高温におけるトリウムと黒鉛の反応 に関する研究*

竹内 栄** 本間敏夫** 佐藤経郎**

Sakae Takeuchi, Toshio Honma and Tsuneo Satow : Studies on the Reaction of Thorium with Graphite at High Temperatures. The reaction of thorium metal with graphite was studied in the temperature range of 900°~1600°C. It was found that the reaction rate was parabolic, and the activation energy for the reaction was 53 kcal/mole below 1200°C. Marker experiments showed that the growth of carbide film was caused mainly by the migration of carbon. From these results, the rate determining process of the reaction seems to be the diffusion of carbon in the carbide film formed on the metal surface. Hydrocarbons, yielded by hydrolysis of the carbide film, were analysed by gas chromatographic method, from which the ratio of ThC/ThC₂ in the carbide film was determined. The film formed below 1200°C was composed of ThC only. However, in the film formed above 1300°C the ratio of ThC/ThC₂ decreased with increasing temperature. The activation energy for ThC₂ formation was 140 kcal/mole. The diffusion coefficient of carbon in ThC was calculated from the parabolic rate constants. The amount of thorium carbide, which would form in a thorium blanket of graphite matrix fuel reactor, was estimated.

(Received March 18, 1963)

I. 緒 言

Thは原子炉用親物質として有用な元素であり、黒鉛はまた有力な減速材・構造材である。これらはともに高温において使用される趨勢にあるが、金属Thと黒鉛が高温で接触している場合どのような過程を経て変化をおこすかはまだ詳細には知られていない。

一般に相接する2種の元素が反応してその化合物を生ずる際、その接触面が緻密な反応生成物によって隔てられるならば、この反応が継続するためには反応生成物の膜を通して物質が運ばれなければならない。この際その反応速度を支配するのは膜の外表面における界面反応速度あるいは膜中を物質粒子が拡散する速度のいずれかであつて、前者の場合成長速度はその厚さに無関係で直線則を与え、後者では多くの場合拋物線則を与えることが認められている。(生成物の膜厚が非常に薄いときに三乗則、逆対数則などの適用されることが高温酸化の場合認められているが、この場合でも膜厚が1000 Å程度のある厚さ以上では拋物線則の適用されることが多い⁽¹⁾)。また生成物中を主に拡散する物質による違い、さらに生成膜が2種以上の化合物から出来ている場合そのいずれの成長が支配的であるかなどの違いが生じて来る。

われわれは金属Thと黒鉛の高温における反応機構を明らかにするため反応速度を求めてその支配則を見出し、マーカー法によつて生成炭化物膜中を支配的に拡散する元素を定めた。さらに反応速度定数と拡散係数の関係を検討することによつてトリウム炭化物中の炭素の拡散係数を算出した。

II. 実験方法ならびに その結果

1. 反応速度の測定

(1) 実験方法

Thと黒鉛を接触させて高温に保つと金属の表面には炭化物膜を生ずる。しかもThの炭化物として知られるThC、ThC₂のモル体積はともに金属Thのそれより大であるためこの膜は緻密なものとなり、反応速度の支配則は緒言に述べたように拋物線則あるいは直線則のいずれかに従うと考えられる。そこでわれわれは金属Thの表面に生成する炭化物量、従つて炭化物膜の厚さが反応時間とともにどのように変化するかを知るため、黒鉛と接触させた金属Thの薄片を真空中900°~1600°の各温度に3min~50hrs保持した時の炭化物生成量を調べた。

Th金属片は黒鉛粉末中に埋め込み、これを8mmφのダイスを用いて2.5 t/cm²の圧力で加圧成型し直径8mm、高さ約10mmの円柱とした。この際Th片が受ける形状変化は微少で、マイクロメーターによる測長誤差範囲内である。1300°C以下の加熱試料については黒鉛粉末の吸着ガス・水分を除去するため10⁻⁴ mmHg程度の真空中で常温に約30分間保持した後SiC発熱体抵抗加熱によつて200°Cまで徐々に昇温、その後急速に加熱して所定の温度に至らせた。1300°C以上の分については短時間加熱の結果を必要とするため昇温時間を短縮せねばならず、真空高周波誘導加熱を用いた。SiC抵抗炉では温度制御は発振式自動温度調節計、測温はPt-Pt-Rhジャンクション、熱電高温計によつた。高周波炉では温度制御は手動、測温は光高温計によつた。1300°Cの反応については1, 2 hrsは高周波加熱、5, 16 hrsは抵抗加熱を用いたが、双方が矛盾のない実験結果を示す点から加熱方法の違いによる結果のずれは無視し得る程度のものと考えた。

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1961年2月第2回原子力研究総合発表会に発表
(1) N. Cabrera, N. F. Mott : Rep. Prog. Phys., 12 (1949), 163.

加熱処理を行なった試料は冷却後炉中より取出し、50°C の温水中に約 1 hr 保持して生成した炭化物を分解させ金属片を分離した。ThC₂ が水と反応して Thorium Oxydaquat (ThO₂·xH₂O) と炭化水素類を生ずことはすでに報告されており⁽²⁾、また ThC の加水分解生成物も煅焼によつて ThO₂ を与えることが判つたので、この加水分解生成物を煅焼して ThO₂ として定量し、これから炭化物となつた Th 量を求めた。なお温度上昇とともに Th 中への炭素固溶量は増加するが⁽³⁾、冷却時に金属中に析出する炭化物は水によつて容易には分解されないとしており⁽⁴⁾、これによる誤差は無視し得るものと考えた。金属 Th の重量減と残存金属中の固溶炭素増加量の分析結果から求めた反応 Th 量は上記の方法で求めた反応量の値とよく一致した。

(2) 試 料

この実験に用いた Th 片は当研究室において ThO₂ の Ca 還元、熔融塩電解精製⁽⁵⁾ によつて得た金属をアルゴン雰囲気中でアーク熔解し、冷間圧延・焼鈍・平削の工程を経て 3×5×1.5 mm (重量約 0.2 g) 程度の大きさに成型したものである。金属表面はエメリー紙 (05) を用いて平滑にしたが、この際酸化および粉末の飛散を防ぐためスピンドル油を使用した。付着した油はベンゼンを用いて洗滌除去した。各 Th 片の表面積はマイクロメーターによる三辺の測長から算出した。Th 金属中の不純物の分析結果は Table 1 に示すとおりである。

Table 1 Impurities contained in the thorium metal.

Elements	C	Fe	Mo	Si	Ca	Al	Cu
%	0.01	0.01	0.01	0.005	0.003	0.002	0.001

黒鉛粉末としては 100～200 メッシュの精製分解黒鉛を用いた。これは直熱法によつて SiC を製造する際中心部では高温であるため Si が稀薄となり C が黒鉛化して残留する。これをフロンガス処理その他の方法で原子炉級に精製し粉碎ふるいわけたものであるが、天然黒鉛同様結晶成長の良好なもので加圧成型した場合バインダーなしで取扱いに十分な強度を有する試料を作り得るものである。使用前 120°C に約 24 hrs 加熱乾燥した。

(3) 実験結果

以上の実験結果を Fig. 1 に示した。これは黒鉛と反応した単位面積あたりの Th 量と反応時間の平方根との関係で

あるが、これがほぼ直線をなしているのでこの反応が抛物線則に従つて進行することが判つた。これらの直線の傾斜

Fig. 1 Reaction time and weight of thorium combined with carbon per unit area.

Fig. 2 Temperature dependence of parabolic rate constants.

(2) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Thorium (1955), s. 300

(3) R. Mickelson, D. Peterson: Trans. ASM, **50** (1958), 340.

(4) H. A. Wilhelm, P. Chiotti: Trans. ASM, **42** (1950), 1295.

(5) 竹内, 可知, 佐藤: 本誌, **23** (1959), 336, 393.

から各温度の抛物線速度定数 k_p : (mg/cm²)²/hr を求め、これらの対数値と $1/T$ の関係を Fig. 2 に示した。これによると低温側の各点はかなりよく直線 a 上につており、この直線の傾斜からこの温度範囲の反応の活性化エネルギーとして 53 kcal/mole を得た。

2. マーカー法による拡散物質の認定

上に述べた通りこの炭化反応は拋物線則に従って進行するが、このことは反応の律速段階が金属表面に生成する炭化物膜中の炭素または Th のイオンあるいは原子などの拡散過程にあることを示している。原子半径その他から考えると拡散速度の速いのは炭素であろうことが十分想像されるがその確証はない。そこで二枚の黒鉛板の間に Th をはさみ、Th-黒鉛接触面に W 細線を置いて 1200° に 48 hrs 加熱反応させた処 W 線間の距離は明らかに増大しており、物質の移動は黒鉛から Th の方向が支配的であることが判った。また W 線は **Photo. 1** に見られる通り生成炭化物膜

Photo. 1 Marker test for thorium-graphite reaction. ($\times 108$)
upper part: metallic thorium, middle part: carbide, lower part: graphite, white ellipse: section of tungsten wire ($20\mu\phi$).

生成炭化物膜は平衡状態において Th-C 間に存在するすべての化合物を ThC, ThC₂ を含むはずであるが、この膜厚の比を知ることは後述の通りそれぞれの膜成長の速度定数を知ることを意味する。さらに各々の速度定数は ThC, ThC₂ 中の炭素の拡散係数と特定の関係を有しているので、生成炭化物膜中の ThC, ThC₂ の膜厚の比を知ることは重要であるが、トリウム炭化物は吸湿性が著しく、とくに膜の薄い場合 X 線マイクロアナライザー、光学顕微鏡などで直接それぞれの膜厚を測定することは困難である。

ところが ThC, ThC₂ が常温の水と反応して生ずるガスの組成は知られており、**Table 2** に示すとおりである⁽⁶⁾。このガス組成については幾つかの報告があるが⁽⁷⁾、Kemp-ter らの結果とわれわれのガスクロマトグラフによる結果は C₃ 以下ではほぼ一致しているのでこれを採用した。(われわれは単一の吸着剤を用いているので定量は C₃ 以下のみについて行なつた)。この中の水素を除外して考えると ThC から発生するガスは殆んどが CH₄ で、ThC₂ からは C₂H₆ を主とした炭化水素が発生しその組成が定まっている。それゆえこの結果を用いるならば炭化物中の ThC/ThC₂ の存在比を知ることが容易となる。この際 ThC, ThC₂ 中に含まれる炭素がすべて発生する炭化水素に含まれるという仮定が入るが、炭化物を水と反応させて得たガスを捕集して CO₂ として定量した値と、炭化物中の総炭素量と遊離黒鉛量との差はよく一致したのでこの仮定は妥当なものと考えられる。

いま ThC₂ の場合生ずる C₅H_x などの化学式あたり 4 個を越える炭素を含んだ炭化水素の炭素含量を 4 とおいて計算すると、ThC1 モルから発生する CH₄ は 0.898 モル、

Table 2 Mass spectrographic results of ThC and ThC₂ hydrolysis (mole %) after Kempter et al⁽⁶⁾.

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	above C ₄ H _x
ThC	9.3	86.4		0.75	2.3 ₅			1.2			
ThC ₂	27.2	2.3 ₅	9.5	2.4 ₅	29.8	1.5	1.5	8.6	11.3	3.8	2.0

Table 3 CH₄/C₂H₆ ratio (mole) in hydrolysed gases and ThC/ThC₂ ratio (mole) in carbides.

Temp. (°C)	CH ₄ /C ₂ H ₆	ThC/ThC ₂ (=m)	$\frac{m^2+m}{(\sqrt{m^2+m+1})^2}$	$\frac{1}{(\sqrt{m^2+m+1})^2}$
1600	3.9	1.4	0.42	0.125
1500	4.1	1.5	0.44	0.116
1400	9.8	4.5	0.69	0.028
1300	18.9	12.8	0.86	0.0049
1200	35.6	244	0.99	—
1100	37.0	—	—	—
1010	39.3	—	—	—
900	37.1	—	—	—

calculated CH₄/C₂H₆ ratio for ThC is 37.4

と黒鉛の接触面に存在しており、この事実も炭化物膜中を支配的に移動するのが炭素であることを示している。

3. ガスクロマトグラフによる炭化物膜の加水分解生成ガスの分析

(6) C.P. Kempter, N.H. Krikorian: J. Less-Common. Met., **4** (1962), 244.

(7) H. Moissan, A. Etard: Compt. rend., **122** (1896), 576; P. Lebeau, A. Damiens: Compt. rend., **156** (1913), 1987; 菅野, 可知: 日化誌, **83** (1962), 565.

C_2H_6 は 0.024 モル, ThC_2 1 モルからは CH_4 0.024 モル, C_2H_6 0.302 モルとなり, ThC , ThC_2 の量が不明な炭化物を水と反応させて得たガス中の CH_4/C_2H_6 ($=G$, モル比) を知れば炭化物中の ThC/ThC_2 ($=m$, モル比) を知る事が出来るわけである. 上記の数値によつて G , m の関係を求めると次式を得る.

$$m = 0.302G - 0.024/0.898 - 0.024G$$

そこで反応生成炭化物膜を水と反応させて得たガスを採取しガスクロマトグラフによつて CH_4/C_2H_6 比を求め, その結果を上式に入れて ThC/ThC_2 比を求めた. それらの結果を Table 3 に示す.

ガスクロマトグラフの吸着剤としては CH_4, C_2H_6 の分離のよい活性アルミナ ($60^\circ, 3m$) を用い, キャリヤガス: H_2 , 流速 60 cc/min などの条件によつて行なつた. CH_4, C_2H_6 比の決定は各々のピークの高さの比と, 等モルの CH_4, C_2H_6 が与えるピークの高さの比から求めた⁽⁸⁾.

III. 考 察

1. 生成炭化物の化学種とそれぞれの膜成長の速度定数

金属の酸化で表面酸化物中に 2 種以上の酸化物を生ずる場合, これらの膜厚の比と膜成長の抛物線速度定数の比の関係は Valensi⁽⁹⁾, Jost⁽¹⁰⁾ などによつて論じられているが, これらと同様の取扱いによつて ThC , ThC_2 の生成する速度定数の比 γ とそれぞれの膜中に存在する Th 量の比 m との関係を導き出すと次の通りとなる. すなわち各界面では平衡が成立つており, 固相間に相互溶解度が存在せず, 物質交換はすべて拡散過程のみによつて行なわれる, などの条件が成立するとし, $Th + C = ThC$, $ThC + C = ThC_2$ の反応の抛物線速度定数をそれぞれ k_p', k_p'', q を単位面積の炭化物層中に存在する Th のグラム原子数, また $'$, $''$ をそれぞれ ThC, ThC_2 を表わす添字とすると, 炭素が炭化物膜中を Th の方に向つて拡散するのであるから

$$\frac{dq''}{dt} = \frac{k_p''}{2q} \quad [1] \quad \text{また} \quad \frac{dq'}{dt} = \frac{k_p'}{2q'} - \frac{dq''}{dt}$$

$$\therefore \frac{dq}{dt} = \frac{k_p'}{2q'} \quad [2]$$

$$q'/q'' = m, \quad k_p'/k_p'' = \gamma \text{ とおくと } [1], [2] \text{ より}$$

$$\frac{dq}{dq''} = \frac{q''}{q'} \cdot \frac{k_p'}{k_p''} = \frac{\gamma}{m}$$

二層膜厚の比は時間に無関係で⁽⁹⁾あるから $q/q'' = \gamma/m$

ところが $q = q' + q'' \dots [3]$ であるから

$$(k_p'/k_p'') = \gamma = m^2 + m \dots [4] \text{ となる.}$$

膜の成長は抛物線則に従うので [3] より

(8) A.E. Messner, D. M. Roise, P. A. Argabright: Anal. Chem., **31** (1959), 230.

(9) G. Valensi: Proc. Int. Conf. Surf. React., (1948), p.156; O. Kubaschewski, B. E. Hopkins: Oxidation of metals and alloys, (1962), p.101, Butterworths.

(10) W. Jost: Diffusion und Chemische Reaktion in Festen Stoffen, (1937), p.166, Theodor Steinkopff.

$$\sqrt{k_p} = \sqrt{k_p'} + \sqrt{k_p''} \quad [5]$$

[4], [5] より

$$k_p' = \frac{m^2 + m}{(\sqrt{m^2 + m} + 1)^2} k_p \quad [6]$$

$$k_p'' = \frac{1}{(\sqrt{m^2 + m} + 1)^2} k_p \quad [7] \text{ を得る.}$$

従つて, 生成炭化物膜中の ThC/ThC_2 比と炭化物全量の生成する速度定数を知ればそれぞれの膜の生成する速度定数を知ることが出来る. さきに挙げたガスクロマトグラフの結果 Table 3 から明らかなように, $900^\circ \sim 1200^\circ C$ の範囲では生成した炭化物膜の殆んど全量が ThC であるので, この温度範囲で生成する炭化物の生成速度定数としてさきに挙げた数値には ThC_2 生成成分の寄与はないことになる. またこの事実は後述の速度定数と拡散係数の関係から明らかなようにこの温度範囲での ThC 中の炭素の拡散の速さが ThC_2 中のそれよりかなり早いことを示している. ところが $1300^\circ C$ 以上では ThC_2 の量が増して来るので [6] 式によつて ThC のみの生成速度定数を求めると Fig. 2 中 $\times$ 印の点となり, ほぼ低温からの延長上に乗っている. それでこの折れ曲りは, $1200^\circ C$ 以下で ThC 中のそれに比して無視し得る程度であつた ThC_2 中の炭素の拡散速度が次第に大きくなつて無視出来ぬ程度となり, そのために ThC_2 生成成分の寄与が現われて来ることを示すものと考えられる. そこで [7] 式によつて ThC_2 の生成速度定数を求めると Fig. 2 の b 線上の点となりほぼ直線上に乗るので, これから ThC_2 膜生成の活性化エネルギーとして 140 kcal/mole を得た.

2. ThC 中の炭素の拡散係数

さてさきに述べたように炭化物生成の過程は炭素が炭化物膜を通過して金属 Th 表面に達し炭化物を形成する型であることが明らかになつた. 従つて炭化物生成の反応速度は明らかに炭化物中の炭素の拡散速度に支配される. 逆にいえばこの反応速度から炭化物中の炭素の拡散係数を求めることが出来るわけである.

これと同様の造膜反応である酸化の場合に準じて速度定数と拡散係数の関係を考えて見ることにする⁽¹¹⁾. すなわちいま炭化物の膜厚を x (cm), 反応時間を t (sec), 速度定数を k (cm²/sec) とすると, 膜厚の増加速度は $dx/dt = k/x$ で表わされる. 単位面積の断面を考え単位体積に含まれる ThC の数を α (cm⁻³) とおけば, $\alpha \cdot dx/dt$ はこの増加分が含有する ThC の数となり, それは膜中を拡散して Th 面に到達し Th と結合する炭素の数に等しいことになる. 従つて $\alpha \cdot dx/dt = D \cdot \partial c / \partial x$ となる. ここで D は ThC 中の炭素の拡散係数 (cm²/sec), C は炭素の濃度 (cm⁻³) である. ところがここでは定常状態に到達した場合を考え膜中の濃度勾配は一定であると仮定しているので, C_1, C_2 をそれぞれ膜の両端における炭素の濃度とすれば $\partial c / \partial x = (c_1 - c_2) / x$ となり,

$$k = D \cdot (C_1 - C_2) / \alpha$$

(11) C. Wagner: Z. phys. Chem., **B21** (1933), 25.

を得る。 $(C_1 - C_2)/\alpha$ は状態図⁽¹²⁾ から直ちに知ることが出来るし、 k と k_p の関係は明らかであるので、これらの関係を用いてさきに求めた拋物線速度定数 k_p から ThC 中の炭素の拡散係数を算出した。これを **Table 4** に示す。この際炭化物層を通過して Th 金属へ溶解する炭素量に対する考慮が必要で、これは厳密には解析的に取扱わねばならない。しかし Peterson⁽¹³⁾ の 1000°~1200°C の実験結果を検討すると、これによる誤差は高々数%程度であるので補正を加えないままの結果を記した。

Table 4 Diffusion coefficients of carbon in ThC calculated from rate constants.

Temp. (°C)	D (cm ² /sec)
1600	1.8×10^{-8}
1500	1.0×10^{-8}
1400	8.6×10^{-9}
1300	1.4×10^{-9}
1200	3.3×10^{-10}
1100	1.0×10^{-10}
1010	2.1×10^{-11}
900	3.8×10^{-12}

3. Th を Graphite Matrix Fuel Reactor のブランケットに用いた場合の使用上限温度

動力用原子炉として将来有望視されているものの一つに Graphite Matrix Fuel Reactor がある。ドイツ・米国のペブルベッド炉、英国の HTGCR、米国の HGCR-1、日本の SHGR、SHBCR などはこれに属している。これらはその名称が示すように燃料物質や親物質を黒鉛粉末の中に分散させた燃料体を使用するもので、均質炉の中性子経済上の欠点——すなわち分裂性物質が減速材と近接して存在するため、中性子の減速過程で近隣の U-238 核に共鳴吸収される確率が大きくなるという欠点、あるいは不均質炉の熱伝達、再処理についての不利な点を克服するばかりでなく、従来の減速材・構造材より高温に耐えられるなどの特徴を有している、これらのうち SHGR、SHBCR にはブランケットに Th が用いられるとされており、使用される化学形としては金属・炭化物・酸化物が考えられている⁽¹⁴⁾。このブランケット材は粉末にして黒鉛粉末と混合するか、あるいは棒状・板状にして構造材・減速材である黒鉛ブロックの間に保持することになるが、ここではさきに述べた結果を用いて黒鉛と接触している金属 Th の表面に生成する炭化物膜の厚さを使用温度と期間の函数として求めた。実験温度範囲から離れた場合異なつた機構によつて反応が進行することも考えられ、また中性子照射下の反応速度は当然非照射下のそれと異なつて来るが⁽¹⁵⁾、基礎的資料を得る意味で計算を試みた。

Graphite Matrix Fuel Reactor の目標とする炉芯温度はかなり高いものであるが、ブランケットにおいてはこの実験の温度範囲より低い場合も多い。それゆえこの実験温度におけると同様の機構がさらに低い温度でも適用されると仮定して、Fig. 2 の直線 a の延長上の点から低温度での速度定数を求め、これをも合せ用いて Th 表面において炭化物に変化する Th の厚さと使用温度の関係を 0.25, 0.5, 1, 2 年の各使用期間⁽¹⁶⁾ について表わしたものが **Fig. 3** である。これらの温度で生成する炭化物膜はさきに述べたよう

Fig. 3 Thickness of thorium metal which will change to its carbide.

に殆んどすべてが ThC であるので、生成する膜厚を知りたい場合には ThC と Th の密度の比の逆数 11.2/10.7 を乗ずればよい。これはブランケット中で Th 金属と黒鉛を共存させておいた場合どの程度炭化物に変化するかを知るために用い得るであろう。

IV. 総 括

(1) Th 金属と黒鉛の反応を非照射下 900°~1600°C の範囲で調べ、その反応速度が拋物線則に従い活性化エネルギーは 53 kcal/mole (1200°C 以下) であることを見出した。

(2) マーカー法によつて炭化物膜中を主に拡散する元素が炭素であることを確かめた。この事実と拋物線則に従う事実とからこの反応の律速過程が炭化物膜中の炭素の拡散であることを知った。

(3) 炭化物膜の加水分解生成ガスをガスクロマトグラフによつて分析し、その結果から膜中の ThC、ThC₂ の存在比を求め、1200°C 以下の生成炭化物は ThC のみであること、また 1300°C 以上では ThC₂ の存在比が温度上昇とともに増大することを知った。

(4) 炭化物生成の拋物線速度定数と ThC/ThC₂ 比から ThC、ThC₂ 各々の膜成長の速度定数を求め、1300°C 以上

(12) Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, (1958), p.381; H.A. Wilhelm, P. Chiotti: *Trans. ASM*, **42** (1950), 1295.

(13) D.T. Peterson: *Trans. ASM*, **53** (1961), 765.

(14) 日本原子力研究所篇 平均質比ヒスマ冷却炉 (第2報), (1960), p.39.

(15) G.J. Dienes: *Reactivity of Solids*, (1961), p.416 Elsevier publishing Co.

(16) A.T. Gresky: *Gevera Conf. Paper P/540 9* (1955), 505.

の結果から ThC_2 生成の活性化エネルギー 140 kcal/mole を得た。

(5) これらの事実より $\log k_p$ vs. $1/T$ 図の 1300°C 以上の折れ曲りが炭化物膜中の ThC_2 の存在比の増大による，すなわち ThC_2 中の炭素の拡散速度が ThC 中のそれに比して無視出来ない程度に増大するためであるとした。また速度定数から ThC 中の炭素の拡散係数を算出した。

(6) 黒鉛と Th の反応は Graphite Matrix Fuel Reactor

のブランケットで問題となるが， $500^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ でこれを使用した場合炭化物に変化する Th の厚さを各使用期間について算出した。

終りに本研究を行なうにあたり討論頂いた東北大金研田巻繁氏に，また原子炉級分解黒鉛を提供された昭和電工 K K に感謝の意を表するとともに，本研究が文部省科学研究費によつてなされたものであることを付記する。