

CaF₂の熱膨張率及び比熱の測定

Measurement of Thermal Expansion and Specific Heat of CaF₂

*土持 亮太¹, 加藤 正人¹, 廣岡 瞬¹, 松本 卓¹, 宇野 弘樹², 小笠原 誠洋², 菅田 博正²

¹日本原子力研究開発機構, ²検査開発株式会社

アクチニド酸化物と同様の結晶構造を持つ CaF₂について、音速測定装置、高温 X 線回折装置及び示差走査熱量計を用いて、音速、格子定数及び比熱を測定した。CaF₂の定圧比熱は、定積比熱、熱膨張項に加え、500K 以上の温度領域で励起される比熱を観察した。

キーワード: CaF₂、熱膨張率、比熱

1. 緒言

蛍石型結晶構造をとる CaF₂の定圧比熱は、定積比熱と熱膨張項に加え、フレンケル欠陥生成と Bredig 転移による寄与が報告されている^[1]。本試験では、音速測定装置、高温 X 線回折装置及び示差走査熱量計(DSC)を用いて CaF₂の音速、熱膨張率及び比熱を評価し、蛍石型結晶構造をとる化合物の熱物性を評価するための基礎データとした。

2. 試験

CaF₂について音速測定、高温 X 線回折による格子定数測定及び DSC による比熱測定を実施した。音速の測定は室温で実施した。格子定数の測定は、室温から 1473K の温度領域について実施し、格子定数の温度依存性から熱膨張率を評価した。比熱測定は、173K から 300K 及び 773K から 1473K の温度領域について実施した。

3. 結果・考察

理論密度比 93.71%の CaF₂ペレットの音速測定を行い、縦波及び横波についてそれぞれ 6483m/s 及び 3511m/s を得た。

格子定数の測定結果を図 1 に、比熱の測定結果を図 2 に示す。格子定数の温度依存性は 1320K で変曲点が観察された。図 2 中には Naylor らによって報告された値^[2]も示したが、実験結果と良く一致した。音速の測定結果からデバイモデルにより算出した定積比熱 (C_v) を図 2 中に示すが、300K 以下で実験値と良く一致する。格子定数の測定結果を用いて熱膨張項 (C_d) を評価した。実験値は、773K 以上で C_v+C_d より大きな値を示した。実験値と C_v+C_d との差をフレンケル欠陥生成項 (C_f) と仮定して評価し、フレンケル欠陥の生成エンタルピー及びエントロピーを 100kJ/mol 及び 25J/mol と得た。実験値は 1320K を超えると C_v+C_d+C_f からさらに増加するがこの温度は格子定数の測定で観察される変曲点とほぼ一致し、Bredig 転移の寄与と考えられる。

参考文献

[1] T. Ohashi, Y. Arita, and T. Matsui, *Netsu Sokutei*, 24-3 (1997) 127.

[2] B. F. Naylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 150.

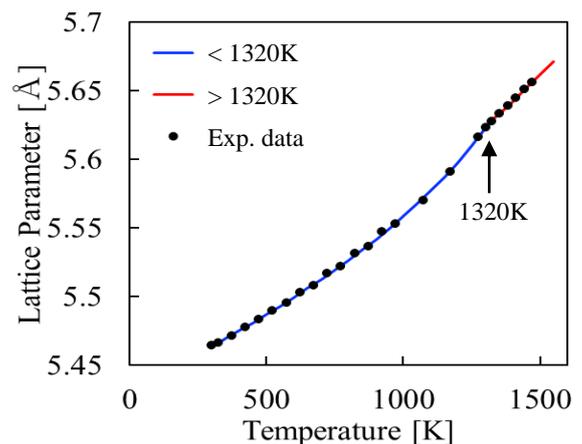


図 1 格子定数の測定結果

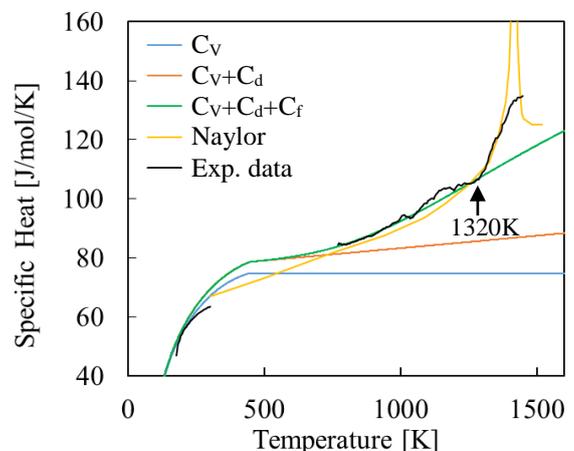


図 2 比熱の測定結果及び解析結果

*Ryota Tsuchimochi¹, Masato Kato¹, Shun Hirooka¹, Taku Matsumoto¹, Hiroki Uno², Masahiro Ogasawara², and Hiromasa Sugata²

¹Japan Atomic Energy Agency, ²Inspection Development Company Ltd.