

CaF₂の熱伝導率とブレディグ転移

The Bredig Transition Effect on the Thermal Conductivity of CaF₂

*松本 卓¹, 土持 亮太¹, 廣岡 瞬¹, 加藤 正人¹, Joshua Taylor White², Kenneth James McClellan²

¹JAEA, ²ロスアラモス研

UO₂やPuO₂と同様の蛍石結晶構造を有するCaF₂の熱拡散率、熱膨張率及び比熱をレーザーフラッシュ法、熱膨張計及びDSCにより最大1250°Cまで測定し、熱伝導率を導出した。蛍石構造が有する特徴の一つであるブレディグ転移について熱伝導率へ与える影響を評価した。

キーワード: ブレディグ転移、熱伝導率

1. 緒言

蛍石型結晶構造を有するUO₂などのアクチノイド酸化物では、融点近傍でブレディグ転移が出現すると考えられている^[1]。ブレディグ転移により格子中の陰イオンの拡散係数が急激に増加すると報告されているため、ブレディグ転移は各種物性値に強く影響を与えることが予想される^[2]。しかし、アクチノイド酸化物の融点は3000°C近く、実際にその影響を測定することは困難である。そこで同じ蛍石型結晶構造を有し、融点の低いCaF₂に着目し、熱膨張率、熱拡散率及び比熱を測定し、熱伝導率に対しブレディグ転移がどのような影響を与えるかを評価した。

2. 実験手法

熱膨張率、熱拡散率及び比熱は、それぞれ熱膨張計、レーザーフラッシュ装置及びDSCを用いて室温から1250°Cの温度範囲で、酸素ゲッターを通したArガス中において測定を実施した。試料はCaF₂の単結晶体または多結晶体を用いた。熱拡散率測定においては、昇温及び降温時双方で測定を実施した。熱伝導率は熱拡散率、比熱及び密度の乗法により導出した。また密度の温度依存性は得られた熱膨張率を用いて計算を行った。

3. 結果・考察

図1に熱拡散率（逆数）及び比熱の温度依存性を示す。既報の通り、比熱は900°C付近から急激に上昇し、1150°C付近にピークを持つ。一方、熱拡散率（逆数）は室温から直線的に増加し、約1000°C付近で傾きが変化する。約1150°C以上ではほぼ一定の値となり、各変化点の温度は比熱における変化点とおおよそ一致する。900-1150°Cの温度領域では、酸素フレンケル欠陥の濃度が増加するため、比熱が急激に上昇すると報告されている。そのため、熱拡散率（逆数）は酸素フレンケル欠陥濃度の増加によって1000-1150°Cの温度範囲で傾きが変わるものと考えられる。図2に熱伝導率及びその逆数の熱抵抗率を示す。熱抵抗率は900°Cまで直線的に増加するが、フレンケル欠陥が生成される900-1150°Cでは一定となり、1150°C以上では、再び直線的に増加する結果が得られた。

参考文献

[1] A. S. Dworkin and M. A. Bredig. *Journal of Chemical Society* 83 (1987) 1277

[2] 星埜禎雄. *日本結晶学会誌* 21 (1979)

*Taku Matsumoto¹, Ryota Tsuchimochi¹, Shun Hirooka¹, Masato Kato¹,

Joshua Taylor White² and Kenneth James McClellan²

¹JAEA, ²Los Alamos National Laboratory.

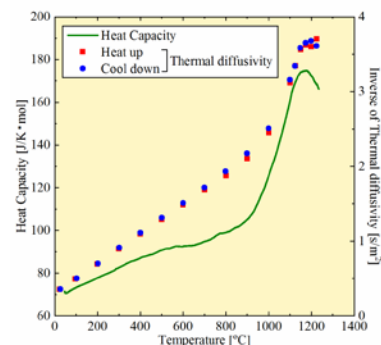


図1 熱拡散率（逆数）及び比熱

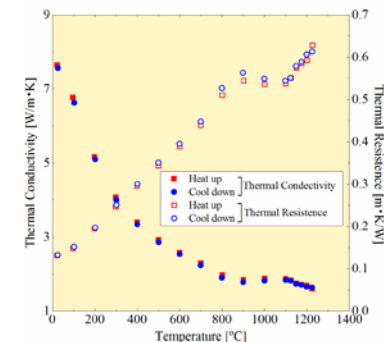


図2 熱伝導率及び熱抵抗率