

## 蛍石型化合物の比熱測定

### Measurement of specific heat on fluorite compounds

\*廣岡 瞬<sup>1</sup>, 松本 卓<sup>1</sup>, 加藤 正人<sup>1</sup>, 土持 亮太<sup>1</sup>, 小笠原 誠洋<sup>2</sup>

<sup>1</sup>JAEA, <sup>2</sup>検査開発

UO<sub>2</sub>やMOXと同じ蛍石型結晶構造であり、融点が1500°C以下であるCaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、(Ca,Sr)F<sub>2</sub>の比熱を、DSCを用いて測定した。UO<sub>2</sub>やMOXでも高温で報告されている比熱の急上昇が比較的低温領域で観察された。結果について、それぞれの融点や固溶との関係、フレンケル欠陥生成等の観点から評価を行った。

**キーワード**：比熱、アクチニド酸化物、フッ化物、蛍石型化合物、フレンケル欠陥

### 1. 緒言

蛍石型の結晶構造を有するアクチニド酸化物やCaF<sub>2</sub>などでは、融点近傍においてブレディグ転移に起因する比熱の急上昇とピークが現れる。これは核燃料の物性として非常に重要な現象と考えられるが、アクチニド酸化物ではその現象が2000°C付近から起こるため測定が難しく、報告値にもバラツキが大きい。そこで近年では、融点が1500°C以下と比較的測定が容易なCaF<sub>2</sub>を用いてブレディグ転移に関する研究を進めている。本研究では、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>及び固溶の影響を評価するために(Ca,Sr)F<sub>2</sub>を用いて比熱の測定を行い、これらの比較的高温領域における比熱の挙動について評価を行った。

### 2. 実験方法

Netzsch製DSC 404 F1 Pegasusを用いて、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>及び(Ca,Sr)F<sub>2</sub> (Sr: 41.8 mol%)の比熱測定を行った。測定はAr雰囲気中で行い、酸化を抑制するために最高1230°Cまで昇温してデータを取得した。また、SrF<sub>2</sub>については5回の測定を行いデータのバラツキを確認した。

### 3. 結果・考察

SrF<sub>2</sub>の5回の測定では、比熱のピーク温度が1150°C~1200°Cに収まることを確認した。図1に比熱の測定結果を示す。今回測定したフッ化物試料の比熱は、UO<sub>2</sub>の比熱 [1]と比べるとかなり低い1000°C以下から急上昇が始まり、1200°C以下でピークを迎える結果が得られた。単体と比べて融点が低くなる(Ca,Sr)F<sub>2</sub>では[2]、比熱の急上昇の開始温度が低く、ピーク温度も低くなった。ブレディグ転移は融点の80%程度の温度で起こることが報告されており、今回の結果からこれが固溶体にも適用されることを確認した。UO<sub>2</sub>、PuO<sub>2</sub>、(U,Pu)O<sub>2</sub>の高温比熱については報告例が少なくバラツキも大きい、融点との関係について同様の傾向が予想される。また、本試験結果より、蛍石型化合物の固溶体の高温比熱については、ノイマン-コップ則の適用が難しい可能性があることが示唆された。また、比熱の急上昇はフレンケル欠陥の生成によるものと考えられるため、測定結果から格子比熱を差し引くことで、それぞれのフレンケル欠陥の生成エネルギーを得た。

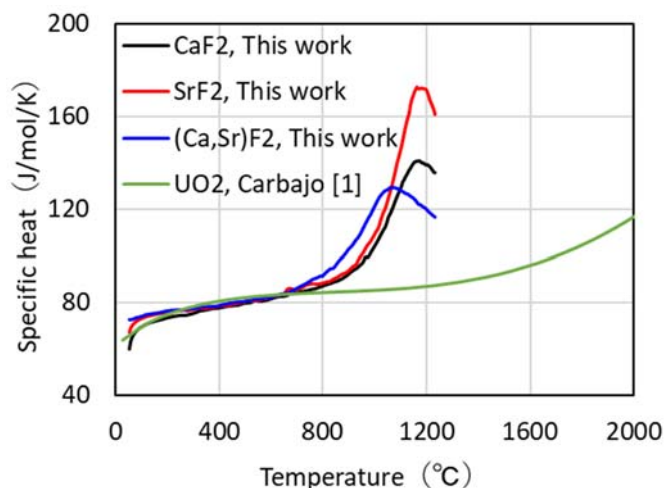


図1 比熱の測定結果

### 参考文献

[1] J.J. Carbajo, Journal of Nuclear Materials 299 (2001) 181-198

[2] D. Klimm et al., Journal of Crystal Growth 310 (2008) 152-155

\*Shun Hirooka<sup>1</sup>, Taku Matsumoto<sup>1</sup>, Masato Kato<sup>1</sup>, Ryota Tsuchimochi<sup>1</sup> and Masahiro Ogasawara<sup>2</sup>

<sup>1</sup>JAEA, <sup>2</sup>Inspection Development Co.