ergs/cm², $a=3 \times 10^{-8}$ cm とおけば、 $\sigma_{th}=10^{11}$ dynes/cm² (約 10^6 psi) と評価できる。しかし実際にはこれより 1~2 桁ほど小さい値が実測されている。したがって固体内部には破断強度を低下させるような、なんらかの因子が存在していなければならない。

ガラスのような常温付近で、まったく塑性能力のない非晶物質の破断理論には有名な Griffith²⁾ の弾性理論があり、固体内部に “micro crack” の存在を前提としている。いまこの “micro crack” の形を押しつぶされた長さ $2C$ の回転楕円体と考え、引張応力方向に直角に存在すると仮定する。crack の拡大による弾性エネルギーの減少は新たに形成された表面エネルギーの増加分に等しいとして、次式を導びいた。

$$\sigma_0 = (2E\gamma/\pi C)^{1/2} \quad (3)$$

ところが金属材料のように塑性能力のある物質では、破断面に近い薄層に強い塑性変形の存在していることが X 線的にも認められ、単純な弾性理論は金属には通用しないことが明らかとなった。Orowan³⁾ は約 10 年前に塑性変形エネルギーを考慮に入れて Griffith の式をつぎの

ように修正した。

$$\sigma_0 = (2E \cdot P/\pi \cdot C)^{1/2} \quad (4)$$

この P は塑性変形を受けた単位破断面エネルギーの値であって、そのだいたいの値は 2×10^6 ergs/cm² 程度であるのに対し、(2) 式および (3) 式に現われた表面エネルギー γ は 10^3 ergs/cm² 程度ではるかに小さい。

いま一応 (4) 式で示される Griffith-Orowan 流の破壊理論を金属材料に認めるとしても、“micro crack” の性格およびその形成の機構については現在でも多くの議論の存在するところである。これらの諸説の中で最近では転位模型を中心にしたものが最も有力であり、すべり転位の障害物付近における “pile up” とその合成、比較的高温で起こりやすい結晶粒界すべりなどがそれである。^{4), 5), 6)} また原子空孔が集って “voids” を形成し、これが外部応力の助けにより肉眼的な割れに発達する可能性も論じられている。⁷⁾

以上のことより金属多結晶体における破壊の段階は、

- (1) 原子的規模の “micro crack” の形成
- (2) “micro crack” の結晶内部での拡大
- (3) 粒界を貫通して隣接結晶への割れの伝播

といったものであることが想像される。この変化の律速段階は、Gilman⁸⁾ によれば “micro crack” の形成段階ではなく、その伝播段階にあるという。すなわち破断のためにはある臨界の伝播速度が必要であるとされている。

したがって金属材料の破断には負荷速度の大小、換言すれば材料内部特に “micro crack” 先端部における弾性エネルギーの蓄積速度が非常に重要であり、これが小さいと塑性仕事によって、この弾性エネルギーがどんどん消費され、破断は起こりにくくなる。金属の脆性に及ぼす温度の影響もこの面より自然に理解されよう。破断の詳細は専門書⁹⁾ にゆずるとして、このような機構で発生する金属の破壊現象に水素がどのような形で関係するかの問題にもどることにしよう。その影響の様子は鋼材において最も詳細に研究されているから、鋼材の水素脆性について紹介を進めたい。

4. 鋼材の水素脆性

(1) 鋼材中での水素の挙動

水素の鋼中への溶解量は (1) 式で示したが、実際の数値を知る意味で Sieverts¹⁰⁾ の文献より示せば、1 気圧の水素圧下で第 1 表のような値となる。これを見ると α 鉄 $\rightarrow \gamma$ 鉄の変態でかなり増加し、さらに溶解で急増を示している。いま問題を低温で安定な α 鉄に限定して考えれば、 α 鉄中への水素の溶解量は、Geller 等¹¹⁾ によれば約 400°C 以上においては次式で示される。

$$S_{(ppm)} = 42.7 P^{1/2} \exp(-3280/T) \quad (5)$$

また Stross 等¹²⁾ によれば 200°C 以上での拡散恒数は

$$D(\text{cm}^2/\text{sec}) = 8.8 \times 10^{-4} \exp(-3050/RT) \quad (6)$$

約 400°C 以上での溶解量は多くの実験でかなりよい

第1表 水素圧 760 mmHg 下での鉄中水素溶解度 (Sieverts)

温度 °C	鉄中水素の溶解度		
	cm ³ /100g	ppm(重量)	原子%
400	0.35	0.32	0.002
500	0.75	0.68	0.004
600	1.20	1.08	0.006
700	1.85	1.66	0.009
800	2.45	2.21	0.012
900	4.07	3.66	0.020
1000	5.50	4.95	0.026
1100	6.60	5.94	0.034
1200	7.95	7.16	0.040
1300	9.50	8.55	0.048
1400	11.20	10.08	0.060
1500	12.75	11.48	0.064
1535 (固)	13.32	12.00	0.067
1535 (液)	26.64	24.00	0.134

一致を示すが、400°C～室温での値は大きいばらつきを示す。これは鋼材の加工、熱処理などの履歴や、不純物などによって非常に大きく左右されるためである。

Darken 等¹³⁾によれば冷間加工によって飽和水素量は増加するが、飽和値に達するまでの時間は長くなる。また冷間加工を一度受けた鋼材はこれを焼なまししても、加工前の状態にはもどらない。Darken 等は冷間加工によって材料内部に水素の“traps”が形成され、焼なましによつても消失しないと考えた。しかしこの“traps”の性格についてはなんら言及がない。

Hill 等¹⁴⁾は冷間加工した炭素鋼の水素溶解量と温度との関係を 200～450°C の範囲で調べ、その性格は鉄本来の吸熱型ではなく発熱型であり、温度の上昇とともに減少すること、炭素量および加工率とともに増加することを認めた。また非常に純度の高い鉄では加工率の影響がほとんど認められないような結果を得た。他方冷間加工した炭素鋼中への水素溶解量は鉄粉のそれと非常によく似ていること、電子顕微鏡観察によれば冷間加工によって層状パーライトのフェライトとセメンタイトの境界に“micro crack”が認められていることなどから、冷間加工による炭素鋼の水素溶解量の増加は“micro crack”形成によって結びつけられている。

Bhat¹⁵⁾によれば、苛酷な冷間加工によって鋼材の水素渗透速度 (Permeability) $P=S \cdot D$ は非常に低下し、 $1/10$ 程度になることさえあるという。この点 Darken 等の研究結果は加工によって溶解量 S は増大するが、飽和値に達するまでの時間は長くなることより、 P は一定の関係を出しているが、Bhat 等の結果はこれと異なっている。

Kazincy¹⁶⁾は単なる弾性変形で鋼材の P は増大し、その値は降伏応力直下で最大となることを示している。

またこの変化は可逆的であって、荷重を去るとともにどる。降伏応力をすぎて僅かの永久変形を加えるとその分だけ P は増加し、荷重を去っても永久変形による増加分は消失しない。一般に弾性応力のみでは拡散恒数 D はあまり変化しないから、弾性変形による P の増加分は主として S の増加に帰因すること、また永久変形による不可逆的な増加分は“micro crack”形成による局部的応力集中によって D が増加したものと考えられた。

水素原子が占めている α 鉄中の結晶学的な位置に関する報告は少ない。Bastien¹⁷⁾ は水素を含んだ α 鉄では、その {112} 面に相当する X 線回折像がほけることから、水素は {112} 面に沿って最も大きい格子間隙である四面体間隙に存在していることを報告している。

また転位との相互作用についても確かなことはいえない段階であるらしい。たとえば Heller¹⁸⁾ によると転位と水素原子の結合エネルギーは非常に小さく、約 0.1 eV 程度であり、室温では C , N の場合に考えられるような“Cottrell atmosphere”の形成は考えられない。-120°C 付近でその影響が現われる可能性があるとしている。これに対して Wiener 等¹⁹⁾ は内耗の実験で -223°C に応力による水素原子の ordering の山が現われ、-163°C に転位と水素の相互作用による山が現われることを見出した。しかも後者は水素を富化後室温で4日ほど時効させた試料でないと現われないことから、Heller の見解とかなり相異した実験結果を示したことになる。

電解などでかなり過度に水素を含ませた鋼材では、普通室温付近で観察される C , N などによる降伏現象が消失してしまうことを Rogers²⁰⁾ は報告している。これは格子間水素の影響ではなく、電解によって侵入した多量の水素が気泡を形成してその周囲にかなり強い塑性変形を与え、そのために降伏現象が消失したと解した方がよいと考えられている。

鋼材中の水素の拡散実験によると、200°C 付近を境にして低温と高温では D の温度依存性が急激に変化することを多くの研究は示している。Hill 等¹⁴⁾ の結果を示せば

$$T > 200^\circ\text{C} \quad D = 1.4 \times 10^{-8} \exp(-3200/RT)$$

$$T < 200^\circ\text{C} \quad D = 0.12 \exp(-7820/RT)$$

200°C 以上では (6) 式で示した Stross 等の値とよく一致しているが、低温ではこれよりはるかに大きいエネルギーを必要とする活性化過程が関係していることを示している。また高圧実験においては、鋼材中に“residual”あるいは“non-diffusible”と呼ばれる非常に安定な水素が存在することを示した実験が多い。²¹⁾ このような水素は γ 領域あるいは溶融状態でかなり強度の真空処理をしないと除去できないといわれている。この安定な水素は 450～650°C 付近で最も形成されやすく、真空溶解した鉄と空气中溶解した鉄で大きく相異していると

ころから、なんらか微量不純物の水化物とも考えられるが、具体的には説明されていない。ただ低温の拡散にはまったく関係のない水素であることだけは確からしい。

最後に侵入型水素の形態について少し言及しよう。

中性原子状態であるか、電子を1個放出したプロトンであるかということについてはよく論じられる。現在のところ半径 $r \approx 1\text{\AA}$ の原子状態ではなく、やや電子によってシールドされたプロトン状態に近いとされている。プロトンの半径は $r \approx 10^{-5}\text{\AA}$ であるから、これよりやや大きい状態であるが、鉄格子はほとんど歪まないくらい小さいと考えられる場合が多い。たとえば $D = D_0 \exp(-\Delta H/RT)$ において、 D_0 の値を実験値より外挿すれば $1.4 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$ となる。水素が格子間に入る時の活性化エントロピー $\Delta S \approx 0$ として、その位置が八面体空隙であろうと四面体空隙であろうと、いずれの場合も $D_0 = 1.6 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$ と計算される。この D_0 の実験値と計算値とのよい一致より $\Delta S \approx 0$ の仮定は妥当であって、水素は格子との相互作用なくごく自由にふるまうことが予想される。

以上水素の α 鉄中での挙動は非常に動きやすい状態の侵入型水素（プロトンに近い）とある種の“micro crack”内部に集った比較的安定な水素と、さらに安定な“residual”水素に分かれるが、脆性に関係するのは前の2者であるらしい。

(2) 鋼材の水素脆性の特徴

鋼材の水素脆性に関しては1926年頃より非常に多くの研究報告がなされている。いまこれらの諸報告によってその特徴をまとめてみるとつぎのようになる。

- 1) 鋼材の弾性的な性質にはほとんど影響を示さない。
- 2) 室温付近では水素による降伏現象は認められず、水素多量の場合は C , N などによる降伏現象を消滅させる傾向がある。
- 3) 破断応力は水素量に比例して降下する。
- 4) 伸びや断面収縮率は水素量とともに減少し、 $5\text{cm}^3/100\text{g}$ 鉄以上の水素量になると以後あまり変化しない。
- 5) 変形速度が大きくなるにつれて脆化の程度は小さくなる。極端な場合として普通の衝撃試験では水素による脆化は認めにくい。
- 6) 脆化は $-100^\circ\text{C} \sim +100^\circ\text{C}$ の範囲で認められ、室温付近で最も著しい。これより低くても高くても現われにくい。
- 7) 多くの場合圧縮試験で脆化は認められない。水素脆性は引張応力下で起こるものと考えられる。
- 8) 脆化の程度は鋼材の履歴に関係する。たとえば焼き入れたものや冷間加工したものは起こりやすい。
- 9) 高張力鋼のようなものは降伏応力よりも小さい

静荷重下で脆性破断を示す。この現象は“delayed failure”または“static fatigue”と呼ばれる。

10) 鋼材に変形を与える前に水素を除いておくと脆性は現われない。変形途中で鋼材中に拡散できる水素の存在することが脆化には必要条件である。

11) 鋼材内部に水素濃度の異なった場所があると、破断は必ず高濃度の部分で発生する。反対に応力の集中部があると水素濃度はその部分で高くなる。

(3) 鋼材の水素脆性に対する諸説

(1) に示した鋼中での水素の挙動、(2) に示したその脆性の特徴より、従来多くの学説が提出されている。

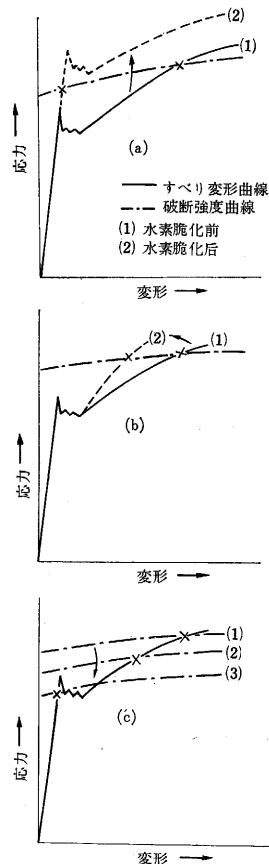
1) 最も初期の水化物形成による Strain-hardening 説、“voids”中の高水素圧説、 C との反応による炭水化物形成説など。

2) モザイク境界への水素の集積によって高圧が発生し、その境界の分離を引き起こす説²²⁾

3) Griffith-Orowan 型の破断説。この中には水素の吸着による表面エネルギーの低下²³⁾と“micro crack”中での水素ガスの断熱膨張仕事²⁴⁾による破断応力の低下説がある。

4) 水素と転位の相互作用説^{25), 26)}

5) “voids”周辺部での水素濃度の不均一分布によ



第3図 鋼材の脆化模型

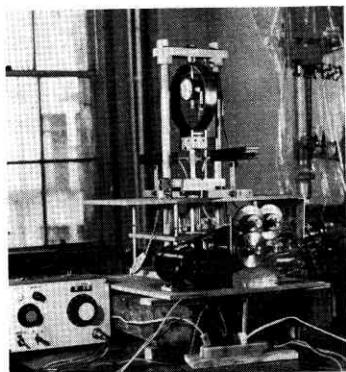


写真1 曲げ試験機



写真2 水素脆化を受けない試料の破断面
0.3mmφピアノ線
表面カドミウムメッキ
捻回数 200 以上

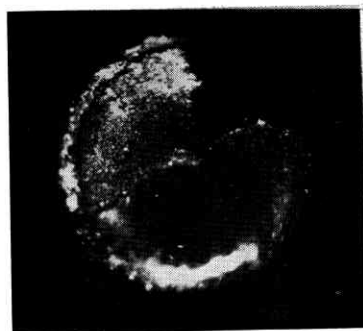


写真3 水素脆化を受けた試料の破断面
0.3mmφピアノ線
表面カドミウムメッキ
捻回数 100~50

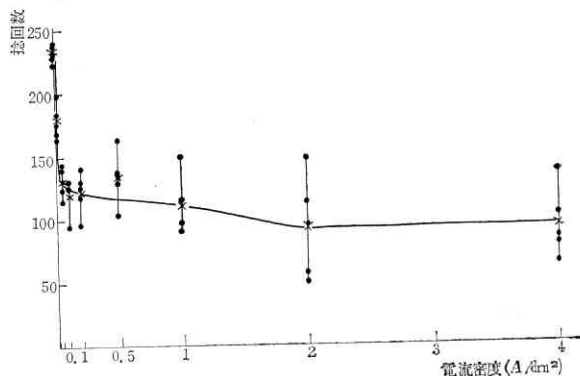
る脆化説²⁷⁾

いま鋼材の脆化機構で考えられそうな場合を第3図に示した。この中で鋼材の水化物形成の機会是非常に少ないこと、水素と鉄の結晶格子との間には弾性的相互作用が非常に弱いことなどから考えて、脆化機構は第3図の(C)に近いものと考えられる。

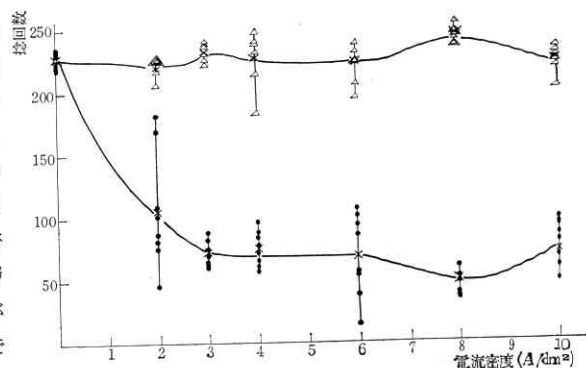
5. 鋼材の水素脆性の測定法とその結果の1例

鋼材の水素による脆化は伸び率あるいは断面収縮率の低下として実測される場合が多いが、普通の引張り試験ではなかなかつかまりにくい。一般に一定静荷重下での破断までの時間を測定する stress-rupture test が多い。他方水素脆性は切欠きに敏感であるから、普通の引張り試験片の中央に切欠きを入れ、引張強さの約 75% 程度の静荷重下での“delayed failure”を見る方法が超高張力鋼などに使用されている。このほか各種の曲げ試験も考案されている。²⁸⁾

本研究所では太い棒材については切欠引張り試験、細いピアノ線では捻回試験、板材については広範囲で変形速度を調節できる曲げ試験機を試作し、主として電気メッキ部品の水素脆化を調査研究している。その結果の1例をピアノ線の捻回試験結果について示せば、第4図および第5図となる。この 0.3mmφ のピアノ線は破断までかなり強く塑性変形を受けているが、電解時の電流密度とともにその捻回数は大きく低下する。表面メッキ層の有無に関係なく電流密度とともに ductility の低下が明瞭であり、メッキ試料は 150°C×1 hr の baking で完全に旧の値に還元していることなどから、この捻回数の低下は水素と直接関係していることがわかる。メッキ層のない試料では室温放置で水素の試料表面よりの逸脱が急速に進み、実験値もばらつくので、水素富化後表面にシリコン油を塗布し、時間を正確に押えつつ実験を行なった。メッキ試料ではこのような急激な変化は認められない。また一般的傾向として水素処理やメッキ処理した試料では捻回数の低下と同時にそのばらつきが大きくなる。また破断面の写真を示したが、捻回数の大小によって塑性変形領域の広さに大きい差異を認める。しか



第4図 10% NaOH 水溶液の電解によるピアノ線の
水素脆化
0.3mmφ B 種ピアノ線、電解時間 5 min、スパン
20cm、荷重 4 kg、捻回速度 11 回/min



第5図 カドミウムメッキによるピアノ線の水素脆化
0.3mmφ B 種ピアノ線、電解時間 5 min、スパン
20cm、荷重 4 kg、捻回速度 11 回/min、△-△-△
150°C×1hr baking

も表面につながる crack がたいていの場合観察されている。現在まだデータも少ないのでただ 1 例にとどめ解説を主体とした。最後にこの研究は当研究所大井教授の指導と、三恵技研 KK の協力によって進められていることを付記し、謝辞としたい。

(1964年1月17日受理)
(17 ページへつづく)

され難くなり、塔内に蓄積してゆくからである。したがって、設計にあたっては、これらの影響を考慮して処理能力を低目に見積っておくといふ。特に不純物が有機塩化物の場合はこのことは重要である。

ここで用いたトリクレンや塩化アリルに関しては数百回の吸着サイクル中には、はじめの吸着量の 2/3 程度になることが簡単な実験から推定される⁹⁾。

(2) 活性炭の再生法

空気中の溶剤回収と異なり、HCl も脱着されてくるので注意を要する。活性炭の再生は、a) 加熱不活性ガス (たとえば N_2 ガス)、b) 過熱水蒸気、c) 加熱空気あるいは廃ガス等の使用が考えられる。

いずれをとるかは、精製工程の前後の工程も含めた経済性を考慮してきめるべきであるが、ここで用いたトリクレンや塩化アリルの除去に関しては、a) または b) が適当と考えられる。水蒸気脱着の場合は吸着剤の乾燥を十分に行なわないと、以後の吸着中に吸着量が低下する。また、熱濃塩酸が塔内に生じるので装置材料の選定も重要であると思われる。

5. 結 語

ここで用いた 2 種の塩素化有機化合物では、キャリアガスが変わっても空気中での吸着平衡と類似の関係を示

した。これは、予想されたことではあるが、吸着平衡を推定するためには好都合である。

副生塩酸を活性炭吸着法により精製するには、HCl が大量に吸着されることに問題があるとしても、不純物の吸着量もかなり大きいので、装置や操作条件を適当に選ぶことによりこれらの不純物の除去は割合容易であると思われる。設計上はいままで他の溶剤回収等のデータも参考になるので、今後の工業的發展が期待される。

本研究実施に当たって種々便宜を計っていただいた東海電極製造 K K および武田薬品工業 K K に深謝の意を表す。

(1964 年 1 月 7 日受理)

文 献

- 1) 東洋ソーダ K K 特許 昭和 37-11651
- 2) たとえば、山本・堤：「石油・石油化学」(日刊工業新聞社 1963 年刊)
- 3) 中村政一：化学工場(日刊工業) 8, 1, 16 (1964)
- 4) 福田・河添・竹内：生産研究, 15, 9, 1 (1963)
- 5) Langmuir: Phys. Rev. 8, 149 (1916), J. A. C. S., 40, 1360 (1918)
- 6) 大芦・河添：生産研究, 15, 3, 88 (1963)
- 7) 河添邦太郎：「吸着」(新化学工学講座, 日刊工業新聞社 1958 刊)
- 8) 化学工学協会編：化学工学便覧, p. 635 (丸善 1958 刊)
- 9) 河添・竹内：未発表資料 (1963)

(6 ページよりつづく)

文 献

- 1) Laidler, K. J.; Pittsburgh Internat. Conf. on Surface Reactions, Corrosion Publishing Co. Ltd., Pittsburgh, U. S. A., (1948)
- 2) Griffith, A. A.; Phil. Trans., A 221 163-198(1920)
- 3) Orowan, E.; Welding Research Supplement, March 1575-1605. (1955)
- 4) Zener, C.; "Fracture of Metals", Amer. Soc. Metals, (1948)
- 5) Chang, H. C. and Grant, N. J.; J. Metals, 8 (5) 544-551. (1956)
- 6) D. McLean; J. Inst. Metals, 85, 468 (1956-57)
- 7) R. W. Balluffi and L. L. Seigle; Acta Met., 5, 449 (1957)
- 8) Gilman, J. J.; J. Appl. Phys., 27 (11) 1262-1269 (1956)
- 9) Averbach, Feldbeck, Hahn, Thomas; "Fracture" M. I. T. (1959)
- 10) Sieverts, A.; Z. Metallkunde, 21 37 (1929)
- 11) Geller, W., and Sun, T. H.; Arch. Eisenhüttenw., 21, 423 (1950)
- 12) Stross, T. M., and Tompkins, F. C.; J. Chem. Soc., 230 (1956)
- 13) Darken, L. S., and Smith, R. P.; Corrosion, 5, 1 (1949)
- 14) Hill, M. L., and Johnson, E. W.; Trans. AIME, 215, 717 (1959)
- 15) Bhat, U. V., and Lloyd, H. K.; J. Iron and Steel Inst., 165, 382 (1950)
- 16) de Kazincy, F.; Jerkont. Ann., 139, 885 (1955)

- 17) Bastien, P. G.; Physical Met. of Stress Corrosion Fracture AIME Symposium, Pittsburgh, April 2-3, Interscience Publishers, N. Y. (1959)
- 18) Heller, W. R.; "Stress Corrosion Cracking and Embrittlement", John Wiley & Sons, N. Y., (1956)
- 19) Wiener, L. C., and Gensamer, M.; Acta Met., 5, 692 (1957)
- 20) Rogers, H. C.; Trans. AIME, 215, 666 (1959).
- 21) Hobson, J. D.; J. Iron Steel Inst., 189, 315 (1958)
- 22) Zappfe, C. A., and Sims, C. E.; Trans. AIME, 145, 255 (1945)
- 23) Petch, N. J.; Phil. Mag. (Ser. 8), 1, 331 (1956)
- 24) de Kazinsky, F.; J. Iron Steel Inst., 177 (1) 85-92. (1954)
- 25) Vaughan, H. G., and De Morton, M. E.; J. Iron Steel Inst., 182 (4) (1956)
- 26) Bastien, P., and Azou, P.; Proc. First World Metallurgical Congress, Amer. Soc. Metals, 535 (1951)
- 27) Morlet, J. G., Johnson, H. H. and Troiano, A. R.; J. Iron Steel Inst., 37-44. (1958)
- 28) Beck, W., and Jankowsky, E. J.; Proc. Am. Electropatler's Soc., 44, 47 (1957)

表紙説明

薄板バネの押曲げ装置である。直流モータとギヤの組合せにより、その変形速度を広い範囲で連続的に変化させることができる。荷重・縦変位・横変位を自記し、破断までの縦変位によりバネ材の脆性を比較することが目的である。