

氏名・(本籍)	佐藤 経郎
学位の種類	理学博士
学位記番号	理第124号
学位授与年月日	昭和41年7月20日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和31年3月 東北大学理学部化学科卒業
学位論文題目	トリウム-炭素系の高温における物理化学的挙動に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 安積 宏 教授 塩川 孝信 教授 本間 正雄

## 論文目次

- 第1章 序 論
- 第2章 トリウム-炭素系の平衡状態図
- 第3章 高温におけるトリウムと黒鉛の反応機構
- 第4章 トリウム-炭素系の高温における熱力学的性質
- 第5章 総 括

# 論 文 内 容 要 旨

## 第 1 章 序 論

動力用熱中性子炉として有望視されるものの一つに Graphite Matrix Fuel Reactor がある。これは燃料物質あるいは親物質 (fertile material) を黒鉛粉末中に分散させた燃料体を使用するもので、中性子経済上では均質炉より、また熱伝達・再処理については不均質炉より有利であって、さらに減速材・構造材には黒鉛など高温に耐え得るもののみが使用される特徴を有している。この型の炉の燃料および親物質にはウラン、トリウムの炭化物・酸化物あるいはブランケットでは金属も使用されるが、これらの物質の有効且安全な利用のためには構成元素の核的性質は勿論、これらの物質の物理的あるいは化学的性質に関する知識が必要となる。しかし核燃料物質研究の初期から研究の対象はそれ自身に核分裂物質 U-235 を含むウランおよびその化合物に集中されて、トリウムおよびその化合物に関しては最近に至るまで僅かな報告があるに過ぎなかった。そこで著者はトリウム-炭素系に関する次の三つの研究を行なったが、以下本論文に纏めた内容の概略を述べる。

## 第 2 章 トリウム-炭素系の平衡状態図

この系の平衡状態図には一・二の実験的報告が知られるが一致した結論に達していない。著者はこの内多くの問題が残されているトリウム-炭化トリウム間について実験を行ない、その結果と従来知られる実験結果を用いて考察しこの部分の新しい平衡状態図を提案した。即ち、Th-ThC 間の試料を各温度から焼入あるいは徐冷し、顕微鏡観察によって包晶点、共晶点の有無、ThC 相の高温における境界などの定性的傾向をしらべ、次に X 線回折によって共晶、包晶反応において平衡する各相の炭素濃度を決定した。また高トリウム合金の電気抵抗におよぼす炭素の影響をしらべ、その結果から  $\alpha + \beta / \alpha$ 、 $\alpha / \alpha + \text{ThC}$  境界を決め、さらに共晶線の存在について検討を加えた。結果を総括すれば次の通りである。

- 1) ThC と液相の間に包晶反応が存在し、包晶点はほぼ 1875 °C、16 at % C で平衡する。ThC 濃度は 33 at % C である。
- 2) 高トリウム側に共晶反応があり、共晶温度はほぼ 1650 °C で、平衡する  $\alpha - \text{Th}$  濃度は 6.5 at % C、また  $\beta - \text{Th}$  の濃度は 0.5 at % C より小さい。
- 3) 純トリウムの  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  変態点は 1360 °C  $\pm$  10 °C で、2.3 at % C までは炭素量と共に徐々に上昇し、3.7 at % C 近傍より急激に上昇して 6.5 at % C、1650 °C に至る。
- 4)  $\alpha / \alpha + \text{ThC}$  境界は 1300 °C (6.6 at % C) 以下室温 (6.3 at % C) まで殆んど垂直であるが、1300 °C 以上では温度と共に高炭素側にずれて包晶点に至る。
- 5)  $\text{liq.} + \text{ThC} / \text{ThC}$  境界は包晶温度より高温で著しく高炭素側にずれ、凹曲線をなして ThC の融点に至る。
- 6)  $\alpha + \text{ThC} / \text{ThC}$  境界は包晶温度で 33 at % C で、温度の降下と共に高炭素側にずれるが、

1400℃より低温では一定値40at%Cとなって室温に至る。

7) ThC/ThC+ThC<sub>2</sub>境界は1350℃において49at%C, 常温まで垂直である。

### 第3章 高温におけるトリウムと黒鉛の反応機構

トリウムと黒鉛が高温において共存する際如何なる機構によって反応が進行するかは従来全く知られていない。著者は次に示す各種の実験を行ないその結果を速度論的立場より考察し、また原子炉工学上の問題との関連を論じた。即ち、黒鉛粉末中に金属トリウムの小片を埋込んで加圧成型し、真空中900℃～1600℃の各温度に適當時間保持し炭化物生成量を求めた。それによれば炭化物の生成は拋物線則に従って進行する。またマーカ-法試験によって物質の移動は黒鉛からトリウムへ向うのが支配的であり炭化物中を移動するのは炭素であることを示した。以上の結果からこの反応の律速過程は金属表面に生成する炭化物膜中の炭素の拡散であると結論した。次に生成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って分析しその中のCH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の含有比を求めた。この結果と従来知られるThC, ThC<sub>2</sub>の加水分解生成ガスの組成から各温度において生成する炭化物膜中のThC/ThC<sub>2</sub>比を決定した。これによれば1200℃以下ではThCのみが存在し、1300℃以上では温度の上昇と共にThC<sub>2</sub>の存在比が増大している。この結果はX線回折によっても確認された。炭化物膜中のThC/ThC<sub>2</sub>比を用いて先に求めた炭化物総量の生成速度定数と各膜の生成速度定数の関係を表わし、これによってThC, ThC<sub>2</sub>それぞれの生成速度定数を求め、それらのアーレニウスプロットからThC, ThC<sub>2</sub>生成の活性化エネルギーとしてそれぞれ53Kcal/mole, 120Kcal/moleを得た。またThCの生成速度定数とThC中の炭素の拡散係数の関係を検討し、各温度におけるThC中の炭素の拡散係数を導いた。1200℃における値は $3.1 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{sec}$ である。最後にThC生成の速度定数から金属トリウムがGraphite Matrix Fuel Reactorにおいて黒鉛と接触して用いられる場合金属表面に生成する炭化物膜の厚さを二・三の使用期間について温度の関数として求めた。

### 第4章 トリウム-炭素系の高温における熱力学的性質

トリウム-炭素系に関する熱力学的性質の詳細はよく知られていない。著者はこの系について次の各種の実験を行ない、この化合物の非化学量論性を論じまたその熱力学的考察を行なった。また非化学量論的組成における原子欠陥の種類、炭素原子およびその空格子点の規則配列、原子間の相互作用エネルギーなどに関して考察を試みた。即ち、弗化カルシウムを固体電解質とする電池W/Th, ThF<sub>4</sub>/CaF<sub>2</sub>/ThF<sub>4</sub>, ThC<sub>x</sub>/Wの起電力が被測定物質炭化トリウム中のトリウムの化学ポテンシャルに対応することを示し、トリウム-炭素全系の合金、化合物(0.13 ≤ x ≤ 2.43)を試料として720°～950℃における値を測定した。C/Th比1.92, 1.85, 1.77および0.92, 0.87, 0.83, 0.79, 0.76, 0.72の起電力はそれぞれ組成と共に減少し、C/Th比2.43, 2.10また1.60, 1.35, 1.02および0.60, 0.35, 0.13の試料ではそれぞれ実験誤差範囲内で同一の値を示している。

この事実から従来組成の中が殆んどないとされて来た二炭化トリウムが化学量論的組成から炭素不足の側に巾を有する非化学量論的化合物であることを明らかにした。またこれらの起電力測定結果に熱力学関係式を適用して $\text{ThC}_2$ 、 $\text{ThC}$ 相内のトリウムの微分モル自由エネルギー、エントロピー、エンタルピーなどを導き、またこれらの微分量をGibbs-Duhemの式に従って図積分して生成の自由エネルギー、生成熱などの積分値を求めた。これによると $1100^\circ\text{K}$ における黒鉛と平衡する $\text{ThC}_2$ については $\Delta G = -28.8\text{Kcal/mole}$ 、 $\Delta H = -35.2\text{Kcal/mole}$ 、 $\text{ThC}_2$ と平衡にある $\text{ThC}$ については $\Delta G = -25.9\text{Kcal/mole}$ 、 $\Delta H = -32.9\text{Kcal/mole}$ である。これらの実験結果を考察して次の結論を得た。即ち、 $\text{Th}-\text{ThC}$ 共存、 $\text{ThC}-$ 相、 $\text{ThC}-\text{ThC}_2$ 共存、 $\text{ThC}_2$ -黒鉛共存の領域のそれぞれの境界は順次 $\text{C}/\text{Th}$ 比0.70, 0.95, 1.72, 1.97である。 $\text{ThC}$ 相内での微分モル自由エネルギーは急速に減少しており、これはこの相内のトリウムの活量が大きく変化することを意味する。従って化学的性質も大きな変化を示すことが予想され、これはこの相の水蒸気に対する安定性が炭素濃度の減少によって大きく増大する事実と対応することを示した。微分モルエントロピーはすべて負の値を示しており、配置に関する混合のエントロピーによってはこの事実を説明出来ず、熱振動の項のエントロピー変化が支配的であると考えた。起電力-温度図で $\text{C}/\text{Th} = 0.76$ , 0.79の試料は $830^\circ\text{C}$ 付近において微少な勾配変化を示すが、この原因として $830^\circ\text{C}$ 以下での現則格子の形成を推定した。次にトリウム-炭素系の各組成の密度と $\text{ThC}$ の格子定数変化を測定し、起電力測定において見出されたnonstoichiometryの存在を確かめ、さらにその原子欠陥が炭素の空格子点であることを示した。また一炭化トリウムがWüstite ( $\text{FeO}$ )のように1対1組成の化合物が存在しない物質であることを明らかにした。次に二・三の組成の一炭化トリウムの電気抵抗、帯磁率を測定し、電気抵抗の温度依存性が正、且つほぼ直線的であること、また帯磁率が温度に依存しない弱い常磁性であることを見出した。これらの事実から非化学量論的一炭化トリウムが金属的挙動を示すものとした。ここでPaulingの金属結合論に則ってX線回折による原子間距離から $\text{ThC}$ 中の $\text{Th}-\text{Th}$ 、 $\text{Th}-\text{C}$ などの結合に関与する電子の数ボンド数を決め、起電力の実験結果との比較から $\text{ThC}$ 中のトリウムの微分モルエンタルピーが炭素濃度に直線的に依存しないのは同相内において $\text{Th}-\text{Th}$ 、 $\text{Th}-\text{C}$ の相互作用エネルギーが炭素濃度の変化に従って変化するためであるとした。また結合エネルギーに対する $\text{Th}-\text{Th}$ 、 $\text{Th}-\text{C}$ 結合の寄与を求め、 $\text{ThC}_{0.95}$ においてはそれぞれ $-51\text{Kcal/mole}$ 、 $-27\text{Kcal/mole}$ であることを示した。また $\text{ThC}_{0.76}$ の電気抵抗、熱膨張の測定を行ない、起電力の温度依存性に見出された $830^\circ\text{C}$ における異常と対応する異常を見出した。この異常が炭素原子およびその空格子点の規則配列に起因するものとして $830^\circ\text{C}$ における微分モルエントロピーの変化を求め、これをOrrによる $\text{Cu}_3\text{Au}$ 型規則格子形成の際の配列のエントロピーの理論値と比較した。

## 論文審査要旨の結果

動力用熱中性子炉として有望視されているもの、一つに黒鉛粉末中にトリウムを燃料として分散させたものがあるが、この論文はこの種の原子炉を作るに当たっての基礎的な知見を得るために、トリウム-炭素系について物理化学的考察を行なったものである。

第2章においてはトリウム-炭素の平衡状態図を扱った。この系の状態図としては二、三の報告があるが、一致した結論を得ていなかったため、主としてトリウム-炭化トリウム間について実験を行ないTh-ThC間の試料を各温度から焼入あるいは徐冷し、顕微鏡観察によって包晶点、共晶点の有無、ThC相の高温における境界をしらべ、次にX線曲折法によって共晶、包晶反応において平衡する各相の炭素濃度を決定した。また高トリウム合金の電気抵抗におよぼす炭素の影響をしらべ、それらの結果からトリウム-炭素系の2000℃以下の状態図を確定した。

第3章では高温におけるトリウムと黒鉛の反応機構を扱った。この両者が高温において共存するとき、如何なる機構によって反応が進行するかは従来知られていなかった。著者は次に示す各種の実験を行ない、その結果を速度論的に考察した。即ち、黒鉛粉末中に金属トリウムの小片を埋込んで加圧成型し、真空中900°~1600℃の各温度に適当時間保持し、炭化物生成量を求めた。それによれば、炭化物の生成は抛物線則に従って進行する。またマーカ-法試験によって物質の移動は黒鉛からトリウムへ向うのが支配的で、炭化物中を移動するのは炭素であることを示し、以上の結果から反応の律速過程は金属表面に生成する炭化物膜中の炭素の拡散であると結論した。

次に生成炭化物膜の加水分解生成ガスをガスクロマトグラフで分析し、その結果から1200℃以下ではThCのみ存在し、1300℃以上では温度上昇と共にThC<sub>2</sub>の存在が増大していることを認め、それをX線回折によって確認した。

第4章ではトリウム-炭素系の高温における熱力学的性質を論じた。

まず弗化カルシウムを固体電解質とする電池W/Th, ThF<sub>4</sub>/CaF<sub>2</sub>/Th<sub>4</sub>, ThC<sub>x</sub>/Wの起電力を測定し、その結果からThC<sub>2</sub>が化学量論的組成から炭素不足の側に巾を有する非化学量論的化合物であることを明らかにし、また起電力測定結果に熱力学的関係を適用してThC<sub>2</sub>, ThC相内のトリウムの微分自由エネルギー、エントロピー、エンタルピーなどを導き、またこれらの微分量から生成の自由エネルギー、生成熱などの積分値を求めた。

その他トリウム-炭素系の各組成の密度とThCの格子定数の測定、電気抵抗、帯磁率の測定等の結果について熱力学的な考察を行ない、ThC中のTh-Th, Th-C間の相互作用エネルギーなどを求めた。

以上佐藤の論文は未開拓であった炭素-トリウム系の高温における状態図を決定し、反応機構を明らかにし、又平衡論的考察を行ない、物理化学の分野において新しい貢献をしたばかりでなく、原子炉工学上にも有意義な知見を提供したものである。なお、審査員の外化学専攻関係の教官の出席の下に佐藤より論文を発表させ、それに対して質問を行なった結果を総合して、佐藤の論文は博士学位論文として合格と認めた。