

令和4年度

共同研究成果報告書

富山大学 研究推進機構

水素同位体科学研究センター

目 次

一般共同研究

ステンレス及びアルミニウム合金からのトリチウム放出の環境依存性 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 原田 正英 ……	1
黒鉛中での水素同位体の拡散 高エネルギー 加速器研究機構 物質構造科学研究所 河村 成肇 ……	3
低シリカ小細孔ゼオライトを用いた水素および水素同位体の分離における 効果カチオンの影響の検討 岐阜大学 高等研究院 近江 靖則 ……	5
水素化反応による二酸化炭素から高付加価値化学品への新規触媒研究 富山大学 学術研究部 工学系 楊 国輝 ……	7
核物理実験用トリチウム標的の開発 東北大学 大学院理学研究科 三木謙二郎 ……	9
電磁波による Ni 内包カーボンオニオンの高性能化処理 旭川工業高等専門学校 物質化学工学科 小寺 史浩 ……	11
海洋生物付着抑制能を有するゼオライト含有ポリマーコーティング剤の開発 富山大学 学術研究部 工学系 中路 正 ……	13
放射線照射による DNA 二本鎖切断に及ぼす抗酸化物質影響評価 静岡大学 学術院理学領域 大矢 恭久 ……	15
マイクロロッドの電気回転による非標識アッセイの開発 兵庫県立大学 大学院物質理学研究科 鈴木 雅登 ……	17
高強度金属材料中の水素の微視的解析 茨城大学 工学部 小林 純也 ……	19

水素同位体科学研究センター

一般共同研究成果報告書

ステンレス及びアルミニウム合金からのトリチウム放出の環境依存性

The environmental dependence of tritium desorption from stainless steel and aluminum alloy

原子力機構 J-PARC センター

※原田 正英、高宮 志歩、河村 成肇

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター

原 正憲、波多野雄治

1. 緒言

大強度陽子加速器施設 (J-PARC) では、3GeV&1MW (現在出力は 0.8MW) の陽子ビームを水銀標的に照射し、核破砕反応により発生した中性子を共用実験に利用している。水銀標的容器の健全性の確保のために、毎年行っている水銀標的容器の交換の際に、核破砕生成物であるトリチウムが大気中に放出されることが問題となっている。水銀中で発生したトリチウムが、水銀標的容器交換時に大気中に放出されるまでの過程は、不明な部分が多く、定量化が難しい。そこで、本課題は、水銀中に発生したトリチウムが大気中に放出されるまでの挙動を明らかにすることを目的とし、2019年度からは、水もしくは湿度がある環境下でのステンレスからトリチウム放出速度の定量化を目指し研究を開始した。2020年度は、主に、水に浸漬したステンレス試験片からのトリチウムの放出の実験を進めた。2021年度は、2020年度に実施できなかった水もしくは湿度がある環境下でのステンレスからトリチウム放出速度の定量化、アルミニウム合金からトリチウム放出速度の定量化、トリチウムを用いた水素・水間における同位体交換速度の測定、密閉など水銀使用条件の検討を行い、水銀の取り扱いが可能となれば、水銀からステンレスへのトリチウム移行速度の定量化を目指したが、世界的な新型コロナウイルス蔓延により、実験を実施することができず、2022年度も継続することとした。2022年度第3四半期の終わりからは、世界的な新型コロナウイルス蔓延が終息する方向となり、国内での規制が緩和されたため、アルミニウム合金からトリチウム放出速度の定量化の実験と、トリチウムを用いた水素・水間における同位体交換速度の測定準備を実施することができた。

2. 実験方法

準備を進めているトリチウムを用いた水素・水間における同位体交換速度の測定における実験装置概要を図1に示す。トリチウムガスを含むガスを蒸留水に通し、水中のトリチウム水濃度を測定することで、交換速度を測定する。装置の不具合によりトリチウムガスの準備ができなかったため、本年度は実験までには至らなかった。

アルミニウム合金からトリチウム放出速度の定量化については、まず、3種類のアルミニウム合金 (A1050、A5083、A6061) の試験片を用意し、90°Cでトリチウムガス中に暴露した。暴露した試験片は、純水で表面を洗浄したのち、所定量の純水に沈めた。試験片を沈めた純水を定期的にサンプリングし、純水中に溶出するトリチウムを液体シンチレーションカウンターにて測定した。

3. 結果

図2には、暴露後に純水に沈めている試験片の写真である。図3に、純水中に溶出したトリチウムの濃度の測定結果を示す。時間が経つほど、純水中に溶出することがわかる。溶出しやすさは、A5083、A6061、A1050の順となっている。

4. まとめ

トリチウムを用いた水素・水間における同位体交換速度の測定準備をすすめた。次年度は、実験を実施する。

アルミニウム合金からトリチウム放出速度の定量化については、合金種の違いにより、溶出性の違いがあることが分かった。次年度比較材としてステンレス材試験片のテストを行う。

5. 謝辞

本研究の円滑な遂行にあたり、ご協力いただきました富山大学水素同位体科学研究センターのスタッフの皆様には感謝いたします。

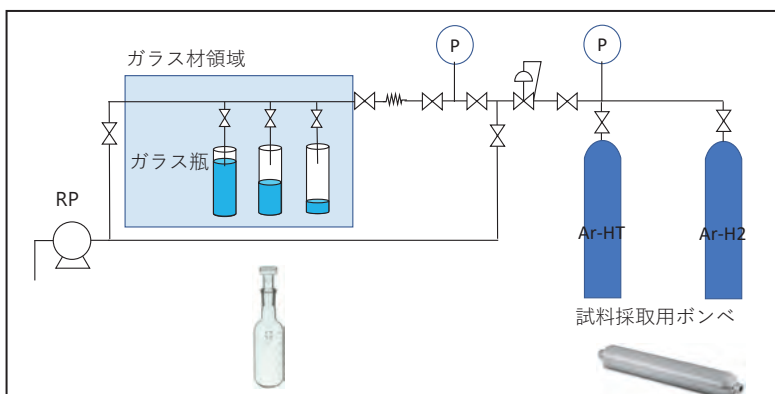


図1 実験装置概要



図2 実験装置概要

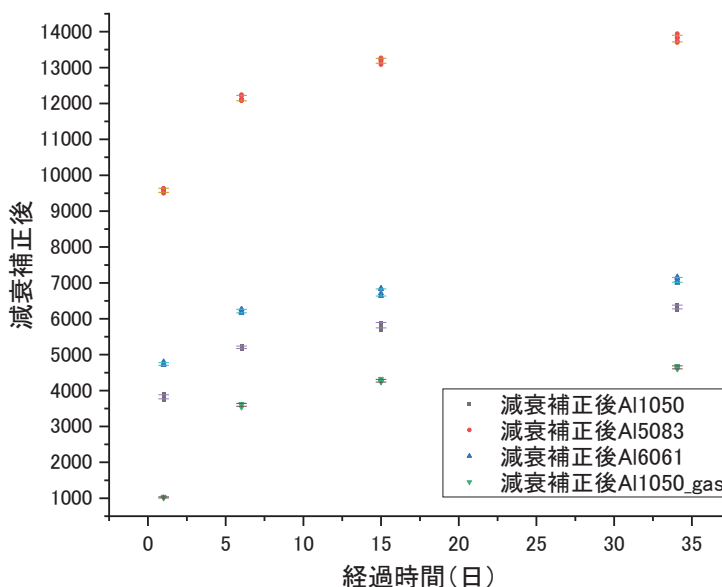


図2 実験装置概要

黒鉛中での水素同位体の拡散

Diffusion of hydrogen isotopes in graphite

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 河村成肇* 的場史朗

高エネルギー加速器研究機構 素粒子原子核研究所 牧村俊助

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 波多野雄治 原正憲

1. 緒言

大強度陽子加速器施設 J-PARC では、加速された陽子と標的材料との核反応により生じる様々な 2 次粒子を多種多様な研究に利用している。J-PARC は 3 つの陽子加速器と 4 つの実験施設で構成され、物質・生命科学実験施設 (MLF) では、生成効率と陽子ビーム照射時の安定性の観点から、等方性黒鉛 (東洋炭素 IG-430U) がミュオンを生成する標的として用いられている。2cm 厚の黒鉛がビームライン真空中に設置され、それを通過する陽子の約 5% が炭素原子核と反応し、世界最大強度のミュオンビームを生成している。

陽子線照射による炭素の各破砕反応で生成する RI のうち、トリチウムは比較的長い半減期を持ち、また拡散により標的外への放出リスクもあるため、放射線安全の観点から特に注意すべき対象である。トリチウムは MLF のビーム強度 (1MW) では年間 0.5TBq が生成されると見積もられる。1MW 運転時の標的溫度 (約 700°C) での拡散速度は非常に遅いと考えられるため、その大半は標的中に留まると考えられる。また、標的は 10 年程度の寿命を目指した設計であるため、数 TBq のトリチウムを内包した使用済み標的が今後発生する。したがって、保管状態 (空気中、室温) でのトリチウムの拡散・放出挙動の理解は、使用済み標的の長期保管の観点で重要である。本研究は黒鉛表面におけるトリチウム放出機構の包括的な理解を目指すものである。

2. 実験

2019 年に照射した試料 1 体と 2021 年に照射した試料 2 体を水に浸漬、その水を定期サンプリング、液体シンチレータで計測で放出されたトリチウム量を測定する手法を継続して行った (図 1)。いずれも照射量は約 0.1MBq で、トリチウムの放出率は約 0.5Bq/day(5ppm/day) となった。ただし、試料により初期 (浸漬後数日) の放出量には大きな開きがあり、電離箱を経由した方が初期放出は少なく、空気中での放出が考えられるが定量的な理解には至っていない。

トリチウムの放出量からトリチウムの拡散速度を導出するには、イオン銃により照射されたトリチウムの初期分布を知る必要がある。観測されたトリチウムは照射量の 1% 以下で表面近傍のものが放出されていると考えられる。SRIM や Geant4 によるシミュレーションでは 3keV の DT+イオン照射 (T は 1.2keV) でのトリチウムの飛程は 28nm と見積もられるが、表面付近 (特に 1nm 以下の) のトリチウムの停止位置の分布は、シミュレーションの再現性が疑問視される。そこで、実際に照射した試料を用いて実測を試みた。

測定は若狭湾エネルギー研究センターの SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) により行った。トリチウム照射した試料の扱いは困難なため、水素同位体科学研究センター実験室 3 に構築されたイオン照射装置を用い、IG430U 試料に重水素イオン (D_2^+) を 3keV で注入したものを用意し、その測定を行った。シミュレーションと実測値を比較することで計算値の再現性を

確認する。SIMSはCsイオンを試料に照射し、はぎ取られた表面の元素を質量分析し、元素分析を行う。図2に照射試料と未照射試料の測定結果を示す。図2の横軸はイオンの照射時間を表し、試料表面からの深さに比例する。

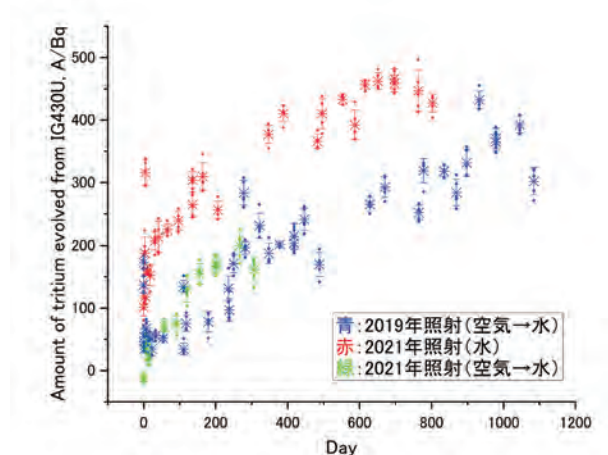


図1 水中に浸漬した試料の測定結果
2019年照射試料（青）は約150日電離箱（空気）中に保管後に水中に浸漬、2021年照射試料2体は照射直後から水中に浸漬したもの（赤）と約500日電離箱（空気）中に保管後に水中に浸漬したもの（緑）。水を定期的にサンプリングし、液体シンチレータにより、水中のトリチウム量を測定

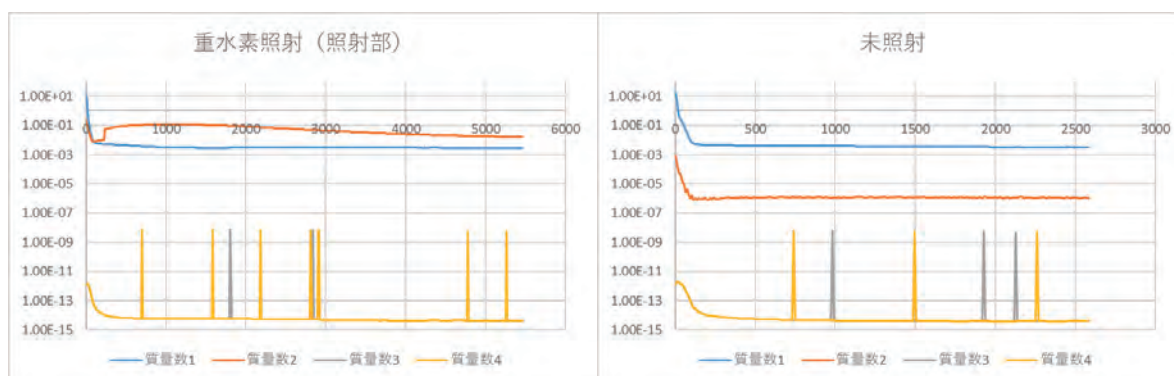


図2 黒鉛（IG430U）試料のSIMS測定結果 質量数2（オレンジ色）が重水素に対応

3. 結果と考察

SIMSの測定では照射試料と未照射試料では重水素の量に明確な違いが見られた。しかし、照射試料の未照射部でも照射部の1/100程度の重水素の量が観測され、重水素イオンビームの広がりによるものか、重水素がグレイン境界を通過して拡散したものか等の判断を行う必要がある。また、重水素の検出された時間と表面からの深さを校正する方法も検討する必要がある。

4. まとめ

トリチウム照射試料の水中浸漬による測定で5ppm/dayの拡散が確認されている。拡散速度の導出には照射試料表面近傍のトリチウム濃度を知る必要があり、SIMSによる重水素照射試料の詳細な測定とシミュレーションとの比較により、これを決定する予定である。

5. 謝辞

本研究は富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターの令和4年度一般共同研究の助成と、関係各位の指導のもと実施されました。特に重水素照射に関し赤丸先生に感謝いたします。

**低シリカ小細孔ゼオライトを用いた水素および水素同位体の分離に
おける効果カチオンの影響の検討**
**Influence of ion-exchanged cation of small pore and low Si/Al zeolite on the separation
of hydrogen and hydrogen isotope**

岐阜大学 高等研究院 近江靖則*

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 田口 明

1. 緒言

水素および水素同位体の分離は、核融合炉燃料サイクルにおける重水素、トリチウムの分離、精製その他、医療、製薬に向けた廉価な重水素生産や、今後大量に生産、消費される「水素社会」の水素ガスから重水素、トリチウム成分の分離、回収などへの応用が期待される。既存の水素同位体の分離方法として、深冷蒸留法、GS (Girdler-Sulfide) 法、水素吸蔵合金や透過膜の利用が知られている。しかし、極低温や有毒・腐食性ガス、ウランの使用、金属材料の寿命等に課題があり、より温和かつ簡便な分離技術の開発が求められている。そこで本研究では、規則的な細孔構造を有し、吸着剤や分離膜等に利用されているゼオライトを用いて、水素同位体の分離を試みた。具体的には、水素同位体分離には、細孔径が小さいゼオライトが有望視されていることから、細孔径が小さい KFI 型 (KFI、細孔径：0.39×0.39 nm) を用いて、カチオンの影響を検討した。

2. 実験

KFI の合成において、Si 源としてコロイダルシリカ、Al 源として水酸化アルミニウム、構造規定剤として 18-クラウン 6-エーテル (18-c-6)、鉍化剤として水酸化カリウム、硝酸ストロンチウムを使用した。SiO₂ : Al₂O₃ : K₂O : SrO : 18-c-6 : H₂O = 10 : 1 : 2.3 : 0.1 : 1 : 160 の水性ゲル混合物となるように水性ゲル混合物を調製し、室温で攪拌後、静置条件下で 150°C、11 日間水熱処理した。得られたサンプル K-Sr-KFI は濾過・洗浄し、60°C 一晚乾燥後、500°C、8 時間で焼成した。焼成後、硝酸アンモニウムと各イオンの塩化物を用いて、K-Sr-KFI を NH₄ および Li, Na, K, Rb, Cs 型へイオン交換した。なお、H-KFI は、NH₄-KFI を 400°C、10 時間を真空排気処理することで調製した。キャラクタリゼーションは、XRD、SEM、EDX、N₂ 吸着を用いて行った。

3. 結果と考察

KFI を様々なイオン交換し、窒素吸着脱離等温線および EDX から算出した BET 比表面積、細孔容量、Si/Al 比およびイオン/Al 比を Table 1 に示す。交換カチオンによらず、窒素吸着脱離等温線は、マイクロ孔 (2 nm 以下の細孔) が存在する I (a) 型を示した。H, Li, Na, K-KFI の BET 比表面積および細孔容量は既往の研究より高かった。しかし、Rb, Cs-KFI の窒素吸着量は H, Li, Na, K-KFI と比べて著しく低く、等温線から算出した BET 比表面積および細孔容量も低かった。カチオン交換 KFI の BET 比表面積および細孔容量の序列は、Na-KFI > H-KFI > Li-KFI > K-KFI > Rb-KFI > Cs-KFI となり、Na-KFI を除き、その序列は、交換したカチオンのイオン半径 (Li⁺ 0.74 Å, Na⁺ 1.02 Å, K⁺ 1.38 Å, Rb⁺ 1.49 Å, Cs⁺ 1.70 Å) が大きくなるにつれ、それらの値は小さくなった。これは、KFI のイオン交換サイトは 4 か所存在し、カチオンが 8 員環細孔

口にあるイオン交換サイトに配位し、窒素吸着温度-196°Cではカチオンが動かず、カチオンのイオン半径が大きくなるにつれ、細孔を閉塞するため、窒素分子の細孔内への侵入できなくなったためであると思われる。また、EDXの結果より、イオンカチオン交換において、Srはイオン交換では交換できない骨格内に存在し、またLi, Na-KFIにおいてKが検出されたことから、Li, Na型へのカチオン交換は完全には行われておらず、Kが25~30%程度残ることがわかった。しかし、Rb, Cs-KFIでは、Kが検出されなかったことから、カチオン交換率は交換するカチオン種によって変化することが明らかとなった。H(NH₄)型では、Kの存在が確認されないことから、Li, Naへイオン交換する際には、一度NH₄型に交換し、その後Li, Naへイオン交換すれば、Kがないものを調製できるものと思われる。そこで、NH₄型を経由し、イオン交換した結果、Kが検出されず、Srは骨格内に残るものの、それ以外全て、Li, Naへイオン交換することに成功した(Table 1, Li or Na-NH₄-KFI)。Na-KFIについては、77KでH₂およびD₂吸着測定を行った結果、101.3kPaで吸着量は7.39、7.56 mmol g⁻¹であり、D₂/H₂の理想吸着比(α)は1.02で、D₂選択性を示した。これは、LTAの場合のH₂およびD₂吸着量5.37、6.80 mmol g⁻¹、α1.26よりも性能が低く、これはKイオンの存在により、吸着量が減ったものと思われる。さらなるH₂およびD₂吸着のカチオンの影響を検討する必要がある。

Table. 1 様々なイオン交換したKFIの物性値

Sample Name	Ion-exchanged cation	BET specific surface area [m ² g ⁻¹]	Micropore volume [cm ³ g ⁻¹]	Elemental analysis ¹⁾			
				Si/Al	M/Al	K/Al	Sr/Al ²⁾
KFI (cal)				3.90		0.87	0.07
NH ₄ -KFI				3.66			
H-KFI	H ⁺	679	0.26	3.81			
Li-KFI	Li ⁺	568	0.22	3.57	0.56	0.25	0.10
Na-KFI	Na ⁺	721	0.29	3.43	0.66	0.24	0.05
K-KFI	K ⁺	590	0.23	3.78		0.83	0.09
Rb-KFI	Rb ⁺	30	0.02	3.84	0.76		0.12
Cs-KFI	Cs ⁺	2	—	3.65	0.82		0.09
Li-NH ₄ -KFI	Li ⁺	574	0.22	3.56	0.81		0.10
Na-NH ₄ -KFI	Na ⁺	703	0.28	3.43	0.87		0.07

1) EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)分析

2) 計算値 : Sr/Al = (1 - (M/Al + K/Al))/2

4. まとめ

様々なイオン交換したKFI型ゼオライト調製し、カチオンの影響を検討した。その結果、Na-KFIの場合、D₂選択性を示した。

5. 謝辞

本研究は富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターとの共同研究で実施した。

水素化反応による二酸化炭素から高付加価値化学品への新規触媒研究 Studies on new catalysts for CO₂ hydrogenation to form value-added chemicals

富山大学 学術研究部 楊 国輝*、椿 範立

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 阿部 孝之、田口 明

1. 緒言

アルコール（例えばメタノール、エタノールなど）は重要な化学品または燃料として使われている。アルコールは天然に存在するものと化学合成するものがある。化学合成アルコールは、石油や天然ガスなどの炭素資源から合成できる。化石資源の枯渇やカーボンニュートラルの実現を考えると、再生可能なアルコール類化学品合成ルートの開発が喫緊な課題となる。二酸化炭素（CO₂）は温室効果ガスとして地球温暖化の主な原因物質と認められる。CO₂の有効削減と資源化の立場で、当研究室ではCO₂から有用な化学品への合成と転換に関する技術の開発を注目している。数年前から我々はCO₂からメタノールやジエチルエーテル（Dimethyl ether:DME）などを合成し、DMEのカルボニル化反応で得られた酢酸メチル（Methyl acetate:MA）の水素化によりエタノールへの新たな合成ルートを構築した。多段階の反応ステップに、DMEカルボニル化反応は律速段階と認識される¹⁾。本研究では、金属粒子の担持を精密に調整できるバレルスパッタリング装置を活用し、高活性DMEカルボニル化反応用金属/ゼオライト触媒の開発を実施した。

2. 実験

粉末のH-MOR(東ソー: Si/Al = 9 (モル比))と20~40 meshに整粒したH-MOR(東ソー)の2つの担体を用意し、マッフル炉で400℃まで2時間で昇温、2時間保持し焼成を行った(前処理)。前処理終了後、すぐにアンプル管に保存した。ターゲットとしてCu板を取り付けたバレルスパッタリング装置に保存した担体を入れ、装置内の圧力が 9.9×10^{-4} Paまで下がってから、高純度Ar(99.9999%)を装置内が約6.5 Paになるまで導入し、RF値300Wでスパッタリングを行った。調製した触媒にHMS-P@CuとHMS-G@Cuの名を付け、HMSとはH-MORを担体としてスパッタリング(Sputtering)を起こったという意味である。また、HMS-PやHMS-Gとは、粉末(Powder)のH-MORをスパッタリングした、整粒(Granule)後のH-MORをスパッタリングしたという意味である。触媒性能評価について、リアクターに石英ウールと触媒0.5gをセットし、450℃、水素ガス=40 mL/minで12時間還元を行った。その後、反応温度である220℃まで温度を下げ、反応ガスを流し、2.0MPaまで昇圧し、反応ガス(DME : CO : Ar = 5:92:3(vol %)) = 20 mL/minで反応を開始した。反応開始後は、1時間ごとにTCD検出器付きGCで分析を行った。反応終了後、アイストラップ内の生成物はFID検出器付きGCで分析を行った。

3. 結果と考察

スパッタリング法により調製した触媒(HMS-P@Cu, HMS-G@Cu)が高いSTY(Space Time Yield: 空時収量)を示した。スパッタリング法は、金属を直接ゼオライト担体に担持することが可能であるため、焼成を有さない。そのため、焼成分のシンタリングを抑制でき、高いSTYを示したと考えられる。また、スパッタリング法で調製した触媒を比較すると、HMS-G@Cuの方が高

い STY を示した。そこで、整粒したゼオライトにより多くの Cu を担持させることで、更なる性能向上を試みた。まず、Cu 担持量変化に伴う XRD 分析結果を図 1 に示す。Cu の担持量を増加させることで、H-MOR の結晶度が若干低下したが、大きな差異は見られなかった。

Cu 担持量を増加させた HMS-G@Cu 触媒の反応結果を図 2 に示す。Cu 担持量を増加させることで、MA の STY 増加が見込めたが、0.65wt%以上 Cu を担持すると、STY の値がほとんど変化しないことがわかった。また、1.01wt%と 1.20wt%の触媒を比較すると、1.20wt%の触媒の方が若干ではあるが STY が低いという結果が得られた。この理由は、スパッタリングの原理が関わっていると考えている。スパッタリング法は金属粒子をゼオライトに担持することができる触媒調製法である。そのため、高い STY を示したと考えているが、スパッタ時間を延長することで、ゼオライト上に Cu が堆積していくことが考えられる。そのため、Cu 粒子がゼオライト全体を被覆してしまい、チャンネルが塞がれてしまう可能性が考えられる。

4. まとめ

本研究ではバレルスパッタリング法を用いて、金属を担持したゼオライト触媒を設計・調製した。スパッタの実施時間を延長することで Cu の担持量を精確にコントロールでき、異なる HMS-G@Cu 触媒を得た。CO₂ からエタノールまでの新たなルートにおいて、律速段階である DME のカルボニル化反応で触媒の性能を評価し、1.01wt%Cu の HMS-G@Cu 触媒が最も高い STY を示した。研究結果によると大きな実用化価値が期待されている。

5. 謝辞

日本学術振興会、富山大学水素研らのご支援、ご協力に心より感謝申し上げます。

6. 引用文献

(1) J. Yao, Y. He, Y. Zeng, X. Feng, J. Fan, S. Komiyama, X. Yong, W. Zhang, T. Zhao, Z. Guo, X. Peng, G. Yang, N. Tsubaki, *Nature Communications*, **13** (2022) 935.

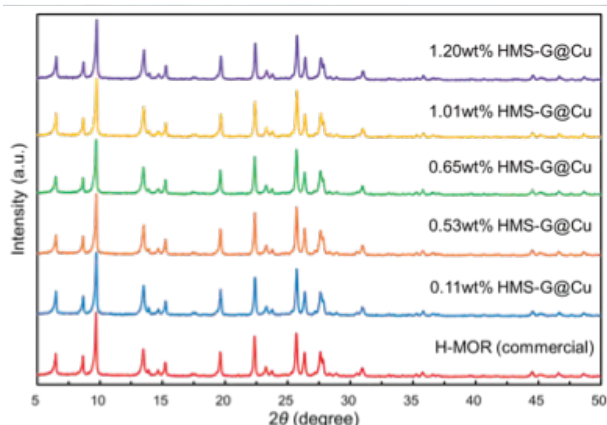


図 1 HMS-G@Cu 触媒の XRD 分析結果 (Cu 担持量変化)

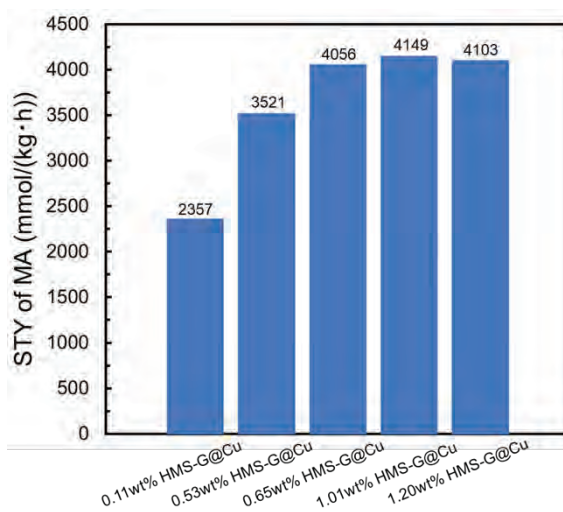


図 2 異なる Cu を担持した HMS-G@Cu 触媒の性能評価結果

核物理実験用トリチウム標的の開発

Development of tritium target for nuclear reaction study

東北大学 理学研究科 三木謙二郎*、亀谷晃毅、浦山廉

東京大学 理学系研究科 今井伸明

理化学研究所 仁科センター 上坂友洋

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 波多野雄治、原正憲

1. 緒言

本研究は、不安定原子核物理実験の為のトリチウム標的を開発しそれを活用することを目的としている。地球上に存在する安定な原子核では、核内に含まれる陽子・中性子の数はほぼ同数であるが、広く宇宙を見渡すと元素の合成過程や星の形成において陽子・中性子数に不均衡な不安定原子核が重要な役割を果たしていることが知られてきた。こうした不安定原子核は、過去に研究がなされてきた安定原子核とは異なる予期せぬ新しい振る舞いを示すことがあり、興味深い研究対象となっている。

本研究が対象としているのは、特に中性子が過剰の原子核である。理化学研究所 RIBF 施設に代表される不安定原子核施設においては、大強度の中性子過剰原子核をビームとして供給することができるのだが、それを新たに富山大学で製造するトリチウム標的と核反応させることで、未知の中性子過剰領域へアプローチすることが可能となる。トリチウムは中性子数 2、陽子数 1 の最も基礎的な中性子過剰原子核であり、この中性子過剰性を受け渡すのである。

本研究の主要テーマの一つは中性子多体系の理解である。近年の実験から、中性子のみから成る中性子多体系の振る舞いに注目が集まっている。2016 年に RIBF 施設で行われ $^8\text{He}(^8\text{He}, ^8\text{Be})4n$ 反応測定^①では、四中性子系のエネルギースペクトルにピークが見つかり、四中性子系が何らかの形で準安定性を持つことが示唆されている。また、2022 年には上記とは全く手法の異なる $^8\text{He}(p, p^4\text{He})4n$ 反応測定^②でも同じエネルギー帯にピークが見出され、さらなる脚光を浴びている状況である。我々は、四中性子系よりもさらに基礎的な三中性子系に着目し、トリチウム標的を利用して $^3\text{H}(^3\text{H}, ^3\text{He})3n$ 反応測定を実施することで三中性子系の振る舞いを明らかにしようとしている。我々は実際に同実験を 2021 年度に RIBF 施設において成功裏に遂行した状況である。さらに今後は、こうした中性子多体系に限定せずさらに質量数の大きな中性子過剰原子核に発現する「変形共存」や「BCS-BEC クロスオーバー状態^③」の探索も視野に入れている。

2. 実験

本年度は主に以下の三項目を実施した。項目別に記述する。

(A) 三中性子系探索実験のデータ解析

2021 年度に RIBF 施設において遂行した $^3\text{H}(^3\text{H}, ^3\text{He})3n$ 反応測定のデータ解析を継続的に実施している。本年度は、実験に使用した一連の検出器群についての較正を実施した。また三中性子系検証の前段階として、同じビームタイムで取得した二中性子系についての $^2\text{H}(^3\text{H}, ^3\text{He})2n$ 反応データについて解析を実施した。微分断面積スペクトルを導出の上、理論計算との比較をおこなった。

(B) Ti-T 標的製作過程の整理

三中性子系探索の為に製作したトリチウム量 1.6 TBq の Ti-³H 標的について、2019 年度から実施してきた開発過程を整理した。具体的には、Ti-²H プロトタイプ製作による作成方法の最適化、トリチウムを 1/2000 濃度に希釈した Ti-²H+³H 標的を用いたトリチウム放出速度の検証、実際の Ti-³H 標的の製作過程などの一連の内容を取りまとめて学術誌に投稿した。特に、Ti-²H プロトタイプ製作については、不純物雰囲気下で製作可能性を追加で検証するために、重水素中に空気を混合させた条件下で標的製作を実施し、吸蔵過程を確認した。

3. 結果と考察

以下、実験で示した各項目と対応付けて以下に示す。

(A) 解析によって得られた二中性子系のスペクトルには非束縛閾値直上の低励起領域に強いピークが存在することが見出された。このスペクトルを平面波インパルス近似に基づく理論計算と比較したところ、互いに整合していることが明らかとなった。二中性子系についてはピークが存在し理論計算と整合する状況である一方、四中性子系についてはピークが存在するが現状では理論計算とは整合していない状況である。これらが三中性子系でどのようになるのかが非常に興味深い。今後の解析で明らかにしていく。

(B) これまでに我々が実施した最適化により、重水素曝露の温度として 460°C が適切であることが見出されている。これを明確化するために、重水素ガスに体積比 0.15% の空気を導入した混合ガスをチタンに曝露して Ti-²H 標的製作を試行した。曝露温度 600°C の場合では曝露直後に吸蔵が停止して吸蔵量が原子数比 ²H/Ti=0.8 に留まったのに対して、曝露温度 460°C では約 4 時間程度かけて吸蔵が進み最終的に ²H/Ti=1.5 まで達することが確認された。600°C という高温環境下では、チタン内での水素移動が高速になる反面、チタン表面への不純物吸着も促進されて表面からの水素吸収が阻害され、後者の効果が優位となって吸蔵量が抑制されているようである。その一方で、460°C では後者の効果が比較的に弱いために、順調に吸蔵を進めることができたと考えられる。

4. まとめ

中性子過剰の原子核系の探索の為に、トリチウム標的の開発と活用を推進している。昨年度実施した三中性子系の探索の為に ³H(³H,³He)3n 実験については解析が順調に進んでいる。また、標的開発についてはこれまでの状況を整理し、論文として学術誌に投稿した。

5. 謝辞

本研究は、水素同位体科学研究センターの教職員の皆様のご協力と、一般共同研究の助成を受けて推進しております。関係する皆様に深く御礼申し上げます。

6. 引用文献

- (1) K. Kisamori, S. Shimoura et al., *Phys. Rev. Lett.* **116**, 052501 (2016).
- (2) M. Duer et al., *Nature* **606**, 678 (2022).
- (3) H. Shinomiya and T. Matsuo, *Phys. Rev. C* **84**, 044317 (2011).

電磁波による Ni 内包カーボンオニオンの高性能化処理

Upgrade Processing of Ni@onion-like Carbon by Electromagnetic Waves

旭川高専 物質化学工学科 小寺史浩*, 宮越昭彦

長岡技大 物質材料工学専攻 梅田実

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 井上光浩, 阿部孝之

1. 緒言

オニオンライクカーボン (OLC) 微粒子は, ユニークな幾何構造により特異な電極性能を示すことが知られている. 我々は, マルチモード式マイクロ波 (MW) + 触媒 (SiC, HZSM-5, Mo₂C, Ni powder) による気相中でのメタン直接分解 ($\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$) により Ni 金属コアと OLC シェル構造を持つ Ni@OLC を主成分とする炭素粉末を合成し, その電極応用に取り組んできた^{1,2)}.

本研究では, 電極性能のさらなる高性能化を目指し, 次の3点に取り組んだ. 1) 化学的処理による Ni@OLC の表面改質, 2) 物理的処理による Ni@OLC の表面改質, 3) ダイヤモンド様シェル (DLC) 構造を持つ Ni@DLC のマイクロ波照射による電解応答評価. なお, 3) については, 多角バレルプラズマ化学蒸着法にて合成した Ni@DLC を用いた.

2. 実験

1) 化学的処理による Ni@OLC の表面改質

化学的処理による Ni@OLC の表面改質として, 酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム・五水和物 (富士フィルム和光純薬) を用いた. 処理液の調製には 純水製造装置により調製した精製水を使用した. 酸化剤含有処理液に Ni@OLC を任意時間浸漬させることにより湿式処理を施した. 処理による表面状態の変化は, センター所有の TEM により観察した.

2) 物理的処理による Ni@OLC の表面改質

物理的処理による Ni@OLC の表面改質として, 兵庫県立大学 (安川研究室) が所有する低温灰化装置 (プラズマアッシャー LTA-302, ヤナコ分析工業株式会社) を用いて, 酸素プラズマ処理を行った. 処理による表面状態の変化は, センター所有の TEM により観察した.

3) マイクロ波照射した Ni@DLC の電解応答

Ni@DLC の合成は, センター所有の多角バレルプラズマ化学蒸着 (PCVD) 装置を用いた. 原料には, ニッケル粉末 (99.99%, 10 μm , ニラコ) を用いた. 合成した Ni@DLC に任意時間マイクロ波を照射した. その後, この Ni@DLC とカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレンを 85:10:5 (重量比) で混合し, Ni@DLC-カーボンペースト電極 ($\Phi=1.6\text{mm}$) に加工し, 除酸素した強酸電解質中の水素発生反応 (H^+ 還元反応) について評価した.

3. 結果と考察

1) 化学的処理による Ni@OLC の表面改質

化学的処理後の Ni@OLC の TEM 像を Fig.1(b)に示す. Fig.1(a)は, 未処理の Ni@OLC の TEM 像である. Fig.1(a)(b)の比較から, 化学的処理によりカーボン質が著しく減少し, 主にコア部分の残存が確認された.

2) 物理的処理による Ni@OLC の表面改質

物理的処理後の Ni@OLC の TEM 像を Fig.1(c)に示す. Fig.1(b)の化学的処理の結果と比較すると, 酸素プラズマ処理によりコアの融合が進行している様子が確認された.

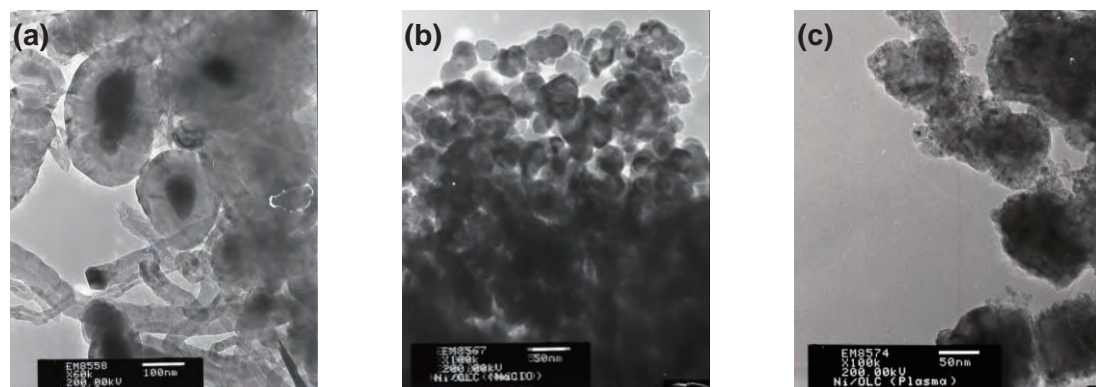


Fig.1 TEM images of Ni@OLC by chemical or physical treatment. (a) untreated, (b) chemically treated, and (c) physically treated.

3) マイクロ波照射した Ni@DLC の電解応答

Fig.2 は, マイクロ波照射の有無における Ni@DLC による 0.5M $H_2SO_4(aq)$ 中のサイクリックボルタモグラムである. Fig.2 から, 負方向に電位を印加すると両電極ともに水素発生 (H^+ 還元) 反応に基づく還元電流が観察された. 反応開始電位を比較するとマイクロ波照射した Ni@DLC の方がより正の値を示した. この結果は, マイクロ波照射が Ni@DLC の構造に何らかの影響を与えた為と推察された.

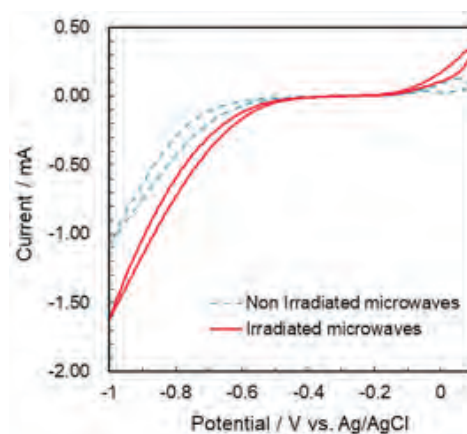


Fig.2 Cyclic voltammograms of microwave-irradiated Ni@DLC in 0.5M $H_2SO_4(aq)$. SR = 50 mV/s.

4. まとめ

本研究により, Ni@OLC の電極性能の高性能化の手段として, 化学的および物理的処理による表面改質に関する有用な知見を得ることができた. また, 多角バレル PCVD 法により合成した Ni@DLC 微粒子にマイクロ波を照射させ, 水素発生反応に与える影響を確認した. 現在, その構造に与える機構を解明中である.

5. 謝辞

本研究は, 富山大学水素同位体科学研究センターの一般共同研究助成により実施された. また, 成果の一部は, 兵庫県立大学の安川教授のご協力の下で得られたものである. 関係各位に深く感謝申し上げます.

6. 参考文献

- (1) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry*, **83**, 339 (2015).
- (2) F. Kodera, M. Inoue, S. Nobuo, M. Umeda, A. Miyakoshi, *ChemistrySelect*, **6**(34), 9330 (2021).

海洋生物付着抑制能を有するゼオライト含有ポリマーコーティング剤の開発

Development of the polymer surface containing zeolites

to suppress the adsorption of marine organism such as shellfishes and seaweeds

富山大学 学術研究部工学系 中路 正*

富山大学 大学院理工学研究科理工学専攻 生命・物質化学プログラム 矢部友菜

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 田口 明

1. 緒言

船舶船底部や海洋資材への貝類・海藻類の付着は、様々な問題を引き起こすことから、できる限り抑制できるようなコーティングが求められている。しかし、現存のコーティング技術は、防汚性能発現期間の短さや防汚性能発現で使用される薬剤による環境汚染が問題となっており、自然環境に対してクリーン、且つ長期安定性を有するコーティング手法の創出が要求されている。

これまで当研究グループでは、海洋生物の付着抑制能を有するポリマーコーティング剤の開発を進め、フジツボなどの貝類の付着抑制効果を長期間発現するポリマーコーティング剤の開発を達成した。しかしながら、藻類の付着抑制には至っておらず、コーティング剤の改良を目指している。藻類の付着抑制には、酸性環境が望ましいことが知られている。我々は、淡水・海水中に大量に存在するアンモニア硝化細菌（アンモニアを消費して酸性環境を形成）に着目し、淡水・海水に含まれるアンモニウムイオンを捕集可能な吸着材を検討しているが、一般的な有機系イオン交換樹脂では、分子選択性が低く、選択的に

NH_4^+ を吸着させるのは困難と考えた。一方、無機イオン交換材料であるゼオライトは、pH調整剤として工業的にも使用され、また耐水性、耐光性に優れることが知られており、さらにクリノプチロライトやモルデナイト型ゼオライトは Na^+ や Ca^{2+} よりも NH_4^+ の選択性が高いと言われている [1]。本研究では申請者らが開発した上述コーティング剤とこれらゼオライトの複合化を目指し、環境負荷の少ない塗料材料の開発を検討した (図 1)。

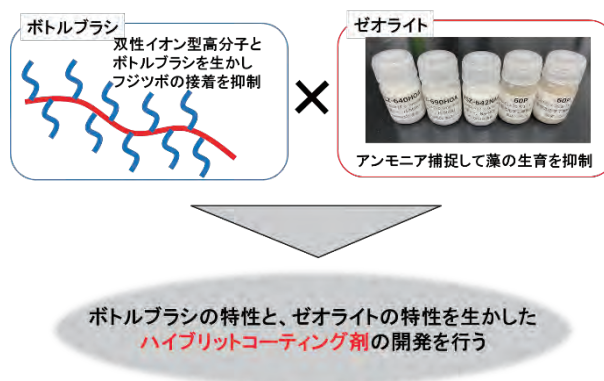


図 1. 本研究課題の概略図

2. 実験

本コーティング剤は、原子移動ラジカル重合 (ATRP) を用いたボトルブラシ (BB), 365 nm UV 光により迅速に架橋し膜を形成できる架橋ポリマー (CLP), ゼオライトの 3 種を混合したものである。本材料の鍵分子は、年単位での長期安定性を有する双性イオン型モノマー-SBBAm である。このモノマーをベースとして BB および CLP を合成した (図 2)。本年度は、ゼオライトを混合することによって、コーティング表面上の藻の生育が抑制できるかを評価した。BB/CLP 混合液とゼオライト 60P を様々な重量比で混合し、PET または塩化ビニルシートへのコーティングを行い、水中安定性試験および主要な海洋藻類の一つであるアオサ属の吸着抑制評価を実施した。

3. 結果と考察

フジツボの付着抑制能が発現することが分かっているコーティング条件を基本として、ゼオライト 60P を混合したコーティング表面の作製を試みた。架橋ポリマーは、図 2 に示すベンゾフェノン側鎖を介して、プラスチック表面や BB と架橋し安定な膜を作製できるが、ゼオライトとの結合は起こらないため、膜内にゼオライトを安定して封入できるか懸念された。そこで、疑似海中でのゼオライトの溶出試験を実施した。予想に反して、1 週間浸漬後においても、ゼオライトの膜からの溶出は無く、混合して製膜するだけでゼオライト含有ポリマー膜ができることが分かった。但し、最終的には年単位での安定性を要求されることから、架橋ポリマーがゼオライトとも架橋できるように、ゼオライト表面への炭化水素シランカップリング剤の導入も今後検討する。

作製したゼオライト含有ポリマー膜上へのアオサ属吸着評価を行った。アオサの孢子 (配偶子も含む) を分散させた海中に各種基材を 3 週間浸漬させ、吸着・成長したアオサを顕微鏡により観察した (図 3)。その結果、塩化ビニルシート上にゼオライト含有ポリマーコーティングを施した表面では、コントロール基板に対して、アオサの吸着および成長を抑制されることが明らかとなった。今後は、ゼオライトの種類最適化、ゼオライトと BB/CLP の最適混合条件の探索を進めると共に、ゼオライト含有ポリマー表面へのアオサ吸着抑制のメカニズムの明確化を進める。

4. まとめ

ゼオライト含有ポリマーコーティング表面では、予想通りアオサの吸着・成長を抑制できることが明らかとなった。

5. 引用文献

[1] ゼオライト-基礎と応用, 講談社サイエンスフィク, p.214, 315, 318 (1991).

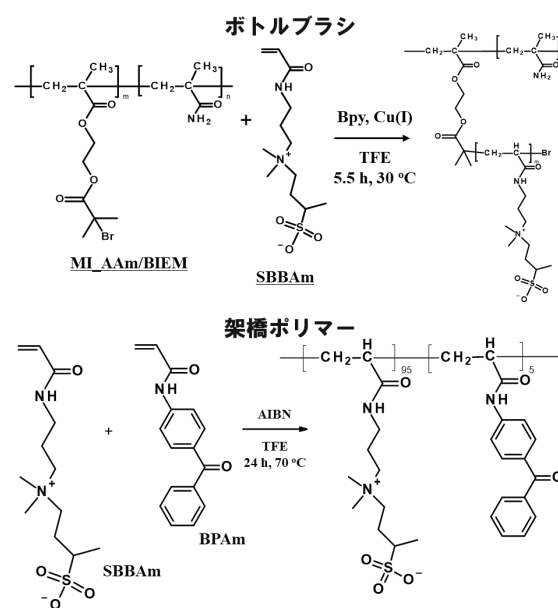


図 2. ボトルブラシ (上段), および架橋ポリマー (下段) の重合反応式

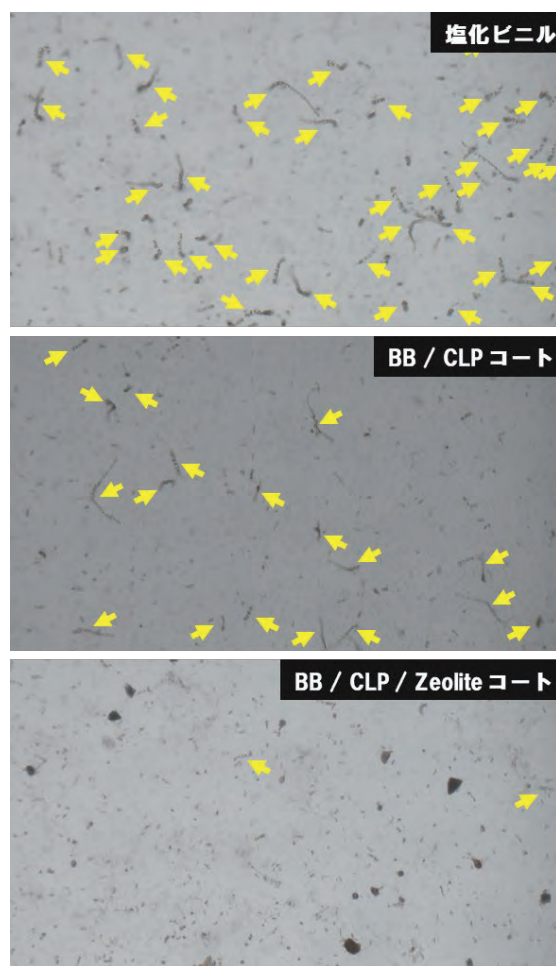


図 3. 各種表面上へ吸着したアオサの実体顕微鏡画像. 黄色矢印: アオサ.

放射線照射による DNA 二本鎖切断に及ぼす抗酸化物質影響評価

静岡大学 学術院理学領域 大矢恭久*

静岡大学 理学部 三福寺旭、星野柚香

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 波多野雄治

同志社大学 生命医科学部 剣持貴弘

1. 緒言

DNA の二重鎖切断 (DNA double-strand breaks : DSBs) 挙動評価は、放射線傷害を評価する上で重要な指標となる。α線、中性子線と比較して低 LET 放射線である β、γ線の場合、DNA 損傷の要因として放射線誘起ラジカルによる間接作用が最も大きいと考えられているが、β、γ線でも放出エネルギーによって LET が大きく異なるため、DNA 二重鎖切断挙動は変化することが考えられる。これまでに茶カテキンによる DNA 二重鎖切断防御効果について検討してきたが、今年度はカフェインやビタミン C などの抗酸化物質に注目し、ゲノムサイズの長鎖 DNA を用い、蛍光顕微鏡による DNA 一分子観察法によって画像解析し、明らかにすることとした。

2. 実験

T4 バクテリオファージ DNA (T4 GT7: 166 kbp) をマイクロチューブ中のトリチウム水 (10 MBq/cc) に加え、DNA を 0.76 μg/μl を 3 μl 加えた。ここにカフェインおよびビタミン C を 5.0 μM 加えた試料を 7 日間、14 日間保管しそれぞれ 5 Gy および 10 Gy のトリチウム水による放射線照射を行った。トリチウムによる放射線以外の要因による DNA 切断の影響を同じくするため、保管する期間は各試料で統一させた。放射線照射後、トリス塩酸緩衝液 (pH 7.5, 200 mM) 15 μL、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール 12 μL、YOYO-1 (10 μM) 3.0 μL を DNA 溶液と混合した。ポリ-L-リシン溶液 (0.05 %) 15 μL で成膜したガラス皿表面に混合溶液 10 μL を滴下し、マイクロピペットで引き延ばす形で DNA を張り付けた。最後に蛍光顕微鏡を用いて DNA を観察し、その長さを測定、DNA 平均長さを算出することでカフェインおよびビタミン C の同濃度における各線量の DNA 切断回数を比較した。

3. 結果と考察

図 1 にそれぞれの溶液にトリチウムによる放射線を照射した際の DNA の長さ分布をまとめた。各溶液において DNA の長さについて比較すると、5 Gy と 10 Gy のどちらにおいても長鎖の DNA の割合はカフェイン>ビタミン C>None の順であった。このことから、ビタミン C とカフェインともに放射線による防御効果があったと考えられる。図 2 にそれぞれの溶液にトリチウムによる放射線を照射した際の平均 DNA 切断回数をまとめた。カフェインとビタミン C のどちらにおいても、DNA 二重鎖切断の防御に大きく寄与するが、特にカフェインでは切断回数が 1/3 程度になることがされた。特に食事中的カフェイン濃度[1]より、1 杯のコーヒーによりカフェインの血中濃度は 5 μM と考えられるため、体内へのカフェインの接種が DNA 二重鎖切断の防御に大きく寄与することが示唆された。

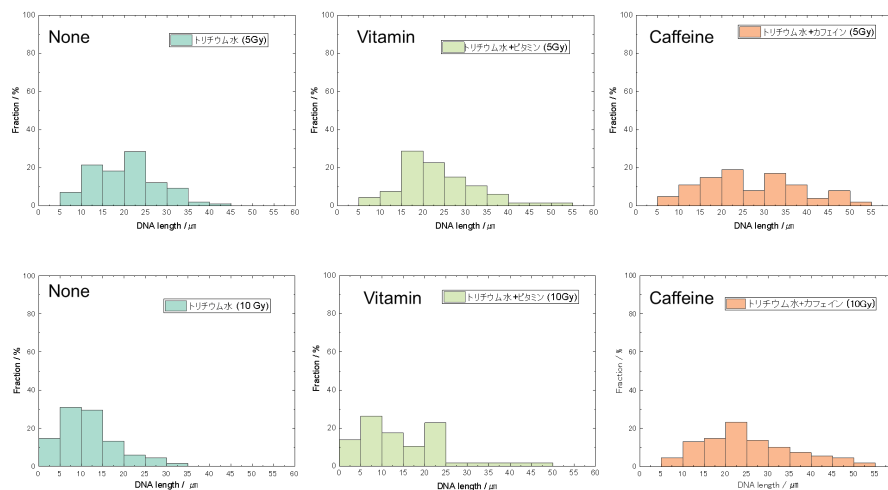


図1 各溶液における DNA 二重鎖長さ分布

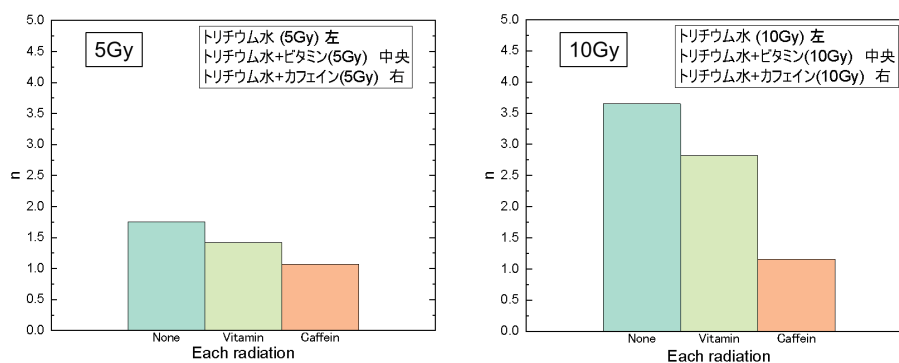


図2 トリチウム水による DNA 二重鎖切断回数の抗酸化作用効果

4. まとめ

本研究では、放射線による DNA 二重鎖切断に及ぼすカフェインとビタミン C の影響を明らかにした。トリチウムによる DNA 二重鎖切断について、カフェインとビタミン C のどちらでも防護作用があることが示されたが、特にカフェインの添加により DNA 二重鎖切断を大きく低減できることが確認された。

5. 謝辞

本研究は、富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターとの共同研究で実施した。

参考文献

- 1) 農林水産省、2015、「カフェインの過剰摂取について」、農林水産省ホームページ (2023年3月23日取得、カフェインの過剰摂取について：農林水産省 (maff.go.jp))

マイクロロッドの電気回転による非標識アッセイの開発 Development of non-labeled assay by the electroration of microrods

兵庫県立大学 大学院理学研究科 鈴木雅登*, 安川智之
富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 阿部孝之

1. 緒言

分子認識素子として多用される抗体は、特異的に高い親和性をもって標的分子と結合することができる。しかし、標的分子の抗体への結合捕捉現象を簡便にシグナル変換することは極めて難しい。一般的には、蛍光分子や酵素でラベルした標識抗体を再度結合させ、その標識抗体が持つ蛍光強度や酵素活性の計測によって標的分子が検出される。マイクロメートルオーダーの微小な物体を回転電場中におくと、その物体にトルクが作用し回転する。これを電気回転現象という。本研究では、貴金属で被覆したマイクロロッドの表面に分子認識素子（抗体やアプタマー）を固定化して電気回転させ、標的分子の捕捉により変化する電気回転速度から標的分子を計測する全く新規なシグナル変換方式の開発を目的とする。これにより、抗体修飾マイクロロッドに標的分子を含むサンプル溶液を添加するだけで標的分子を定量できるシングルステップの簡便な測定法を提供できる。

2. 実験

Fig. 1 にシリカマイクロロッド (Si-Rod) の表面処理の手順を示した。100 μM 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES)を含む水溶液(pH6.0)へ Si-Rod を1時間浸漬させ Si-Rod 表面へアミノ基を導入した。20 mM 架橋分子*を含む100 mM リン酸緩衝溶液(pH7.0)と1時間反応させ、ロッド表面にマレイミド基を導入した。5'末端にチオール基を持つ一本鎖 DNA**(27 mer, 濃度 10 μM)を12時間反応させて Si-Rod 表面に DNA を固定化した。電気回転計測は2枚の Indium-Tin-Oxide くし形電極(電極幅:35 μm , 電極間距離:70 μm)を直交するようにスペーサー(厚さ 30 μm)を介して貼り合わせた3次元グリッド電極を用いた。4つの電極へ位相を90°ずつずらした交流電圧を印加し(10 Vpp), Si-Rod の電気回転速度を計測した。

*3-Sulfo-N-succinimidyl 4-(N-Maleimidomethyl) cyclohexane-1-carboxylate Sodium Salt (Sulfo-SMCC)

** HS-(CH₂)₆-5'-TGG ACC CCC TCA TAA CGC CTC CTT CCA-3'

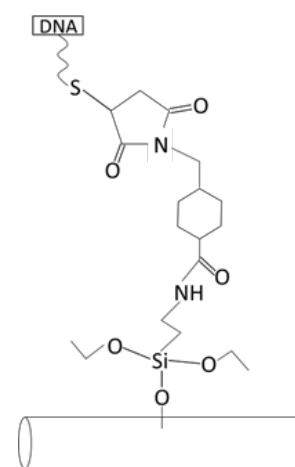


図1 シリカマイクロロッドの表面の化学修飾を示す模式図。

3. 結果と考察

3次元グリッド電極への電圧印加によって、Si-Rod は重心を回転中心として格子の中心で回転した(Fig. 2)。100 kHz~1MHz の範囲で印加周波数を変化させ回転速度を計測した結果、200 kHz で最大の回転速度を示した(Fig. 3A)。回転速度は Si-Rod の長さに依存し、短い Si-Rod ほど速く回転した。APTES 処理後の Si-Rod は電極基板にはりつき、電気回転現象を観察できな

かった。これは負電荷を持つ電極基板のガラス表面と正電荷を持つ Si-Rod の静電相互作用の結果と考えられる。マレイミド基導入 Si-Rod は最大回転速度を与える周波数は 200 kHz のままだったが、回転速度は修飾前と比較して 40%減少した。最後に、DNA 修飾した Si-Rod の電気回転を評価した(Fig. 3B)。周波数 200 kHz~700 kHz の範囲で回転し、200 kHz で見られた回転速度のピークが消失した。200 kHz における回転速度は 5~12 rad/s であり、修飾前から 83%減少した。これは、負電荷を持つ DNA の修飾により Si-Rod の表面導電率が変化したためと考えられる。以上より、Si-Rod 表面の化学修飾の違いによって電気回転速度に違いが生じることが判明した。

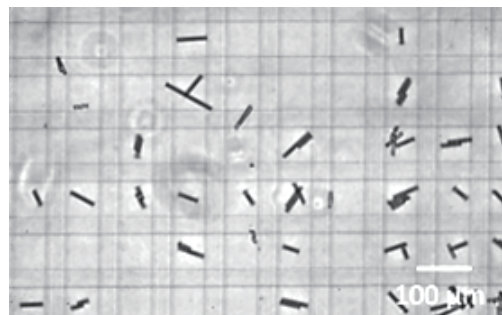


図 2 シリカマイクロロッドの光学顕微鏡写真。各マイクログリッド中心にマイクロロッドが捕捉され回転運動を示す。

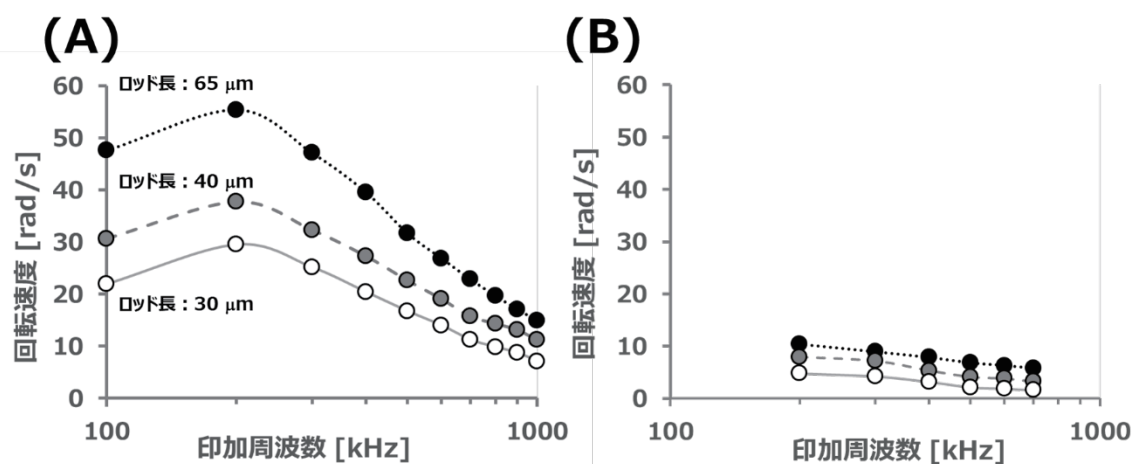


図 3 印加周波数に対する回転速度。(A) シリカマイクロロッド、(B) DNA 修飾シリカマイクロロッド。

4. まとめ

本研究ではマイクロロッドへの DNA の修飾によって大きな電気回転速度の減少を見出した。現在、修飾した一本鎖 DNA に相補的な塩基配列を持つ DNA を反応させた後の Si-Rod の電気回転を行っている。これにより電気回転挙動に変化が出れば、標的 DNA を検出するセンサへの応用が期待できる。また、今後の展開として、電氣的に中性な人工核酸 PNA をレセプターとして用いたセンサの構築を目指す。

5. 謝辞

本研究は、富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターの令和 4 年度一般共同研究の助成により遂行された。助成に対し、深く感謝申し上げます。

高強度金属材料中の水素の微視的解析

Microscopic analysis on hydrogen in high-strength metallic materials

新居浜工業高等専門学校 環境材料工学科 真中俊明

茨城大学 工学部 伊藤吾朗、小林純也*、倉本繁

富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 波多野雄治

1. 緒言

構造用金属材料には、強度や加工性に加えて、使用環境で侵入する水素による破壊（水素脆化）の防止が必須となる。鉄鋼材料では高強度になるほど、水素脆化感受性が高くなることが知られている¹⁾。材料中での水素挙動を解析し、水素脆化機構を明らかにすることができれば、耐水素脆化特性と高強度を両立した材料の開発指針が見出せるであろう。これまでに様々な水素脆化機構が提案されてきたが、最近では水素助長ひずみ誘起空孔説²⁾が注目されている。本説では、水素が塑性変形に伴う原子空孔の生成とその凝集を助長し、破壊の進行を容易にするとされている。これまでに、昇温脱離分析法や陽電子消滅法によって、水素を含んだ状態で応力負荷すると、空孔やその凝集体の数密度が増加することが示されている³⁾が、金属組織とそれらの欠陥の分布状態の対応関係はまだ報告されていない。トリチウムオートラジオグラフィ（TARG）は、材料中でトラップされた水素（トリチウム）の位置を金属銀に置換えて観察する手法であり、上記の空孔やその凝集体密度が高い領域と金属組織の対応付けに使用できるものと期待される。

本研究では、高強度金属材料中の水素の微視的解析を最終目的とし、その前段階として純鉄について TARG を用いて、水素誘起欠陥の分布状態を可視化することを目的とした。

2. 実験方法

99.99mass%の純鉄の1mm板材をAr気流下、800°Cで1hの焼きなましを行った。平行部幅4mm、長さ10mmの引張試験片を切出し、片面を最終的に電解研磨した後、エッチングを施し金属組織を現出した。そして陰極電解による水素チャージをしながら、初期ひずみ速度 $1.67 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ で20%の塑性ひずみを与えた。陰極電解は、3%NaCl+3g/L NH₄SCN水溶液を用い、電流密度100A/m²、陽極を白金、プレチャージ時間1hとした。この処理により水素誘起欠陥が生成すると考えられる。そしてひずみ付与後約360d室温に放置し、欠陥にトラップされている水素を脱離させた。水素チャージせずにひずみのみを付与した試験片も用意した。

上記各試験片の平行部から4mm×5mmの試片を切出し、これらに対して、室温の石英ガラス管内でトリチウムガス（全圧1.2kPa, 17.8MBq）中に4h暴露した。暴露終了後に、管外から液体窒素で冷却しながら、管内を3.6Paまで排気した後、大気を導入し試片を取出した。そして暗室内赤色安全光の下で、原子核研究用写真乳剤（Ilford L4, 0.13μm）を40°Cで2倍に希釈した水溶液とし、ワイヤループ法により試料表面に被覆し、液体窒素中に保存した。257h後に試片を取出し、暗室にてスーパープロドールとスーパーフジフィックスを用いて、現像・定着・水洗を行った。水洗後試片を自然乾燥させ、エネルギー分散型X線分光器（EDX）付の走査電子顕微鏡（SEM, JSM-6701F）を用いて乳剤を被覆した状態のまま、試片を観察した。

3. 結果と考察

図1に水素チャージしながら20%のひずみを与えた試片のTARG像と、像中の点A1とB1におけるEDXスペクトルを示す。結晶粒界上(GB)、および変形帯(DB)上にほぼ球状の白色粒子が見られ、それらの代表としてA1で示す粒子のEDXスペクトルには銀のピークが明瞭に認められ、この位置にトリチウム(水素)が存在していることを示している。一方点Bで代表される粒子のない領域からは銀が検出されない。また水素チャージせずに20%のひずみのみを与えた試片では銀粒子は観察されなかった。この結果から、水素チャージしながらひずみを与えた試片では、粒界部や変形帯で転位の切合い等により、水素誘起空孔型欠陥が形成され、室温放置により水素が脱離した後に、トリチウムガス中で暴露したことによりトリチウムが試片中に侵入し、欠陥に再トラップされたため、TARGで検出されたと考えられた。今回の試験片を水素チャージしながら破断まで引張変形させた後の破面には、粒界破面や擬へき開破面が観察されたので、上記TARGの結果は、水素助長ひずみ誘起空孔説に基づくことにより理解可能となる。

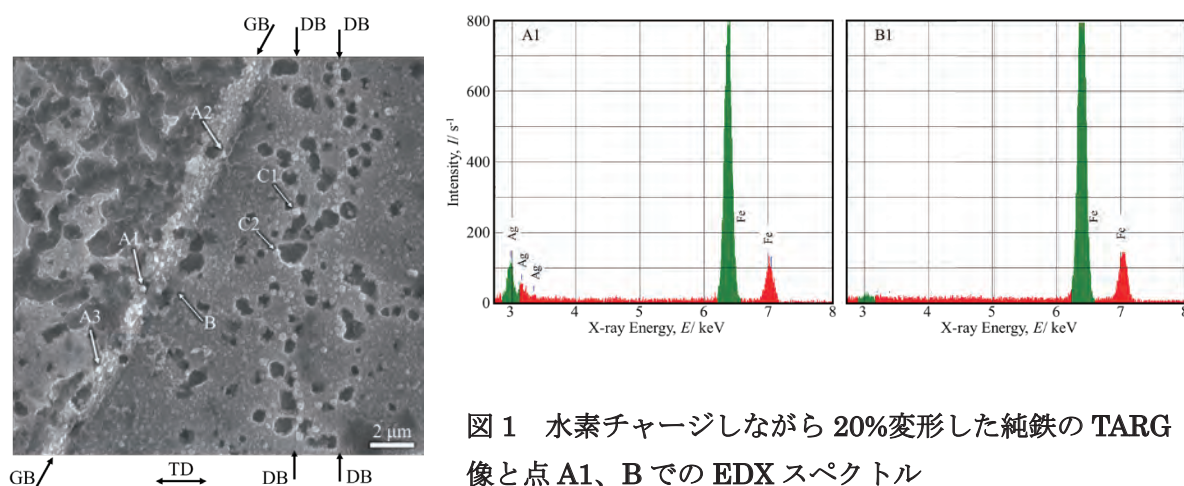


図1 水素チャージしながら20%変形した純鉄のTARG像と点A1、BでのEDXスペクトル

4. まとめ

純鉄に水素チャージしながら変形を与え、TARGにより水素挙動を調べた結果、水素誘起欠陥の形成を示唆する結果が得られた。

5. 謝辞

トリチウムを扱う実験にあたり、富山大学水素同位体科学研究センターの関係各位にご助言・ご協力いただきましたことに感謝致します。

6. 引用文献

- (1) 南雲道彦: 水素脆性の基礎, 内田老鶴圃, (2008), 222-224.
- (2) Nagumo, M. *Mater. Sci. Technol.*, **20** (2004) 940.
- (3) Doshida, T., Suzuki, H., Takai, K., Oshima, N., Hirade, T., *ISIJ Intern.*, **52** (2012), 198.