

氏 名	天 野 宗 幸 あま の むね ゆき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 789 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	ニオブにおける水素の挙動とその機械的性質に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 高 村 仁 一 教 授 足 立 正 雄 教 授 村 上 陽 太 郎

論 文 内 容 の 要 旨

ニオブは耐食性・耐熱性および加工性に優れ、また熱中性子吸収断面積が小さいなどの特性を有しているために、原子力工業、化学工業および電子工業などの新規産業に貢献しうる金属として有望視されている。しかしながら、ニオブは水素と反応しやすく、とくにその水素化物はニオブの機械的性質に著しい影響を与えることが知られている。この論文は、ニオブにおける水素の挙動とくにニオブ水素化物の生成に伴う構造変化に着目して、ニオブの機械的性質を微視的に究明しようとしたもので、7章から成っている。

第1章は緒言で、ニオブ中の水素に関する従来の研究、とくにその熱力学的性質、水素化物の構造、水素の拡散、ニオブ-水素合金の相変態、機械的性質などについて概説し、本研究の位置づけを明らかにしている。

第2章は、ニオブにおける水素の拡散と水素化物の生成過程における低温時効現象を述べたものである。まず、ニオブ-水素合金の液体窒素温度近傍（ -196°C から -183°C ）での時効に伴う固溶水素の減少速度を電気抵抗測定により求め、この解析から水素の拡散に要する活性化エネルギーが精度よく求められることを示し、その値として $2.3 \pm 0.5 \text{ Kcal/mole}$ を得た。また、この過程における Johnson-Mehl の反応速度式の時間次数として $\frac{1}{2}$ の値を得、これを母相と半整合的に成長する板状水素化物の界面における転位が固溶水素の流れを支配するというモデルによって説明しうることを示した。さらに、ニオブ-水素合金の時効および歪時効における変形応力の変化を測定し、微細な水素化物の析出に伴う時効硬化、ならびにその粗大化に伴う過時効現象を明らかにした。

第3章では、ニオブ水素化物の構造を明らかにするために、従来ほとんど研究の行われていない水素化物の内部摩擦を測定し、相変態や不純物原子によらない緩和型のピークとヒステリシス型の内部摩擦を新たに見出した。すなわち、室温で水素化物の单相および水素化物相を多量に含有する $\text{Nb H}_{0.84}$ 、 $\text{Nb H}_{0.75}$ および $\text{Nb H}_{0.43}$ の内部摩擦を -170°C から 220°C の温度範囲で測定し、それらの結果を、電子顕微鏡によ

る δ -フリンジの観察，示差熱分析，電気抵抗，電子回折などによる解析と Somenkov らの中性子回折による解析とから併せて検討し，かつその活性化エネルギーの異常な大きさ（約 30Kcal/mole）を考慮することによって，緩和型のピークは水素化物中のドメイン境界での多数の水素原子の協力的運動に起因し，ヒステリシス型の内部摩擦はドメイン境界の外力による非可逆的な移動によるものであることを指摘した。

第 4 章は，ニオブ水素化物の析出時に形成される転位組織の検出法の創案，ならびにその観察結果にもとづく水素化物の形成機構について述べたものである。従来ニオブ水素化物の透過電子顕微鏡による直接観察に成功しなかったのは，観察用薄膜の作製時に水素の濃化および水素化物の優先的溶解がおこるためである。本研究においては，水素化物を含有するニオブ-水素合金を，転位の消滅・再配列のほとんど起らない温度（500°～600℃）で脱水素処理を施し，その転位組織を直接観察することに成功した。さらに，この観察結果にもとずき，水素化物はペイナイト変態と類似の機構，すなわちニオブ格子のせん断変形と水素原子の拡散とが同時におこる機構によって形成されることを明らかにした。

第 5 章では，ニオブ-水素合金の水素化物の析出に伴う特異な硬化現象が通常の合金における析出硬化機構とは異なることを指摘し，その降伏強度を決めているのは主として水素化物の析出に伴って形成される高密度の転位組織であることを実験的に初めて明らかにした。すなわち，水素化物による析出硬化現象を単結晶および多結晶ニオブ-水素合金について詳細に調べ，降伏応力と水素化物の平均間隔との間には Hall-Petch の関係が成立することを見出した。

第 6 章では，まずニオブの水素による脆化現象の要因を検討し，ついで脆化の原因である水素化物の析出を抑制する方法としてバナジウムの添加が極めて有効であることを指摘している。すなわち，水素による脆化現象は，主として形成される水素化物の脆性に起因し，とくにその生成過程における高密度の転位の発生や成長時における水素化物同志の交差による亀裂の誘発などに起因することを明らかにした。さらに，水素化物の析出に対して抑制作用をもつバナジウム添加の有効性は，バナジウムと水素との相互作用による水素の固溶度の増大にあることを示唆し，実際にニオブ-バナジウム-水素合金の時効挙動の解析から，バナジウムと水素原子の結合エネルギーとして約 4.7Kcal/mole の値を得ている。

第 7 章は総括で，以上の結果を要約したものである。

論文審査の結果の要旨

ニオブは耐食・耐熱性および加工性に優れ，また熱中性子吸収断面積が小さいなどの特性をもつ。しかしながら，ニオブは水素と反応しやすく，とくにその水素化物はニオブの機械的性質に著しい影響を与える。この論文は，ニオブにおける水素の挙動とくにニオブ水素化物の生成に伴う構造変化に着目して，ニオブの機械的性質を微視的に究明しようとしたもので，得られた主な結果は次のとおりである。

1) ニオブ水素化物の生成機構に関する基礎として，液体窒素温度近傍に急冷した低水素ニオブ合金の水素化物形成に伴う時効現象を電気抵抗により測定することによって，固溶水素の拡散の活性化エネルギーを精度よく求める方法を案出し，その値として 2.3 ± 0.5 Kcal/mole を得た。またこの時効過程における Johnson-Mehl の反応速度式の時間次数として $\frac{1}{2}$ を得，これを母相と半整合的に成長する板状水素化物の

界面における転位が固溶水素の流れを支配するというモデルによって説明すると共に、微細な水素化物の析出に伴う時効硬化ならびにその粗大化に伴う過時効現象をも明らかにした。

2) ニオブ水素化物の構造を明らかにするために、従来ほとんど研究の行われていない水素化物の内部摩擦を測定し、相変態や不純物原子によらない緩和型のピークとヒステリシス型の内部摩擦を新たに見出した。この結果を、電子顕微鏡による δ -フリンジの観察、示差熱分析、電気抵抗、電子回折などによる解析と Somenkov らの中性子回折による解析から併せて検討し、かつその活性化エネルギーの異常な大きさ（約 30Kcal/mole）を考慮することによって、緩和型のピークは水素化物中のドメイン境界での多数の水素原子の協力的運動によるものであり、ヒステリシス型の内部摩擦はドメイン境界の外力による非可逆的移動によるものであることを指摘した。

3) ニオブ-水素合金の水素化物の析出に伴う特異な硬化現象は、通常の合金における析出硬化機構とは異なり、その降伏強度をきめているのは、水素化物の析出に伴って形成される高密度の転位組織であることを実験的に初めて明らかにした。すなわち、水素化物を含有するニオブ-水素合金を、転位の消滅・再配列のほとんど起らない温度で脱水素し、その転位組織を電子顕微鏡により直接観察することに成功し、かつ水素化物はベイナイト変態と類似の機構で形成されることを指摘した。また降伏応力と水素化物の平均間隔との間には Hall-Petch の関係が成立することをも明らかにしている。

4) ニオブの水素による脆化現象が、主として水素化物の生成過程における高密度の転位の発生や成長時における水素化物同志の交差による亀裂の誘発などに起因することを指摘した。さらに、脆化の要因である水素化物の析出を抑制する方法として、バナジウムの添加が極めて有効であることを見出し、その理由としてバナジウムと水素との相互作用による水素の固溶度の増大を挙げ、実際にバナジウムと水素原子の結合エネルギーとして 4.7Kcal/mole の値を得ている。

以上を要するにこの論文は、ニオブにおける水素化物の構造とその析出機構とに注目して、ニオブの機械的性質を徹底的に検討し、かつ水素による脆化現象を抑制する方法をも明らかにしたもので、学術上実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。