

気体中放電による重水素吸蔵金属電極からの過剰熱発生
と電極表面生成物に関する研究

(研究課題番号 11650276)

平成11年度～平成12年度科学研究費補助金 (基盤研究 (C) (2))

研究成果報告書

平成13年3月

研究代表者 山田 弘

(岩手大学工学部電気電子工学科教授)

研究成果報告書

はしがき

エネルギー消費量の増加と健全な地球環境を守ることを考えるとき、クリーンエネルギーを生み出す技術はきわめて重要である。とりわけエネルギー資源の殆どを海外に依存している我が国で育成すべき技術といえる。重水の電気分解により投入エネルギー以上の過剰熱が発生し新たな元素が生成されることが多くの研究者により認められているが、その発現機構は解明されていない。他方、重水素ガスをパラジウムなどの直接吸蔵させた試料を用いる、いわゆるガス法などでも実験後の試料表面から混入不純物としては考えられない量の多種類の元素が検出されることが多数報告されている。これらの結果から、これまで常温核融合と呼ばれてきた現象は固体内核反応と呼ばれるようになった。ガス法の中でもパラジウムなどの水素吸蔵個体を電極として用いてグロー放電を起こし、個体内における核反応を調べる研究は、生成元素の判別や発生粒子のエネルギー計測など核反応の機構究明に結びつくデータが得やすいのみならず、実用的見地からも将来の大規模な装置に発展する可能性を秘めている。

研究代表者は以上の観点から、これまで、約2気圧の重水素中であらかじめ重水素吸蔵させたパラジウム針を電極とする実験を行い、核反応の検証を行ってきた。そこで、この研究では、重水素吸蔵パラジウム板を陰極として、約3 Torrの重水素ガス中でグロー放電状態を保ち、その間に過剰中性子とガンマ線およびX線を計測する実験を行った。さらに、実験試行後のパラジウム試料表面で生成される元素の分析とオートラジオグラフィーを行い、反応機構に関する考察を加えた。

研究組織

研究代表者	山田 弘	(岩手大学工学部 教授)
研究協力者	藤原 民也	(岩手大学工学部 教授)
研究協力者	馬場 守	(岩手大学工学部 教授)
研究協力者	李 星国	(北京大学 教授)
研究協力者	千葉 晶彦	(岩手大学工学部 助教授)
研究協力者	八代 仁	(岩手大学工学部 助教授)
研究協力者	中村 満	(岩手大学工学部 助教授)
研究協力者	平原 英俊	(岩手大学工学部 講師)
研究協力者	成田 晋也	(岩手大学工学部 助手)
研究協力者	岩崎 恭二	(岩手大学工学研究科学生)
研究協力者	大泉 秀行	(岩手大学工学研究科学生)
研究協力者	栗澤 佳幸	(岩手大学工学研究科学生)
研究協力者	アラピ アルバン	(岩手大学工学研究科学生)
研究協力者	立石 忠司	(岩手大学工学研究科学生)
研究協力者	藤井 良和	(岩手大学工学研究科学生)
研究協力者	伊藤遼太郎	(岩手大学工学研究科学生)
研究協力者	門間 裕宗	(岩手大学工学研究科学生)

研究経費

平成11年度	1,800千円
平成12年度	1,300千円
計	3,100千円

研究成果の公表

山田 弘, 河田信彦, 中居倫宏, 岩崎恭二, 栗沢佳幸, 李 星国:

「グロー放電法および真空法による重水素化パラジウムにおける放射性元素の生成」
第1回固体内核反応研究会予行集, JCF-10, 1999

岩崎恭二, 中居倫宏, 立石忠司, 山田 弘:

「真空法およびガス貫流法による重水素化パラジウムにおける生成物」
平成11年度電気関係学会東北支部連合大会講演予稿集, 2B22, 1999

栗沢佳幸, アラピ アルバン, 河田信彦, 伊藤幸之助, 杉山耕太郎, 山田 弘:

「パラジウム電極を用いた重水素中グロー放電における放射線計測と元素分析」
平成11年度電気関係学会東北支部連合大会講演予稿集, 2B23, 1999

立石忠司, 門間裕宗, 岩崎恭二, 成田晋也, 山田 弘:

「真空法による計水素化パラジウムにおける生成物の元素分析」
平成12年度電気関係学会東北支部連合大会講演予稿集, 2C8, 2000

A. Arapi, Y. Kurisawa, R. Ito, N. Sato, S. Narita and H. Yamada:

Nuclear Reaction in Deuterated Palladium Electrodes under DC Glow Discharge,
平成12年度電気関係学会東北支部連合大会講演予稿集, 2C9, 2000

A. Arapi, Y. Kurisawa, R. Ito, N. Sato, S. Narita and H. Yamada:

Nuclear Reaction in Deuterated Palladium Electrodes under DC Glow Discharge,
第2回固体内核反応研究会予行集, JCF2-14, 2000

S. Narita, H. Yamada, I. Inamura, M. Nakai, K. Iwasaki, T. Tateishi and M. Baba,

Detection for Nuclear Products in Palladium Deuteride/Hydride in the
Evacuated Chamber, 第2回固体内核反応研究会予行集, JCF2-15, 2000

H. Yamada, S. Narita, I. Inamura, M. Nakai, K. Iwasaki and M. Baba,

Tritium Production in Palladium Deuteride/Hydride in Evacuated Chamber,
Proc. 8th Int. Conf. on Cold Fusion, pp. 241-246, 2000

H. Yamada, K. Uchiyama, N. Kawata, Y. Kurisawa and M. Nakamura:

Producing a Radioactive Source in a Deuterated Palladium Electrode under
Direct-current Glow Discharge,
FUSION TECHNOLOGY, Vol. 39, pp. 253-259, 2001

高橋亮人, 沼田博雄, 山田 弘, 岩村康弘, 大森唯義, 水野忠彦, 秋元 正:

「固体内核反応研究」, 株式会社工学社(刊), 全287頁中の127-149頁, 1999

目 次

	頁
第 1 章 緒言	1
第 2 章 実験方法	4
2.1 ガンマ線計測	4
2.1.1 固体内核反応とガンマ線計測	4
2.1.2 ガンマ線検出器とその特徴	4
2.1.2.1 NaIシンチレーションカウンター	4
2.1.2.2 前置増幅器 (プリアンプ)	6
2.1.2.3 主増幅器 (メインアンプ)	6
2.1.2.4 波高分析器	7
2.1.2.5 高圧電源	7
2.1.2.6 パーソナルコンピュータ	8
2.1.3 ガンマ線計測系の較正	8
2.1.3.1 ガンマ線源	8
2.1.3.2 計測系のパラメータ設定	9
2.1.3.3 エネルギー較正結果	9
2.2 表面分析	11
2.2.1 2次イオン質量分析(SIMS)	11
2.3 オートラジオグラフィー	13
2.3.1 オートラジオグラフィーの背景	13
2.3.2 オートラジオグラフィーの技術	13
2.3.2.1 使用フィルム	13
2.3.2.2 オートラジオグラフィーの手順	13
2.3.2.3 フィルムの現像	14
2.4 実験手順	16
2.4.1 実験前処理	16
2.4.1.1 試料作成	16
2.4.1.2 王水処理	16

2.4.1.3	アニーリング	16
2.4.1.4	重水素吸蔵	18
2.4.1.5	処理の組み合わせ	18
2.4.2	グロー放電	20
2.4.2.1	テストセル	20
2.4.2.2	グロー放電	22
2.4.3	オートラジオグラフィ	23
2.4.4	2次イオン質量分析 (SIMS)	23
第3章 実験結果		24
3.1	中性子計測の結果	24
3.2	ガンマ線計測の結果	25
3.3	オートラジオグラフィ	30
3.3.1	白黒フィルム	30
3.3.2	X線フィルム	33
3.4	SIMSの結果	34
3.5	補足実験	38
第4章 考察		39
4.1	中性子計測	39
4.2	ガンマ線計測	39
4.3	オートラジオグラフィ	40
4.4	2次イオン質量分析	41
4.5	吸蔵率	41
4.5.1	吸蔵率について	41
4.5.2	吸蔵率の時間変化	42
第5章 まとめ		50
公式報告、雑誌論文および図書		52

第1章 緒言

従来の水素吸蔵性金属を用いた固体内核反応に関するいくつかの研究から、過剰熱発生条件として最低吸蔵率や電流密度などが解明されているが、過剰熱発生の再現性が著しく低い。これは主にパラジウムなどの電極試料の作成法が確立されていないためである。個体内核反応の研究は重水の電気分解法により始まったが、水の電気分解法は吸蔵効率が低く、過剰熱発生に至るまで1ヶ月以上の長い反応準備期間を要するため、研究効率が著しく低い。これに対し、絶縁物としての重水素ガスの特性を利用する方法では、パラジウム電極に1日程度の短い時間で吸蔵効率を上げることができるので実験効率が高い。この手法はパラジウム等の金属電極を流れる電流を制御することが容易であるため実用的見地から大規模の装置に発展させ易い。

チタンなどの金属に重水素を吸蔵させ固体内核反応を調べる研究はイタリアで始まり、ロシア、中国を中心に低気圧中ガスグロー放電を利用した反応誘起および生成元素の分析が行われている。これに対し、研究代表者は、重水素ガスを加圧ガスとして用いて、併せて高電界を印加することにより短時間に重水素を電極試料に吸蔵させることにより吸蔵効率を上げる方法を開発してきたが、多くの改良すべきことが残されている。

これまでの研究代表者の研究結果の中で重要なものに、5 MeV以上のエネルギー粒子、パラジウム試料からの吸蔵重水素の突発放出、温度の異常上昇の3現象が同時に観測されることがある。これは、吸蔵率が高くても重水素吸蔵前後で格子定数は変わらない試料でのみ起こる。(一般的に、吸蔵率0.45を超えるとパラジウムは α 相から β 相に変わる。)しかし、このような α 相を維持する試料は希にしか得られず、その試料作成法は未だ不明である。以上のことから、温度および重水素吸蔵と放出の反復が吸蔵率に及ぼす効果を調べる必要がある。

個体内核反応は金属試料表面近傍で起きること、さらに、反応の結果いくつかの元素が生成されることが多くの研究者が認めている。しかし、国内外の研究では生成元素としてヘリウム、トリチウム、プロトンのみを調べるのが殆どである。これら元素に加え炭素よりも質量数が大きい多種類の重元素の生成に着目すべきである。試料表面で生成された元素は、飛行時間型二次イオン質量分析装置 (TOF-SIMS) などにより分析・確認する必要がある。

常温核融合として1989年に発表され、現在は個体内核反応と呼ばれている現象は、現在も様々な研究機関により検証実験が行われているにもかかわらず、再現性に乏しいという理由からか、この現象の報告から12年を経た現在においても飛躍的な進展がみられない。この実験では存在するパラメータが非常に多く、あるパラメータが、どのように核反応に関わっているかを特定することは非常に困難である。例えば、放射性元素の場合に半減期は知られているが、ある1個の原子が何時崩壊するかを知ることは困難である。これと似た様に、常温付近における個体内核反応現象では、吸蔵試料内部で複雑な変化が起きており、それには多分に類似の不確定要素を含むことが考えられる。その根拠の一つに、同じ実験条件下でも、生成されたりされなかったりといったことに加えて、生成される元素にも違いが見られるためである。従って、この条件で行うと個体内核反応が生じ易い、という必要条件を探る研究から、この条件で行うと必ず個体内核反応が起こる、という十分条件を探る研究への発展が望まれる。

以上のことをふまえ、この研究では重水素急蔵パラジウムでの過剰熱の発生と新元素の生成の機構を探ることを目的として、以下の2つの実験を行った。

- (1) 重水素吸蔵パラジウム板を陰極として、約 3 Torrの重水素ガス中でグロー放電状態を保ち、その間に過剰中性子とガンマ線およびX線を計測する実験。(略称：ガスグロ

一放電法)

- (2) 重水素を吸蔵させたパラジウム板の片面のみを酸化マンガ
ン薄膜で被服し、これに真空中で4アンペアの直流電
流を流し、その間のパラジウムの温度変化とパラジウム
板から発生するガスの質量分析を行う実験。(略称:電
流励起真空法)

以上の実験後、いくつかのパラジウム試料に対してオートラジオグ
ラフィーによる放射線の検出とSIMSによる元素分析を行った。これ
により、個体内核反応の発現機構に関して考察する。

第2章 実験方法

2.1 ガンマ線計測

2.1.1 固体内核反応とガンマ線計測

固体内核反応の検証には種々の1次生成物等の測定が不可欠である。ガンマ線は中性子と共に電荷を持たない粒子であり、核反応生成物の代表的な存在である。ガンマ線のエネルギースペクトルもまた、核反応の直接証拠である。このことから、本研究ではガンマ線計測を行った。

2.1.2 ガンマ線検出器とその特徴

本研究で用いたガンマ線計測系の装置構成を図1に示す。NaIシンチレーションカウンターにガンマ線が入射すると、シンチレータと呼ばれる発光体が原子を励起する。これが基底状態に遷移する際、ガンマ線強度に比例した光が発生する。この光を光電子増倍管 (Photomultiplier)により光電子に変換し、プリアンプ及びメインアンプにより増幅する。

増幅された信号は、マルチチャネルアナライザーによりガンマ線のエネルギーに対応したチャンネルごとに振り分けられる。このガンマ線信号をコンピュータにより処理し、自動計測及びデータの記録を行う。以下、各機器について説明する。

2.1.2.1 NaIシンチレーションカウンター

本研究で用いたガンマ線検出器は、微量のタリウム(Tl)で活性化したヨウ化ナトリウム(NaI)を発光体としたNaIシンチレーションカウンターであり、放射線の発光作用を利用した検出器である。このカウンターには、シンチレータ(発光体)、光電子増倍管、プリアンプ、及び光電子増倍管に電圧を供給する高圧電源が組み込まれている。ここでは、シン

チレータ及び光電子増倍管について述べ、残りの機器については節を改めて述べることとする。

まず、シンチレータの発光機構について述べる。ガンマ線が発光体のNaI単結晶に入射すると、青白い蛍光を発する。これは、ガンマ線によって励起された原子が元の基底状態に戻る際に軌道準位の差に相当するエネルギーを光として放出するからである。物質を高温に加熱した際の発光現象を熱放射と呼ぶのに対し、熱を伴わない発光現象をルミネッセンスと呼ぶ。放射線による発光現象もまたルミネッセンスの一種であり、とりわけこの場合はシンチレーションと呼ばれる。

シンチレータには、固体、液体、気体など多数の種類があるが、計測に用いるためにはいくつかの条件が存在する。この条件を以下に示す。

1. 放射線エネルギーの蛍光への変換効率（蛍光効率）が高い。
2. 蛍光に対する透明度が高い。
3. 蛍光の減衰時間が短い。
4. 蛍光の波長分布が光電子増倍管の分光感度特性に適合している。

本研究で用いたシンチレータのヨウ化ナトリウム(NaI)は、発光効率が230%と高く、減衰時間が230nsと短い。また、 γ 線測定のためには密度が大きいことが必要であるが、固体であるため密度は 3.67g/cm^3 と大きく、計測に適している。

次に、光電子増倍管について述べる。本研究で用いた光電子増倍管は、光電子放出面と、9段の2次電子放出面（ダイノード）から構成されている。光電子放出面は実効直径67mm、スペクトル範囲は310-650nmである。ダイノードの材質は、Sb-Cs合金であるため、低エネルギーの1次電子でより多くの2次電子放出を行うことが可能である。増倍度は、バイアス電圧600Vの場合で 10^4 倍程度である。

以下に、NaIシンチレーションカウンターの特性を示す。

- ・ γ 線に対する検出効率がGeiger-Mueller計数管の10-100倍と高く、検出範囲が広い。
- ・ 動作が安定している。
- ・ 検出器の寸法が比較的小さい。
- ・ シンチレータの減衰時間が短いため、分解時間が短い。
- ・ シンチレータに付属する光電子増倍管は、印加電圧の影響を受け易い。
- ・ 外部磁界によるノイズの影響を受け易い。

2.1.2.2 前置増幅器 (プリアンプ)

光電子増倍管から出力される信号を増幅するプリアンプは、電荷感応型 (Charge Sensitive Type) のものであり、低ノイズで高利得の帰還型演算増幅器、積分回路から構成されている。光電子増倍管の第10ダイノードから出力される電荷パルスをCR回路により積分し、電圧パルスに変換する。続いてこの電圧パルスを演算増幅器により増幅し、メインアンプに出力する。このプリアンプの特性を以下に示す。

出力信号の極性	陽極
出力信号立上り時定数	<100ns
出力信号減衰時定数	50ms
出力ノイズ	実効値で300mV以下である。
利得	1mV/eV または 6mV/eV どちらか選択

2.1.2.3 主増幅器 (メインアンプ)

本研究で用いたメインアンプは、マルチチャンネルアナライザーと共に、ボードに内蔵されており、パーソナルコンピュータのバスに組み込まれている。メインアンプは、プリアンプから出力された信号を更に増幅し、また波高分析器や記録装置に適合できるように電圧パルスの波形を整

える。整形されるパルスの形状は、アンプのシェイピングタイムによって決定付けられる。このアンプでは、シェイピングタイムが3.5msに設定されており、これがNaIシンチレーションカウンターとの併用に最も適した値となっている。また、アンプの利得は、コンピュータにより5倍-25倍の間で設定が可能となっている。

2.1.2.4 波高分析器

本研究で用いた波高分析器は、マルチチャンネルアナライザー(MCA)である。マルチチャンネルアナライザーでは複数のチャンネルで同時に波高を分析できるため、放射線の持つ様々なエネルギーを特定することが可能になる。

MCAは、Wilkinson型ADコンバータ、及び多数の補助回路から構成されている。チャンネル数は、512もしくは2048をコンピュータからの操作により選択できるようになっており、メインアンプから電圧パルスが次々と到来すると、その波高値に従って相隣り合う多数のチャンネルに弁別して同時に計数し、その値を各チャンネルのメモリに記憶する。AD変換を行うのに要する時間は、512channelにおいて7ms以下、2048channelにおいて30ms以下である。不感時間を補正する方法として、Gedcke-Hale法が用いられている。

2.1.2.5 高圧電源

光電子増倍管にバイアス電圧を供給する高圧電源は、DC12VをDC1100Vに変換するDC-DCコンバータを用いている。装置は、発振回路、変圧器、コッククロフト-ウォルトン昇圧回路、出力フィルタ、帰還ループ、電圧安定回路からなっている。高圧電源は、光電面-収束電極、収束電極-第1ダイノード、第1ダイノード-第2ダイノード、…、第10ダイノード-陽極の12区間に、印加電圧の1/12をそれぞれ分配する。高い計数率の際には、第8, 9, 10ダイノードにかかる電圧はトランジスタによ

り安定化される。この高圧電源の特徴を示す。

- ・寸法が小さいため、限られた計測空間での使用が可能である。
- ・消費電力が極めて低い (240mW)
- ・信号線及びバイアス電圧供給線が、一本の同軸ケーブルにまとまっているので、煩雑な配線作業が不要である。

2. 1 . 2 . 6 パーソナルコンピュータ

本計測で用いたパーソナルコンピュータは、MCAの各チャンネルに記憶された情報をモニターに表示し、自動計測を行うために使用したもので、プロサイド社製 PC/AT互換機Aries3 PLUSである。また、自動計測及びスペクトルデータ処理に関しては、EG&G製プログラム"MAESTRO"を使用した。以下に、これらの装置名及び製造元、製品番号を示す。

装置名 : 製造元 : 製品番号

NaI Scintillation Counter : THORN EMI Electron Tubes Ltd. : 9265B53

PMT Base with Preamplifier and H.V. Supply : EG&G ORTEC : 296

Amplifier and MCA : EG&G ORTEC : mACE

Personal Computer : Proside : Aries3 PLUS

2. 1 . 3 ガンマ線計測系の校正

2. 1 . 3 . 1 ガンマ線源

計測系の校正のため、セシウム137を線源として用いた。 ^{137}Cs は、 β 崩壊を起こして準安定核種の $^{137\text{m}}\text{Ba}$ に変化する。この $^{137\text{m}}\text{Ba}$ は、半減期2.552分でより安定な ^{137}Ba に変化するが、この際に約661keVのエネルギーを持つ γ 線を放出する。この γ 線を計測することにより、エネルギー校正を行った。

2.1.3.2 計測系のパラメータ設定

適切な γ 線検出を行うため、各機器のパラメータは、以下のように設定した。

バイアス電圧	:	600V
メインアンプのシェイピングタイム	:	3.5ms
MCAのチャンネル数	:	2048

2.1.3.3 エネルギー較正結果

セシウム137を用いた較正により、1チャンネルあたりの幅を約4keVとし、これより測定範囲は0-8MeVであることを確認した。

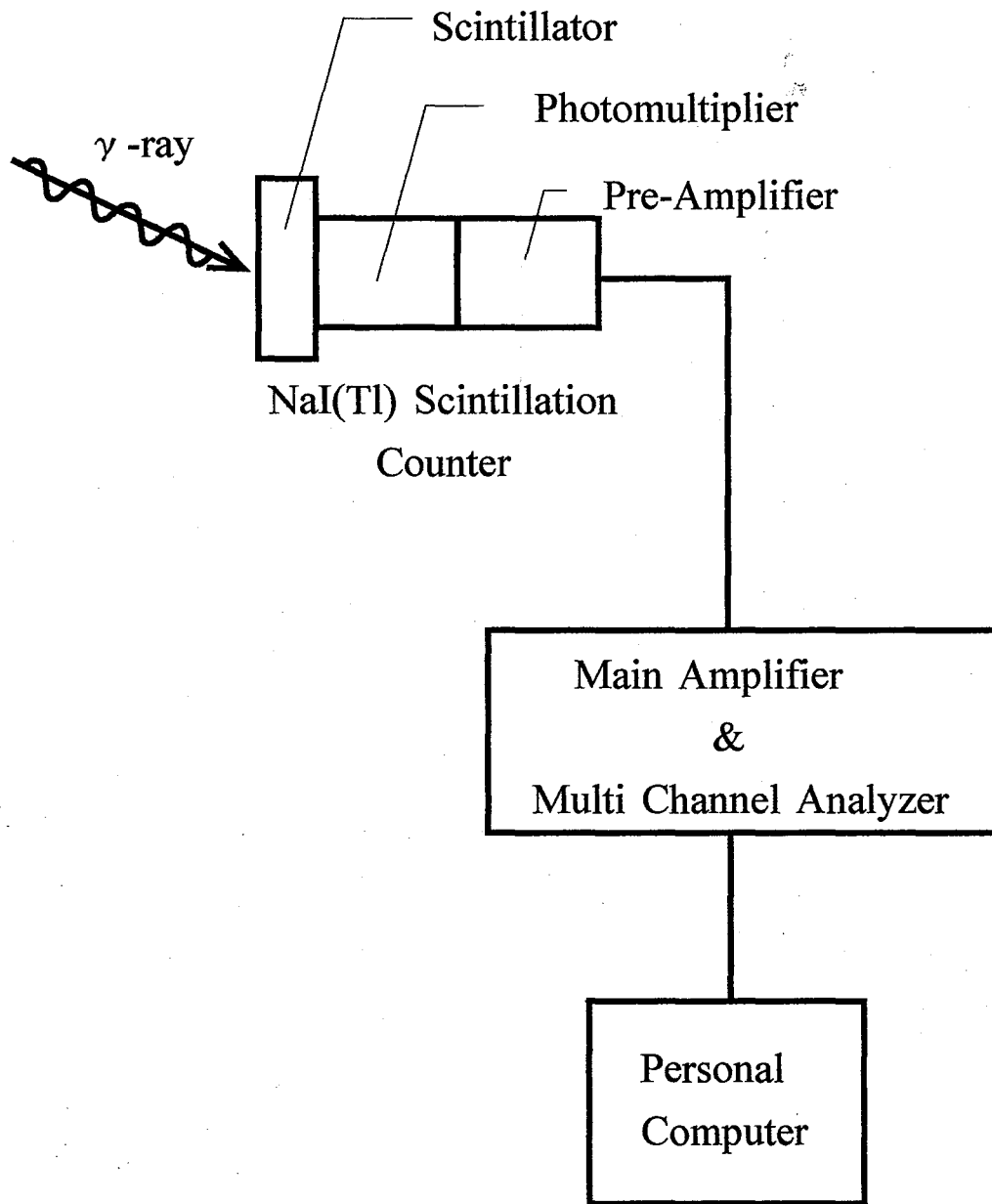


図1 ガンマ線計測システム

2.2 表面分析

2.2.1 2次イオン質量分析 (SIMS)

試料表面の元素分析に2次イオン質量分析装置 (SIMS) を使用した。SIMSには、2次イオン質量分析 (D-SIMS) と飛行時間型2次イオン質量分析装置 (TOF-SIMS) の2種類がある。一般にD-SIMSは、連続ビーム照射により、Hを含む全元素を数Åから μm オーダーの深さで分析可能であり、TOF-SIMSはパルスビーム照射により、表面の結合状態を高感度分析可能 (有機物分析可能) という違いがある。そのため、金属元素単体の分析にはD-SIMSが適しているが、本研究で使用したものはTOF-SIMSである。従って、SIMSのスペクトルデータに有機物のピークが現れる可能性を考慮しなければならない。

TOF-SIMSは、1次イオン源の Ga^+ を試料表面に照射することにより試料表面の原子・分子がイオン化 (これを2次イオンと呼ぶ) し放出される。イオンを一様電場だけで加速するとイオンは直線軌道をとるが、質量の違いによって速度が異なる (軽いイオン程早く検出器に到達する)。このことを利用した飛行時間法で、質量分析を行う。図2に装置の構成を示す。

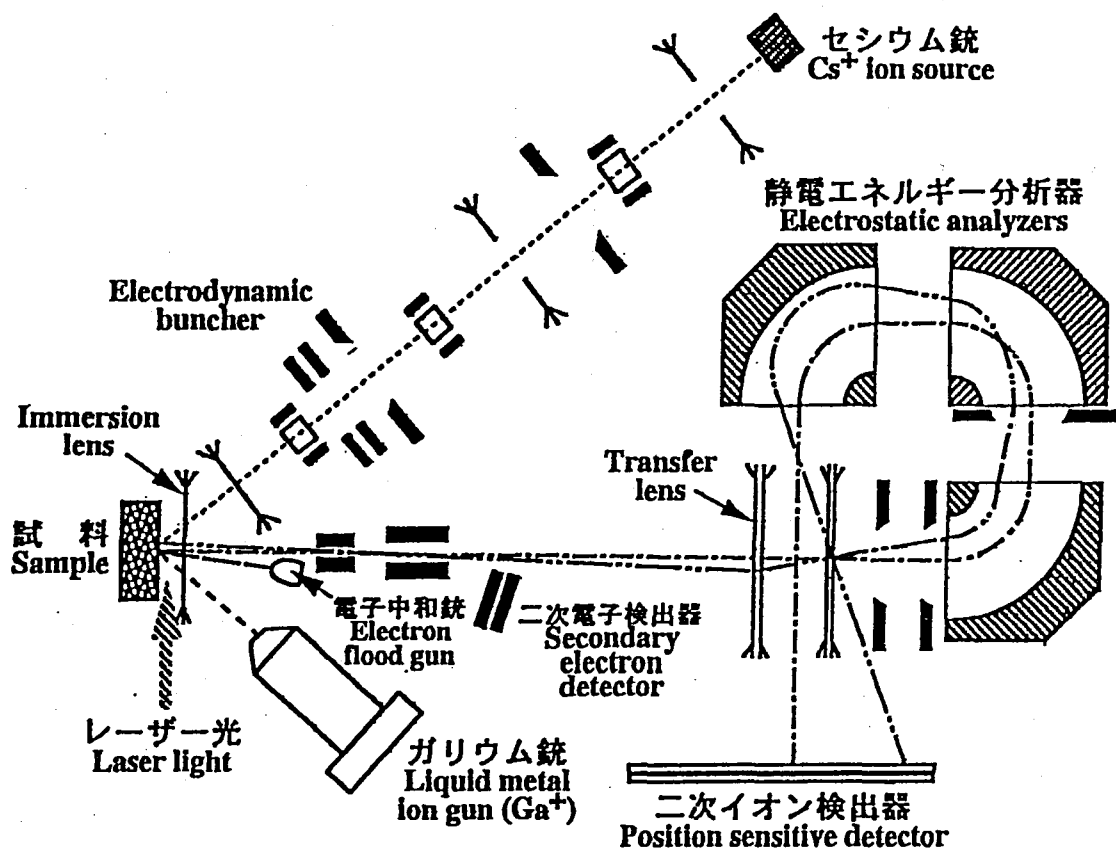


図2 飛行時間型2次イオン質量分析装置の構成
 Time-of flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS)
 Model : TFS-2000 (Physical Electronics, Inc., USA)

2.3 オートラジオグラフィー

2.3.1 オートラジオグラフィーの背景

オートラジオグラフィーは、試料中の放射性物質の分布を写真乳剤膜に直接記録する技術である。放射性核種を含む試料を写真フィルムと密着させ、放出される電離放射線などによって感光させれば、試料の特定の場所に沈着している放射性核種の分布が分かるというものであり、固体内核反応の機構解明にとって有為な手法である。

2.3.2 オートラジオグラフィーの技術

今回使用したフィルム及び現像に使用した機材は、取り扱いが簡易なものである。注意する点は、フィルムに、スクラッチ、指紋を付けないように注意することと、フィルムに現像液が行き渡るよう、またフィルムが重ならないよう、適度な間隔をあけて、フィルムを現像容器にセットすることである。

2.3.2.1 使用フィルム

計測には、富士写真フィルム製 NEOPAN400 PRESTOのISO400白黒フィルムを用いた。これをダークバック内で100mm程度切り出して使用した。

2.3.2.2 オートラジオグラフィーの手順

オートラジオグラフィーは以下の手順で行った。ダークバッグ内で、感光面を内側にした2枚のフィルム間に試料を挟む(図3)。フィルムと試料を保持するために木製の自作ホルダーを用いた。内部を黒色に塗装した金属缶にこれらを入れ、ダークバッグ内で約3日間放置する。露光終了後、ダークバッグ内で試料を取り出し、フィルムを現像する。

2.3.2.3 フィルムの現像

露光終了時のフィルムは直ちに現像を行った。現像に用いた試薬の種類を以下に示す。現像液を28℃まで温め、現像時間を8分間とした。このように現像液を温め、現像時間を長くすることによりフィルムの感度を8倍程度の増感が期待できる。現像液は劣化するため、毎月現像液を交換した。現像が終わった後のフィルムを定着液中で20分間攪拌し、その後水洗いを1時間行った。水洗い後ドライウエルで表面を洗い、自然乾燥させる。

現像液 : スーパープロドール

定着液 : フジフィックス

水洗い促進剤 : ドライウエル

(全て富士写真フィルム株式会社製)

また2度ほど上記のIS0400白黒フィルムの代わりに、X線フィルムを用いて同様の処理を行った。

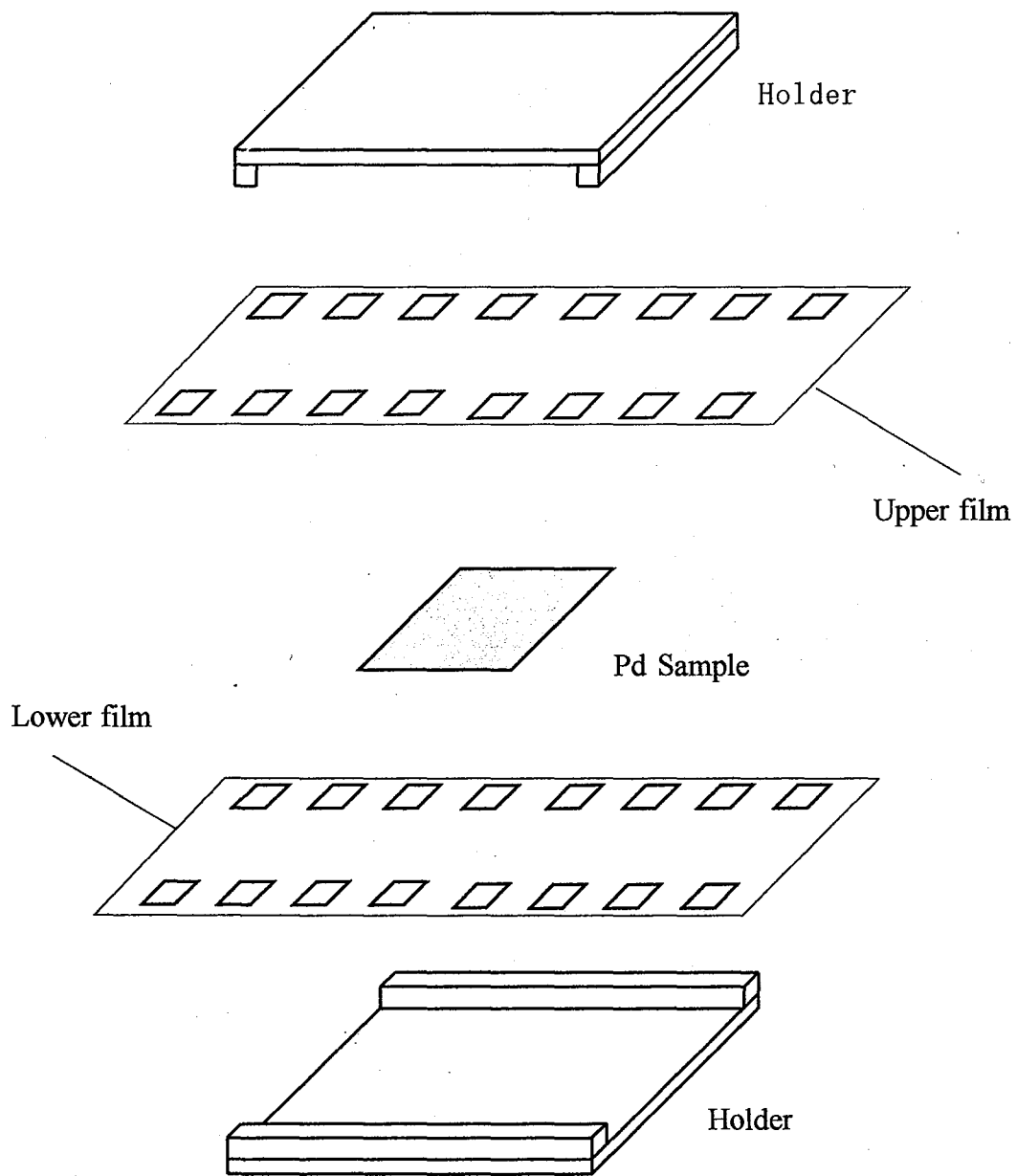


図3 オートラジオグラフィーのフィルムと試料の配置図

2.4 実験手順

2.4.1 実験前処理

2.4.1.1 試料作成

本実験では、純度99.95%のパラジウム(Pd)板を試料として用いた。厚さは0.1mmと1.0mmの2種類である。

- ・厚さ0.1mmPd板は、10mm四方、もしくは2mm×25mmで切断した。
- ・厚さ1.0mmPd板は、10mm×12.5mmで切断した。

切断にはセラミック製のハサミを用い、片面に判別可能なように記号を彫り、オートラジオグラフィーでの試料位置の判別用に試料の角を一部切断した。

2.4.1.2 王水処理

実験試行後にパラジウム試料の表面分析を行う場合があり、実験に用いる試料は清浄に保つことが必要である。試料切断時の汚染を極力避けるため、切断した試料を最初にアセトン(純度>99%)溶液中に入れ、超音波洗浄器で洗浄を行った。この処理は、パラジウム試料表面の油分の除去が目的である。次に、王水処理法により表面洗浄を行った。王水は、濃塩酸と濃硝酸とを体積比で3:1に混ぜた溶液であり、白金、金を溶かすことができる。王水に、予めアセトンで洗浄した試料を入れ、約100秒間放置する。その後、蒸留水で濯いだ後、蒸留水で超音波洗浄を行い、王水を除去する。

その後、十分に乾燥させる。

2.4.1.3 アニーリング

圧延処理によりPd板中では結晶構造の歪みが生じ、これが重水素吸蔵を妨げることが考えられるため、パラジウム試料を焼き鈍した。この焼き鈍しには、図4に示すアニーリング装置を用いて、真空中で約80

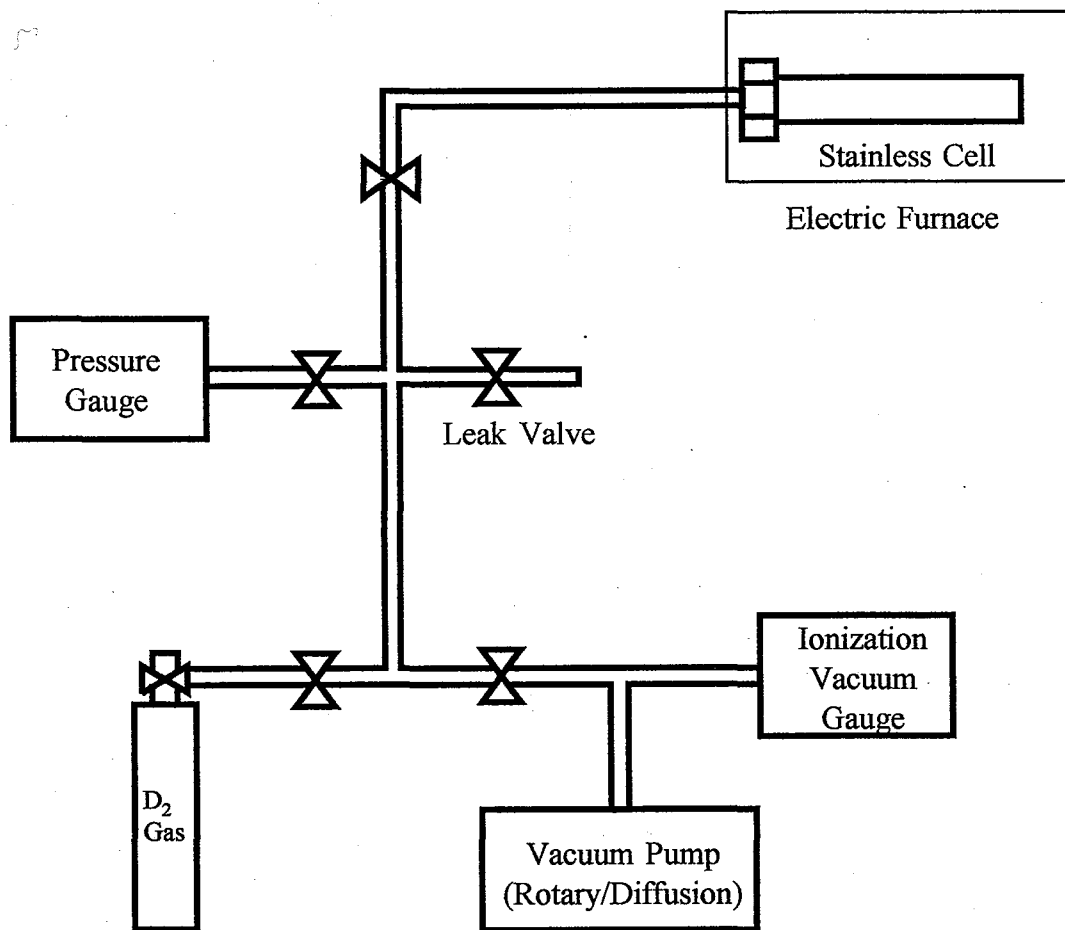


図4 アニーリング装置

0℃、3時間加熱する。その後室温まで自然冷却する。

吸蔵率が期待値(約D/Pd=0.7)まで到達しなかった場合、もしくは実験後の試料を表面分析にかける場合は、400℃で1時間加熱し、試料内部の残留ガスを取り除く。

2.4.1.4 重水素吸蔵

パラジウム試料の質量を測定する。その後、試料を図5の様なセルに入れ真空引きし、平均5atm(3~8atm)の重水素で満たし、放置することにより試料内部に重水素が吸蔵される。吸蔵時間は半日から18日間(平均2日間)である。その後、取り出した試料の質量を測定し、吸蔵率を算出する。

吸蔵率の算定

吸蔵前後の質量差から、パラジウム試料内部に取り込まれた重水素の質量を測定した。吸蔵前の質量と差分から、パラジウムと重水素の原子個数比D/Pdを計算し、この値を吸蔵率とした。

以下に、吸蔵率の算出に用いた式を示す。

$$\begin{aligned} \text{吸蔵率D/Pd} &= (M_D / M_{Pd}) \times (M_{\text{after}} - M_{\text{before}}) / M_{\text{before}} \\ &= 52.8276 \times (M_{\text{after}} - M_{\text{before}}) / M_{\text{before}} \end{aligned}$$

パラジウムの質量数 $M_{Pd}=106.4$ 重水素の質量数 $M_D=2.0141$

吸蔵前のPd板の質量 : M_{before} 吸蔵後の質量 : M_{after}

2.4.1.5 処理の組み合わせ

上で述べた処理を次のような順番で行った。

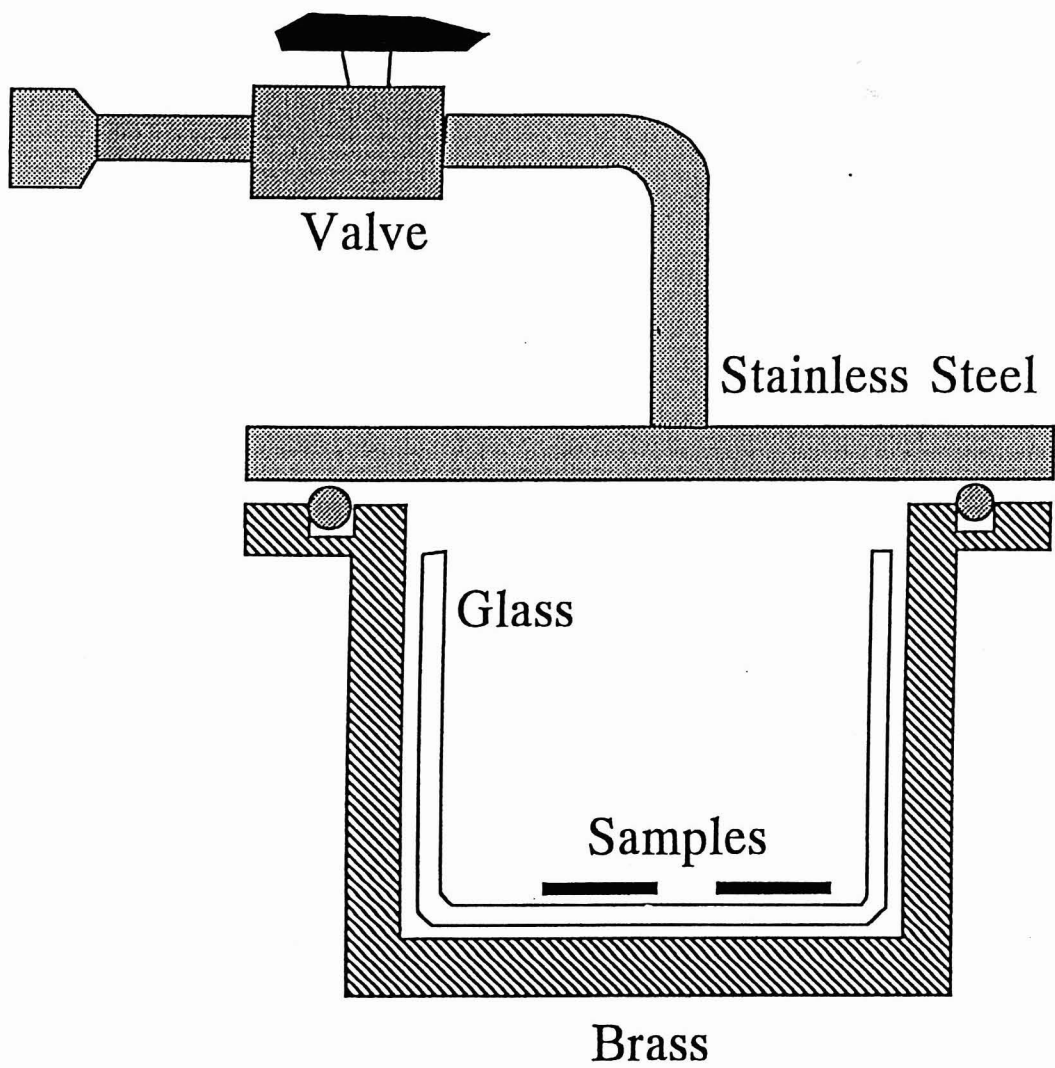


図5 ガス吸蔵用セル

厚さ0.1mm Pd板 (10mm×10mm)

アニーリング、王水処理	15試行
王水処理、重水素吸蔵	33試行
王水処理、アニーリング、王水処理、重水素吸蔵	30試行
王水処理、アニーリング、重水素吸蔵	30試行

厚さ1.0mm Pd板 (10mm×12.5mm)

王水処理、重水素吸蔵	3試行
王水処理、アニーリング、重水素吸蔵	3試行
王水処理、アニーリング、片面Au蒸着、重水素吸蔵	4試行
王水処理、片面MnO _x スパッタリング、重水素吸蔵	4試行

厚さ0.1mm Pd板 (25mm×2mm : スキー板形状と呼称)

王水処理、重水素吸蔵	5試行
王水処理、アニーリング、王水処理、重水素吸蔵	6試行

厚さ0.1mm Pd板 (10mm×10mm)を5枚重ねにしたもの

王水処理、重水素吸蔵、グロー放電	2試行
------------------	-----

以上の合計135試行である。

2.4.2 グロー放電

2.4.2.1 テストセル

テストセルは、図6に示す形状をしており、上下部分は真鍮製であり、側面部分がガラス製である。ガラス部分により、肉眼による放電状態の確認が容易である。真鍮とガラス部分の接着にTorr Sealを用いているため、低気圧で実験を行った。テストセルの電極部分も真鍮製であるため、その部分からの汚染を低減させるため陽極

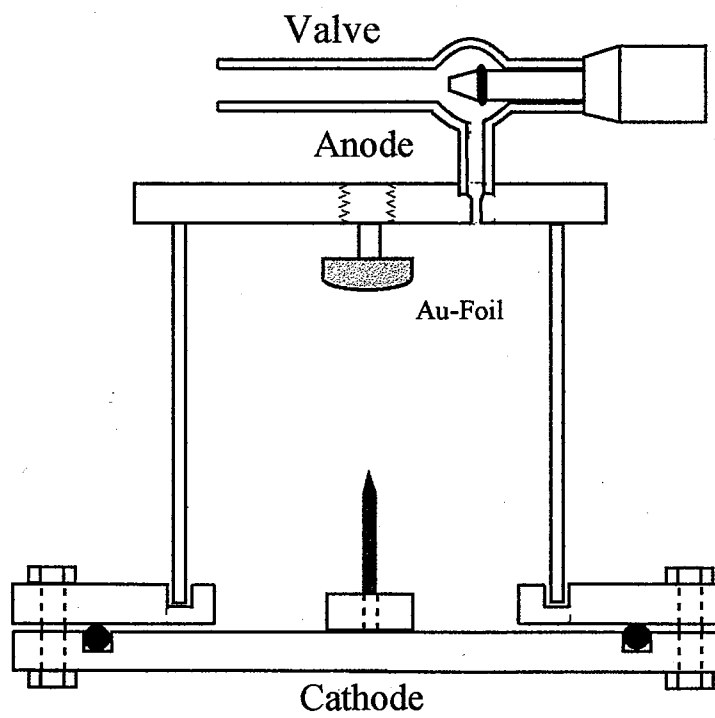
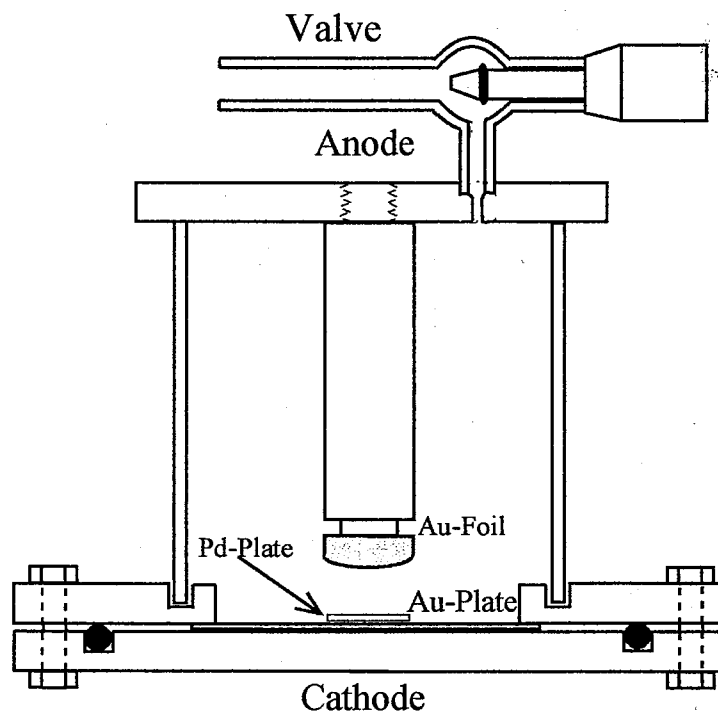


図6 上図：Pd板試料用セル 下図：スキー状Pd板試料用セル

先端には金箔（厚さ0.02mm）を使用し、陰極部分には金板（厚さ0.1mm）を配置した。電極を金で覆うことによる汚染低減効果は、覆わない場合との比較実験を行わなかったため、現時点では分からない。ギャップ長は主に10mmである（スペーサー使用時は5mm）。セル開口部の密閉には、運動用O-リング（P-60）を使用した。

テストセルA（真鍮、ガラス製）（Pd板実験用）

容量：71cc（スペーサー使用時：65cc）

真空バルブ：高真空グリースレスバルブHV-10（株草野科学器製作所）

電極数：2（上部：陽極 底部：陰極）

内壁：パイレックス（直径45mm）

テストセルB（真鍮、ガラス製）（スキー板状Pd実験用）

容量：74cc

電極部を除き、他の仕様はテストセルAと同様である。

2.4.2.2 グロー放電

5.1で作成した試料をセルの底面に置き、テストセル内部を約 10^{-2} Torrまで脱気する。その後、重水素ガスを封入し、再度真空ポンプで真空引きし、真空計が3Torr程度を指示すると同時に、セル上部の真空バルブを閉じる。

セルを移動し、実験装置にセットした後、600V程度（最高2000V、放電開始時電圧）の直流電圧印加により、グロー放電状態を1時間形成する。アースに流れる電流は、2～6mAである。

放電実験中、ガンマ線計測を行った。

中性子計測に関しては、厚さ0.1mmPd板での放電実験中、49試行（アーニリング＋王水処理の放電15試行中14試行、王水処理＋重水素吸蔵の放電32試行中31試行、スキー板形状の試料では、4試行）を行った。

2.4.3 オートラジオグラフィー

1時間グロー放電状態下に置いた試料を、オートラジオグラフィーにより放射線検出を試みた。

2.4.4 2次イオン質量分析 (SIMS)

グロー放電後のいくつかの試料に対し、試料内部の残留 D_2 ガスを放出させるため、脱ガス処理を行った後、2次イオン質量分析装置を用いて表面分析を行った。

第3章 実験結果

3.1 中性子計測の結果

中性計測は、以下の3つの条件の試料で行った。

①厚さ0.1mmPd板で、アニーリング+王水処理+グロー放電

②厚さ0.1mmPd板で、王水処理+重水素吸蔵+グロー放電

③スキー板形状で、王水処理+重水素吸蔵+グロー放電

バックグラウンドと異なる結果は観られなかった。

①15試料		②33試料		③4試料			
実験番号	カウント	実験番号	カウント	実験番号	カウント	実験番号	カウント
99P001	12	99P016	14	99P033	8	99S002	5
99P002	11	99P017	8	99P034	17	99S003	10
99P003	15	99P018	9	99P035	11	99S004	10
99P004	10	99P019	13	99P036	10	99S005	10
99P005	8	99P020	8	99P037	8		
99P006	11	99P021	6	99P038	18		
99P007	9	99P022	12	99P039	9		
99P008	13	99P023	17	99P040	12		
99P009	18	99P024	13	99P041	15		
99P010	10	99P025	9	99P042	14		
99P011	error	99P026	error	99P043	16		
99P012	7	99P027	error	99P044	3		
99P013	13	99P028	14	99P045	8		
99P014	10	99P029	13	99P046	8		
99P015	13	99P030	8	99P047	3		
		99P031	10	99P048	7		
		99P032	9				

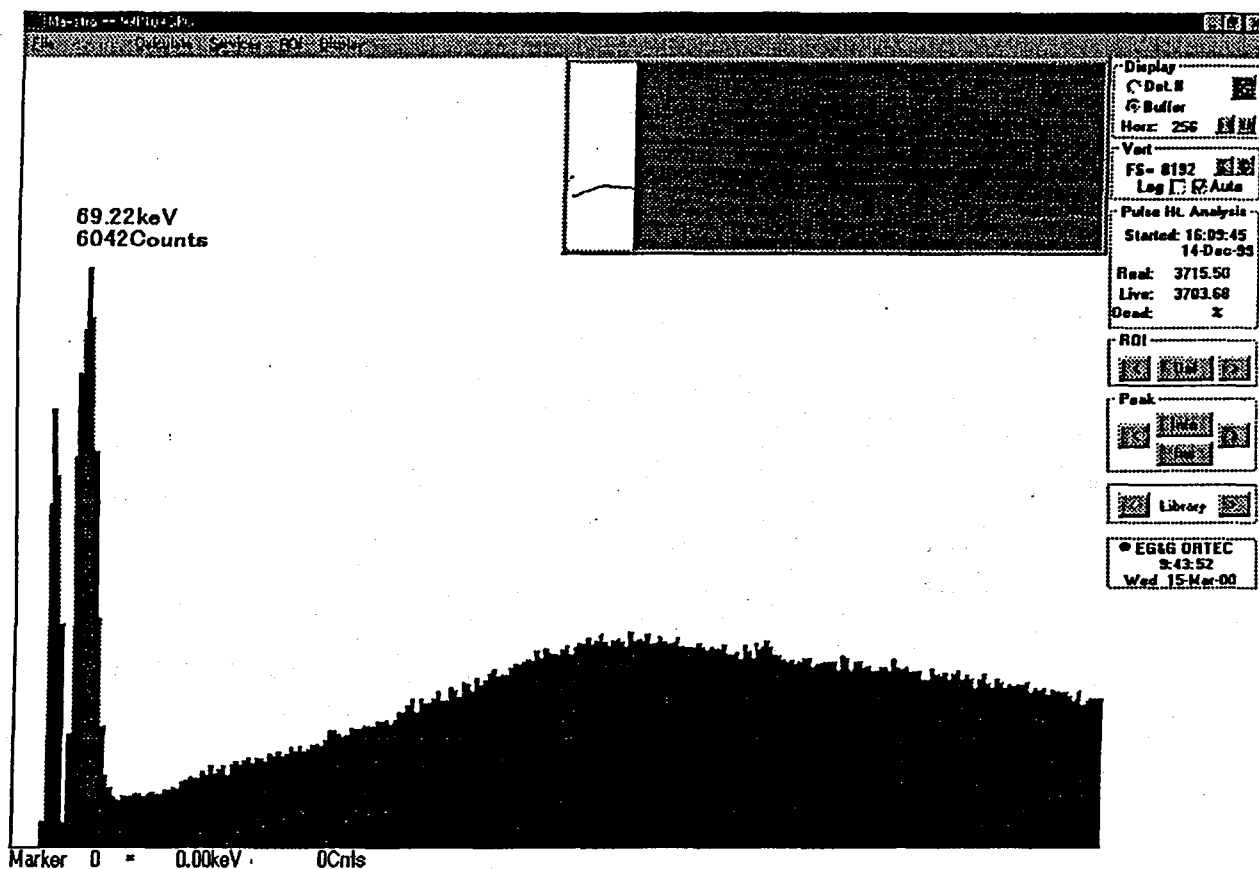
図7 中性子計測結果

3.2 ガンマ線計測の結果

グロー放電中のガンマ線計測は、厚さ0.1mmのPd板では108試行、0.1mmのPd板を5枚重ねた場合は2試行である。厚さ1mmのPd板では14試行であり、スキー板形状の厚さ0.1mmのPd板では11試行である。バックグラウンドと明らかに異なるピークが観られたのは次の4試行であった。厚さ0.1mmのPd板では、約70keV付近に、厚さ1mmのPd板では60keV付近に、厚さ0.1mmのPd板を5枚重ねたものでは、110keV付近に、別の5枚重ねのものでは180keV付近にピークが観られた。

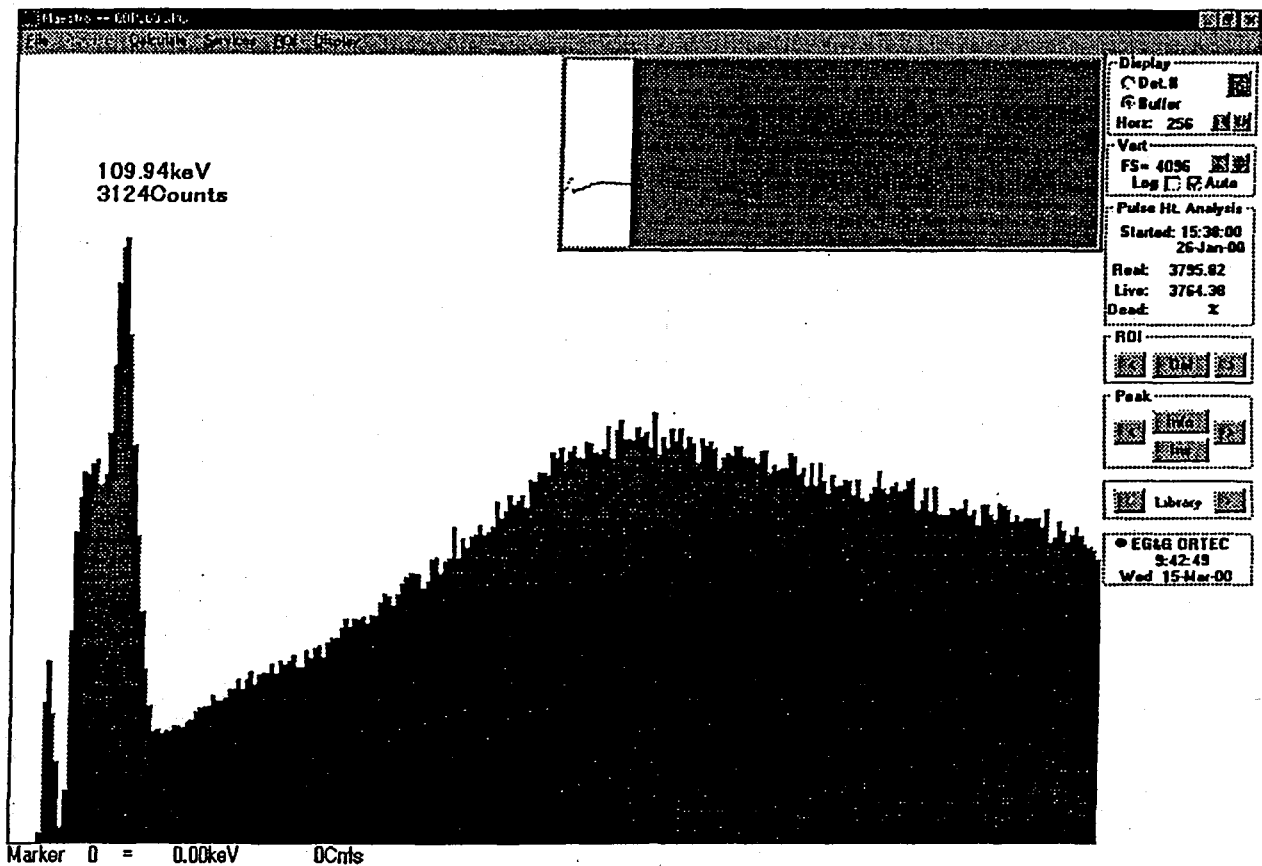
バックグラウンドには観られない70keVのピークが観測された試行(99P109)は、放電開始時に1400V、終了時に2100Vであり、放電電流を一定に保った場合である。吸蔵率は、この場合放電前に $D/Pd=0.6336$ であるのが、放電後 $D/Pd=0.0125$ と、急激な低下が観られる。

厚さ0.1mmPd板の場合、吸蔵したPd板は吸蔵前に比べ、多くの場合湾曲する。そのため、数枚重ねた場合でも各試料の表面同士が密着することは無く、その全表面積は、厚さ0.1mmのPd板のほぼ整数倍になると考えられる。従って、ガンマ線が放出される確率が整数倍増すと考え、厚さ0.1mmのPd板を5枚重ねて2回放電させた。その際、ギャップ長が通常時の約10mmから7mm程度と短くなるため、通常時の重水素封入気圧約3 Torrをそれぞれ、約20、15Torrとした。その際、1回目では、電圧が開始時1600Vから終了時2600V(00P300)、2回目では、開始時2000Vから終了時3200V(00P301)であり、双方に電圧の上昇が観られる。吸蔵率に注目すると、放電実験試行前後で上部の3枚ないしは4枚のPd板で、急激な低下(ほぼ0または0付近)が観られた。



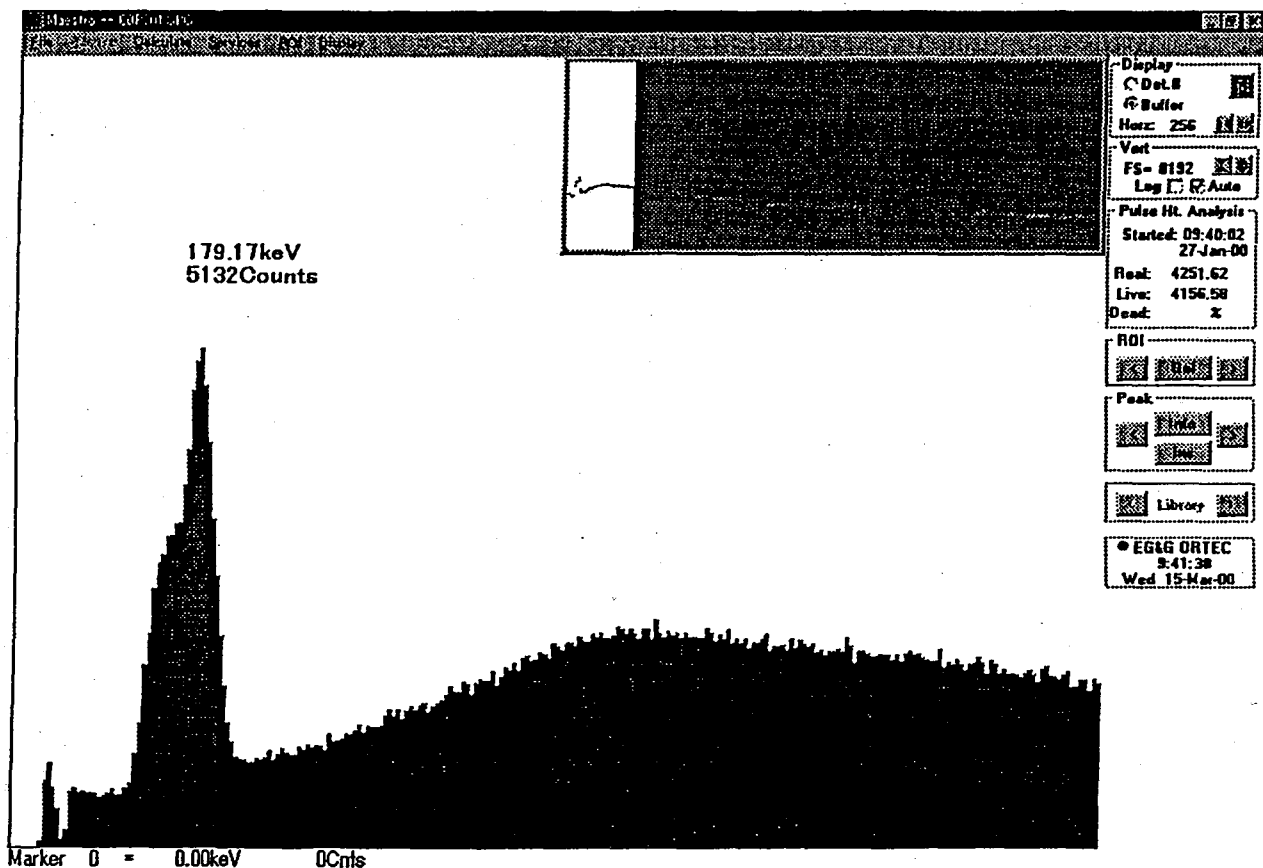
99P109	電圧	電流	セル内気圧
開始時	1400V	4mA	2(4?) Torr
終了時	2100V	?mA	
	吸蔵直後	放電前	放電後 露光後
吸蔵率	0.6878	0.6336	0.0125 -0.021

図8 バックグラウンドと異なるピークが観測された
ガンマ線スペクトル1



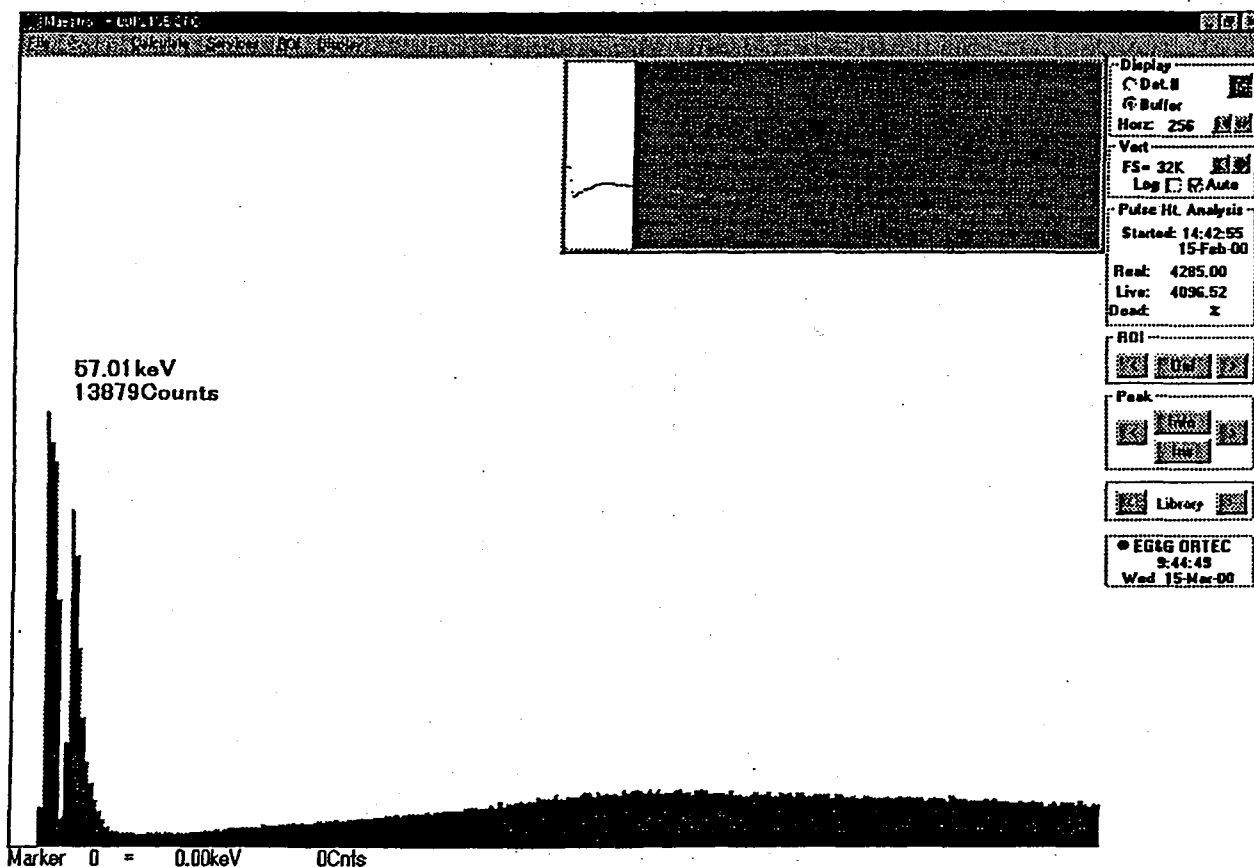
00P300	電圧	電流	セル内気圧
開始時	1600V	5mA	20Torr
終了時	2600V	5mA	
	吸蔵直後	放電後	露光後
吸蔵率上	0.6925	-0.0438	-0.0088
	0.6846	0	-0.0167
	0.6947	0.0624	0.0624
	0.7033	0.5251	0.5069
下	0.7044	0.5906	0.5906

図9 バックグラウンドと異なるピークが観測された
ガンマ線スペクトル2



00P301	電圧	電流	セル内気圧
開始時	2000V	6mA	15Torr
終了時	3200V	4mA	
	吸蔵直後	放電後	露光後
吸蔵率上	0.6589	0.0042	0
	0.7143	0.0684	0.0428
	0.6931	0.0355	0
	0.6933	0.0707	0.0040
下	0.6578	0.4763	0.4173

図10 バックグラウンドと異なるピークが観測された
ガンマ線スペクトル3



	電圧	電流	セル内気圧
00P213			
開始時	1400V	4mA	3Torr
D ₂ 再封入時	1400V	2mA	25~30Torr
終了時	1200V	2mA	
	吸蔵直後	放電後	露光後
吸蔵率	0.4930	0.4951	0.4662

図11 バックグラウンドと異なるピークが観測された
ガンマ線スペクトル4

放電前後（吸蔵後と放電後の比較を含む）での吸蔵率変化を計測したのは全部で32試行（厚さ0.1mmPd板で10試行、厚さ1.0mmPd板で9試行、厚さ0.1mmPd板5枚重ねの実験2試行より10試行分、スキー板状Pd板で3試行）あるが、その内5枚重ねの試行を除くと、スキー板状Pd板1試料（99S008）において、放電実験前後で、吸蔵率が $D/Pd=0.6595$ から $D/Pd=-0.0203$ （これは $D/Pd=0$ と見なせる）になったが、この試料でのガンマ線計測にバックグラウンドスペクトルとの相違は観られなかった。

吸蔵率については、 $D/Pd=0.56\sim 0.59$ の試料5枚を38日間試料瓶に入れて冷蔵庫にて保管した場合の吸蔵率は、 $D/Pd=0.43\sim 0.50$ であり、このような保管によって急激に下がることは無い（図12）。

4試行（99P109、00P300、00P301、99S008）の他にも、厚さ0.1mmのPd板では平均0.15程度の吸蔵率低下が観られ、2試行は0.40程度の低下が観られたが、やはりガンマ線ピークにバックグラウンドスペクトルとの相違は見られなかった。スキー板状のPd板の試行数は3試行と少ないが、平均で0.46の吸蔵率低下が観られ、そのうち1試行は上記の様に $D/Pd=0$ になった。しかし、どの試行もガンマ線計測ではバックグラウンドと異なるピークは観られなかった。厚さ1.0mmPd板は、9試行で、放電前後での吸蔵率低下は0.04程度であった。

3.3 オートラジオグラフィー

3.3.1 白黒フィルム

オートラジオグラフィーについては、放電をかけた時とそうでない時について、それぞれ次のような結果になった。

3.3.1.1 グロー放電を行わない場合

初めに比較対照として、重水素を吸蔵させずに実験を行った。この場合15試料が、王水処理＋アニーリング＋グロー放電の過程を経たが、フィルムに像は観測されなかった。

また、厚さ0.1mmPd板（10mm×10mm）10枚を、半分に折り曲げて吸蔵した後、再び平らに戻してオートラジオグラフィーを試み、そのうち1枚は現像に失敗し、残り9枚の結果が得られた。7枚に板の影が見えるが、

7月22日から38日間冷蔵庫にて保管

吸蔵率7/22	吸蔵率8/30	減少率(%)
0.5814	0.4789	82.3
0.587	0.4277	72.8
0.5813	0.5009	86.2
0.5682	0.4661	82
0.5979	0.4517	75.5

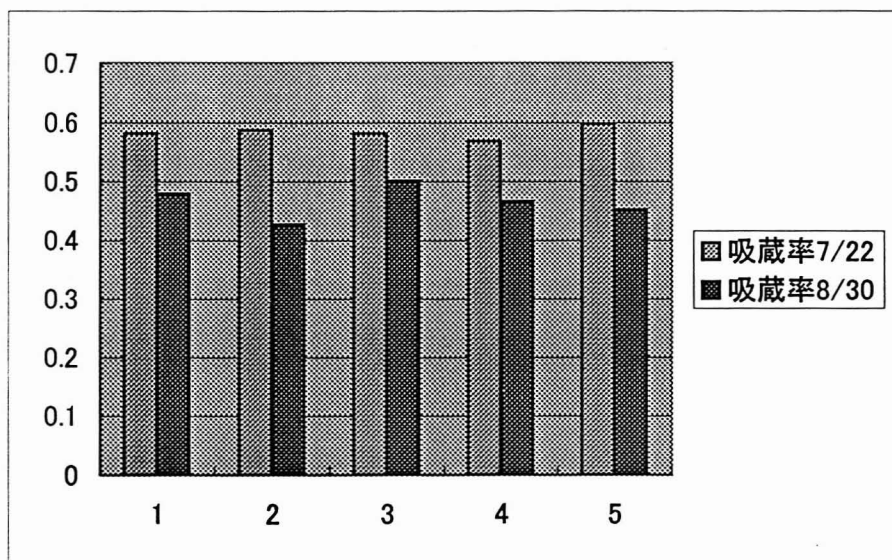


図 1 2 3 8 日間冷蔵庫保管後の吸蔵率の変化

そのうち4枚は試料形状と一致する感光像が得られたが、その輪郭が不鮮明であった。

厚さ0.1mmPd板(10mm×10mm)10枚を、王水処理、重水素吸蔵して、オートラジオグラフィーを前半4日、後半4日で比較した場合、次のような結果になった。前半の4日間では像が明瞭であるのが8試料、残り2試料のうち、1試料は像が薄く、他の1試料は像が観測されなかった。後半4日間では6試料が明瞭であり、残り4試料は像が薄い。しかし、前半に像が観測されず、後半に明瞭になっている場合が1試料見られた。更に、像の明瞭な箇所が、前半と後半で違うものが1試料あった。

3.3.1.2 グロー放電を行った場合

厚さ0.1mmPd板(10mm×10mm)15枚を、アニーリング後、王水処理し、吸蔵せずにグロー放電状態に1時間置いた場合、像は観測されなかった。

厚さ0.1mmPd板(10mm×10mm)重水素吸蔵したものは、次の通りである。

- ・王水処理+吸蔵+グロー放電、その後オートラジオグラフィーを試みた場合、24試行中、像が明瞭なものは8試料、像が薄いものは4試料、半数の12試料は像が見られなかった。
- ・王水処理+アニーリング+王水処理+D₂吸蔵+グロー放電の場合、30試行中、11試行にて明瞭な像が見られ、8試行にて像が薄く、残り11試行では、像が観測されなかった。
- ・王水処理+アニーリング+D₂吸蔵+グロー放電の場合、28試行中、12試行にて像が明瞭であり、13試行にて像が薄く、全く観測できなかったのは3試行にとどまった。

オートラジオグラフィーでは、全ての実験後に感光部が観測されるとは限らず、同じ処理過程での試料であっても、像が見られたり、見られなかったりする。実験後に比較的よく像が現れる過程としては、王水処理+アニーリングで吸蔵したものは、この処理法により試行数の9割で像が見られ、王水処理のみでは5割、(王水処理)+アニーリング+王

水処理では試料数の6割にとどまった。これらは全て約1時間放電状態に置いたものであるが、放電状態に置かないものに比べ、全般的に像が薄く、Pd試料形状の一部のみの像が見られる。

更に、5枚重ねPd実験の中で、放電前の吸蔵率 $D/Pd=0.6846$ から1時間の放電後に $D/Pd=0$ になった試料においても、オートラジオグラフィによる像が観測された。

15個の試料を王水処理、重水素吸蔵後、5試料はそのままオートラジオグラフィを試み、グロー放電実験を、吸蔵から取り出した日を1日目として、2日目に4試料、5日目に3試料、6日目に3試料行い、オートラジオグラフィを試みた。その際、放電実験前後やオートラジオグラフィ前後の吸蔵率変化については計測しなかったため、吸蔵率との関係は分からないが、吸蔵後すぐにオートラジオグラフィを試みた5試料は、4日間の露光で、4試料に像が見られ、その後すぐまた4日間露光させたところ、5試料全てに像が見られた。また、吸蔵セルから取り出して2日目に放電実験を行った4試料は全てに像が見られたのに対し、5日目、6日目に放電実験を行ったものは、全く像が観測されなかった

王水処理+アニーリング+王水処理+重水素吸蔵の前処理の6試料では、吸蔵セルから取り出した当日に3試料で放電実験を行い、その4日後に残り3試料で放電実験を行ったが、どちらも全て像が見られ、目立った相違は無かった。

同様の処理を行った別の6試料では、吸蔵セルから取り出した当日に3試料、その2日後に3試料に放電実験を行ったが、どちらも、1試料のみで明瞭な像が見られ、残りの4試料は、像が見られなかった。

また、同様の処理を行った別の7試料では、吸蔵セルから取り出した当日に3試料、その3日後に4試料に放電実験を行ったが、最初の3試料では像が見られず、次の4試料のうち、明瞭なのは2試料、残り2試料はかなり像が薄く不明瞭であった。

3.3.2 X線フィルム

X線フィルム(富士フィルム 工業用X線フィルムIX400)を使用して、

オートラジオグラフィーを試みた。現像剤にはレンドールを使用し、定着にはフジフィックス、水洗い促進剤として、ドライウェル（全て富士写真フイルム株式会社製）を使用した。

王水処理＋重水素吸蔵、グロー放電にかけた3試料をX線フィルム間に3日間配置し、20℃、5分（説明書通り）で現像を行ったが、像は観測されなかった。その後、王水処理＋アニーリング＋重水素吸蔵の2試料で、7日間のオートラジオグラフィーを試み、22℃、7分で現像を行ったが、やはり像は観測されなかった。

他方、20keV、10mAのX線を、1秒間、黒色フィルムケース内に入れたフィルムに向けて照射した。白黒写真用フィルムの場合28℃、8分はもちろん、1.5倍増感となる22℃、4分15秒でも、はっきりと像が現れた。同様の条件でX線を照射したX線フィルムを20℃、5分で現像しても、像は鮮明であった。

3.4 SIMSの結果

SIMSの結果について、放電後の試料表面のスペクトルデータと比較するため、放電を行わない場合のスペクトルデータについて、

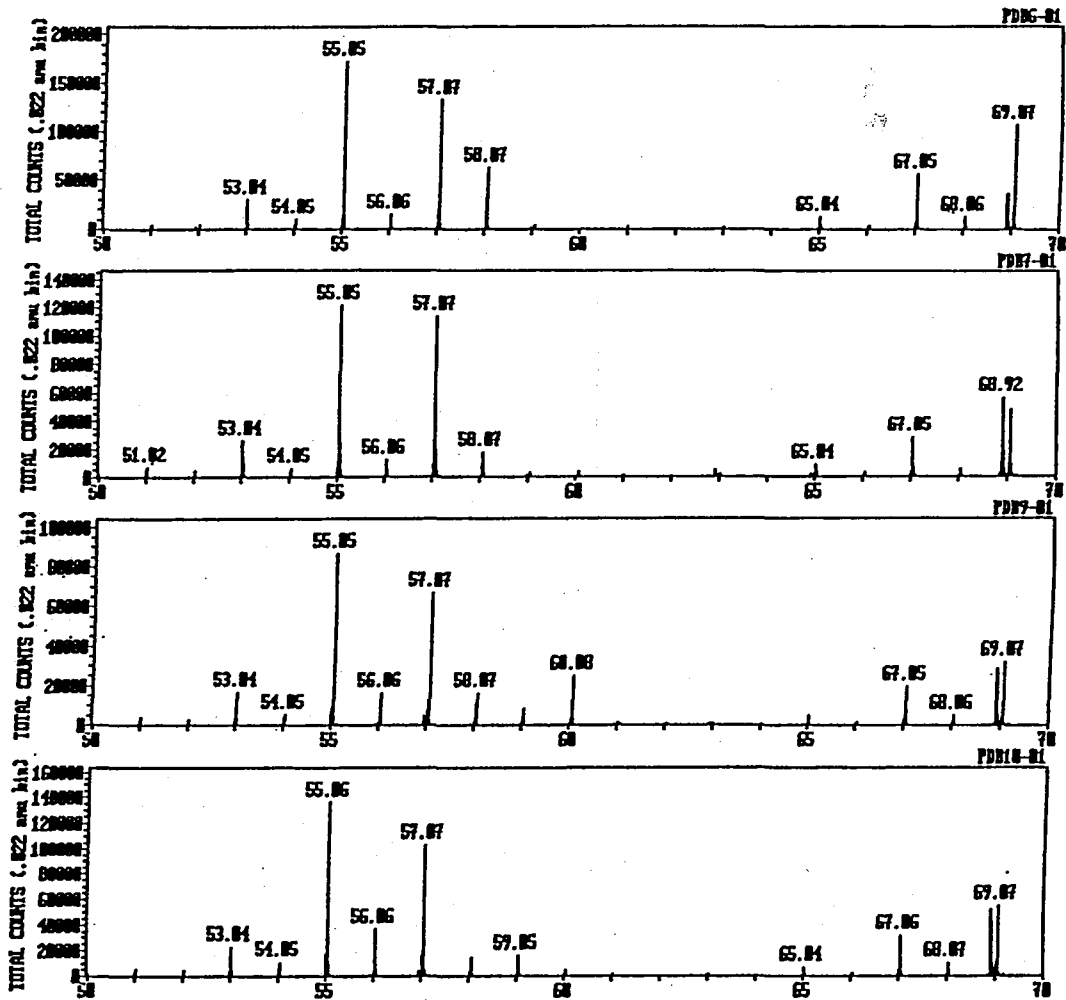
- ・王水処理、アニーリング
- ・王水処理のみ
- ・王水処理、アニーリング、空気3Torrで1時間放電
- ・王水処理、アニーリング、重水素3Torrで1時間放電
- ・王水処理のみ、空気3Torrで1時間放電
- ・王水処理のみ、重水素3Torrで1時間放電

を行った。

そのどれにおいても、 ^{52}Cr のピークは観られない。

上記のブランク試料のデータと、放電実験後の試料表面のスペクトルデータを以下に示す。

さらに、放電前のパラジウム電極表面には全く観られないホウ素とニッケルが放電後に検出された。放電の前よりも後で大きく検出量が増す元素もある。シリコンは放電後に約 10^4 から 10^6 倍に増えた。ナトリ



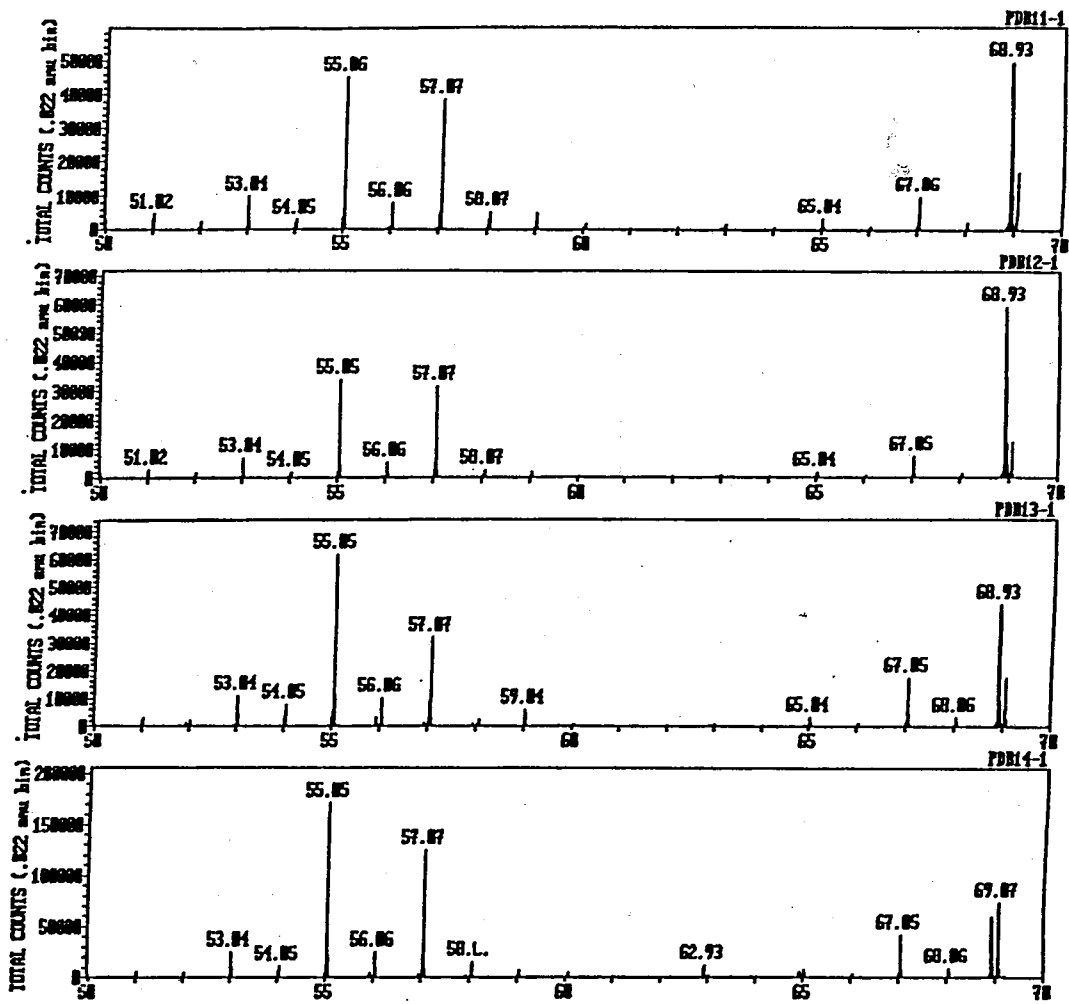
FILE NAME: PDB6-01 DATE: 24 Dec 98 16:07 ACQUISITION TIME: 5.0 MIN. SPECTRUM INTEGRAL: 7239563
Pd blank, aqua regia, annealed, without Al;
+ IONS PRIMARY GUN: LM1G TIME RECORDER: Multi-Stop TDC X-Y SOURCE: Raster TIME PER CHANNEL: 138 ps
DATA SET: 1 Spectra; 1 Image(s) RASTER SIZE: 81µm RASTER TYPE: 01

FILE NAME: PDB7-01 DATE: 4 Feb 99 16:39 ACQUISITION TIME: 5.0 MIN. SPECTRUM INTEGRAL: 6753991
aqua regia, annealed, blank 0 second;
+ IONS PRIMARY GUN: LM1G TIME RECORDER: Multi-Stop TDC X-Y SOURCE: Raster TIME PER CHANNEL: 138 ps
DATA SET: 1 Spectra; 0 Image(s) RASTER SIZE: 81µm RASTER TYPE: 01

FILE NAME: PDB8-01 DATE: 26 Jul 99 13:53 ACQUISITION TIME: 2.0 MIN. SPECTRUM INTEGRAL: 5634791
aqua regia 100%, non annealed, without Al, blank;
+ IONS PRIMARY GUN: LM1G TIME RECORDER: Multi-Stop TDC X-Y SOURCE: Raster TIME PER CHANNEL: 138 ps
DATA SET: 1 Spectra; 1 Image(s) RASTER SIZE: 81µm RASTER TYPE: 01

FILE NAME: PDB10-01 DATE: 29 Jul 99 16:54 ACQUISITION TIME: 3.0 MIN. SPECTRUM INTEGRAL: 5299103
aqua regia 100%, non annealed, without Al, blank;
+ IONS PRIMARY GUN: LM1G TIME RECORDER: Multi-Stop TDC X-Y SOURCE: Raster TIME PER CHANNEL: 138 ps
DATA SET: 1 Spectra; 1 Image(s) RASTER SIZE: 81µm RASTER TYPE: 01

図 13 ブランク (資料 8) の SIMS スペクトル 1



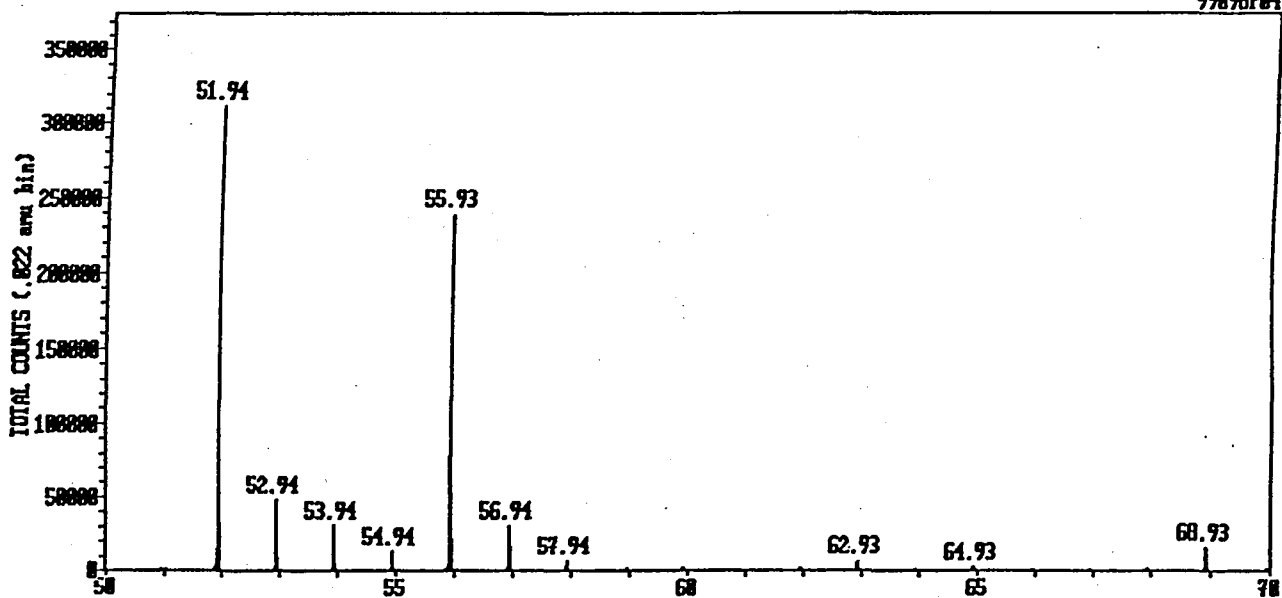
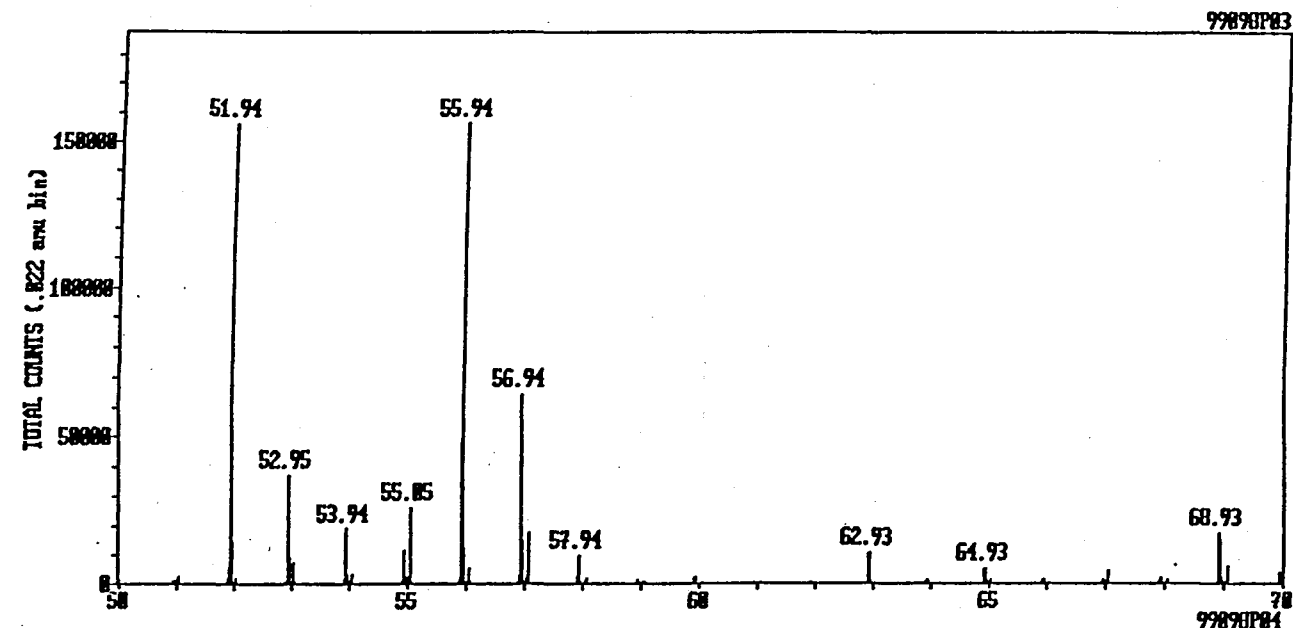
FILE NAME: PDR11-1 DATE: 24 Aug 99 16:42 ACQUISITION TIME: 3.0 MIN. SPECTRUM INTEGRAL: 6332602
 aqua regia 100s, annealed, unloaded, discharge in 3Torr Air;
 + IONS PRIMARY GUN: LM1G TIME RECORDER: Multi-Stop TDC X-Y SOURCE: Raster TIME PER CHANNEL: 130 ps
 DATA SET: 1 Spectra; 1 Image(s) RASTER SIZE: 61µm RASTER TYPE: 61

FILE NAME: PDR12-1 DATE: 24 Aug 99 17:26 ACQUISITION TIME: 3.0 MIN. SPECTRUM INTEGRAL: 5503568
 aqua regia 100s, annealed, unloaded, discharge in 3Torr D2;
 + IONS PRIMARY GUN: LM1G TIME RECORDER: Multi-Stop TDC X-Y SOURCE: Raster TIME PER CHANNEL: 130 ps
 DATA SET: 1 Spectra; 0 Image(s) RASTER SIZE: 61µm RASTER TYPE: 61

FILE NAME: PDR13-1 DATE: 26 Aug 99 17:17 ACQUISITION TIME: 2.9 MIN. SPECTRUM INTEGRAL: 4717765
 aqua regia 100s, non-annealed, unloaded, discharge in 3Torr Air;
 + IONS PRIMARY GUN: LM1G TIME RECORDER: Multi-Stop TDC X-Y SOURCE: Raster TIME PER CHANNEL: 130 ps
 DATA SET: 1 Spectra; 1 Image(s) RASTER SIZE: 61µm RASTER TYPE: 61

FILE NAME: PDR14-1 DATE: 26 Aug 99 17:59 ACQUISITION TIME: 4.1 MIN. SPECTRUM INTEGRAL: 7977646
 aqua regia 100s, non-annealed, unloaded, discharge in 3Torr D2;
 + IONS PRIMARY GUN: LM1G TIME RECORDER: Multi-Stop TDC X-Y SOURCE: Raster TIME PER CHANNEL: 130 ps
 DATA SET: 1 Spectra; 1 Image(s) RASTER SIZE: 61µm RASTER TYPE: 61

図14 ブランク (資料8) の SIMS スペクトル 2



FILE NAME: 99098P03 DATE: 24 Jan100 16:23 ACQUISITION TIME: 5.0 MIN. SPECTRUM INTEGRAL: 3038357
 Aq100s, An800c3h, 5atmD2, GD3TorrD2, DC600V2mA, 1h;
 + IONS PRIMARY GUN: LMIG TIME RECORDER: Multi-Stop TDC X-Y SOURCE: Raster TIME PER CHANNEL: 138 ps
 DATA SET: 1 Spectra; 0 Image(s) RASTER SIZE: 81µm RASTER TYPE: S1

FILE NAME: 99098P04 DATE: 24 Jan100 16:29 ACQUISITION TIME: 5.0 MIN. SPECTRUM INTEGRAL: 5781668
 Aq100s, An800c3h, 5atmD2, GD3TorrD2, DC600V2mA, 1h; Suppter 10s 99098P03
 + IONS PRIMARY GUN: LMIG TIME RECORDER: Multi-Stop TDC X-Y SOURCE: Raster TIME PER CHANNEL: 138 ps
 DATA SET: 1 Spectra; 0 Image(s) RASTER SIZE: 81µm RASTER TYPE: S1

図 15 ^{52}Cr の存在を示すスペクトルの例

ウム、アルミニウム、カルシウムは約 10^3 から 10^6 倍に増えた。マグネシウムとマンガンは約100から 3×10^4 倍に増えた。さらに、鉄や銅が新たに検出されることがある。これらの元素は放電試行中又はその前に生成された可能性が高い。

3.5 補足実験

重水素を吸蔵させたパラジウム板の片面のみを厚さ200nmの酸化マンガンで被覆し、これに真空中で4アンペアの直流電流を3時間流し、その際のパラジウム試料の温度変化を調べると同時に放出されるガスの質量分析を行った。ガスの急激な放出が起こる場合にパラジウム試料の温度が急激に高くなる。多くの試行で質量数4の分子の放出を観ており、この分子は重水素分子(D_2)、HT、ヘリウム(4He)のいずれかであることが分かった。実験後の試料に対するオートラジオグラフィにおいてフィルムを感光させる放射線は β 線もしくはX線と考えられる。SIMSにより質量数 7Li 、 ^{23}Na 、 ^{39}K に対応する元素が多量に生成されていることが確認された。これらの結果は表面近傍で核反応が起きていることを示している。

第4章 考察

4.1 中性子計測

過去に中性子のバーストが観測されたという報告があり、バーストの観測を目的として、中性子計測を行っていたが、49試行の観測において平均カウント数が1時間に10.7カウントで、バックグラウンド（1時間に平均10.9カウント）と相違が観られなかった。これは、効率よく中性子を検出ため、 ^3He 比例計数管をポリエチレンブロック（中性減速の役割）内に設置していたが、実験用放電セルがポリエチレンブロック内に格納不能のため、ブロック外部に設置していたことにより検出できなかった可能性が残る。低気圧グロー放電実験中に、中性子が発生するかどうかは、現時点では分からない。

4.2 ガンマ線計測

ガンマ線ピークと、放電セル内の圧力との関係について以下のように考える。大半の実験において、 D_2 を約3Torr、テストセルに封入して放電を形成したが、ガンマ線のバックグラウンドと異なるピークが観られた試行の気圧は、2Torrで1回、15Torr、20Torrでそれぞれ1回の計3回に加えて、厚さ1mmのPd板で1400V、3Torrで42分間放電を行ったが、ガンマ線ピークは観られなかったため、 D_2 圧力を約25Torrに上げて封入し直して、同じく1400Vで放電させたところ、すぐに77keVにピークが現れ、70分後の放電終了時に、57keVに最大ピークが観られた。興味深いことには、放電開始直後5分程度で77keVのピークが観られたが、1時間後には隣の57keVのピークにこのピークは埋もれてしまったようで、77keVのピークは観られなくなった。

圧力に関しては現在行っているガス封入法では、おおよその圧力でしか測定できず注意を要する。そのため、セル内圧力を2Torrとした実験でも、セル内の放電状態が比較的高い圧力（20Torr位）の時と酷似して

いたことから、実際のセル内圧力は高かった可能性がある。このことからD₂封入圧が3Torrより高い時に、ガンマ線のピークが現れる可能性が高いと推測される。

また、4試行中3試行で吸蔵率の低下が観られたが、残り1試料では吸蔵率に変化がほとんど無かった。また、放電後に吸蔵率が0になった試料でも、ガンマ線スペクトルにバックグラウンドと大きな相違は観られなかった。このことから、ガンマ線発生には大幅な吸蔵率の低下が必要であると結論付けることはできないが、吸蔵率の大幅な低下は反応誘起の大きな要因の一つと思われる。また、実験例が少ないので明確なことは言えないが、5枚重ねの試料2試行でガンマ線ピークが発生したことから、厚さ効果により、ガンマ線を発生する可能性が高くなることが考えられる。また、セル内へのD₂封入圧力を、3Torrをから25Torr前後に変えたことでガンマ線ピークが観られたことから、ある程度の重水素ガス圧も必要と考えられる。

4.3 オートラジオグラフィー

吸蔵した直後にグロー放電実験をして、オートラジオグラフィーにかけたものと、少し時間が経過して、放電実験をしたものでは、前者の像が明瞭となる可能性が高いが、必ずしも全ての実験でそのような結果にはならなかった。

その理由として考えられるのは、人為的なPd板配置の不具合である。オートラジオグラフィーの際、フィルムに試料を挟む際に隙間を作ってしまったか、試料がフィルムに挟まれていなかったことが考えられる。しかし、全く像が観られなかった結果の場合を除き、多少なりとも像の一部が観られる場合、そのことは考えにくい。また、フィルムの感光面が逆だったことが考えられるが、現在の方式ではセットした者以外の者が確認することは困難である。現像液がうまく浸透していたかどうかについても判断が難しい。プラスチックのロールにフィルムをセットする

際、細心の注意を払うべきである。

試料の実験条件がほぼ同じ場合でも、像が見られたり見られなかったりする。更に、放電実験前後であまり吸蔵率に変化が無く、オートラジオグラフィー前に後でも吸蔵率にあまり変化が無い場合にも像が観測されることから、重水素が残留しているために像が見られたと考えることが妥当である。このことは、吸蔵のみの試料でも、像が見られることからとも言える。しかし、放電実験後に吸蔵率が0になった試料においても像が見られたことがあることから、残留重水素が関係する場合と、重水素の急激な放出による何らかの2次的反応生成物によるものと、少なくとも2種類の核反応が考えられる。

4.4 2次イオン質量分析

放電実験後の試料(99098P)では、 ^{56}Fe と ^{52}Cr のピーク(それぞれ約185000、148000カウント)があり、スパッタリング後でもそのピークは明瞭(279000、298000カウント)である。テストセルは真鍮製で、電極部分は純金(99.95%)で覆っているが、真鍮からの汚染かどうかについて、真鍮を3ヶ所、SIMSで測定したところ、 ^{52}Cr で測定不能～約1000カウント、 ^{56}Fe で最大約49000カウントである。王水処理後 D_2 約3Torrで1時間放電を行ったAu板(99.95%)のSIMS結果では、 ^{52}Cr は最大1100カウントで ^{56}Fe は最大4149カウントであり、8種類のPdブランクでは観測されない。 ^{69}Ga とカウント比較してもかなり大きいいため、不純物の可能性はかなり低いと考えられる。

4.5 吸蔵率

4.5.1 吸蔵率について

パラジウム内に重水素を吸蔵する際に吸蔵率が問題となるが、吸蔵率が $\text{D}/\text{Pd} \geq 0.85$ の時に核反応が誘起されやすいとの報告(M.C.H. McKubre: *Progress in New Hydrogen Energy*, p. 75 (1996))があ

る。だが、我々の用いる加圧ガス中吸蔵法では $D/Pd=0.7$ であり（最高値は $D/Pd=0.76$ ）、重水素ガスの高圧力（ ~ 1000 気圧）中での限界 $D/Pd=0.7$ との記述（高橋ら；固体内核反応研究No. 1（1999））と一致し、吸蔵限界に達していると思われる。高吸蔵率を得やすい吸蔵法としては、Pd陰極重水電気分解吸蔵法（容易に $D/Pd=0.8$ に到達）があるが、この吸蔵法は、溶液に試料を入れなければならない、表面汚染を避けられない。これは、表面分析により核反応のメカニズムを検討する場合、大きな障害となる。本研究で用いるグロー放電は、重水素吸蔵の際、試料表面と接触するのは重水素ガス、ガラスであり、気体と固体のため汚染は最小限に押さえられる利点がある。そのため、今回の実験ではガス吸蔵法を用いている。

4.5.2 吸蔵率の時間変化

以下に、パラジウム板12枚、針5本、スキー板状5枚の計22試料を同時に吸蔵セルから取り出し吸蔵率を算定した結果を図16に示す。これを見ると、緩やかではあるが、取り出した時から、実際に質量を測定するまでの時間が遅れるほど、吸蔵率が低い傾向が観られる。板に比べて、針やスキー板状が吸蔵しにくいとも考えられるが、針はともかく、スキー板状は同一のPd板から取り出しており、若干、形状に違いはあるものの、板と大きな相違は無い。また、板に比べて、針やスキー板状試料を大気中に置いた時の吸蔵率の時間変化が早い可能性も考えられるが、これも板（ $10 \times 10 \times 0.1$ mm）とスキー板状（ $25 \times 2 \times 0.1$ mm）の形状の違いでは、板が表面積と体積のどちらも約2倍で、それほど大きな差になるとは考えがたい。従って、考えられることとしては、①針はセルから取り出した時点で元々吸蔵率が低く、スキー板状は時間変化で低下した。②針、スキー板状共に時間経過で吸蔵率が低下した。③偶然この結果になった。この理由が考えられるが、一番妥当と思われるのは②である。

このことから、本来の吸蔵率を知りたいければ、吸蔵率は吸蔵セルから

番号	形状	吸蔵率	時間
1	plate	0.7208	06:00
2		0.6853	09:10
3		0.7604	13:14
4		0.7164	15:19
5		0.7005	17:48
6		0.7317	20:05
7		0.6715	23:17
8		0.696	27:35
9		0.6471	31:56
10		0.6369	34:24
11		0.6517	37:49
12		0.6582	40:00
13	needle	0.6812	41:50
14		0.6299	43:54
15		0.6588	46:36
16		0.6813	50:03
17		0.6092	52:24
18	ski	0.5526	54:41
19		0.6923	59:47
20		0.6871	02:20
21		0.6647	1:04:39
22		0.5579	1:06:13

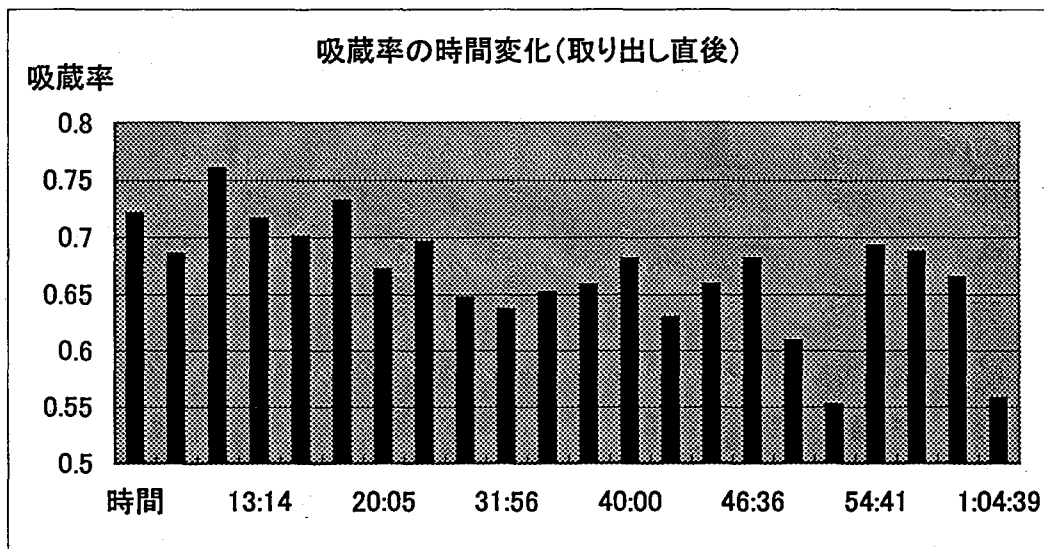


図 1 6 吸蔵セルから取り出した 2 2 試料を時間差計測した吸蔵率

取り出してすぐに吸蔵率を測るべきである。これは、セルから試料を取り出した時点から、吸蔵率の低下が始まるからである。仮に、吸蔵過程中にPd試料内部で何らかの変化が生じる可能性（外見上、吸蔵後の試料では、試料表面が荒れた様になることや、試料が若干湾曲することが確認できる。）を考えると、どこまで吸蔵率が上昇したかを確認しておくことが重要であると考えられるためである。

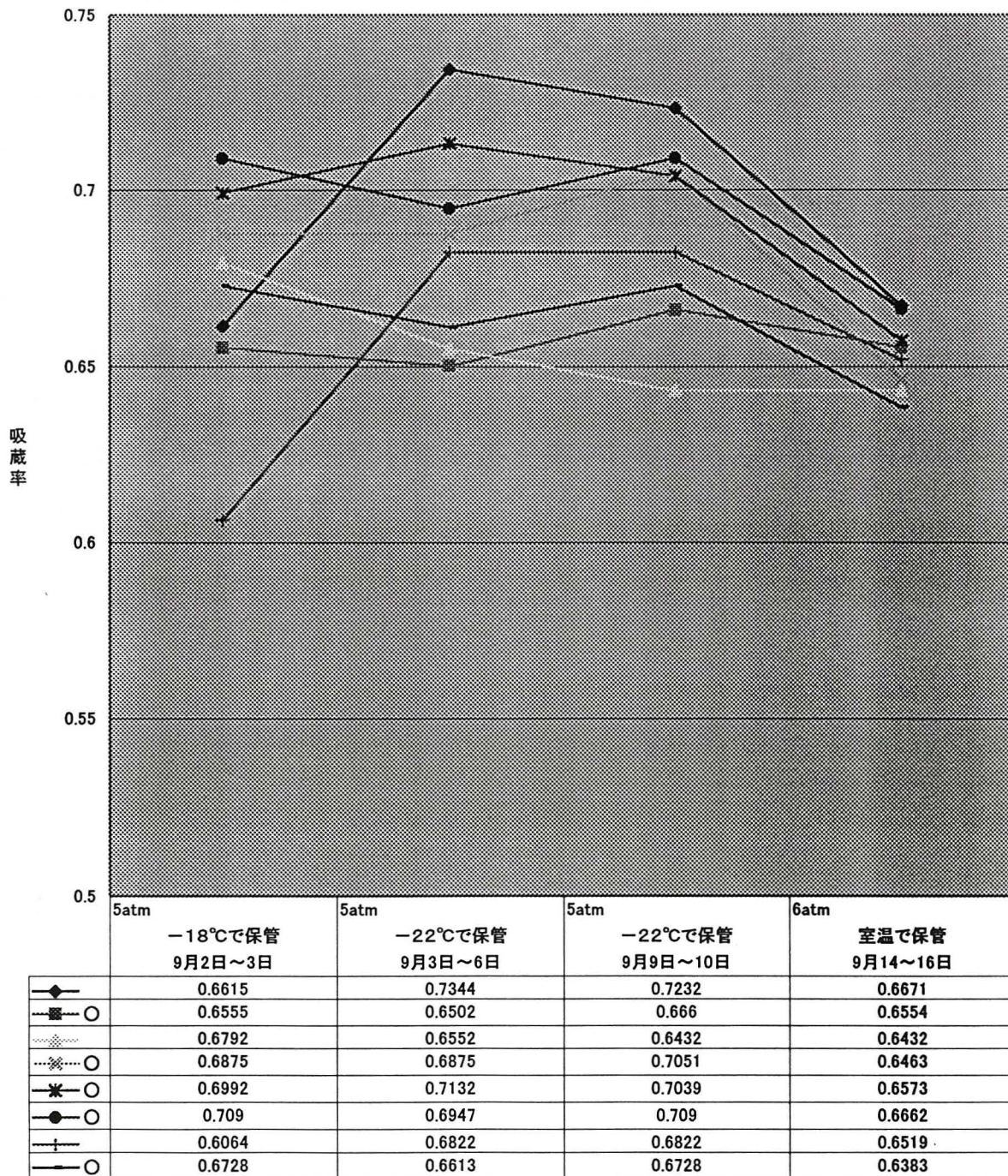
米国SRIのM. C. H. McKubreらは、過剰熱発生とD/Pdの変化及び電解電流密度との関係について研究し、過剰熱 P_{xs} は、

$$P_{xs} \propto (I-I')(x-x')^2 \delta x / \delta t$$

の関係にあり、電解電流密度 I 、D/Pd比 x と、 x の時間変動（吸蔵放出に向かうDのflux）に相関していることを示した。 $\delta x / \delta t$ が過剰熱 P_{xs} に比例していることから、D吸蔵の動的条件が重要であることが示唆される。このことから、電気分解法による過剰熱発生では、吸蔵率の急激な変化が一因と見なされるが、グロー放電法においても、今回の実験結果から同様のことがいえる。

厚さ1.0mmのPd板は、今回の測定結果において放電試行前後での大幅な吸蔵率低下は全く観られなかった。体積が厚さ0.1mmPd板の10倍に対し、ほぼ表面積は変わらないことが一因と思われる。

電気分解法では、ニッケル陰極に紙ヤスリ等で傷を付けると、過剰熱が発生するという結果が得られている。パラジウム試料の表面を、王水処理後、紙ヤスリで磨いた場合とそうでない場合の、吸蔵率を比較したのが次の図17である（○が付いたものがヤスリで磨いた試料）。この結果では表面の荒れと吸蔵率には相関性は観られず、ヤスリで磨いたことによる効果は無いと思われる。ただ、吸蔵率に違いは無くても、放電をかけた場合、何らかの効果があるかもしれない。ただ、これをパラメータにすることは、現時点では難しい。パラメータが増加は、より一層、現象解明を困難にするからである。



○ は表面に傷を付けた試料

図17 試料表面に傷を付けたものと付けないものの吸蔵率の変化

また、12個のPd試料を4回吸蔵した時の結果(図18)では、吸蔵率は、再吸蔵後必ずしも増加するとは限らず、減少する場合も観られる。この結果からも、D/Pdは0.7前後で頭打ちになっている。1つの試料で、0.74から0.76と高い値で推移している。何度も吸蔵をすることで、何らかの変化が起こっているとも考えられるが、吸蔵率のみでは判断できない。

4.5.3 今後の課題に対応するテストセル

放電セル内のD₂圧力は、放電電圧、アース電流と共に、放電状態を知る上で重要であると思われる。そこで、現在使用しているセルに次のような改良を加えれば、常に内部圧力を測定可能であると考え(放電実験後の圧力も測定可能)。

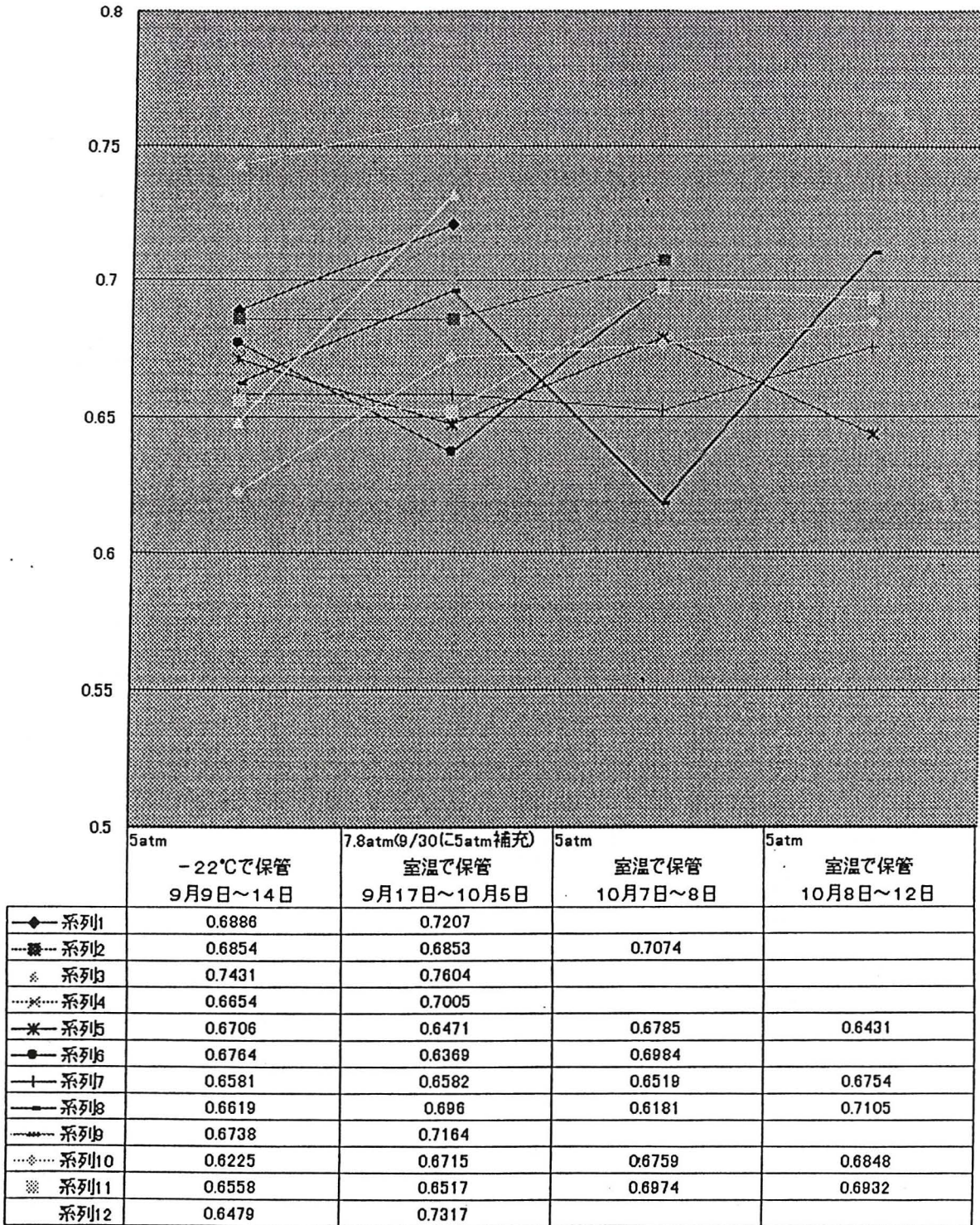


図18 再吸蔵による吸蔵率の変化

実験番号	放電開始 電圧(V)	アース 電流(mA)	セル内 D2圧(Torr)	吸蔵率				
				吸蔵後	放電前	放電後	露光後	
99P101	600	1	1	0.6862	/	0.5309	/	
99P102	800	2	1	0.6973		0.5314		
99P103	600	2	1	0.6978		0.5514		
99P104	600	1	0.8	0.6976		0.5478		
99P105	800	2	4	0.6931		0.5599		
99P106	800	2	3	0.7127		0.2787		
99P107	800	2	2.5	0.7296		0.3013		
99P108	600	2	2	0.6910	0.6481	0.5154	0.4295	
99P109	1400	4	2(4?)	0.6878	0.6336	0.0125	-0.0210	
99P110	600	2	2	0.6901	0.6540	0.4935	0.3932	
99P201	1600	5	5	0.6941	/	0.6192	0.5652	
99P202	1400	4	20?	0.6958		0.6423	0.5591	
99S006	1400	2	3	0.6056	/		0.1514	
99S007	600	2	3	0.6900			0.2828	
99S008	1800	6	4	0.7408	0.6595	-0.0203	-0.0507	
99S010	600	2	2	0.6917	0.6078	0.2934	0.1991	
99S011	600	2	2	0.6648	0.6446	0.2518	0.1813	
00P300上	1600	5	20	0.6925	/	-0.0438	-0.0088	
				0.6846		0	-0.0167	
				0.6947		0.0624	0.0624	
				0.7033		0.5251	0.5069	
下				0.7044		0.5906	0.5906	
00P301上				2000		6	15	0.6589
	0.7143	0.0684	0.0428					
	0.6931	0.0355	0					
	0.6933	0.0707	0.0040					
下	0.6578	0.4763	0.4173					
00P205	1600	5	10	0.5310	/	0.5047	0.4870	
00P206	1300	4	3	0.5005		0.4914	0.4638	
00P207	1600	5	5	0.6881		0.6238	0.5957	
00P208	1400	4	8	0.6891		0.6279	0.5956	
00P209	1600	6	3	0.4260		0.4034	0.2350	
00P210	1600	5	3	0.6789			0.6263	
00P211	1400	4	4	0.6791			0.6263	
00P212	1400	4	3	0.5841		0.5373	0.4845	
00P213	1400	4	3	(途中でD2封入)				
	1400	2	25~30	0.4930			0.4951	0.4662

図19 放電前後およびオートラジオグラフィー後の吸蔵率

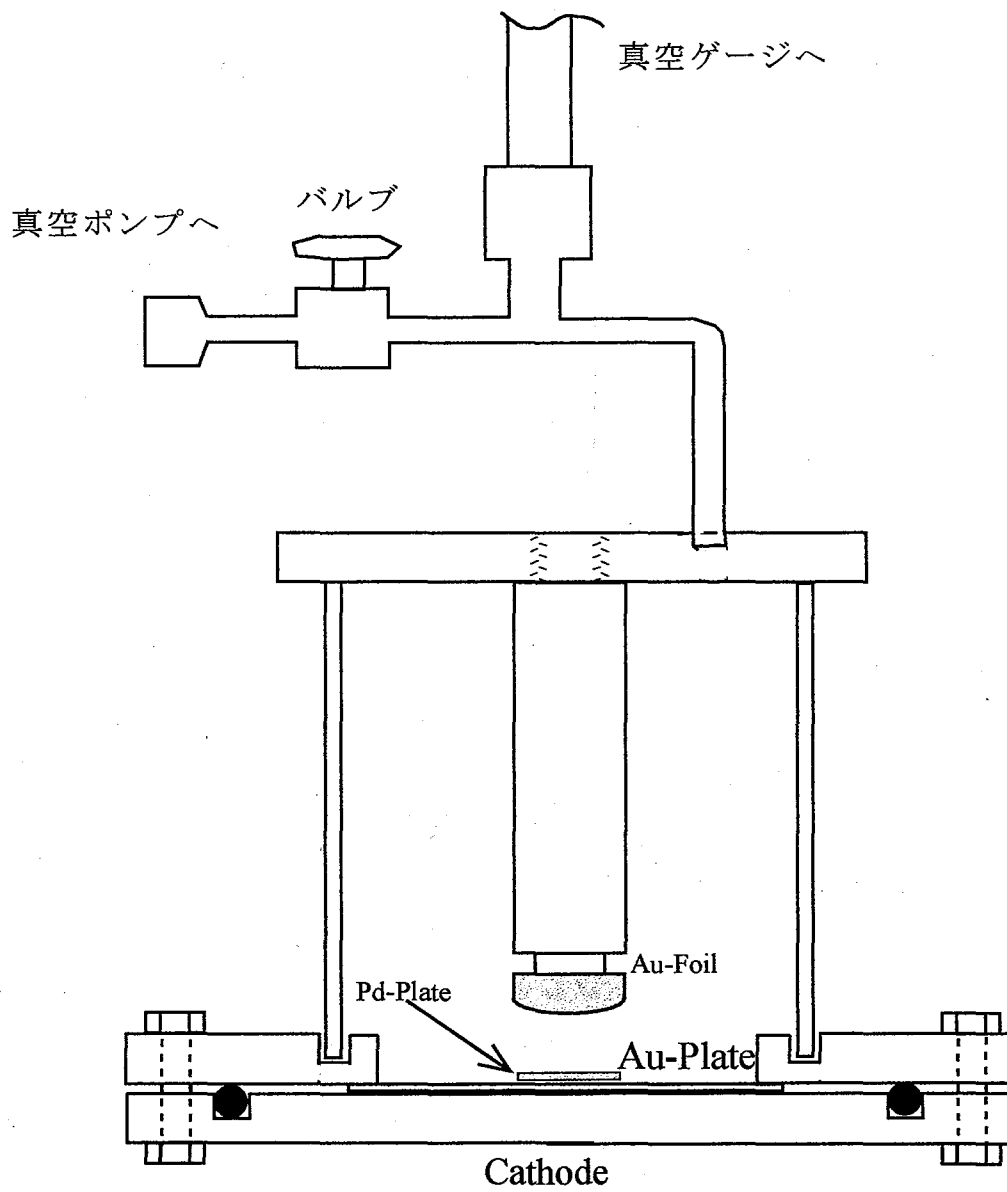


図20 望まれる改良テストセル

第5章 まとめ

重水素吸蔵パラジウム板電極を陰極として約3Torrの重水素ガス中でグロー放電を30分から90分継続し、この間にヘリウム3比例係数管による過剰中性子計測およびNaIシンチレーションカウンターによる高エネルギー電磁波（ γ 線およびX線）の計測を行った。電極構成は棒（正）対平板（負）であり、平板電極上に重水素を吸蔵させた厚さ0.1mm、直径10mmのパラジウム円板を配置した。放電終了後にパラジウム試料を取り出し、試料表面に対する2次イオン質量分析（SIMS）を行った。中性子の計測ではバックグラウンドを越える検出はなかった。

SIMSの結果、放電前のパラジウム電極表面には全く観られないホウ素とニッケルが放電後に検出された。放電の前よりも後で大きく検出量が増す元素もある。シリコンは放電後に約 10^4 から 10^6 倍に増えた。ナトリウム、アルミニウム、カルシウムは約 10^3 から 10^6 倍に増えた。マグネシウムとマンガンは約100から 3×10^4 倍に増えた。さらに、鉄、銅、クロムが新たに検出されることがある。これらの元素は放電試行中又はその前に生成された可能性が高い。

電磁波（ γ 線およびX線）の計測では重水素（ D_2 ）吸蔵Pdから D_2 を急速に放出させることで、ガンマ線が放射されたと思われるピークが確認された。そのエネルギーピークは、57、69、109、179keVである。

オートラジオグラフィでは一旦吸蔵された残留 D_2 ガスが急激な放出により0になってもオートラジオグラフィで像が見られたことから、揮発性元素以外の放射性元素が存在する。また、オートラジオグラフィでは D_2 ガスの吸蔵のみで現れる像と、放電後の試料に見られる像とでは試料形状による相違が見られる。このことから感光源として β 線、X線を含む2種類の放射線が考えられる。この2種類の放射線は、2種類の反応生成物の存在を示唆する。

補足実験として、重水素を吸蔵させたパラジウム板の片面のみを厚さ

200nmの酸化マンガで被覆し、これに真空中で4アンペアの直流電流を3時間流し、その際のパラジウム試料の温度変化を調べると同時に放出されるガスの質量分析を行った。ガスの急激な放出が起こる場合にパラジウム試料の温度が急激に高くなる。多くの試行で質量数4の分子の放出を観ており、この分子は重水素分子 (D_2)、HT、ヘリウム (4He) のいずれかであることが分かった。実験後の試料に対するオートラジオグラフィーにおいてフィルムを感光させる放射線は β 線もしくはX線と考えられる。SIMSにより質量数 7Li 、 ^{23}Na 、 ^{39}K に対応する元素が多量に生成されていることが確認された。これらの結果は表面近傍で核反応が起きていることを示している。