

鉛ビスマス共晶合金とナトリウムとの反応基礎実験
－反応生成物の同定と反応挙動の検討－

(研究報告)

2003年9月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課
電話：029-282-1122（代表）
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2003

鉛ビスマス共晶合金とナトリウムとの反応基礎実験
—反応生成物の同定と反応挙動の検討—
(研究報告)

斉藤淳一*¹、平川 康*²

要旨

高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究では鉛ビスマスを中間熱媒体として利用することが一つの候補として選定されている。本研究ではナトリウムと鉛ビスマスの反応挙動を明らかにすることを目的に、ナトリウムと鉛ビスマスの反応試験を行った。反応試験において生成する反応生成物を同定しその反応生成過程を解明するために、反応生成物のサンプリングを実施し、それらのX線回折による解析を行った。

その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) ナトリウムと鉛ビスマスの3成分系の試験の主な反応生成物は BiNa_3 および $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ の2つの金属間化合物である。これらの反応生成物は試料の初期成分、サンプリング温度に関係することなく検出された。
 - (2) 反応生成物の中から Pb_3Na を初めて同定することができた。
 - (3) ナトリウムとビスマスの2成分系の試験の主な反応生成物は BiNa_3 である。
 - (4) ナトリウムと鉛の2成分系の試験の反応生成物は複数のナトリウム-鉛系金属間化合物により構成されていた。単相のナトリウム-鉛系金属間化合物は得られなかった。
- さらに、X線回折結果より反応生成物の生成と溶解挙動のモデルを提案した。

*1 大洗工学センター 要素技術開発部 熱化学安全試験グループ

*2 大洗工学センター 要素技術開発部 新技術開発試験グループ

**Fundamental Study on Reaction of Lead-Bismuth Eutectic and Sodium
– Identification of Reaction Products and Examination of Reaction Behavior –
(Research Document)**

Jun-ichi SAITO*¹ and Yasushi HIRAKAWA*²

Abstract

A simplified secondary sodium cooling system utilizing lead-bismuth eutectic as an intermediate coolant has been selected as one of candidate systems for the “Feasibility Studies on Commercialized Fast Reactor System”. In this study, fundamental reaction experiments have been performed to understand a reaction behavior between sodium and lead-bismuth. In order to identify the reaction products and to elucidate a reaction process, sampling and X-ray diffraction analysis of the reaction products are carried out.

Following results are obtained.

- (1) The principal reaction products which formed in sodium and lead-bismuth ternary system are BiNa_3 and $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ intermetallic compounds. These two reaction products are identified irrespective of either primary sample content or sampling temperature.
- (2) Pb_3Na intermetallic compound is identified in the reaction products for the first time.
- (3) The principal reaction product which formed in sodium and bismuth binary system is BiNa_3 intermetallic compound.
- (4) The reaction products which formed in sodium and lead binary system consist of various intermetallic compounds of sodium and lead system. Single phase of an intermetallic compound can not be obtained in this system.

Based on these X-ray diffraction analyses, reaction process models of formation and dissolution are proposed.

*1 Thermochemistry Safety Engineering Group, Advanced Technology Division, OEC

*2 New Technology Development Group, Advanced Technology Division, OEC

目 次

要旨

Abstract

図表リスト

1. 緒言.....	1
2. 試験方法.....	2
2. 1 試薬および試験装置試料作製方法.....	2
2. 2 サンプルング試料の作製方法.....	2
2. 3 X線回折.....	2
2. 3. 1 測定装置および方法.....	2
2. 3. 2 解析方法.....	2
3. 試験結果.....	4
3. 1 試料作製時の反応状態.....	4
3. 2 鉛-ビスマズ-ナトリウム3成分系.....	4
3. 3 鉛-ナトリウムおよびビスマズ-ナトリウム2成分系.....	8
4. 考察.....	10
4. 1 鉛-ビスマズ-ナトリウム3成分系.....	10
4. 2 ビスマズ-ナトリウム2成分系.....	12
4. 3 鉛-ナトリウム2成分系.....	12
4. 4 反応生成物の生成・溶解モデル.....	14
5. 結言.....	17
謝辞.....	18
参考文献.....	19

図表リスト

図 2-1	ビスマースーナトリウム 2 元系状態図.....	2 2
図 2-2	鉛ーナトリウム 2 元系状態図.....	2 3
図 2-3(a)	BiNa ₃ の結晶構造.....	2 7
図 2-3(b)	BiNa の結晶構造.....	2 8
図 2-3(c)	Pb ₄ Na ₁₅ の結晶構造.....	2 9
図 2-3(d)	PbNa の結晶構造.....	3 1
図 2-3(e)	Pb ₃ Na の結晶構造.....	3 2
図 2-3(f)	Pb ₂ Na ₅ の結晶構造.....	3 3
図 3-1	Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 575°C、塊状(T1)	3 5
図 3-2	Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 575°C、砂状(T2)	3 5
図 3-3	Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、塊状(T3)	3 6
図 3-4	Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、砂状(T4)	3 6
図 3-5	Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 730°C、塊状(T5)	3 7
図 3-6	Pb-Bi 6wt.%- Na 94wt.% 350°C、砂状(T7)	3 7
図 3-7	Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 400°C、砂状(T8)	3 8
図 3-8	Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 320°C、塊状(T9)	3 8
図 3-9	Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 420°C、塊状(T11)	3 9
図 3-10	Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 620°C、塊状(T13)	3 9
図 3-11	Bi 60wt.%- Na 40wt.% 730°C、塊状(B1)	4 0
図 3-12	Bi 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、塊状(B2)	4 0
図 3-13	Pb 78.3wt.%- Na 21.7wt.% 440°C、塊状(B4)	4 1
図 3-14	Pb 80.0wt.%- Na 20.0wt.% 400°C、砂状(B5)	4 1
図 3-15	Pb 95.5wt.%- Na 4.5wt.% 390°C、砂状(B6)	4 2
図 3-16	Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 575°C、塊状(T1)	4 4
図 3-17	Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 575°C、砂状(T2)	4 5
図 3-18	Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、塊状(T3)	4 6
図 3-19	Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、砂状(T4)	4 7
図 3-20	Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 730°C、塊状(T5)	4 8
図 3-21	Pb-Bi 6wt.%- Na 94wt.% 275°C、砂状(T6)	4 9
図 3-22	Pb-Bi 6wt.%- Na 94wt.% 350°C、砂状(T7)	5 0
図 3-23	Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 400°C、砂状(T8)	5 1
図 3-24	Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 320°C、塊状(T9)	5 2
図 3-25	Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 320°C、塊状(T10)	5 3
図 3-26	Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 420°C、塊状(T11)	5 4

図 3-27	Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 420°C、塊状(T12)	5 5
図 3-28	Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 620°C、砂状(T13)	5 6
図 3-29	Na 40wt.%- Bi 60wt.% 730°C、塊状(B1)	5 7
図 3-30	Na 40wt.%- Pb 60wt.% 320°C、塊状(B2)	5 8
図 3-31	Na 40wt.%- Pb 60wt.% 320°C、砂状(B3)	5 9
図 3-32	Na 21.7wt.% -Pb 78.3wt.% 440°C、塊状(B4)	6 0
図 3-33	Na 20.0wt.% -Pb 80.0wt.% 400°C、砂状(B5)	6 1
図 3-34	Na 4.5wt.% -Pb 95.5wt.% 390°C、砂状(B6)	6 2
図 4-1	ナトリウム中の鉛およびビスマスの溶解度	6 4
図 4-2	鉛-ビスマス 2 元系状態図	6 5
図 4-3	反応生成物の生成・溶解モデル (ナトリウム-鉛ビスマス系成分)	6 6
図 4-4	反応生成物の生成・溶解モデル (ナトリウム-ビスマス系成分)	6 7
図 4-5	反応生成物の生成・溶解モデル (ナトリウム-鉛系成分)	6 8
表 2-1	試料成分	2 0
表 2-2	試料のサンプリング条件	2 1
表 2-3	X 線回折の測定条件	2 4
表 2-4	2 元系金属間化合物の結晶構造データ (空間群等)	2 5
表 2-5	2 元系金属間化合物の結晶構造データ (格子定数および原子位置)	2 6
表 2-6	JCPDS にない金属間化合物の面間隔と回折角度 (計算値)	3 4
表 3-1	反応生成物の XRD 解析結果	4 3
表 4-1	金属間化合物の融点	6 3

1. 緒言

高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究（フェーズⅠ）で検討および評価されたナトリウム炉の二次系簡素化概念の候補として、鉛ビスマス熱媒体チューブ・三重管型蒸気発生器および鉛ビスマス熱媒体プール・伝熱管分離設置型蒸気発生器が選定されている¹⁾。

これらの設計では伝熱管の破損により鉛ビスマスが一次系冷却材中に漏えいすることが想定事象として考えられる。そのため、鉛ビスマスが一次系ナトリウム中に漏えいした場合の挙動およびその影響について把握しておくことが安全上、重要である。具体的にはナトリウム中に混入した鉛ビスマスの炉心特性（核特性、冷却性能）に対する影響、一次冷却系統（配管、ポンプ、弁等）に対する影響、漏えい検出方法、鉛ビスマスが混入したナトリウムの純化方法（復旧方法）等が設計上の課題となる。しかしながら、ナトリウム中の鉛ビスマスの移行挙動を調査した研究は少ない。これまでにナトリウム中に漏えいした鉛ビスマスは反応せずに、下方に堆積する可能性があるとの報告¹⁾があるが、ナトリウム中への鉛ビスマスの移行挙動は十分に解明されているとはいえない。

そこで、本研究では高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究（フェーズⅡ）の一環として、ナトリウムと鉛ビスマスの反応挙動を明らかにするために、静的な条件において、幅広い成分領域においてナトリウムと鉛ビスマスの混合試験を行ってきた²⁾。その結果、反応挙動やそれに伴う反応生成物の生成条件や溶解挙動、さらには反応生成物の性状などの基礎物性について検討している。特に液体中で反応生成物が存在する温度領域（固体/液体境界温度域）を明らかにしている。そして、その温度領域はナトリウム-ビスマス2元系状態図の液相線にほぼ一致していることを示している。しかしながら、反応生成物の具体的な同定や反応メカニズムについては明らかにされていない。

また、液体ナトリウム中に液体鉛ビスマスを滴下し、液体どうしでの反応挙動を解明するための予備試験も行ってきた³⁾。その結果、液体ナトリウム中に液体の鉛ビスマスを滴下した直後から反応熱が発生している。試験後の分析によりナトリウム中の鉛の溶解量はビスマスそれよりも多いことが明らかになっている。さらに、主な反応生成物は BiNa_3 と $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ であることも試験後の解析より明らかになっている。

本試験では前報²⁾の静的な条件で行っている混合試験において明らかにできなかった反応生成物の同定と静的試験における反応生成メカニズムを明らかにすることを目的として、混合試験の代表的な試料の反応生成物のサンプリングを実施した。さらに、サンプリング試料のX線回折（XRD）による解析を行い反応生成物の同定を行った。本報告書では反応生成物の同定結果を述べるとともに、それらの解析結果から静的試験における反応生成物の生成メカニズムを提案する。

2. 試験方法

2. 1 試薬および試験装置

試験に使用したナトリウムおよび鉛ビスマスの試薬および加熱装置、グローブボックス、試験容器等の試験装置は前報の平川らの報告書²⁾に説明があるので、詳細は報告書を参照していただきたい。

2. 2 サンプルング試料の作製方法

- (1) サンプルングに使用したナトリウム-鉛ビスマス、ナトリウム-ビスマスおよびナトリウム-鉛の試料成分を表 2-1 に示す。試料はナトリウムと鉛ビスマスの 3 成分系とナトリウムと鉛またはビスマスの 2 成分系の 2 種類とした。また、サンプルング条件を表 2-2 に示す。
- (2) 試料の溶解方法は基本的に平川らの報告書の試料作製方法と同一であるが、以下に述べる。サンプルングは試料を容器中に置き、加熱しナトリウムが溶解し、次に鉛ビスマス（鉛またはビスマス）が溶解し、そのまま所定の温度まで溶液を加熱し、所定の温度になった時点で 5 分間保持後、サンプルングを行った。一度、サンプルングした溶液は初期の溶液成分とはずれているため再サンプルングは行わず、そのまま冷却した。したがって、同一成分で異なった温度でサンプルングする場合は同一成分で数回の試料作製を行った。
- (3) サンプルング温度は、ナトリウム-鉛の液相線の上下の温度とナトリウム-ビスマス液相線の下の温度を選定した。これまでの試験によりナトリウム-鉛ビスマスの固相/液相境界温度はナトリウム-ビスマス 2 元系の液相線に大きく依存していることがわかっている。そこで、ナトリウム-ビスマスおよびナトリウム-鉛の 2 元系金属間化合物が液相線を挟んで反応生成物の生成、溶解挙動を明らかにするために、それらの温度を選定した。図 2-1 および図 2-2 にはナトリウム-ビスマスおよびナトリウム-鉛 2 元系状態図を示す⁴⁾。

2. 3 X 線回折

2. 3. 1 測定装置および方法

X 線回折には(株)リガク製 RAD-B システムを用いた。試料調整は試料と酸素との反応を抑制するため、不活性ガス充填グローブボックス内で行い、真空ホルダーに試料を充填して X 線回折に供した。X 線回折の測定条件を表 2-3 に示す。

2. 3. 2 解析方法

前報の X 線回折の解析はコンピュータによるデータ処理システム（(株)マック・サイエンス製 XPRESS）を用いて行った。本システムは解析対象となる試料に含まれている元素を入力することにより、その元素に関係する化合物の JCPDS のデータベースを用いてコンピュータで検索を行い試験データとの照合し、同定を行った。

本報では前報のデータ処理システムによる解析結果を参考にしつつ、確認することを含めて再度、回折ピークの角度と JCPDS のデータベースとの照合を実施した。さらに、データベースにはナトリウム、鉛、ビスマスを含むすべての金属間化合物のデータが収録されていない。

そのため試料中に化合物が存在していたとしても、データ処理システムではデータベースにない化合物は同定できない。ナトリウム-鉛2元系状態図上では Pb_4Na_{15} , Pb_2Na_5 , Pb_4Na_9 , $PbNa$, および Pb_3Na の5つの金属間化合物が存在することが知られている。しかしながら、JCPDSのデータベースには Pb_4Na_{15} と $PbNa$ のデータがあるだけである。そのため、前報の解析に用いたデータ処理システムでは、 Pb_4Na_{15} と $PbNa$ 以外の金属間化合物が反応生成物中に存在しているかの判断ができない。

そこで、それらを補足するためにも本報の解析では JCPDS にない金属間化合物の同定を試みた。金属間化合物の結晶構造の種類や格子定数をハンドブック、文献等から調査し、その情報を基に面間隔と回折角度を算出した。それらの算出結果を基に反応生成物を同定した。

今回の解析に利用した鉛-ビスマス、ナトリウム-鉛、ナトリウム-ビスマス系金属間化合物の結晶構造等の基礎データを表2-4 (結晶構造の種類) および表2-5 (格子定数および原子位置) に示す。格子定数は Pearson's Handbook に収録されている値を参照した⁵⁾。さらに、それぞれの金属間化合物の結晶構造を図2-3 (a)~(f) に示す。

これらの結晶構造をみるとビスマス-ナトリウム系の化合物は鉛-ナトリウム系化合物に比べて単純である。単位格子中に含まれる原子数が鉛-ナトリウム系化合物は非常に多く、複雑な結晶構造となっている。 Pb_2Na_5 の金属間化合物はナトリウムの原子位置が不明なため、原子を色分けせずに、結晶構造だけを示した。これらの情報を基に算出した金属間化合物 (Pb_2Na_5 および Pb_3Na) の面間隔と回折角度を表2-6 に示す。なお、 Pb_4Na_9 の金属間化合物については格子定数の情報が不明のため、結晶構造がわかっても面間隔が計算できなかった。

今回の解析では特に低角度側の強度の強い回折ピークに注目し、解析を行った。これは高角度側 ($2\theta = 70^\circ \sim 90^\circ$) 近傍では回折強度が弱く、同定することが難しいためである。そこで、低角度側で回折ピークが一致している化合物を確実に同定することを目標とした。

3. 試験結果

3. 1 試料作製時の反応状態

試料のサンプリングまでのナトリウムと鉛ビスマスの反応様相を試料 T1 の場合を代表として以下に述べる。

事前に試料容器中に溶解したナトリウムの上に鉛ビスマスを置き、加熱を開始する。この時点ではナトリウム、鉛ビスマスともに固体である。加熱後、ナトリウムの融点直上の 98℃ 近傍でナトリウムが溶解し液体となる。その時点ではナトリウムの上に置いた鉛ビスマスは固体のままである。さらに、加熱すると鉛ビスマスが共晶点である 125.5℃ 近傍で溶解し液体となる。この時、鉛ビスマスおよびナトリウムが共に液体状態となり短時間に両者の間で反応が起きる。鉛ビスマスは表面から溶解するため、溶解が生じた表面からナトリウムと反応が起きる。この反応によって反応熱が生じ、反応生成物が液体中に生成される。その後、所定の 575℃ まで加熱し、5 分間保持後、溶液中にある反応生成物をサンプリングする。

サンプリングした反応生成物はそのまま自然冷却し、サンプリング後の溶液は加熱を終了し冷却する。

それぞれの試料のサンプリングした際の試料の様相を図 3-1 から図 3-15 に示す。

3. 2 鉛-ビスマス-ナトリウム 3 成分系

本解析では反応生成物として生成する可能性の高い鉛、ビスマス、ナトリウムの 3 つの元素のいずれかを含む金属間化合物を対象とした。X 線回折測定時または測定前の試料準備段階環境中の湿分と反応して生成したと考えられる水酸化ナトリウム等については検討外とした。以下に X 線回折の結果とその解析結果を示す。表 3-1 には解析結果のまとめを示す。図 3-16 から図 3-34 には X 線回折結果を共に回折ピークを同定した結果を示す。同定したピークをそれぞれの化合物の記号で図中に示す。

解析結果では、サンプリングした試料を構成している主な化合物または金属を「主要な化合物 (金属)」として示した。また、それよりも少ないが明らかに存在する化合物または金属を「準主要な化合物」として示した。この主要、準主要の違いは一致する回折ピークの数、およびピークの高さを考慮し決定した。さらに、サンプリング試料中に存在する可能性のある化合物または金属は「存在する可能性のある化合物 (金属)」として示した。

① PbBi 60wt.%- Na 40wt.% 575℃、塊状 (T1)、図 3-16

主要な化合物 : BiNa_3 , $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$

準主要な化合物 : BiNa

存在する可能性のある化合物 (金属) : Pb_3Na , PbNa , Bi

反応生成物の主要な成分は BiNa_3 と $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ の 2 つといえる。 BiNa は BiNa_3 と $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ の量ほどはないが存在している。また、 Pb_3Na と PbNa は回折角度が一致している箇所もあるが、存在する量は極微量と考えられる。

② PbBi 60wt.%- Na 40wt.% 575℃、砂状 (T2)、図 3-17

主要な化合物 : BiNa_3 , $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$

準主要な化合物：－

存在する可能性のある化合物（金属）：PbNa, Pb₃Na, BiNa, Bi

反応生成物の主要な成分は BiNa₃, Pb₄Na₁₅ の 2 つといえる。また、PbNa は存在する可能性は高いと考えられる。Pb₃Na の回折角度は一致しているが、単独で一致しているところが 1 箇所なので、存在量は極微量と考えられる。

T1 と T2 を比較すると同一成分、同一温度でのサンプリングで塊状と砂状の性状による化合物の大きな違いはない。回折強度は砂状の方が塊状よりも弱い。

③ PbBi 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、塊状 (T3)、図 3-18

主要な化合物：BiNa₃, Pb₄Na₁₅

準主要な化合物：PbNa, BiNa

存在する可能性のある化合物（金属）：Pb₃Na

反応生成物の主要な成分は BiNa₃, Pb₄Na₁₅ の 2 つといえる。また、PbNa は主要な化合物と同程度の量が存在する可能性がある。Pb, Na および Pb₂Na₅ の存在の可能性はほとんどない。Pb₃Na の回折角度は一致しているが、単独で存在しているところが少ないので、存在する可能性があるが、その量は少ないと思われる。

T1 と T2 のサンプリング試料と比較すると存在する化合物の種類が多い。これはサンプリング温度の違いによるものと考えられる。サンプリング温度が低下しているため、液体ナトリウムの各元素の溶解度が低下して、その分、化合物となって生成（晶出）していると考えられる。

④ PbBi 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、砂状 (T4)、図 3-19

主要な化合物：BiNa₃, Pb₄Na₁₅

準主要な化合物：

存在する可能性のある化合物（金属）：PbNa, Pb₃Na, Pb, Na, Bi

反応生成物の主要な成分は BiNa₃, Pb₄Na₁₅ の 2 つといえる。また、PbNa は存在する可能性は高い。Pb, Na および Pb₃Na は存在する可能性があると考えられる。BiNa は存在しない。

T1 と T2 のサンプリングと比較するナトリウム-鉛系金属間化合物の存在する可能性が高い。これは前述のようにサンプリング温度の違いによるものと考えられる。

T2 と同様に回折強度は砂状の方が塊状よりも弱い。

⑤ PbBi 60wt.%- Na 40wt.% 730°C、塊状 (T5)、図 3-20

主要な化合物：BiNa₃, Pb₄Na₁₅

準主要な化合物：BiNa

存在する可能性のある化合物（金属）：Pb₃Na, Pb, Na

反応生成物の主要な成分は BiNa₃, Pb₄Na₁₅ の 2 つといえる。また、BiNa は存在する可能性は高いが生成量は少ない。Pb, Na および Pb₃Na は存在する可能性があると考えられる。

PbNa は存在しない。

T1、T2、T3、T4 のサンプリングと比較すると BiNa_3 、 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ 以外は存在する化合物は非常に少ない。これはサンプリング温度が 730°C と高いために、高い温度域でしか存在できない化合物のみが生成しているためと考えられる。このサンプリング温度であると固体として存在する可能性のあるのは融点が $845 \pm 5^\circ\text{C}$ の BiNa_3 のみである。

⑥ PbBi 6wt.%- Na 94wt.% 275°C 、砂状 (T6)、図 3-2 1

主要な化合物 (金属) : Na

準主要な化合物 : BiNa_3 、 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$

存在する可能性のある化合物 : BiNa, PbNa

反応生成物の主要または準主要な成分は Na, BiNa_3 、 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ の 3 つである。Na の回折ピークが最も強く出ている。 BiNa_3 、 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ も同様に存在するが、Na より強くない。BiNa および PbNa は存在する可能性がある。

ナトリウムが 94wt.% と鉛-ビスマスに比べて多いのでナトリウムが単独で存在しているものと考えられる。

⑦ PbBi 6wt.%- Na 94wt.% 350°C 、砂状 (T7)、図 3-2 2

主要な化合物 (金属) : Na

準主要な化合物 : BiNa_3 、 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$

存在する可能性のある化合物 : PbNa

反応生成物の主要な成分は Na および BiNa_3 の 2 つである。Na の回折ピークが最も強く出ている。 BiNa_3 も同様に存在するが、Na より強くない。 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ は存在しているが、それほど多くない。

T6 と動揺にナトリウムが 94wt.% と鉛-ビスマスに比べて多いのでナトリウムが単独で存在しているものと考えられる。

T6 と T7 を比較すると、ほとんど同一の回折ピークが得られている。サンプリング温度が異なっても反応生成物に大きな違いはない。

⑧ PbBi 90wt.%- Na 10wt.% 400°C 、砂状 (T8)、図 3-2 3

主要な化合物 (金属) : Na, BiNa_3 、 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$

準主要な化合物 :

存在する可能性のある化合物 (金属) : Bi, Pb_3Na

反応生成物の主要な成分は Na, BiNa_3 、 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ の 3 つである。Na の回折ピークが最も強く出ている。 BiNa_3 、 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ も同様に存在するが、Na より強くない。Bi は存在する可能性がある。 Pb_3Na も存在するかもしれないがその可能性は非常に低い。Pb, PbNa および BiNa は存在しない。

このサンプリング試料の特徴はナトリウムが 10wt.% と鉛-ビスマスの重量比に比べて少ないのに、単独で検出されていることである。

⑨ PbBi 90wt.%- Na 10wt.% 320°C、塊状 (T9)、図 3-24

主要な化合物 : BiNa_3

準主要な化合物 : $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$, BiNa , PbNa

存在する可能性のある化合物 (金属) : Bi

反応生成物の主要な成分は BiNa_3 である。 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ 、 BiNa および PbNa も存在するが主要な化合物ほど多くは存在しない。 Bi は存在するかもしれないが極微量と思われる。

⑩ PbBi 90wt.%- Na 10wt.% 320°C、塊状 (T10)、図 3-25

主要な化合物 : BiNa_3 , BiNa

準主要な化合物 (金属) : Pb , $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$,

存在する可能性のある化合物 (金属) : PbNa , Na , Bi

反応生成物の主要な成分は BiNa_3 と BiNa の 2 つである。 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ および Pb は次に多く存在すると思われる。また、 PbNa も存在するが量は少ないと思われる。 Na および Bi は存在するかもしれないが極微量と思われる。

T9 と T10 同一の試料でサンプリング試料の色が異なるだけである。主要な化合物の回折ピークは大きな違いはないが、T10 の方が $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ の量が少ないように思われる。また、T10 ではナトリウムと鉛の存在など微量成分で僅かな違いがある。

⑪ PbBi 90wt.%- Na 10wt.% 420°C、塊状 (T11)、図 3-26

主要な化合物 : BiNa_3

準主要な化合物 : BiNa , $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$, Pb_2Na_5

存在する可能性のある化合物 (金属) : PbNa , Pb , Pb_3Na

反応生成物の主要な成分は BiNa_3 であり、 BiNa および $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ は BiNa_3 より少ないと思われる。 PbNa , Pb も存在するが極微量である。 Pb_2Na_5 は存在する可能性が高く、存在するとしたら、その存在量も多いと思われる。 Pb_3Na は存在するかもしれない。 Na , Bi は存在しない。

⑫ PbBi 90wt.%- Na 10wt.% 420°C、塊状 (T12)、図 3-27

主要な化合物 : BiNa_3

準主要な化合物 (金属) : BiNa , PbNa , Pb_2Na_5 , Pb

存在する可能性のある化合物 (金属) : $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$, Bi , Pb_3Na

反応生成物の主要な成分は BiNa_3 ある。 BiNa , PbNa および $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ も存在するが主要な化合物ほど多くは存在しないと思われる。 Pb_2Na_5 は存在するとしたら、その存在量も多いと思われる。 Pb は微量だが存在していると思われる。

T11 と T12 を比較すると、回折ピークはほとんど同じでサンプリング試料の色による成分の違いはないと思われる。この 2 つのサンプリング試料の特徴は Pb_2Na_5 が存在する可能性が高いことである。

⑬ PbBi 90wt.%- Na 10wt.% 620°C、砂状 (T13)、図 3-28

主要な化合物 (金属) : Bi

準主要な化合物 : BiNa, BiNa₃

存在する可能性のある化合物 (金属) : Pb, Pb₄Na₁₅

反応生成物の主要な成分は Bi ある。次に BiNa が多く存在する。BiNa および Pb₄Na₁₅ も存在するが主要な化合物ほど多くは存在しないと思われる。同定できていない 2 つの大きなピークがある。

鉛-ビスマス-ナトリウム 3 成分系のサンプリング試料の解析結果は前報とよく一致している。また、試料によりデータ処理システムでは同定できない Pb₃Na の回折ピークを同定することができた。

3. 3 鉛-ナトリウムおよびビスマス-ナトリウム 2 成分系

① Bi 60wt.%- Na 40wt.% 730°C、塊状 (B1)、図 3-29

主要な化合物 : BiNa₃

準主要な化合物 (金属) : BiNa, Bi

存在する可能性のある化合物 (金属) : Na

反応生成物の主要な成分は BiNa₃ といえる。また、Bi および BiNa は存在する可能性は高いが生成量は少ない。Na は存在するかもしれない。

ほとんどの回折ピークは Bi, Na および Bi-Na 系化合物であるが、それだけでは同定できない回折ピークもある。

② Pb 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、塊状 (B2)、図 3-30

主要な化合物 : PbNa

準主要な化合物 (金属) : Pb₃Na, Pb

存在する可能性のある化合物 (金属) : Na, Pb₄Na₁₅

反応生成物の主要な成分は PbNa である。また、Pb₃Na および Pb₄Na₁₅ は存在するが生成量は少ない。Pb も比較的多く存在すると考えられる。

ほとんどの回折ピークは Pb, Na および Pb-Na 系化合物であるが、それだけでは同定できない回折ピークもある。

③ Pb 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、砂状 (B3)、図 3-31

主要な化合物 : Pb₄Na₁₅,

準主要な化合物 : PbNa

存在する可能性のある化合物 (金属) : Pb₃Na, Pb, Na

反応生成物の主要な成分は Pb₄Na₁₅ および PbNa の 2 つといえる。Pb₄Na₁₅ の量の方が PbNa より多いと思われる。また、Pb, Pb₃Na は存在すると思われる。Na は存在すると考えられ

るが量は多くない。

B2 と B3 を比較すると、サンプリングは同一条件であるが、砂状 (B3) の方が Pb_4Na_{15} を多く含んでいるように思われる。サンプリング試料の性状により含まれる金属間化合物に違いがあると思われる。

④ Pb 78.31wt.%- Na 21.69wt.% 440°C、塊状 (B4)、図 3-3 2

主要な化合物： Pb_4Na_{15} , PbNa

準主要な化合物： Pb_3Na

存在する可能性のある化合物 (金属)：Pb

反応生成物の主要な成分は Pb_4Na_{15} および PbNa の 2 つといえる。 Pb_3Na は存在し、その量も比較的多いと思われる。Pb は存在すると考えられるが量は多くない。Na は存在しない。

⑤ Pb 80.04wt.%- Na 19.96wt.% 400°C、砂状 (B5)、図 3-3 3

主要な化合物： Pb_4Na_{15}

準主要な化合物：PbNa, Pb_3Na

存在する可能性のある化合物 (金属)： Pb_2Na_5 , Pb

反応生成物の主要な成分は Pb_4Na_{15} といえる。PbNa は存在するが主要な化合物よりは少ない。 Pb_3Na は存在するが量は少ない。Pb, Pb_2Na_5 は存在するかもしれない。Na は存在しない。

⑥ Pb 95.46wt.%- Na 4.54wt.% 390°C、砂状 (B6)、図 3-3 4

主要な化合物： Pb_3Na , PbNa

準主要な化合物： Pb_4Na_{15}

存在する可能性のある化合物 (金属)： Pb_2Na_5 , Pb

反応生成物の主要な成分は Pb_3Na といえる。PbNa は存在するが主要な化合物よりは少ない。 Pb_4Na_{15} は存在するが量は少ない。Pb と Pb_2Na_5 は存在する可能性がある。Na は存在しない。

B4、B4 および B6 を比較すると、回折ピークの出ている角度は 3 つの試料でほとんど一致している。したがって、同一の金属間化合物がサンプリング試料中には存在すると考えられる。構成する金属間化合物の成分の比がサンプリング試料により異なっていると考えられる。また、3 つの試料に共通する角度で同定ができないピークが出ていることも明らかになった。

3 つの試料は単相領域 (成分) を目標に作製した。しかしながら、3 つの試料において共通の回折ピークが得られているということは、サンプリングした試料は単相ではなく複相になっている可能性が高い。しかしながら、鉛-ナトリウム 2 成分系試料 (B6) には明らかに Pb_3Na の回折ピークが得られている。さらに、 Pb_2Na_5 の回折ピークと思われるものも得られている。

4. 考察

本試験による金属間化合物の生成や溶解を理解するうえで重要な基礎データである鉛-ナトリウム2元系およびビスマス-ナトリウム2元系状態図から XRD の試験結果を考察する。それぞれの状態図上に存在する金属間化合物の融点（分解点）を一覧表にして表4-1に示す。また、ナトリウム中の鉛およびビスマスの溶解度を図4-1に示す⁶⁾。また、鉛-ビスマス2元系状態図を図4-2に示す⁴⁾。

4. 1 鉛-ビスマス-ナトリウム3成分系

試料成分は大きく分類して3種類（ナトリウム高濃度、ナトリウム中濃度およびナトリウム低濃度）あるので、それぞれの試料成分に応じて反応生成物について考察する。

① ナトリウム中濃度（60wt.% PbBi-40wt.% Na：試料No. T1～T5）

すべてのサンプリング試料において BiNa_3 と $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ が主要な成分として得られている。ビスマス-ナトリウム2元系状態図より、いずれのサンプリング温度（730℃、575℃および320℃）で固体として存在する可能性があるのは融点が845℃の BiNa_3 のみである。 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ の融点は386℃であるため、575℃と730℃のサンプリング温度では融点を超えるため固体では存在しない。このことから、 BiNa_3 はナトリウムと鉛ビスマスの両方が液体になった時点で反応が起き化合物が生成され、それがナトリウム液体中に溶解されずサンプリング温度まで残留していたものと考えられる。サンプリング試料中には BiNa_3 が最も回折強度が強く、存在量も多い。 BiNa_3 の生成量が多い理由として、他の金属間化合物に比べて生成しやすいと考えるのが一般的である。これは BiNa_3 が表4-1に示した金属間化合物の中で最も高い融点を有していることから推測される。化合物の融点が高いということは一般に高温まで安定に存在することを意味しており、生成しやすいことを示唆している。このことから、 BiNa_3 は他の化合物に比べて生成しやすく、その量も多いと考えられる。

サンプリング温度が575℃と730℃の試料中の $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ はサンプリング後、冷却された際にナトリウム中から生成（晶出）したものと考えられる。図4-1から575℃および930℃ではナトリウム中の鉛の溶解度は100wt.%である。そのため、サンプリング温度では溶液中に固体として存在している可能性はない。サンプリングした際に試料に付着した溶液が冷却され、そのナトリウム溶液中から晶出したものと考えられる。 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ が他の鉛-ナトリウム系化合物に比べて生成しやすい理由は明らかではないが、二つの原因が考えられる。一つはナトリウム溶液中の鉛の濃度である。これは最初の試料成分（ナトリウム-鉛ビスマス）に依存するが、ナトリウム溶液が $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ の晶出に適した濃度になっていると考えられる。しかしながら、試験中のナトリウム中の鉛濃度については不明である。もう一つは $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ の融点が386℃と鉛-ナトリウム系化合物の中でも3番目に高いことである。1番目、2番目は Pb_4Na_9 の403℃、 Pb_2Na_5 の391℃と非常に近い。また、これら2つの化合物は非化学量論組成がない。このことは3つの化合物には熱的な安定性には大きな違いはなく、生成しやすさは同程度と考えられる。液体のように局所的に成分が変化しやすいような状態では化学量論組成のある $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ が安定に存在する可能性が高いと考えられる。

320℃のサンプリングでは BiNa_3 、 $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ 、 BiNa 、 PbNa 、 Pb_3Na の融点よりも温度が低いため、反応が生じた時点で生成され、それらがナトリウム液体中に残留していたものと考えられる。

② ナトリウム高濃度 (6wt.% PbBi-94wt.% Na : 試料 No. T6~T7)

ナトリウムが高濃度のこれらのサンプリング試料はNaが主要な成分である。BiNa₃とPb₄Na₁₅の回折ピークも検出されているが、ナトリウムの量よりは少ないと考えられる。この試料成分においてはナトリウムが潤沢にあるため、すべての鉛ビスマスがナトリウムと反応しつくし、それでも反応していないナトリウムがある状態と考えられる。ナトリウムと鉛ビスマスの両方が液体になった時点で反応が生じ、反応生成物がナトリウム溶液中に粒子状で存在しているものと考えられる。最初に反応が生じた時点ですべての鉛ビスマスが反応に使われているため、サンプリング温度が変わっても、反応生成物には影響がないと思われる。そのため、サンプリング温度が275℃と350℃で変わっても、同定された化合物の成分は同一であると考えられる。

本試験のナトリウム高濃度の成分は「鉛ビスマスのナトリウム中移行挙動予備試験」³⁾の試験条件に近い。鉛ビスマス濃度は3.6wt.%で鉛ビスマス、ナトリウムとも400℃の液体状態である。XRDの解析結果はよく一致しており、ともにNa, BiNa₃およびPb₄Na₁₅が同定されている。このことは固体-固体と液体-液体の最初の試料状態が異なっているにもかかわらず、反応が起こるナトリウムと鉛ビスマスの界面では同様の現象が生じていることを示唆しているかもしれない。

③ ナトリウム低濃度 (90wt.%PbBi-10wt.%Na : 試料 No. T8~T13)

このナトリウム低濃度のサンプリング試料は作製方法が試料により異なっているため、作製方法であるサンプリング条件(表2-2)を加味しながら、生成している化合物の生成過程を検討する必要がある。

試料 No. T8 では試料の溶解方法として、鉛ビスマスを試験容器底部に置き、その上にナトリウムを置いて溶解した。その後、ナトリウムを追加で試験容器内に投入し、651℃まで一旦加熱し、降温中の400℃でサンプリングを実施した。このサンプリング試料ではNa, BiNa₃およびPb₄Na₁₅が主要な生成物である。ここで同定されたナトリウムは追加投入したナトリウムが鉛ビスマスと未反応のまま検出されたと考えられる。試料は650℃まで加熱しているため、その温度まで溶液中に固体として存在するのはBiNa₃のみである。そのため、検出されたBiNa₃はナトリウムと鉛ビスマスが液体になった時点の反応で生じたものが溶解せずに残留していたものと考えられる。それ以外のPb₄Na₁₅, Pb₃Naはサンプリング後に冷却される途中で生成したものと考えられる。

試料 No. T9 および T10 はナトリウムを試験容器底部に置き、その上にPbBiを置いて溶解した。さらに、それらが溶解後、PbBiを試験容器内に追加した。サンプリング温度は320℃のため、XRDにて検出されたBiNa₃, BiNa, Pb₄Na₁₅, PbNaはナトリウムと鉛ビスマスが液体になった最初の反応で生じたものが溶解せずに残留していたものと考えられる。また、PbおよびBiも同定されているが、これらは反応生成物が生成された後に化合物を形成しなかったものが単独で残留したものと考えられる。鉛-ビスマス2元系状態図より、当初の鉛-55at.%ビスマスの共晶組成より化合物の生成により、成分比がずれた場合は鉛、ビスマスとも単独(固

溶体) で存在する可能性があると考えられる。

試料 No. T11 および T12 はナトリウムを試験容器底部に、その上に PbBi を所定の試料重量を置き、試料を加熱した。後で試料を追加することはしなかった。同定された化合物は BiNa_3 , BiNa , $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$, PbNa , Pb_2Na_5 , Pb_3Na と多くの種類が存在するが、サンプリング温度の 420°C において固体で存在するのは BiNa_3 と BiNa のみである。この2つの化合物は同定された化合物の中でも回折ピークが強く出ており、多く存在している。そのため、これらの化合物はナトリウムと鉛ビスマスが液体になった最初の反応で生じたものが溶解せずに残留していたものと考えられる。それ以外の化合物については、前述の2つの化合物に比べれば回折ピークも強くでていないことから、サンプリング試料の冷却中に生成されたものと考えられる。

試料 No. T13 は T11 および T12 と同様にナトリウムを試験容器底部に、その上に PbBi を所定の試料重量を置き、試料を加熱した。後で試料を追加することはしなかった。 682°C まで試料を加熱し、その後、降温させて 620°C でサンプリングを行った。XRD において同定されたものには Bi , BiNa_3 , BiNa , $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ がある。このうち、 682°C まで固体で存在するのは BiNa_3 である。そのため、 BiNa_3 はナトリウムと鉛ビスマスが液体になった最初の反応で生じたものが溶解せずに残留していたものと考えられる。このサンプリング試料では Bi が非常に多く検出されている。これは、元の試料成分はナトリウムが 10wt.%と少なく、加熱温度が 682°C と高温のため、ナトリウムが蒸発し、試料内のナトリウムが少なくなったため、未反応の Bi が現れたものと考えられる。同様に未反応の鉛も XRD では検出されている。

4. 2 ビスマス-ナトリウム 2 成分系 (試料 No. B1)

ビスマス-ナトリウム系のサンプリング試料では BiNa_3 , BiNa , Bi および Na が XRD により検出されている。 BiNa_3 が最も多く存在していると思われる。サンプリング温度が 730°C であるため、その温度で固体として存在するのは BiNa_3 のみである。したがって、 BiNa はサンプリング後、冷却中に生成したものと思われる。ビスマスおよびナトリウムは微量であるが、未反応のものが残ったと思われる。

4. 3 鉛-ナトリウム 2 成分系 (試料 No. B2~B6)

鉛-ナトリウム 2 成分系で B4~B6 の試料は Pb_2Na_5 , Pb_4Na_9 および Pb_3Na の金属間化合物を目標に溶製している。これらの化合物は JCPDS のデータベースにない。そこで、目標とした金属間化合物単相の試料が得られれば、それらを鉛-ナトリウム 2 成分系のデータとして蓄積し、鉛-ビスマス-ナトリウム 3 成分系試料の XRD の解析結果を考察する際の基礎データになると考えた。

① 60wt.% Pb-40wt.% Na : 試料 No. B2 および B3

本試料はナトリウムを試験容器底部に、その上に鉛を所定の試料重量を置き試料を加熱している。試験容器中の試料がすべて溶解する 583°C まで加熱し、その後、降温して生成物が出現した時点でサンプリングを行っている。塊状と砂状の2種類の生成物が得られているが、両者の生成物に含まれる化合物が異なっている。塊状は PbNa , Pb_3Na および Pb が主成分であ

る。それに対して、砂状は Pb_4Na_{15} が主成分である。このように生成物の形状により、構成する生成物が異なる原因については不明である。

② 78.31wt.% Pb-21.69wt.% Na : 試料 No. B4 (Pb_2Na_5)

本試料は鉛-ナトリウム 2 元系状態図上の Pb_2Na_5 を目標に溶解している。溶製はナトリウムを試験容器底部に、その上に鉛を所定の試料重量を置き試料を加熱している。試験容器中の試料がすべて溶解する 446°C まで加熱し、その後、降温して生成物が出現した時点でサンプリングを行っている。XRD の同定結果では主要な化合物として Pb_4Na_{15} と $PbNa$ が得られている。これらの化合物により生成物の同定が可能であるということは、 Pb_2Na_5 を単相で得ることはできなかった。この原因として、以下のことが考えられる。

- (1) Pb_2Na_5 は鉛-ナトリウム 2 成分系状態図上で非化学量論組成が存在しないこと。非化学量論組成が存在しないということは、成分が少しでもずれると単相ではなく、2 相状態になる。今回の試料は Na を含んでおり、ナトリウムは鉛に比べて蒸気圧が高く溶解中に蒸気になりやすいため、溶解中に成分が状態図上でナトリウムの少ない側にずれる可能性が考えられる。
- (2) 鉛-ナトリウム 2 成分系状態図から、この成分で液相から冷却すると初晶 β Pb_4Na_9 が現れ、その後、391°C で液相は固体の Pb_2Na_5 になる。したがって、今回の試験のような溶解方法では初晶 β Pb_4Na_9 が残留するため、単相にはならない。

③ 80.04wt.% Pb-19.96wt.% Na : 試料 No. B5 (Pb_4Na_9)

本試料は状態図上で Pb_4Na_9 を目標に溶解している。溶製は No. B4 と同様にナトリウムを試験容器底部に、その上に鉛を所定の試料重量を置き試料を加熱している。試料がすべて溶解する 444°C まで加熱し、その後、冷却して生成物が現れた 400°C 近傍でサンプリングを行っている。状態図上では Pb_4Na_9 の融点は 403°C なので、液相より現れた生成物は Pb_4Na_9 の可能性が高い。しかしながら、XRD の同定結果では主要な化合物として Pb_4Na_{15} と $PbNa$ が得られている。特に Pb_4Na_{15} の方が多く得られている。このことから、得られた生成物は Pb_4Na_9 単相ではないといえる。これらの原因として、前述の非化学量論組成のない化合物であるため、溶製が非常に難しいということが挙げられる。特に本サンプリング試料は XRD のピーク強度より Pb_4Na_{15} 側にずれていたと考えられる。

Pb_4Na_9 化合物の格子定数の情報がなかったため、回折ピーク角度の算出ができなかった。そのため Pb_4Na_9 化合物の同定は困難であるが、試料中に同定不明な回折ピークが存在すれば、それが Pb_4Na_9 の回折ピークである可能性がある。しかしながら、同定不明の回折ピークも少なく、 Pb_4Na_9 の存在の可能性を示すことは難しいと思われる。

④ 95.46wt.% Pb-4.54wt.% Na : 試料 No. B6 (Pb_3Na)

本試料は状態図上で Pb_3Na を目標に溶解している。溶製は鉛を試験容器底部に、その上にナトリウムを所定の試料重量を置き試料を加熱している。これは鉛重量が非常に多く、ナトリウム重量が少ないためである。試料がすべて溶解する 456°C まで加熱し、その後、降温し生成物が現れた時点でサンプリングを行っている。XRD の同定結果では Pb_3Na の回折ピークが

強く、次に PbNa が強く得られている。Pb₃Na は JCPDS のデータベースには無いが結晶構造と格子定数の情報から算出した結果を用いた。この結果から、本試料は PbNa, Pb₄Na₁₅ も存在するが目標とした Pb₃Na 化合物がほぼ得られていると考えられる。

⑤鉛-ナトリウム 2 成分系化合物のまとめ

今回の鉛-ナトリウム 2 成分系化合物の試験ではビスマス-ナトリウム 2 成分系に比べて、非常に多くの化合物が生成（存在）している。この原因の一つには、前述のようにそれぞれの金属間化合物の融点が 403℃～320℃の間にあり、融点が近いために熱力学的な相安定性も似ているものと思われる。そのため、熱力学的にはどの相が出現してもよい状況で、溶液の成分が少しずれただけでいろいろな相が出現するものと思われる。

また、試料の溶製方法にも原因があると思われる。試料がすべて溶解されたときに均一に溶解（攪拌）されていないという点である。さらに、試料を高温で保持するとナトリウムが蒸発し成分がずれることが考えられるため、高温での保持は難しい点がある。

以上のような鉛-ナトリウム 2 成分系には困難な点があるため、想定していた単相のサンプリング試料が得られなかったと推測される。

4. 4 反応生成物の生成・溶解モデル

これまで、ナトリウムと鉛ビスマスが反応して生成される化合物について、ナトリウムと鉛ビスマスの成分比で分類して考察した。ここでは本試験におけるナトリウムと鉛ビスマスの反応生成物の生成と溶解モデルを提案する。

(1) ナトリウム-鉛ビスマス系

図 4-3 は本試験におけるナトリウム-鉛ビスマス系反応生成物の生成・溶解モデルである。縦軸は温度、横軸は試験時間経過を示す。図中の青線は容器中の試料温度を表す。加熱中は固体→液体の融解熱や反応による溶解熱や生成熱があり、必ずしも直線的に上昇するわけではないが、便宜的に直線で表している。また、ナトリウムと鉛ビスマスの成分比に依存して、反応生成物の種類やその生成量も変化すると考えられるが、ここでは反応生成物を特定せずに、ビスマス-ナトリウム系化合物、鉛-ナトリウム系化合物として示す。

- ① 加熱開始時でナトリウム、鉛ビスマスともに固体である。したがって、反応は起こらない。
- ② ナトリウムの融点直上ではナトリウムが溶解する（液体となる）。この時点では鉛ビスマスは溶解していない（固体状態）ため、反応は起こらない。
- ③ 鉛ビスマスの融点直上では鉛ビスマスが溶解し液体となり、液体ナトリウムと急激な反応を起こす。さらに、反応によりビスマス-ナトリウム系化合物と鉛-ナトリウム系化合物の両方の金属間化合物が反応生成物として生成する。
- ④ 鉛-ナトリウム液相線直下では溶液中にビスマス-ナトリウム系化合物と鉛-ナトリウム系化合物の両方の反応生成物が共存している。生成物の大きさは反応を生じた時より成長または凝集が起きて大きくなっていると考えられる。
- ⑤ 鉛-ナトリウム液相線直上では鉛-ナトリウム系化合物の融点を超えるため、鉛-ナトリウム系化合物は固体として存在できず、溶液中に溶解する。そのため、溶液中に固体とし

て存在するのは融点の高いビスマースーナトリウム系化合物だけである。ただし、ナトリウム溶液の温度にもよるが、ナトリウム中の鉛の溶解度が大きい場合には鉛-ナトリウム 2 元系の液相線よりも低い温度で鉛-ナトリウム系化合物はナトリウム中に溶解する可能性もある。

- ⑥ ビスマースーナトリウム液相線直下ではビスマースーナトリウム系化合物も溶液中に徐々に溶解していき、量も少なくなってくる。
- ⑦ ビスマースーナトリウム液相線直上ではビスマースーナトリウム系化合物の融点を超えるため、化合物は溶解する。ただし、鉛-ビスマス系化合物と同様にナトリウム中の溶解度の関係からビスマースーナトリウム 2 元系の液相線よりも低い温度でナトリウム中に溶解する可能性もある。

(2) ビスマースーナトリウム系

図 4-4 は本試験におけるビスマースーナトリウム系反応生成物の生成・溶解モデルである。縦軸は温度、横軸は試験時間経過を示す。図中にナトリウムとビスマスの反応生成物は BiNa_3 と BiNa の 2 種類で示した。

- ① 加熱開始時でナトリウム、ビスマスともに固体である。したがって、反応は起こらない。
- ② ナトリウムの融点直上ではナトリウムが溶解する（液体となる）。この時点ではビスマスは溶解していない（固体状態）ため、反応は起こらない。
- ③ ビスマスの融点 (271°C) 直上ではビスマスが溶解し液体となり、液体ナトリウムと急激な反応を起こす。さらに、反応によりビスマースーナトリウム系の金属間化合物 (BiNa_3 と BiNa) が反応生成物として生成する。
- ④ BiNa の融点直下では溶液中に 2 種類のビスマースーナトリウム系の反応生成物が共存している。生成物の大きさは反応を生じた時より成長または凝集が起きて大きくなっていると考えられる。
- ⑤ BiNa の融点直上では BiNa は固体として存在できず、ナトリウム中に溶解する。そのため、溶液中に固体として存在するのは融点の高い BiNa_3 だけである。
- ⑥ 730°C のサンプリング温度近傍では BiNa_3 も残存しているが、ナトリウム溶液中に徐々に溶解する。ナトリウム中へのビスマスの溶解限は鉛に比べて小さいため、ナトリウム中への BiNa_3 の溶解量は小さいと考えられる。

(3) 鉛-ナトリウム系

図 4-5 は本試験における鉛-ナトリウム系反応生成物の生成・溶解モデルである。縦軸は温度、横軸は試験時間経過を示す。ナトリウムと鉛の成分比に依存して、反応生成物の種類やその生成量も変化すると考えられるが、ここでは反応生成物を特定せずに鉛-ナトリウム系化合物として示す。

- ① 加熱開始時でナトリウム、鉛ともに固体である。したがって、反応は起こらない。
- ② ナトリウムの融点直上ではナトリウムが溶解する（液体となる）。この時点では鉛は溶解していない（固体状態）ため、反応は起こらない。

- ③ 鉛の融点(327℃)直上では鉛が溶解し液体となり、液体ナトリウムと急激な反応を起こす。さらに、反応により鉛-ナトリウム系の多種の金属間化合物が反応生成物として生成する。
- ④ 鉛-ナトリウム液相線(約400℃)直下では溶液中に鉛-ナトリウム系化合物の多種の反応生成物が共存している。生成物の大きさは反応を生じた時より成長または凝集が起きて大きくなっているものと考えられる。
- ⑤ 鉛-ナトリウム液相線(約400℃)直上では鉛-ナトリウム系化合物の融点を超えるため、鉛-ナトリウム系化合物は固体として存在できず、ナトリウム溶液中に溶解する。
- ⑥ すべてが溶解後、冷却していくと溶液中に鉛-ナトリウム系金属間化合物が晶出する。晶出する化合物の種類(成分)や量は最初の試料成分に依存して変化する。

本試験では上述のような反応生成および溶解の挙動が生じていると考えられる。

5. 結言

高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究のフェーズⅡの一環として、ナトリウムと鉛ビスマスの反応挙動を明らかにすることを目的に、ナトリウムと鉛ビスマスの静的な条件下での混合試験を行った。さらに、混合試験で生成する反応生成物を同定しその反応生成過程を解明するために、反応生成物のサンプリングを実施し、それらの X 線回折による解析を行った。

その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 今回の試験でナトリウムと鉛ビスマスの 3 成分系の反応により生じる主な反応生成物は BiNa_3 および $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ の 2 つの金属間化合物である。これらの化合物は試料の初期成分、サンプリング温度に関係なく生成していた。
- (2) 反応生成物から Pb_3Na を初めて同定することができた。
- (3) ナトリウムとビスマスの 2 成分系の反応により生じる主な反応生成物は BiNa_3 である。
- (4) ナトリウムと鉛の 2 成分系の反応生成物は複数のナトリウム-鉛系金属間化合物により構成されていた。単相のナトリウム-鉛系金属間化合物は得られなかった。

さらに、サンプリング試料の X 線回折結果より反応生成物の生成と溶解挙動のモデルを提案した。

謝辞

本研究を遂行するに当たり、要素技術開発部・新技術開発試験グループの吉田英一サブリーダー、熱化学安全試験グループの宮原信哉グループリーダー、浜田広次サブリーダーおよび大野修司チームリーダーのご助言・ご協力をいただいた。ここに深く感謝の意を表します。また、一部実験を遂行するに当たり、ご協力をいただいた常陽産業株式会社の黒子耕一氏に心より感謝します。

参考文献

- 1) 堀 徹、川崎信史、笠井重夫、此村 守、“ナトリウム冷却炉の二次系簡素化概念に関する研究—平成 12～13 年度の研究成果のまとめ—”、JNC TY9400 2002-018,(2002).
- 2) 平川 康、黒子耕一、吉田英一：“鉛ビスマス共晶合金とナトリウムとの反応基礎実験”、JNC TN9400 2003-049, (2003).
- 3) 齊藤淳一、高井俊秀、佐川憲彦、大野修司、浜田広次、宮原信哉：“鉛ビスマスのナトリウム中移行挙動予備試験”、JNC TN9400 2003-057, (2003).
- 4) T.B.Massalski et al.: Binary Alloy Phase Diagram 2nd. Edition, ASM, Ohio, p.762, p.773, p.2722 (1990).
- 5) P.Villars and L.D.Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, vols.1-3, ASM, Ohio, p.925 (1985).
- 6) H.U.Borgstedt and Cherian K. Mathews: Applied Chemistry of Alkali Metals, Plenum Press, New York, p.180 (1987).

表 2 - 1 試料の成分

試料No.	試料成分 (wt. %)				試料成分 (at. %)			
	Pb-Bi	Na	Pb	Bi	Pb-Bi	Na	Pb	Bi
T1	60	40	-	-	14.21	85.79	-	-
T2								
T3	60	40	-	-	14.21	85.79	-	-
T4								
T5	60	40	-	-	14.21	85.79	-	-
T6	6	94	-	-	0.70	99.30	-	-
T7	6	94	-	-	0.70	99.30	-	-
T8	90	10	-	-	49.85	50.15	-	-
T9	90	10	-	-	49.85	50.15	-	-
T10								
T11	90	10	-	-	49.85	50.15	-	-
T12								
T13	90	10	-	-	49.85	50.15	-	-
B1	-	40	-	60	-	85.84	-	14.16
B2	-	40	60	-	-	85.73	14.27	-
B3								
B4	-	21.69	78.31	-	-	71.77	28.73	-
B5	-	19.96	80.04	-	-	69.26	30.74	-
B6	-	4.54	95.46	-	-	32.17	67.83	-

表2-2 試料のサンプルリング条件

	試料成分 (wt. %)				採取条件				状態			溶解条件	
	Pb-Bi	Na	Pb	Bi	温度 (°C)	サンプルリング時期	昇温開始からサンプル リングまでの時間 (min.)	形状	色	最高温度 (°C)	下に置いた試料	溶解後の 試料追加	
T1	60	40	-	-	575	最高温度	82	塊状	銀	575	Na	なし	
T2							83	砂状					
T3	60	40	-	-	320	最高温度	54	塊状	銀	322	Na	なし	
T4							56	砂状					
T5	60	40	-	-	730	最高温度	61	塊状	銀	738	Na	なし	
T6	6	94	-	-	275	最高温度	69	砂状	-	277	Na	なし	
T7	6	94	-	-	350	最高温度	77	砂状	銀	352	Na	なし	
T8	90	10	-	-	400	降温中	21	砂状	銀	651	Pb-Bi	Na	
T9	90	10	-	-	320	最高温度	37	塊状	灰	338	Na	Pb-Bi	
T10								塊状	銀				
T11	90	10	-	-	420	最高温度	34	塊状	灰	428	Na	なし	
T12								塊状	銀				
T13	90	10	-	-	620	降温中	25	砂状	灰	682	Na	なし	
B1	-	40	-	60	730	最高温度	47	塊状	銀	731	Na	なし	
B2	-	40	60	-	320	降温中	84	塊状	銀	583	Na	なし	
B3								砂状	-				
B4	-	21.69	78.31	-	440	降温中	26	塊状	銀	446	Na	なし	
B5	-	19.96	80.04	-	400	降温中	21	砂状	銀	444	Na	なし	
B6	-	4.54	95.46	-	390	降温中	25	砂状	銀	456	Pb	Na	

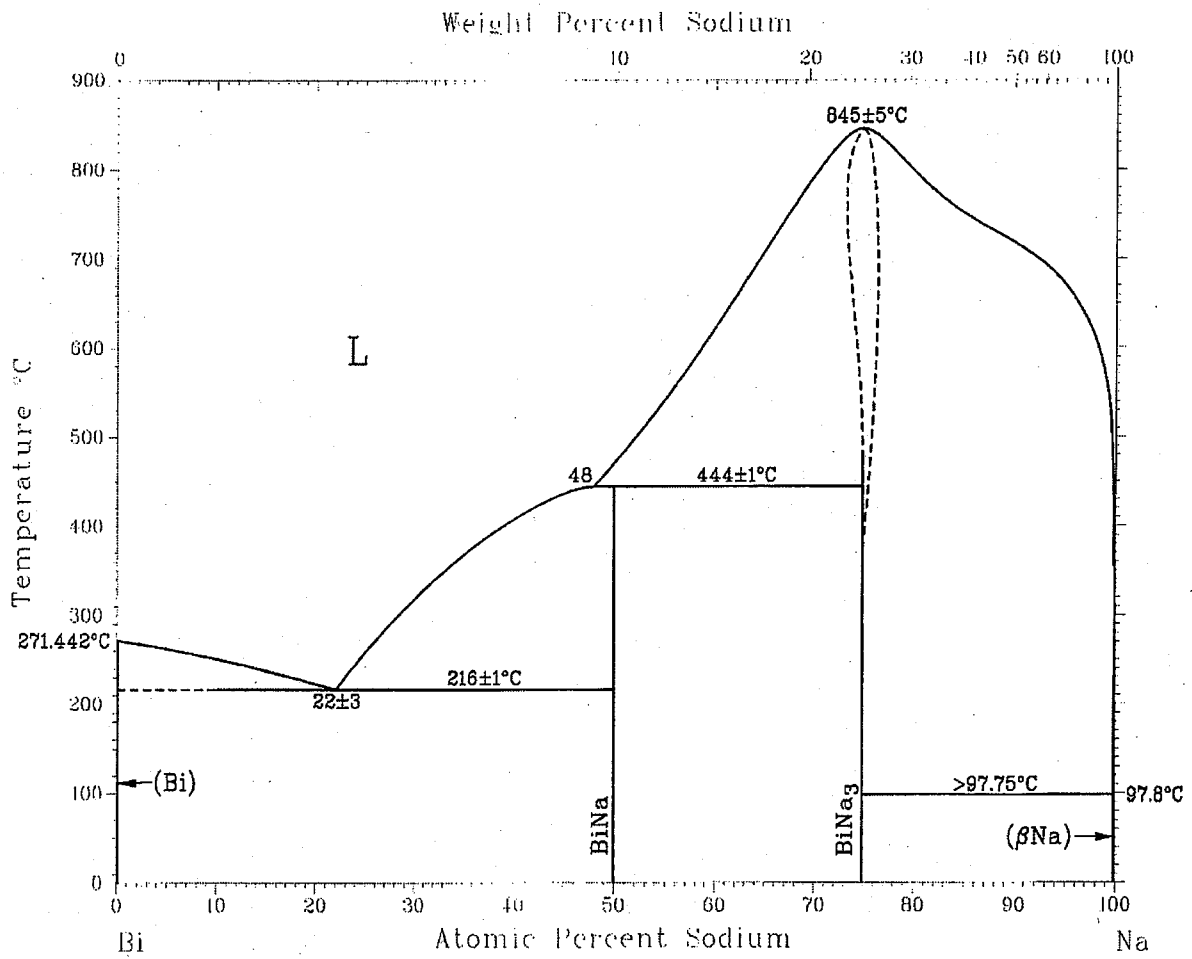


図 2-1 ビスマス-ナトリウム 2 元系状態

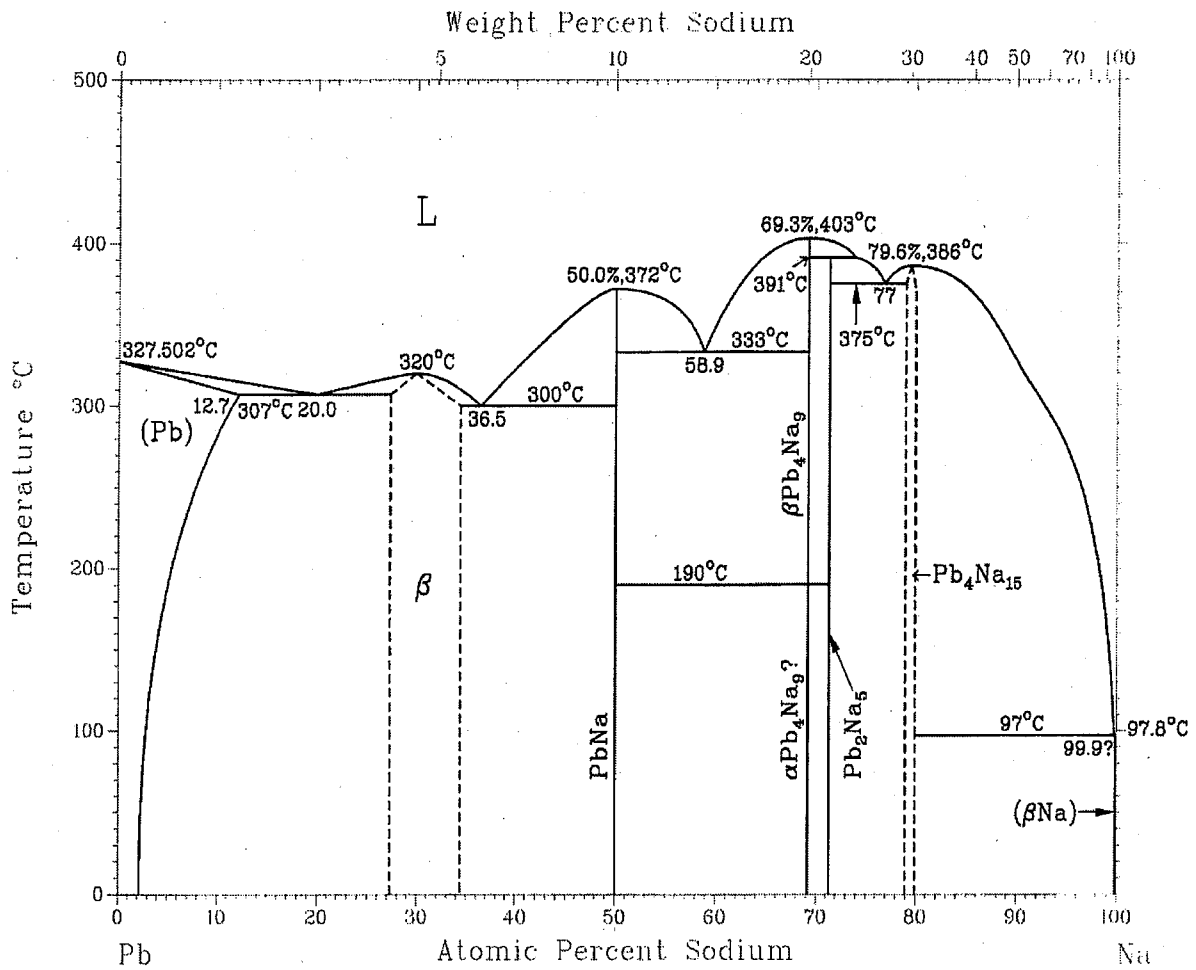


図 2-2 鉛-ナトリウム 2 元系状態

表 2 - 3 X線回折の測定条件

X線発生条件		X線回折条件	
線源	Cu	データ測定範囲	10° ~90°
波長	1.54056Å	スキャン軸	2θ / θ
ゴニオメータ	横型ゴニオメータ	サンプリング間隔	0.02°
管電圧	40 kV	スキャン速度	2° /min.
管電流	35mA	発散スリット	1.00°
		散乱スリット	1.00°
		受光スリット	0.15mm

表 2-4 2元系金属間化合物の結晶構造データ (空間群等)

Pb-Bi Binary System					
Phase	Composition (at%)	Pearson symbol	Space Group	Strukturbericht designation	Prototype
ϵ	27 - 41.6	hP2	$P6_3/mmc$	A3	Mg
Bi-Na Binary System					
Phase	Composition (at%)	Pearson symbol	Space Group	Strukturbericht designation	Prototype
BiNa	50	tP4	$P4/mmm$	$L1_0$	AuCu
$BiNa_3$	73.5 - 77.5	hP8	$P6_3/mmc$	DO_{18}	$AsNa_3$
Pb-Na Binary System					
Phase	Composition (at%)	Pearson symbol	Space Group	Strukturbericht designation	Prototype
β (Pb_3Na)	27 - 34	cP4	$Pm\bar{3}m$	$L1_2$	$AuCu_3$
PbNa	50	tI64	$I4_1/acd$...	PbNa
Pb_4Na_9	~69.2	hP26	$P6_3/mmc$
Pb_2Na_5	~71.4	hR7	$R\bar{3}m$...	Pb_2Na_5
Pb_4Na_{15}	~79 - 80	cI76	$I\bar{4}3d$	$D8_6$	$Cu_{15}Si_4$

表 2 - 5 2 元系金属間化合物の結晶構造データ (格子定数および原子位置)

BiNa						
a=0.489nm		c=0.480nm				
Bi1	1a	4/mmm	x=0	Y=0	z=0	occ.=1
Bi2	1c	4/mmm	x=1/2	y=1/2	z=0	occ.=1
Na	2e	mmm.	x=0	y=1/2	z=1/2	occ.=1
BiNa ₃						
a=0.5448nm		c=0.9655nm			$\gamma = 120^\circ$	
Na1	2b	$\bar{6}m2$	x=0	y=0	z=1/4	occ.=1
Bi	2c	$\bar{6}m2$	x=1/3	y=2/3	z=1/4	occ.=1
Na2	4f	3m.	x=1/3	y=2/3	Z=0.583	occ.=1
Pb ₃ Na						
a=0.4888nm						
Na	1a	$m\bar{3}m$	x=0	y=0	z=0	occ.=1
Pb	3c	4/mm.m	x=0	y=1/2	z=1/2	occ.=1
PbNa						
a=1.058(5)nm		c=1.7746(15)nm				
Na1	16e	.2.	x=1/4	y=0.125	z=1/8	occ.=1
Na2	16f	..2	x=0.625	y=0.625	z=1/4	occ.=1
Pb	32g	1	x=0.0696	y=0.8686	z=0.0633	occ.=1
Pb ₂ Na ₅						
a=0.554nm		c=2.315nm			$\gamma = 120^\circ$	
Pb	6c	3m	x=0	y=0	z=0/07	occ.=1
Sodium not refined						
Pb ₄ Na ₁₅						
a=1.329nm						
Na1	12a	4.	x=3/8	y=0	z=1/4	occ.=1
Pb	16c	.3.	x=0.208	y=0.208	z=0.208	occ.=1
Na2	48e	1	x=0.12	y=0.16	z=0.96	occ.=1

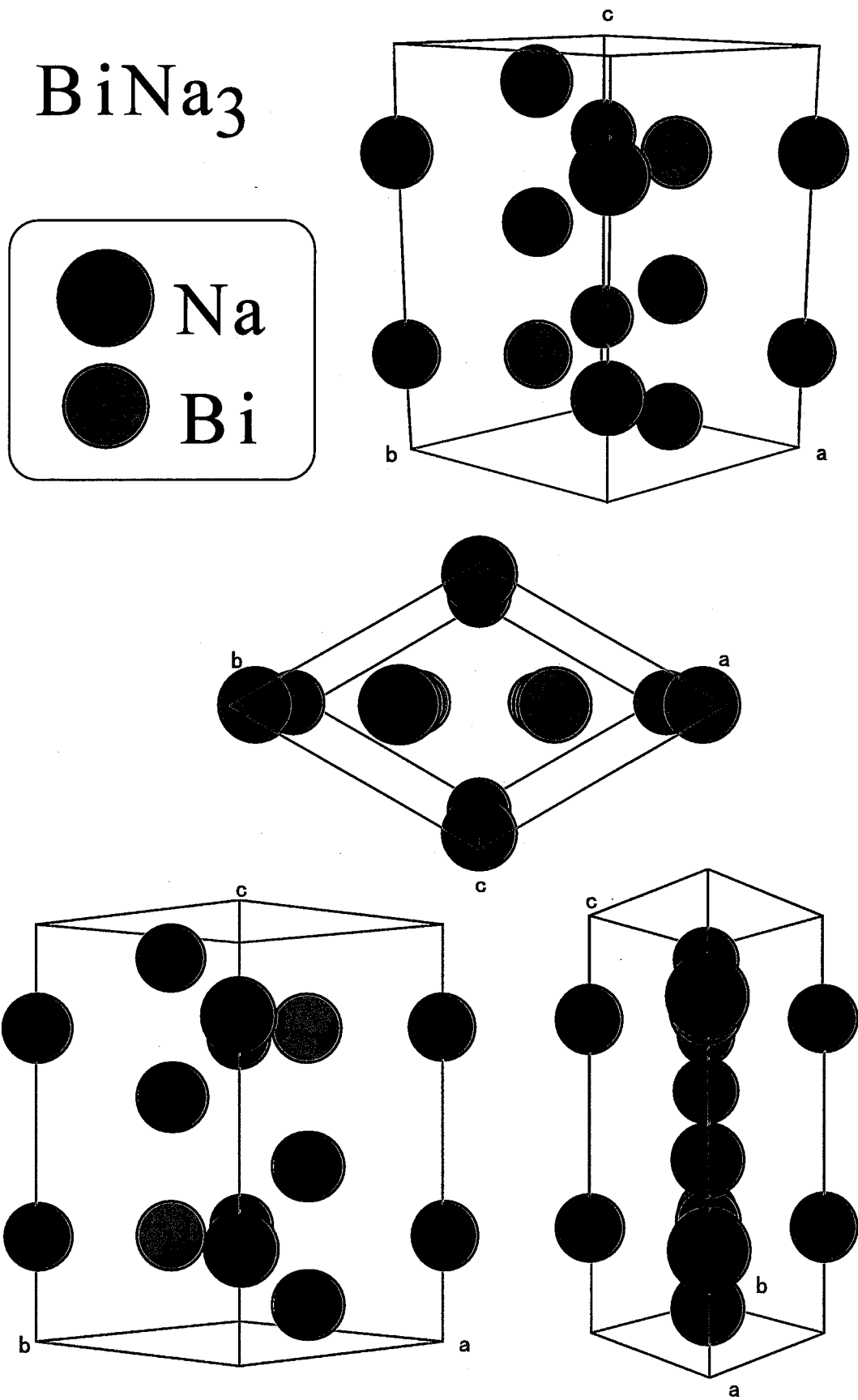


図 2-3 (a) BiNa₃ の結晶構造

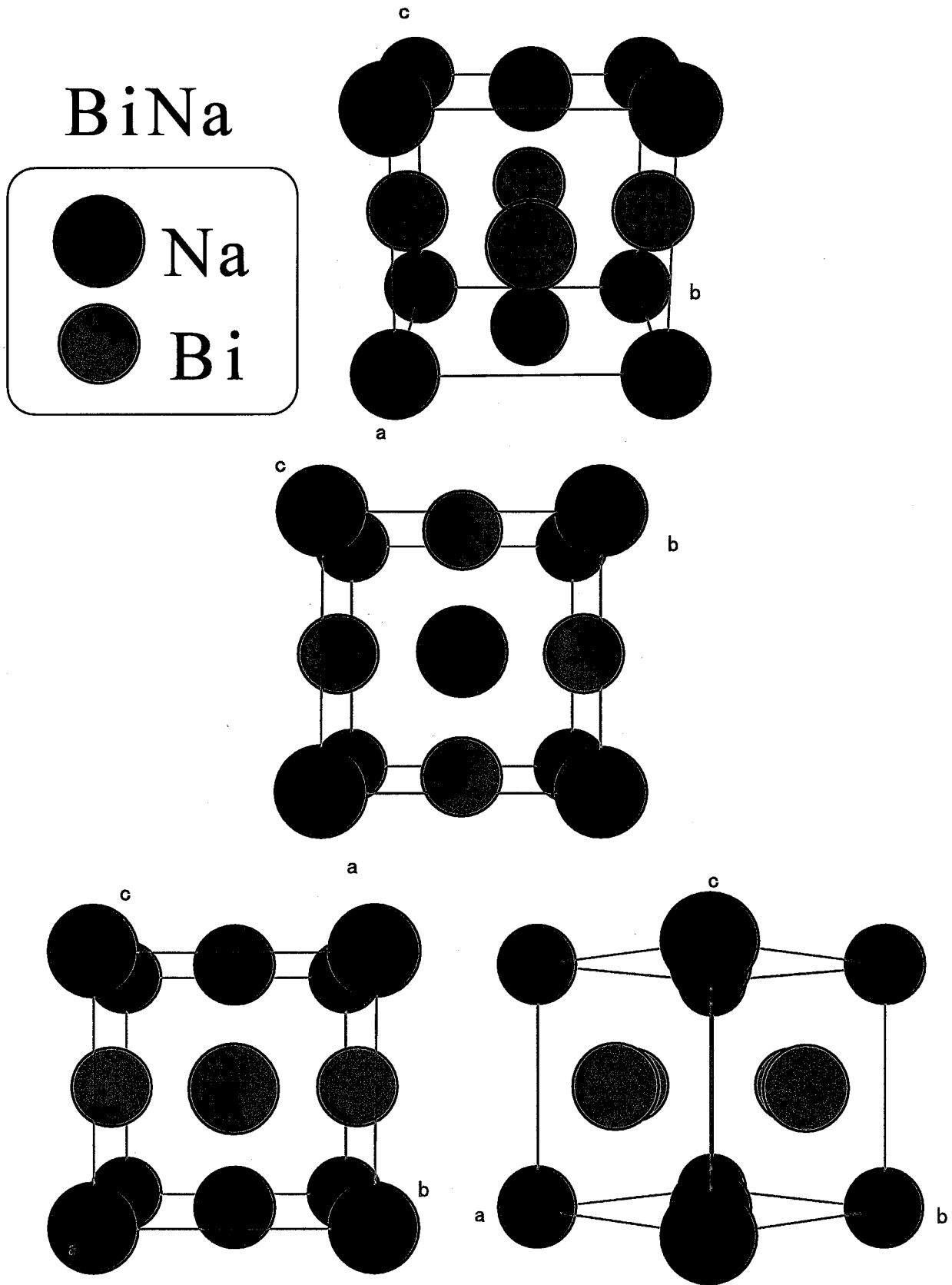


図 2-3 (b) BiNa の結晶構造

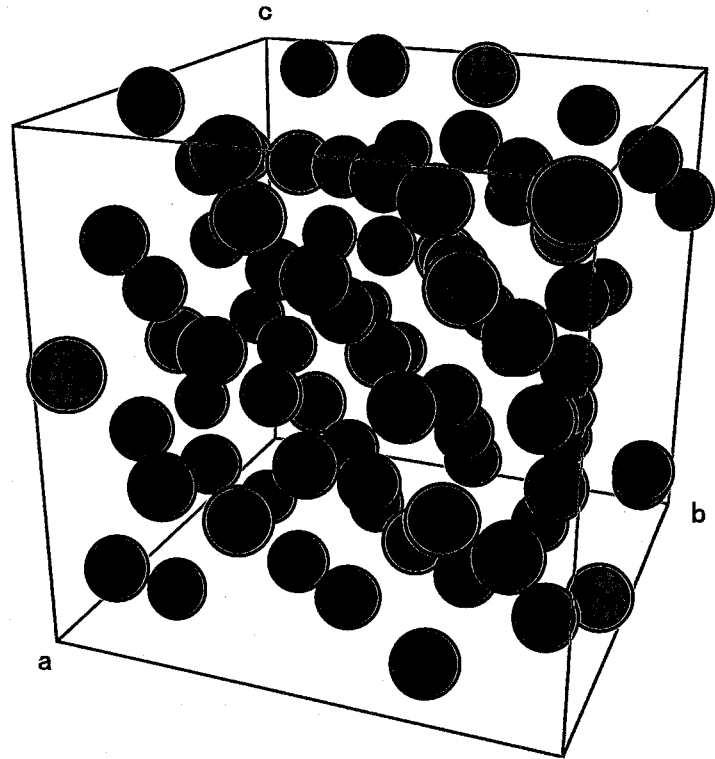
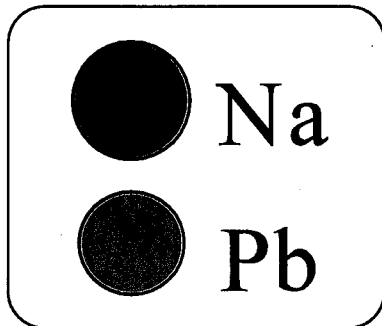


図 2-3 (c) $\text{Pb}_4\text{Na}_{15}$ の結晶構造

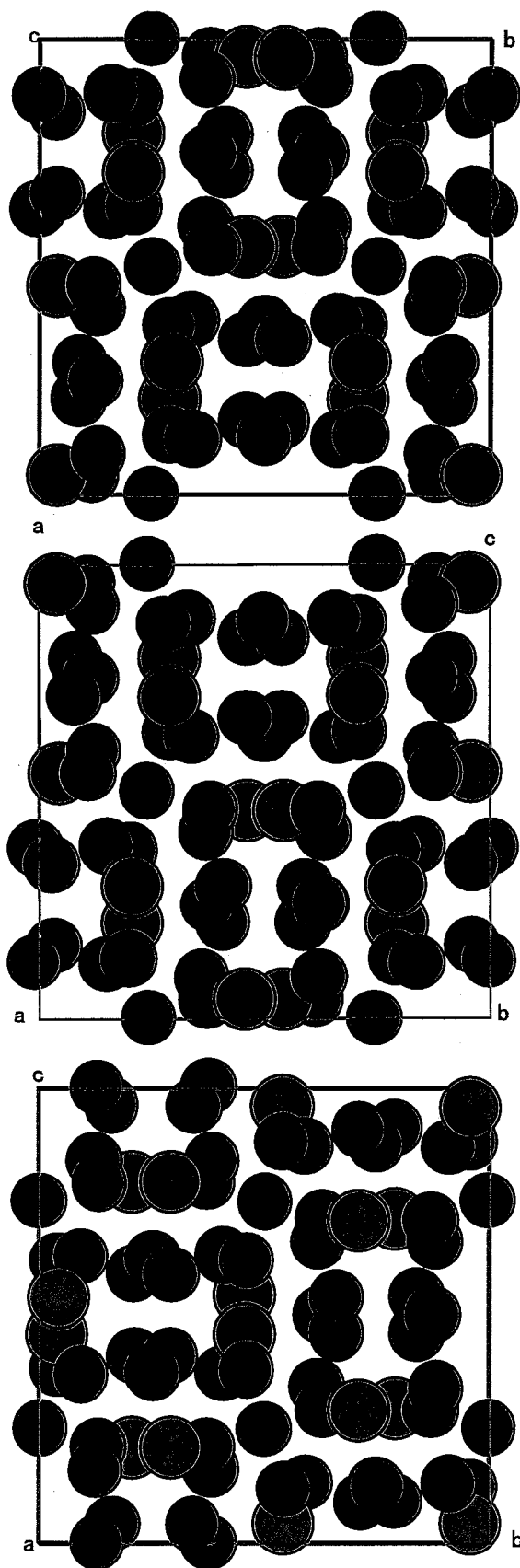


図 2-3 (c) Pb_4Na_{15} の結晶構造 (つづき)

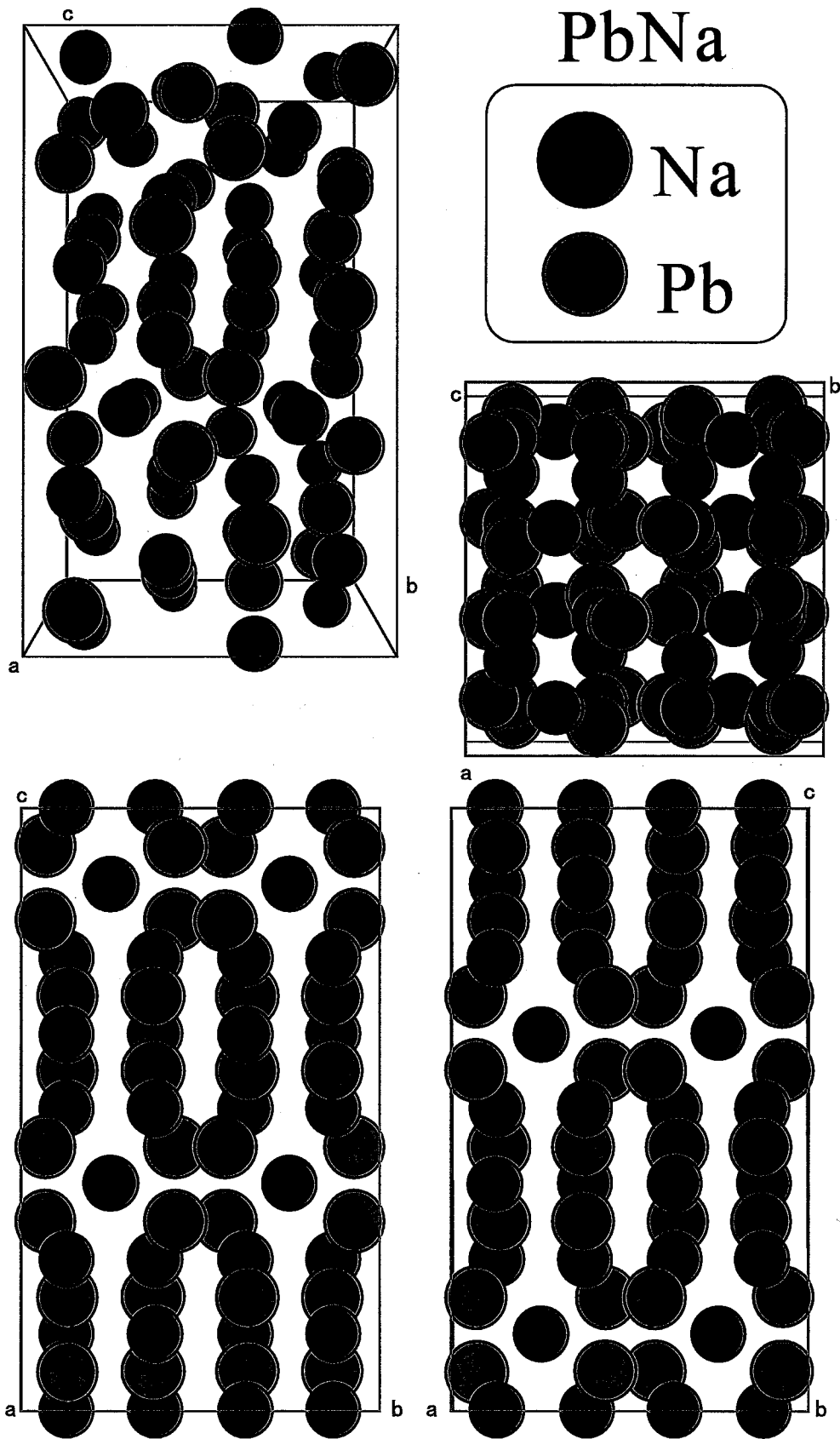


図 2-3 (d) PbNa の結晶構造

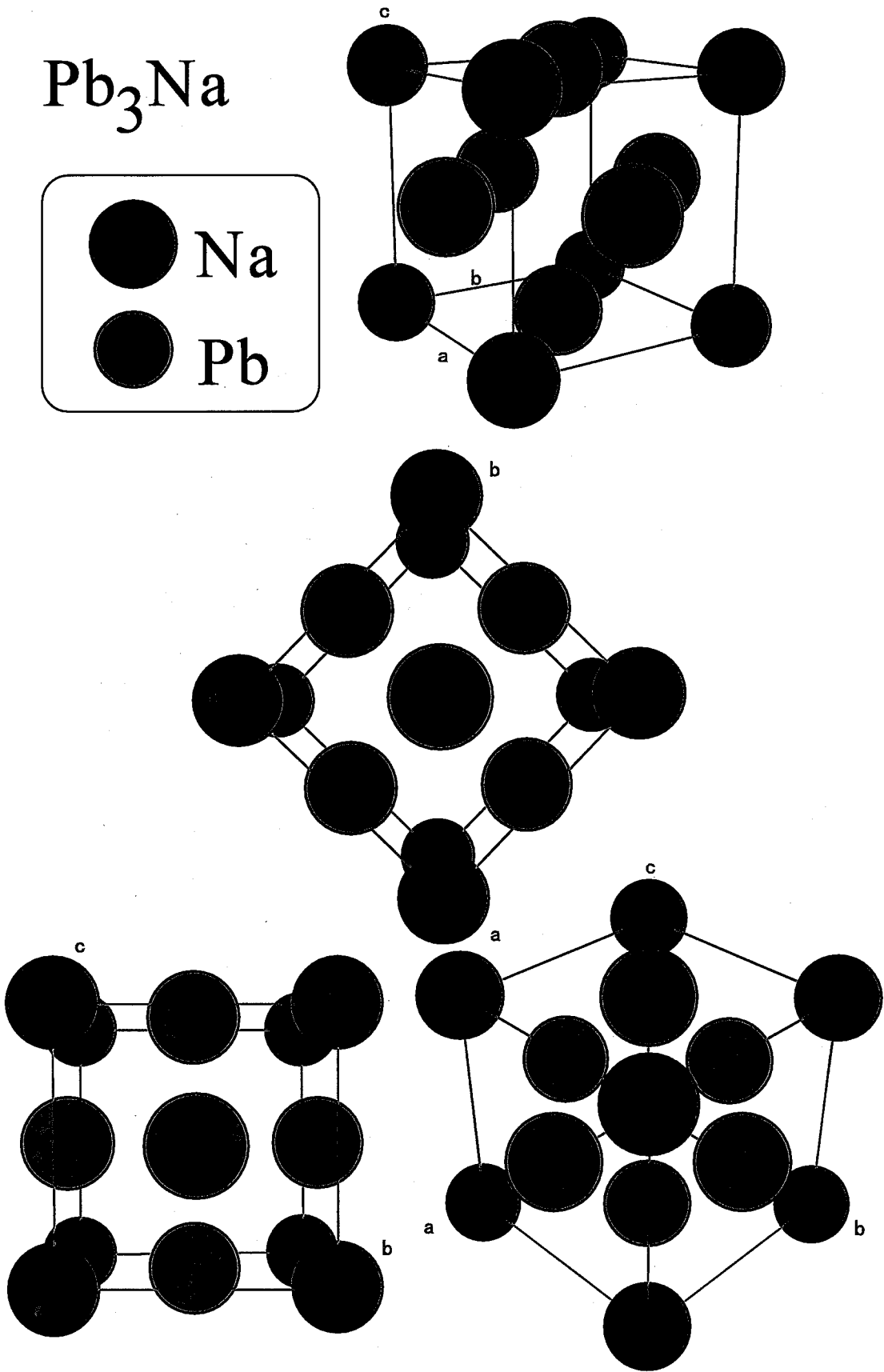


図 2-3 (e) Pb_3Na の結晶構造

Pb₂Na₅

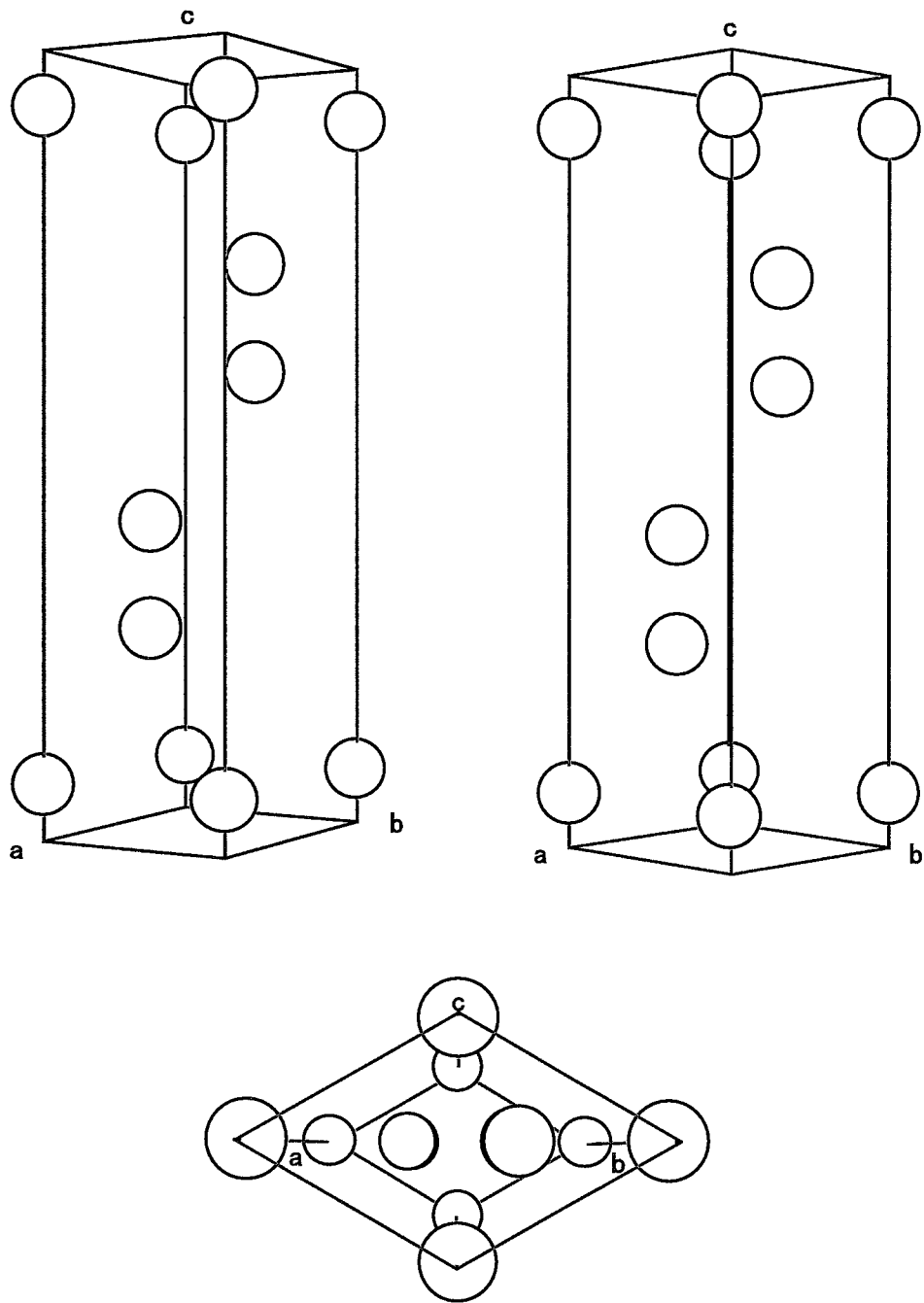


図 2-3 (f) Pb₂Na₅ の結晶構造

表 2-6 JCPDSにない金属間化合物の面間隔と回折角度 (計算値)

NaPb ₃				
格子定数 a=0.4888nm				
h	k	l	面間隔 d (nm)	2θ (deg.)
1	0	0	0.4888	18.13
1	1	0	0.3456	25.75
1	1	1	0.2822	31.68
2	0	0	0.2444	36.74
2	1	0	0.2186	41.27
2	1	1	0.1996	45.41
2	2	0	0.1728	52.94
3	1	1	0.1474	63.02
2	2	2	0.1411	66.17
4	0	0	0.1222	78.15
3	3	1	0.1121	86.77
4	2	0	0.1093	89.62
4	2	2	0.0998	101.07
4	4	0	0.0864	126.11

Pb ₂ Na ₅				
格子定数 a=0.554nm、c=2.315nm				
h	k	l	面間隔 d (nm)	2θ (deg.)
0	0	3	0.7597	11.64
0	0	6	0.3858	23.03
0	1	1	0.4698	18.87
1	0	2	0.4432	20.02
0	1	4	0.3694	24.07
0	0	9	0.2572	34.85
1	0	5	0.3332	26.74
0	1	7	0.2723	32.87
1	0	8	0.2478	36.22
0	0	12	0.1929	47.07
1	0	11	0.1927	47.12
1	1	0	0.2770	32.29
1	1	3	0.2607	34.37
0	0	15	0.1543	59.88
1	1	6	0.2250	40.04
0	1	13	0.1669	54.95
2	0	1	0.2386	37.67
1	0	14	0.1563	59.04
1	1	9	0.1885	48.24
0	2	5	0.2130	42.40
2	0	7	0.1942	46.74
0	2	8	0.1847	49.30

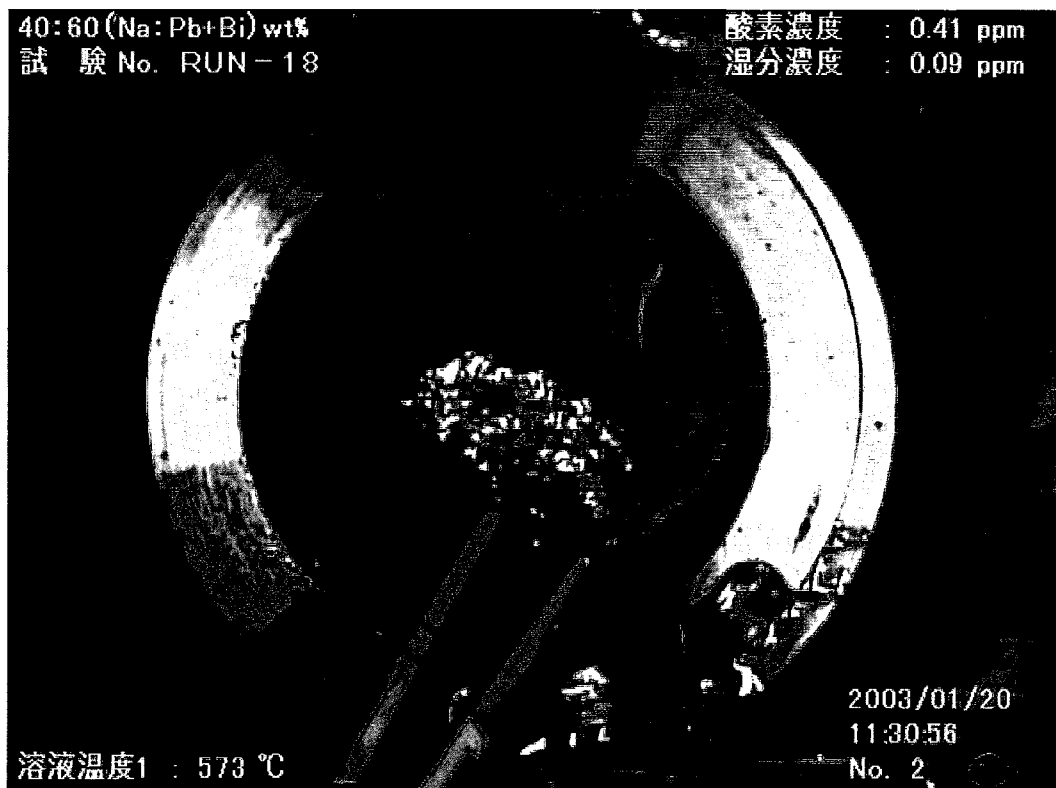


図 3 - 1 Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 575°C、塊状 (T1)

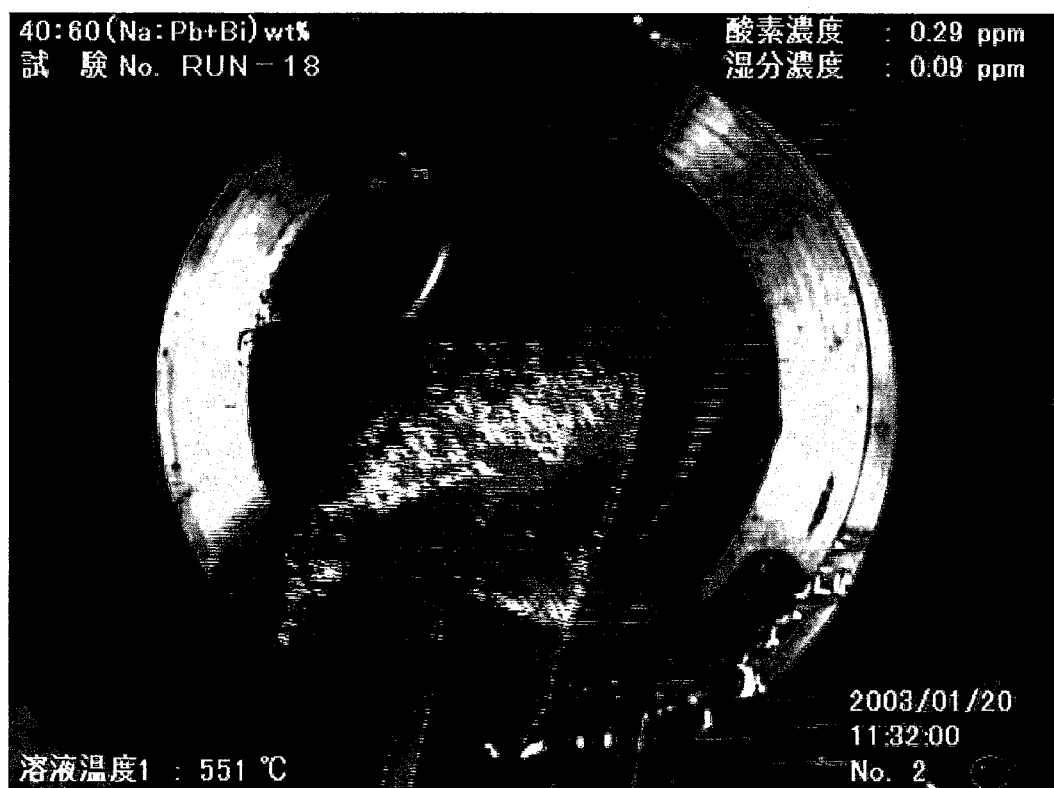


図 3 - 2 Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 575°C、砂状 (T2)

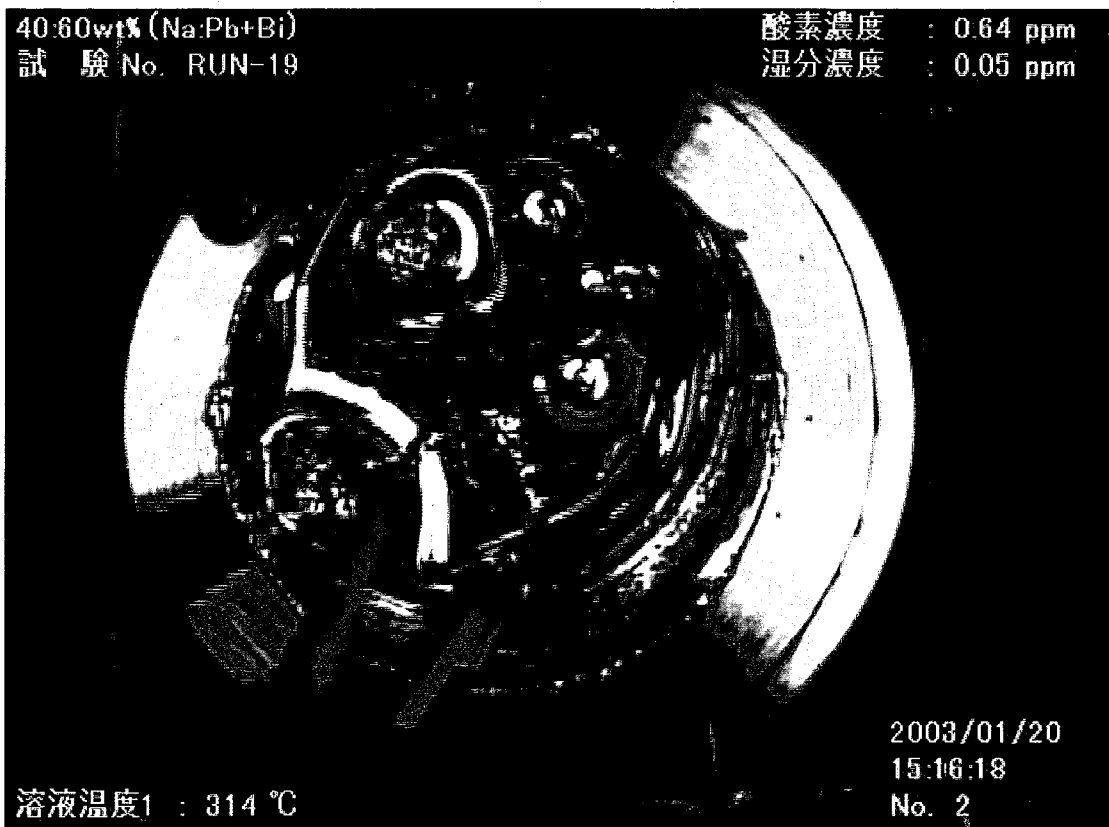


図 3 - 3 Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、塊状 (T3)

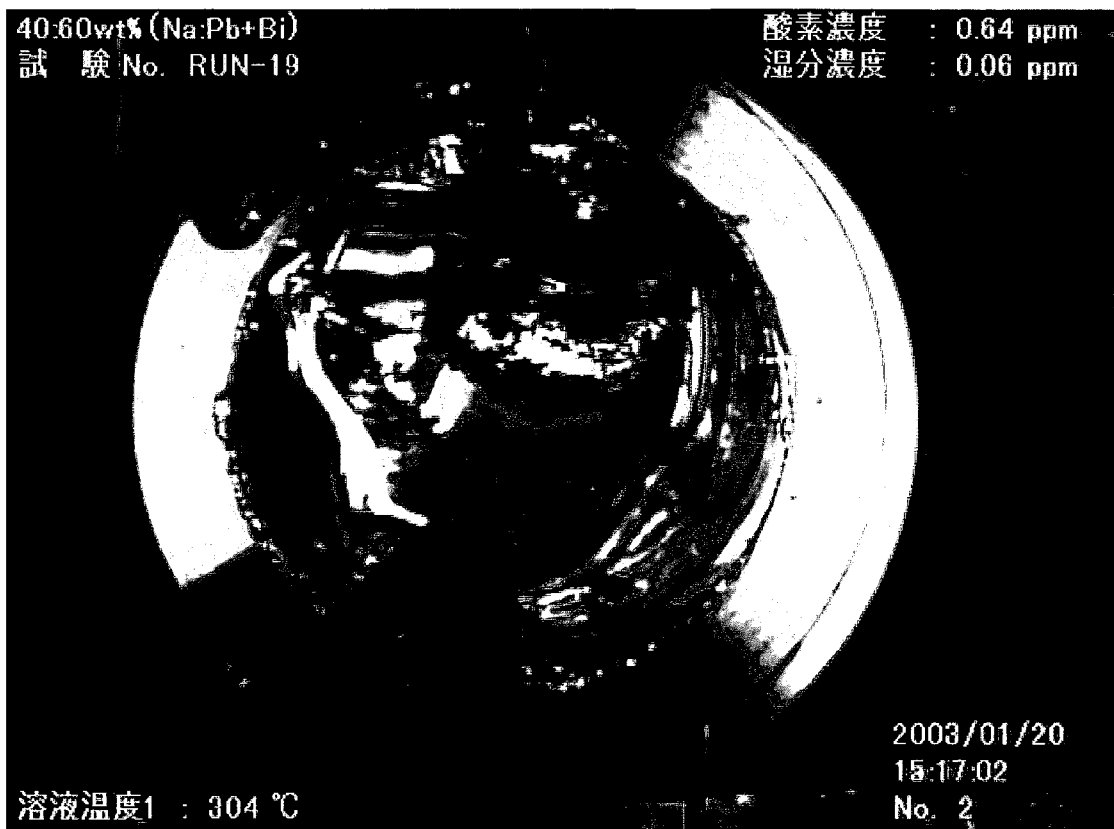


図 3 - 4 Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、砂状 (T4)

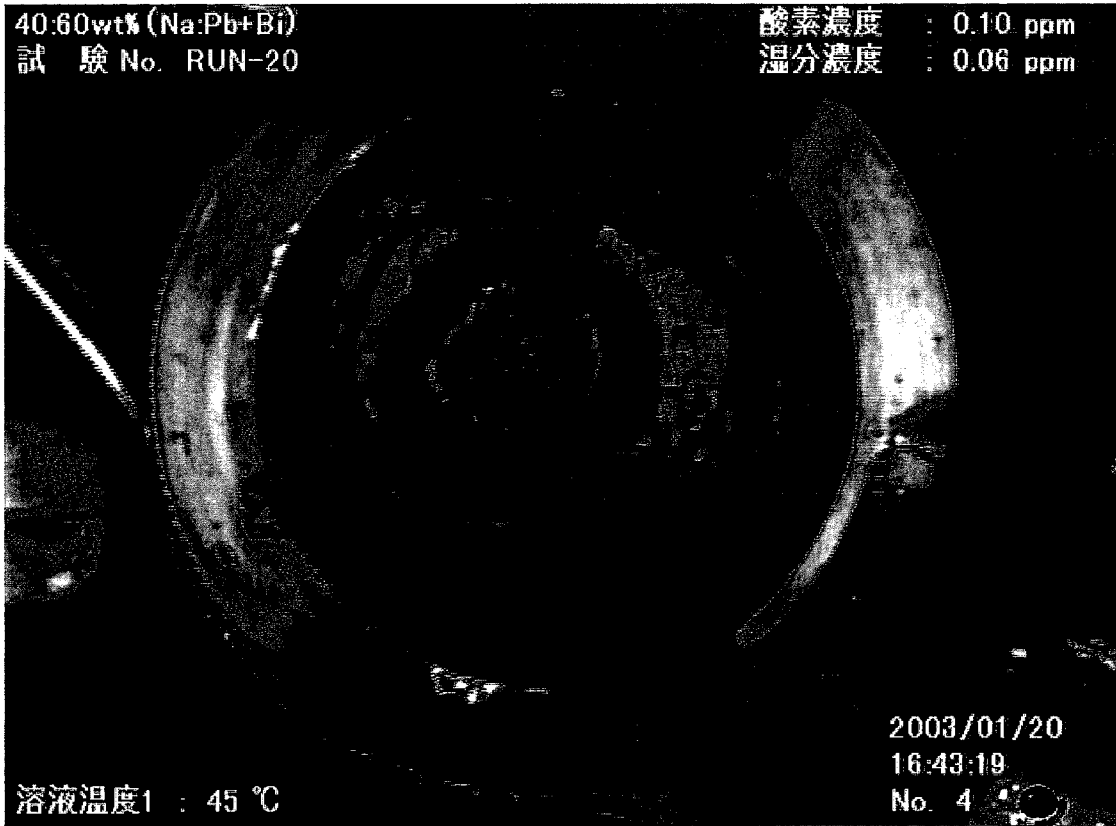


図3-5 Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 730°C、塊状 (T5)

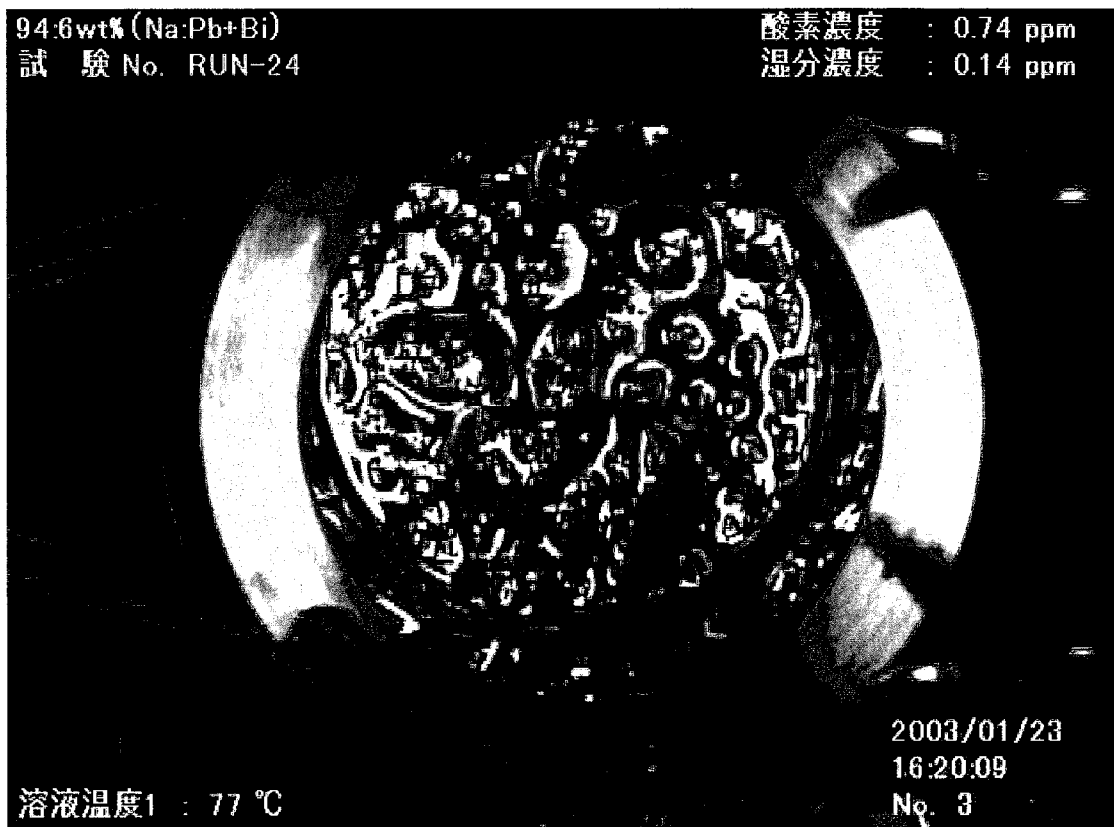


図3-6 Pb-Bi 6wt.%- Na 94wt.% 350°C、砂状 (T7)



図 3 - 7 Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 400°C、砂状 (T8)

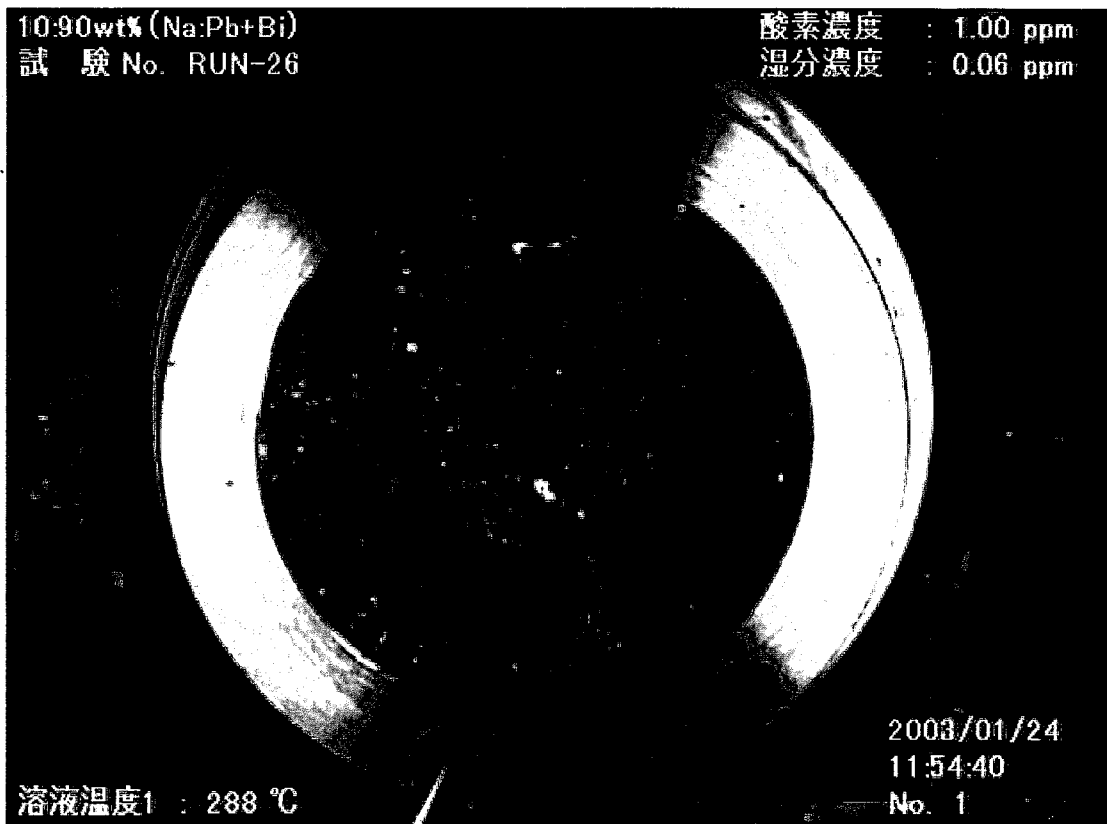


図 3 - 8 Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 320°C、塊状 (T9)

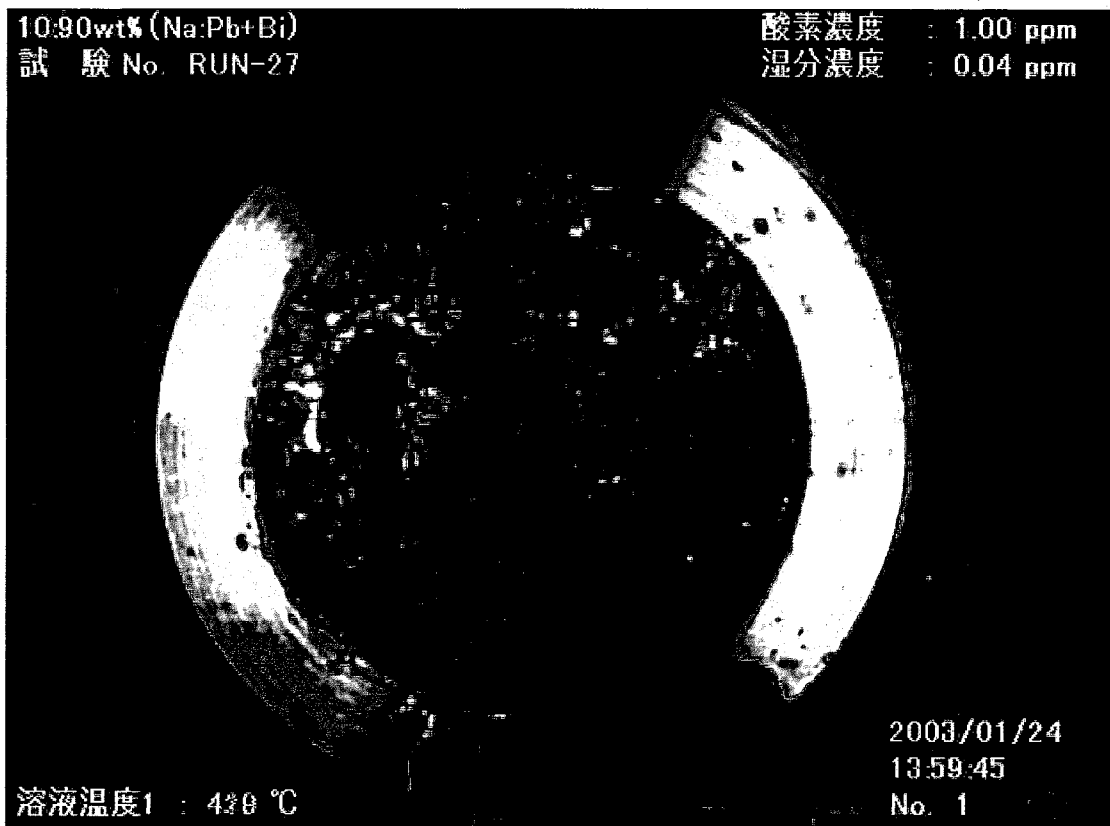


図 3 - 9 Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 420°C、塊状 (T11)

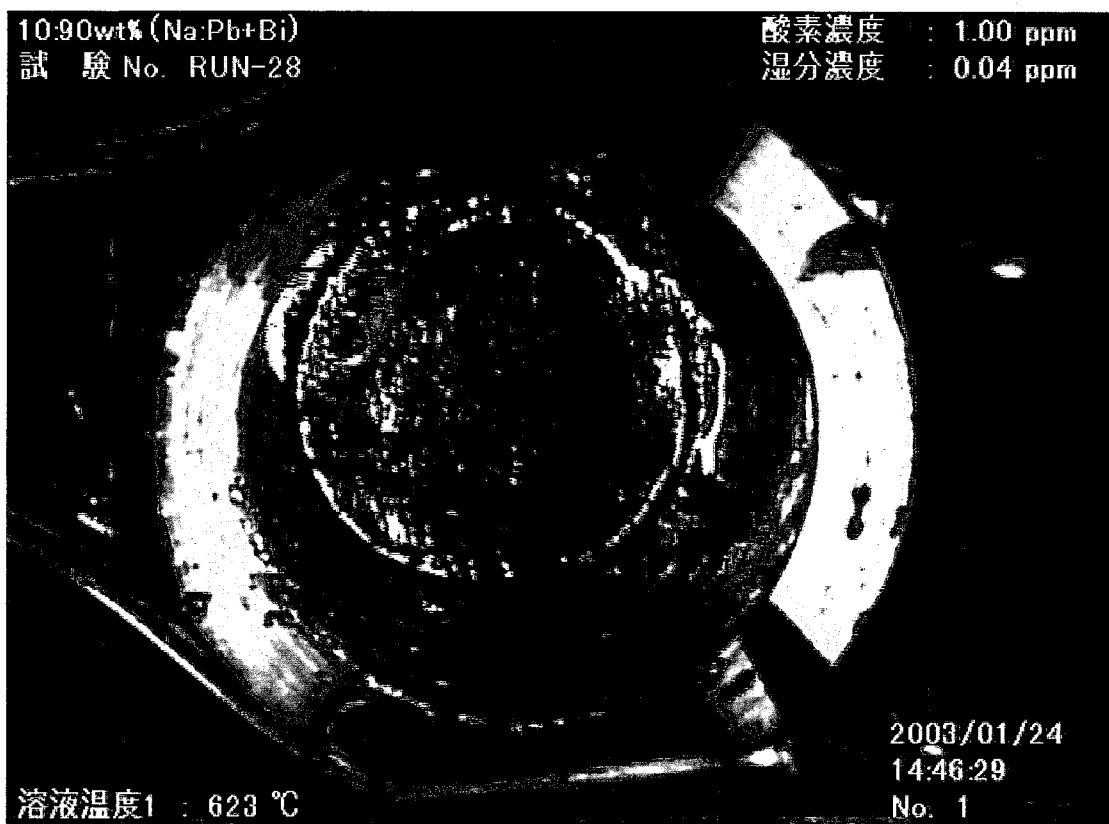


図 3 - 1 0 Pb-Bi 90wt.%- Na 10wt.% 620°C、塊状 (T13)



図 3 - 1 1 Bi 60wt.%- Na 40wt.% 730°C、塊状 (B1)

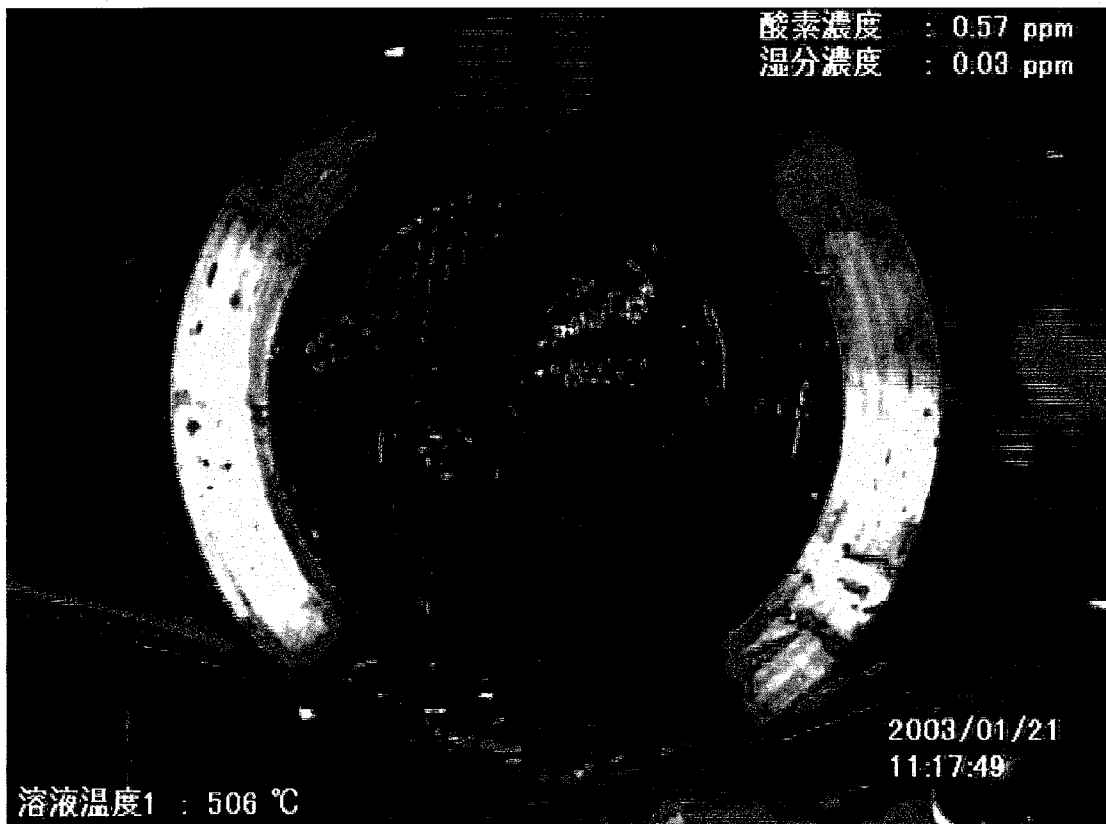


図 3 - 1 2 Pb 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、塊状 (B2)

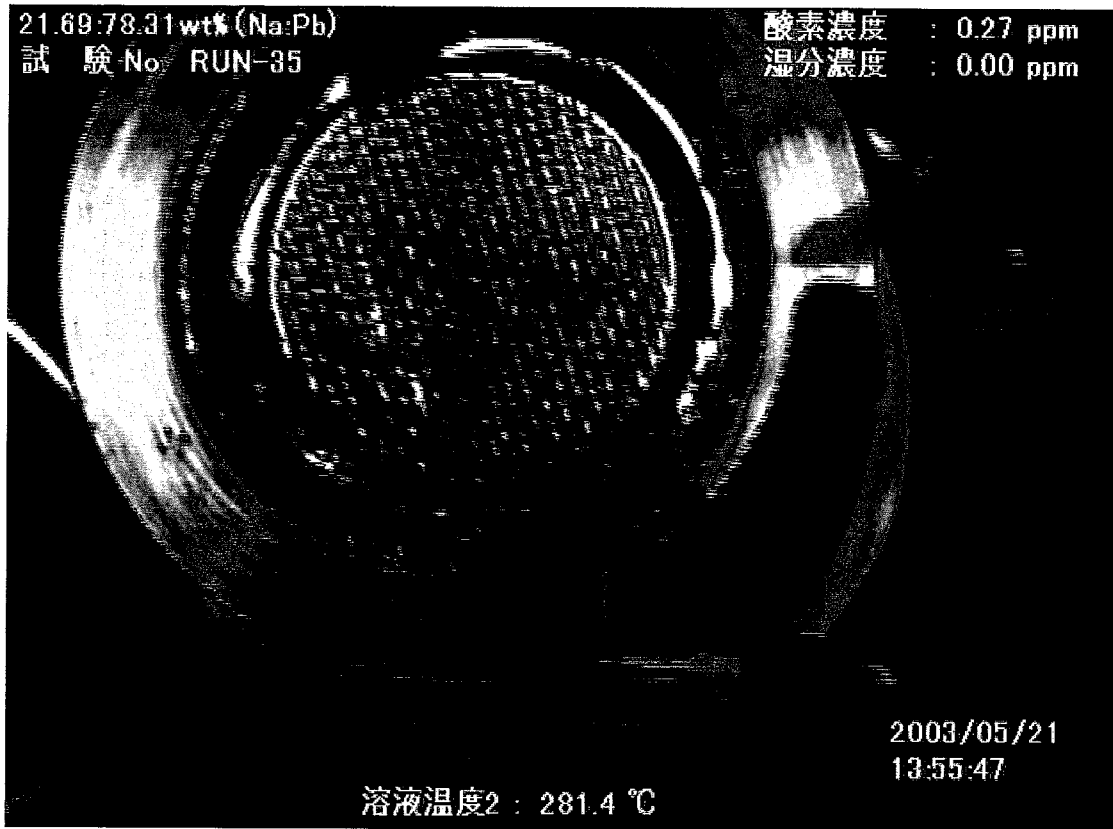


図 3 - 1 3 Pb 78.3wt.%- Na 21.7wt.% 440°C、塊状 (B4)

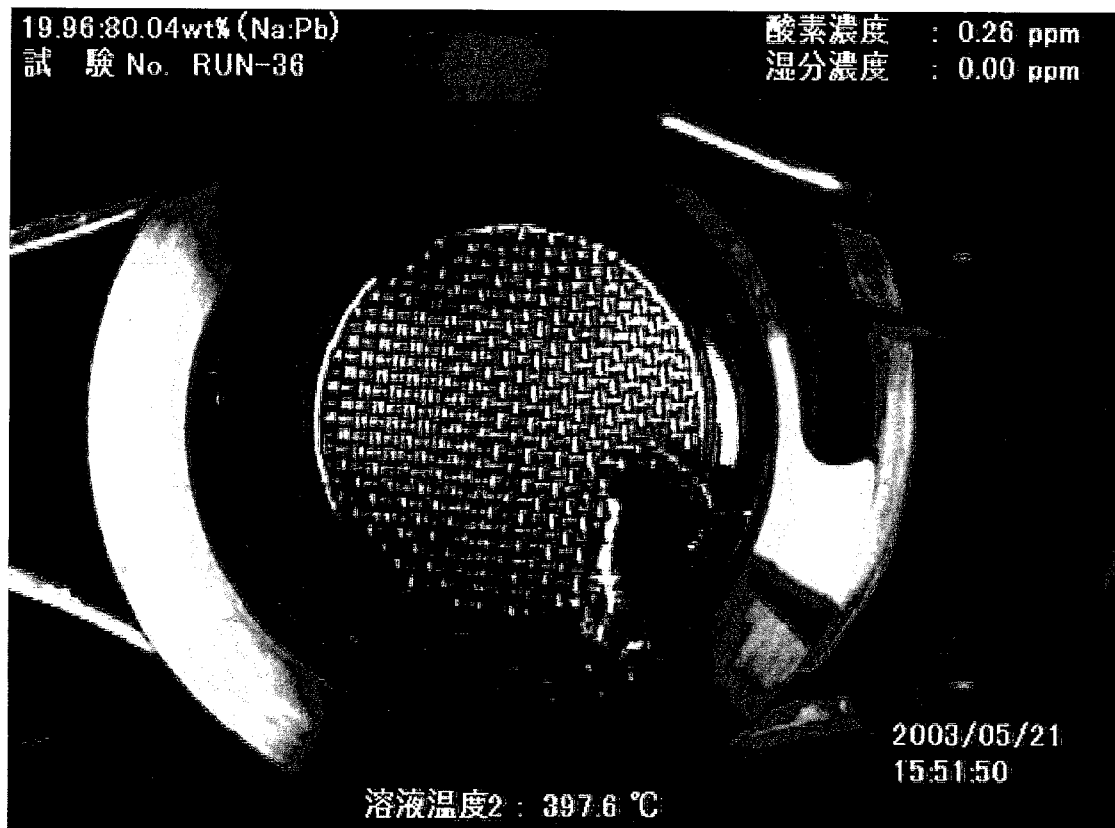


図 3 - 1 4 Pb 80.0wt.%- Na 20.0wt.% 400°C、砂状 (B5)

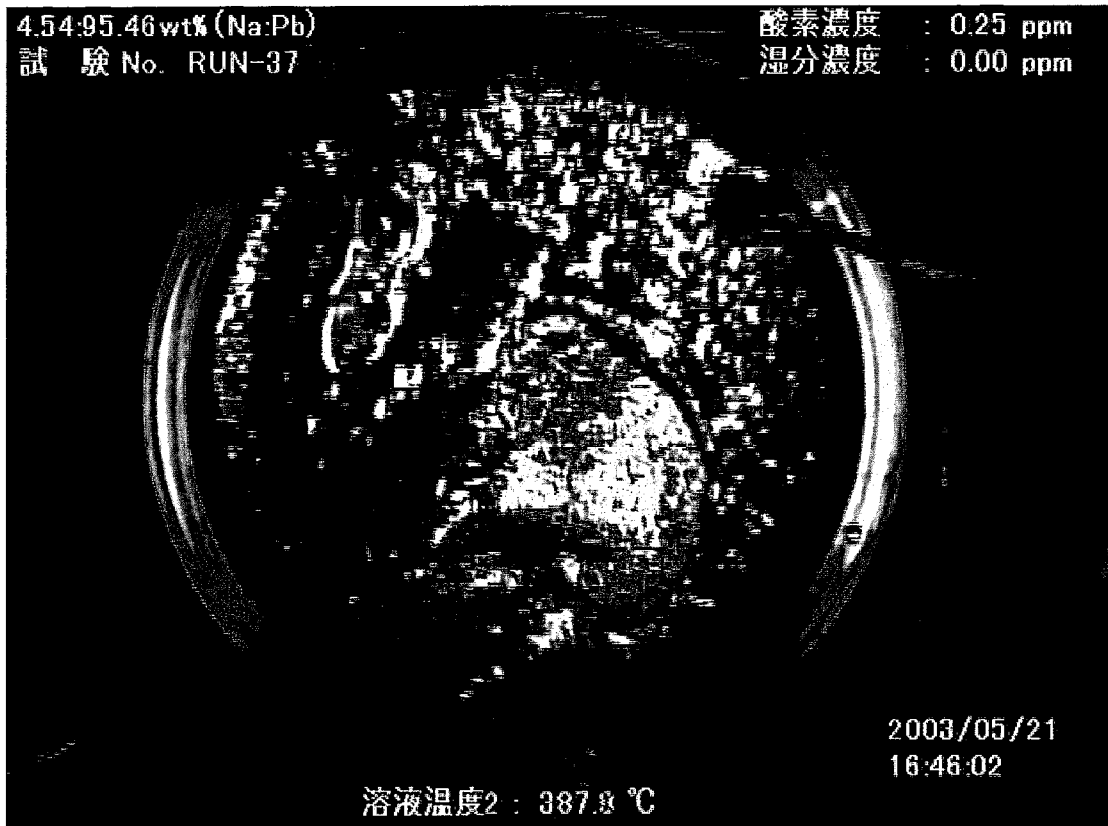


図 3 - 1 5 Pb 95.5wt.%- Na 4.5wt.% 390°C、砂状 (B6)

表 3-1 反応生成物のXRD解析結果

試料 No.	試料成分 (wt. %)				温度 (°C)	同定された化合物		
	Pb-Bi	Na	Pb	Bi		主要	準主要	存在の可能性あり
T1	60	40	-	-	575	BiNa ₃ , Pb ₄ Na ₁₅	BiNa	Pb ₃ Na, PbNa, Bi
T2						BiNa ₃ , Pb ₄ Na ₁₅	-	PbNa, Pb ₃ Na, BiNa, Bi
T3	60	40	-	-	320	BiNa ₃ , Pb ₄ Na ₁₅	BiNa, PbNa	Pb ₃ Na
T4						BiNa ₃ , Pb ₄ Na ₁₅	-	PbNa, Pb ₃ Na, Pb, Na, Bi
T5	60	40	-	-	730	BiNa ₃ , Pb ₄ Na ₁₅	BiNa	Pb ₃ Na, Pb, Na
T6	6	94	-	-	275	Na	BiNa ₃ , Pb ₄ Na ₁₅	PbNa, BiNa
T7	6	94	-	-	350	Na	BiNa ₃ , Pb ₄ Na ₁₅	PbNa
T8	90	10	-	-	400	Na, BiNa ₃ , Pb ₄ Na ₁₅	-	Bi, Pb ₃ Na
T9	90	10	-	-	320	BiNa ₃	Pb ₄ Na ₁₅ , PbNa, BiNa	Bi
T10						BiNa ₃ , BiNa	Pb, Pb ₄ Na ₁₅	PbNa, Na, Bi
T11	90	10	-	-	420	BiNa ₃	BiNa, Pb ₄ Na ₁₅ , Pb ₂ Na ₅	PbNa, Pb, Pb ₃ Na
T12						BiNa ₃	BiNa, PbNa, Pb ₂ Na ₅ , Pb	Pb ₄ Na ₁₅ , Bi, Pb ₃ Na
T13	90	10	-	-	620	Bi	BiNa, BiNa ₃	Pb, Pb ₄ Na ₁₅
B1	-	40	-	60	730	BiNa ₃	BiNa, Bi	Na
B2	-	40	60	-	320	PbNa	Pb ₃ Na, Pb	Pb ₄ Na ₁₅ , Na
B3						Pb ₄ Na ₁₅	PbNa	Pb ₃ Na, Pb, Na
B4	-	21.69	78.31	-	440	Pb ₄ Na ₁₅ , PbNa	Pb ₃ Na	Pb
B5	-	19.96	80.04	-	400	Pb ₄ Na ₁₅	PbNa, Pb ₃ Na	Pb ₂ Na ₅ , Pb
B6	-	4.54	95.46	-	390	Pb ₃ Na, PbNa	Pb ₄ Na ₁₅	Pb ₂ Na ₅ , Pb

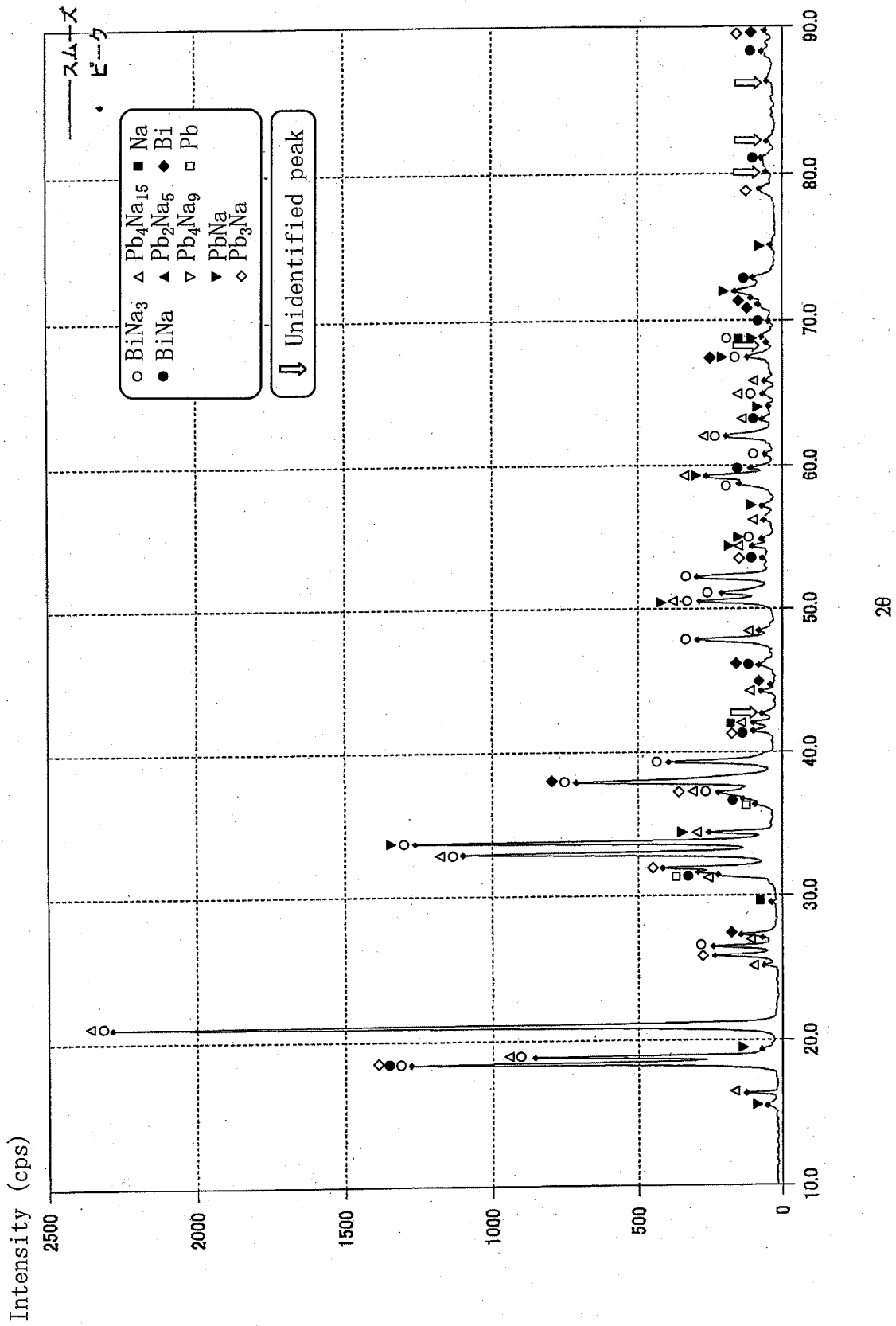


図 3-16 Pb-Bi 60wt.%-Na 40wt.% 575°C、塊状 (T1)

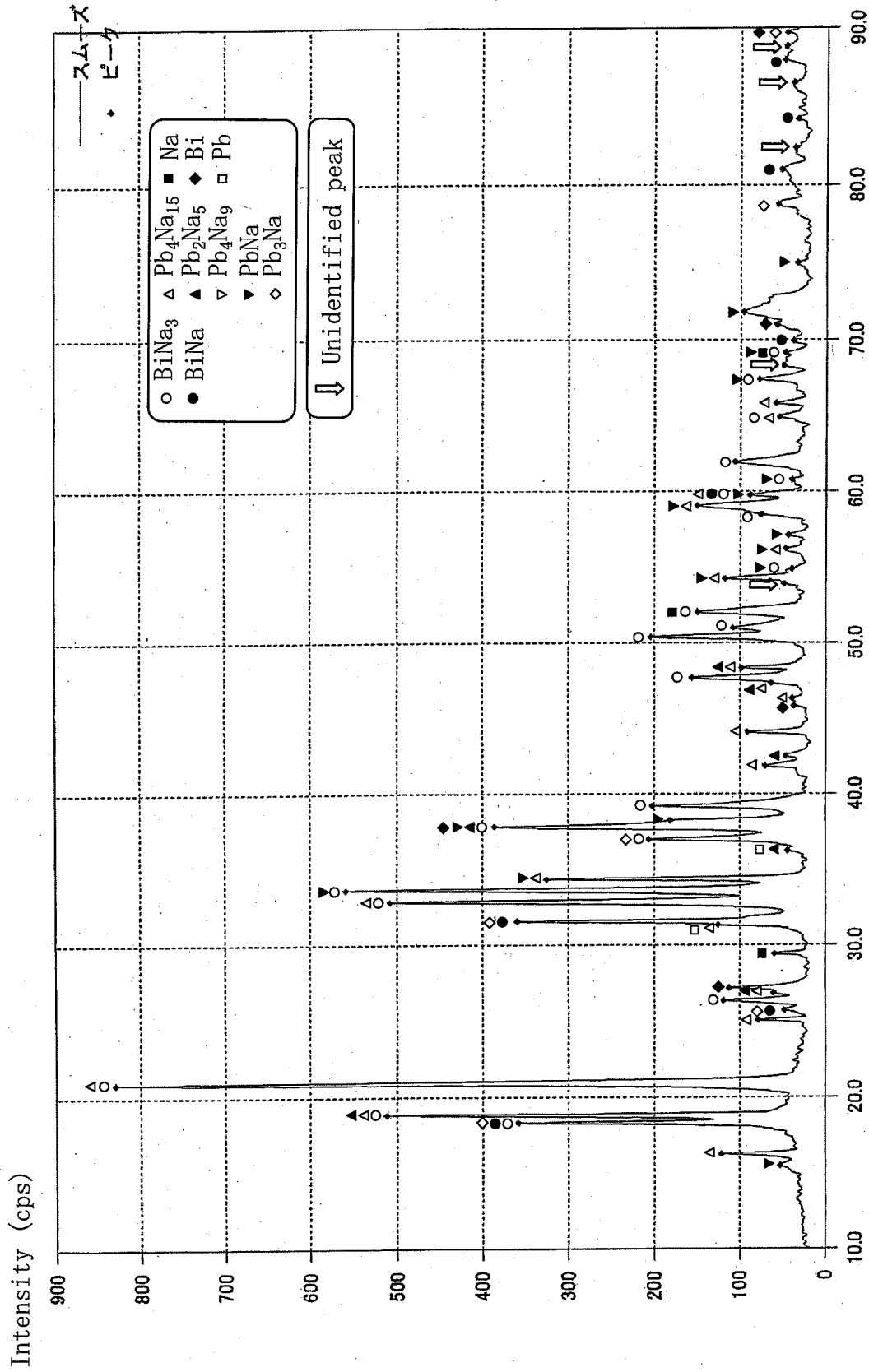


図 3-17 Pb-Bi 60wt. %- Na 40wt. % 575°C、砂状 (T2)

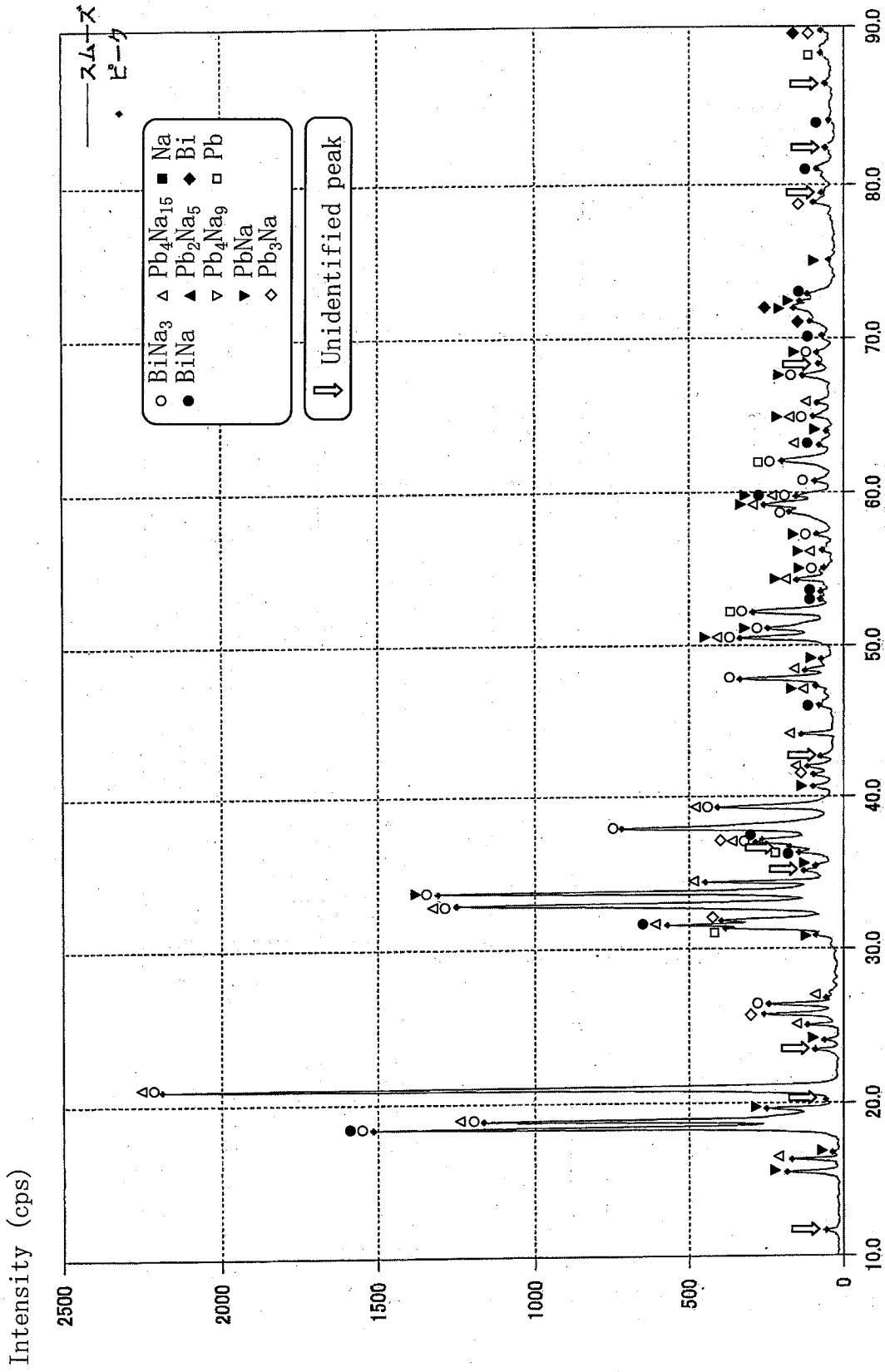


図3-18 Pb-Bi 60wt.%- Na 40wt.% 320°C、塊状 (T3)

2θ

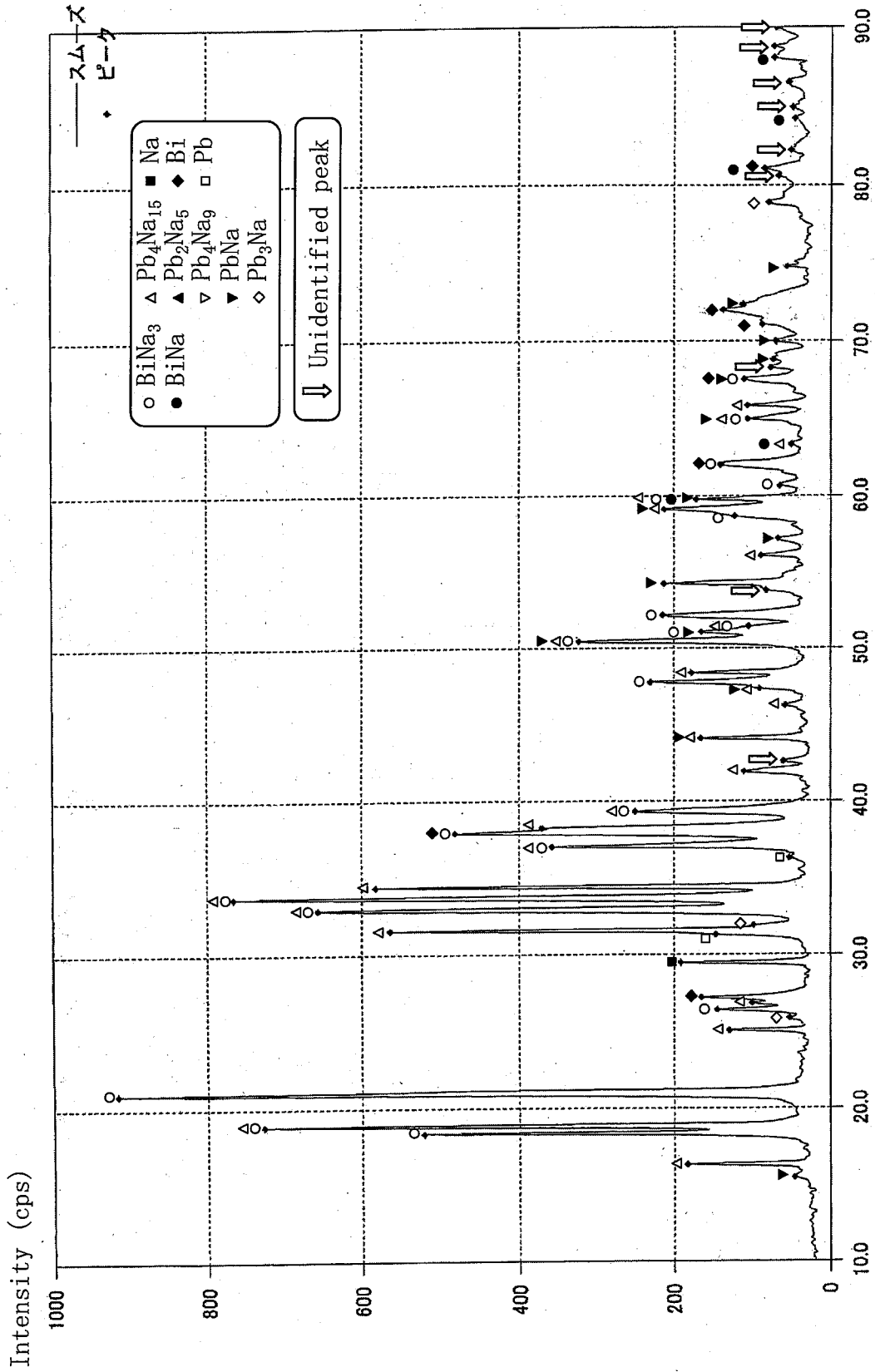


図 3-19 Pb-Bi 60wt.%-Na 40wt.% 320°C、砂状 (T4)

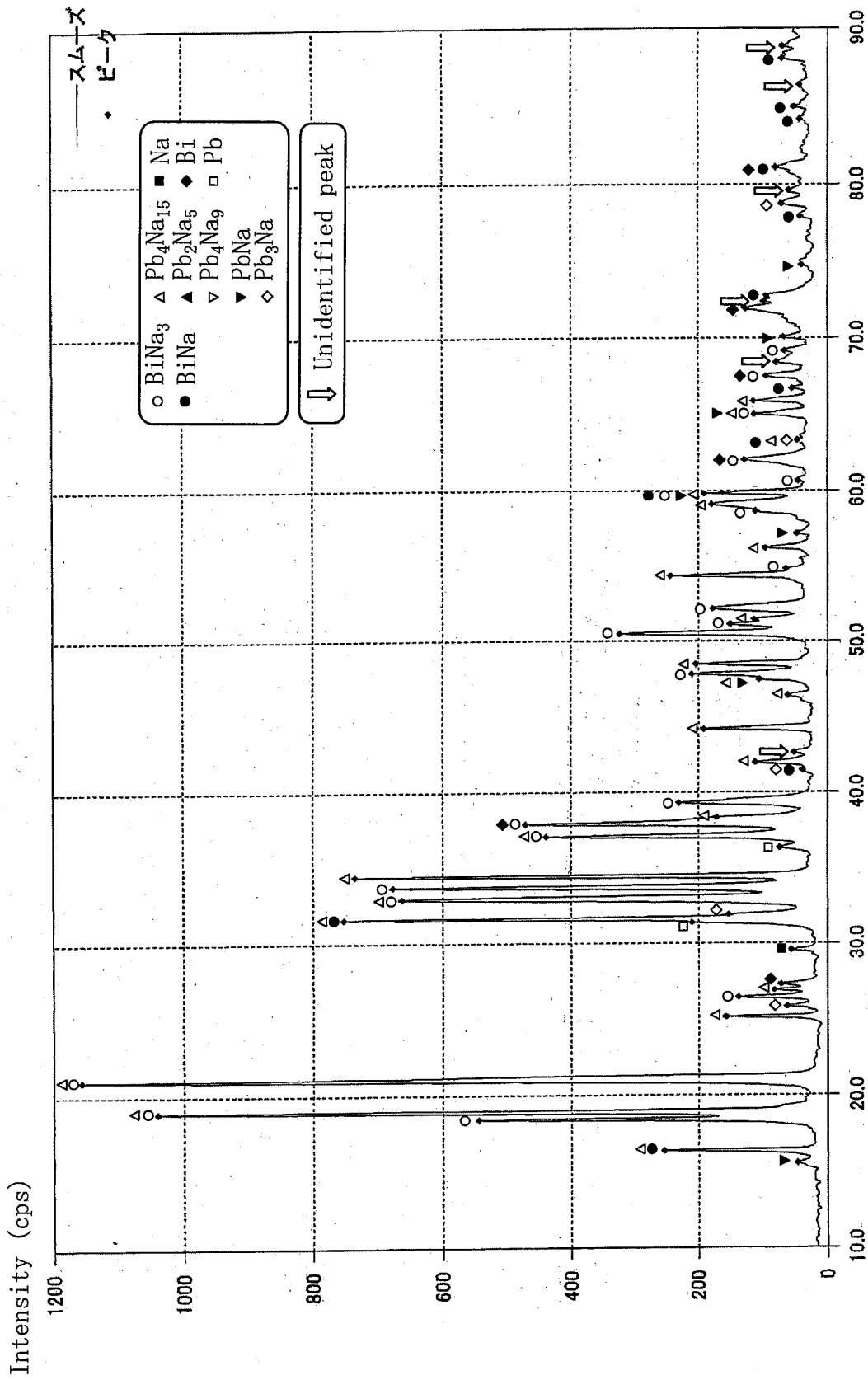


図 3-20 Pb-Bi 60wt.%-Na 40wt.% 730°C、塊状 (T5)

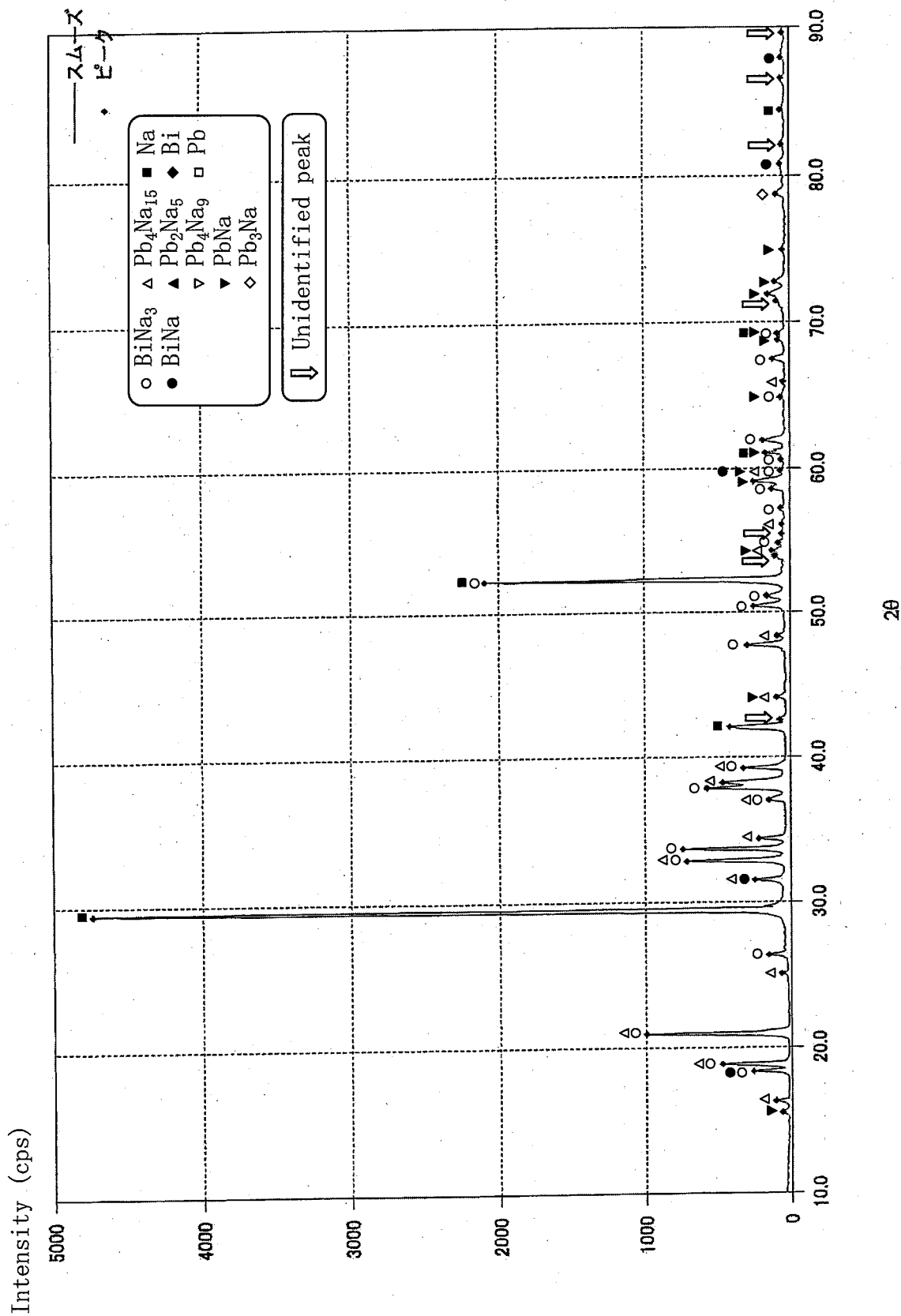
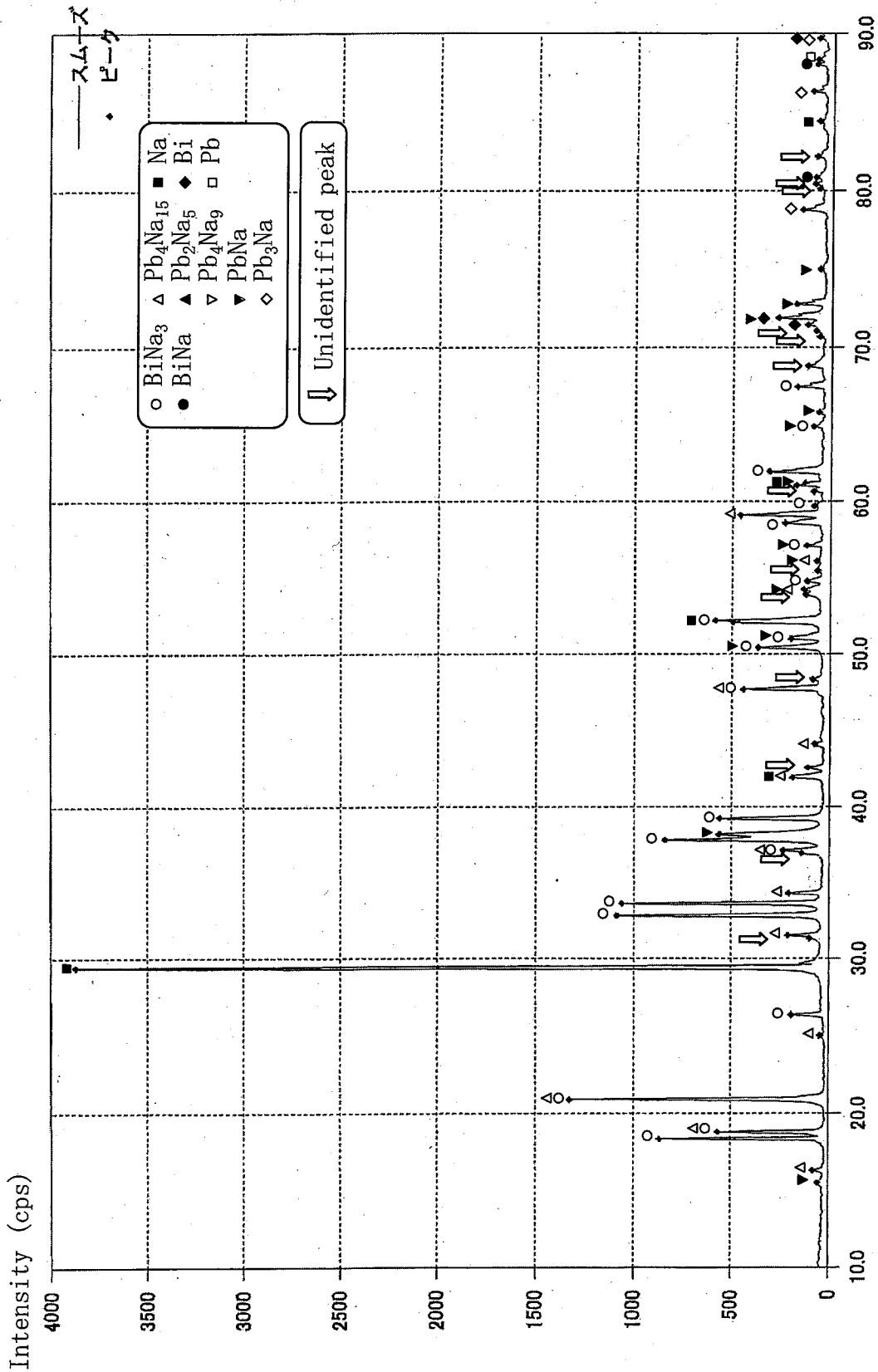
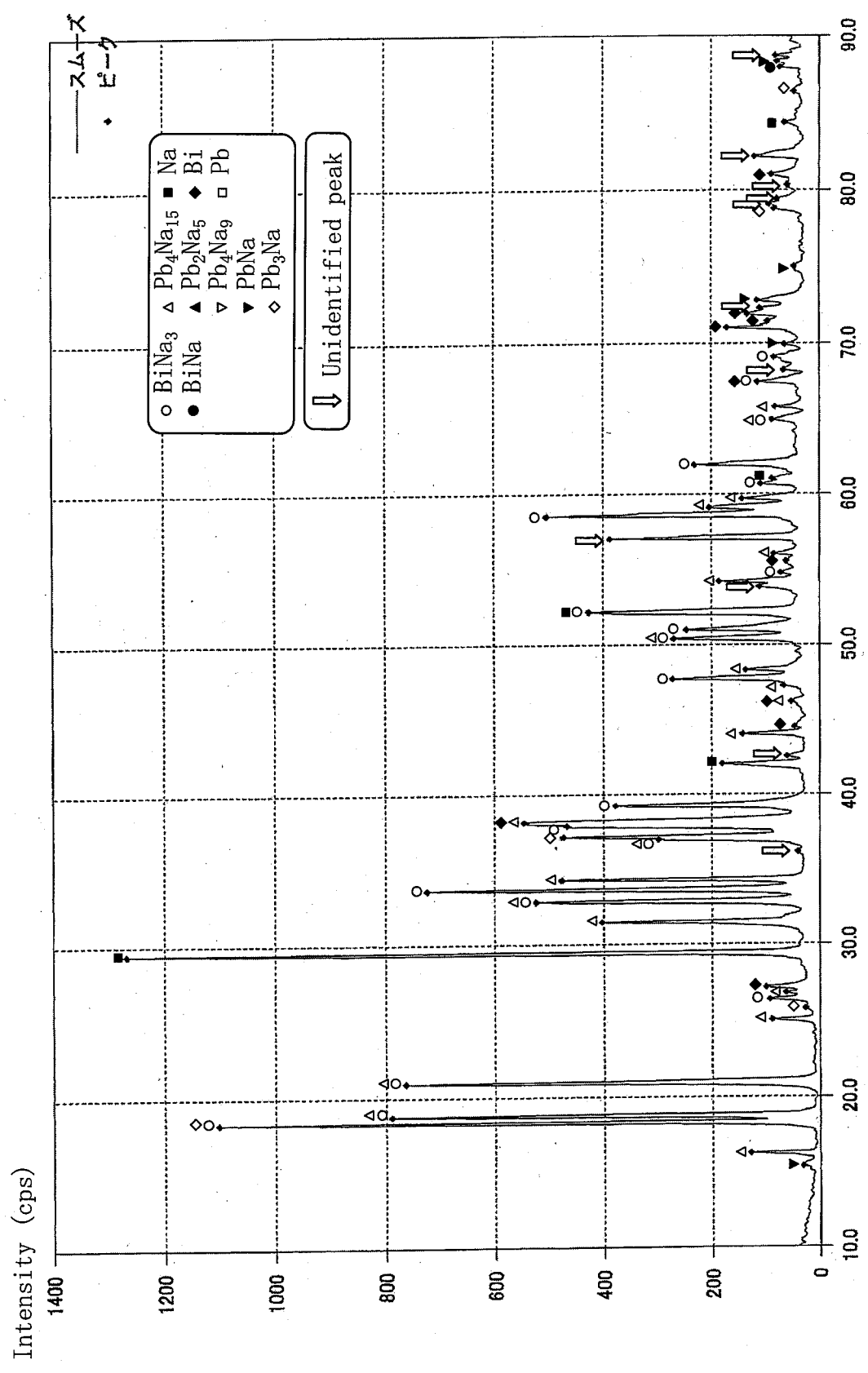


図 3 - 2 1 Pb-Bi 6wt.%- Na 94wt.% 275°C、砂状 (T6)



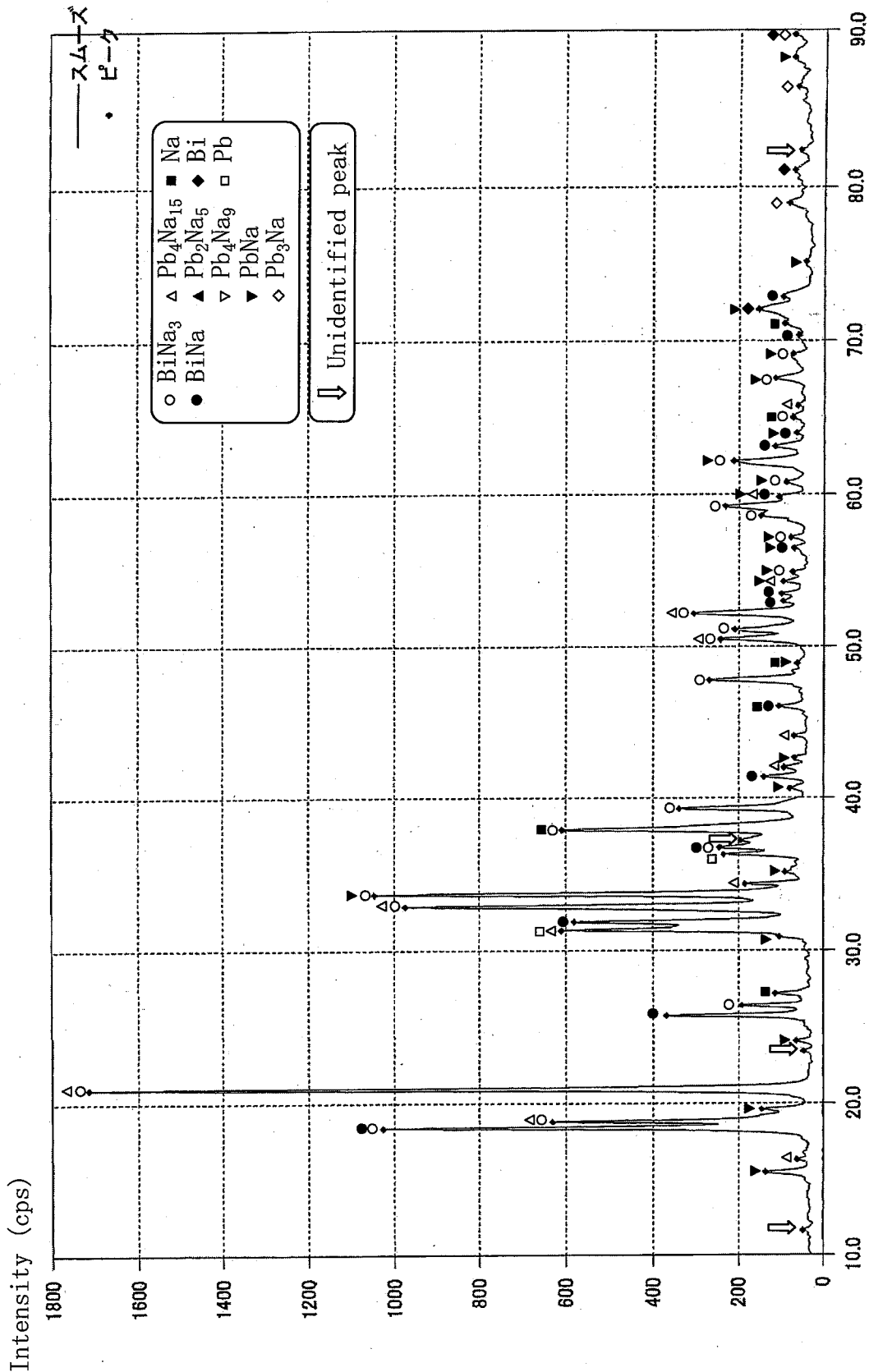
2θ

図 3-2-2 Pb-Bi 6wt.%- Na 94wt.% 350°C、砂状 (T7)



2θ

図 3-2-3 Pb-Bi 90wt.%-Na 10wt.% 400°C、砂状 (T8)



2θ

図3-24 Pb-Bi 90wt.%-Na 10wt.% 320°C、塊状 (T9)

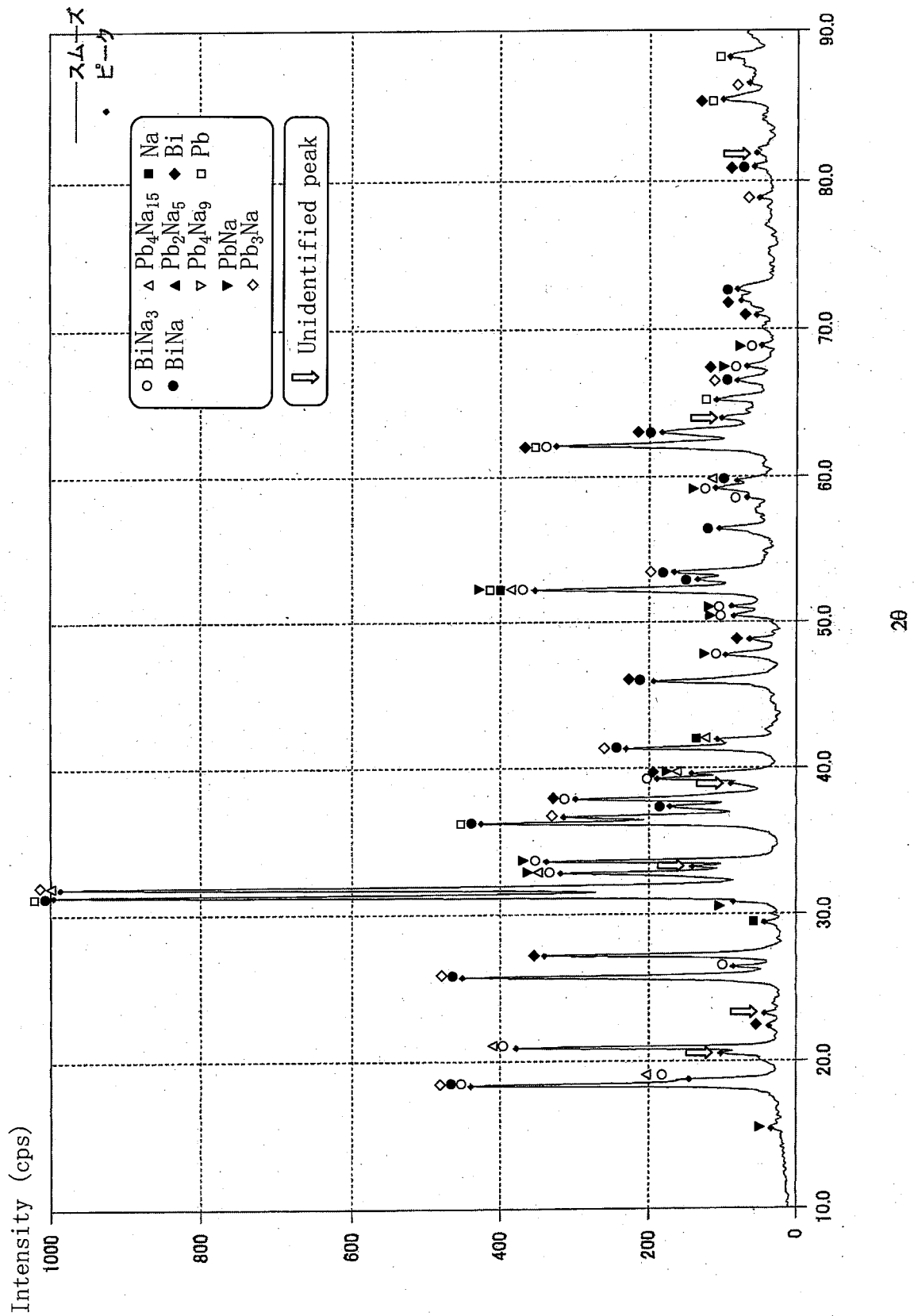
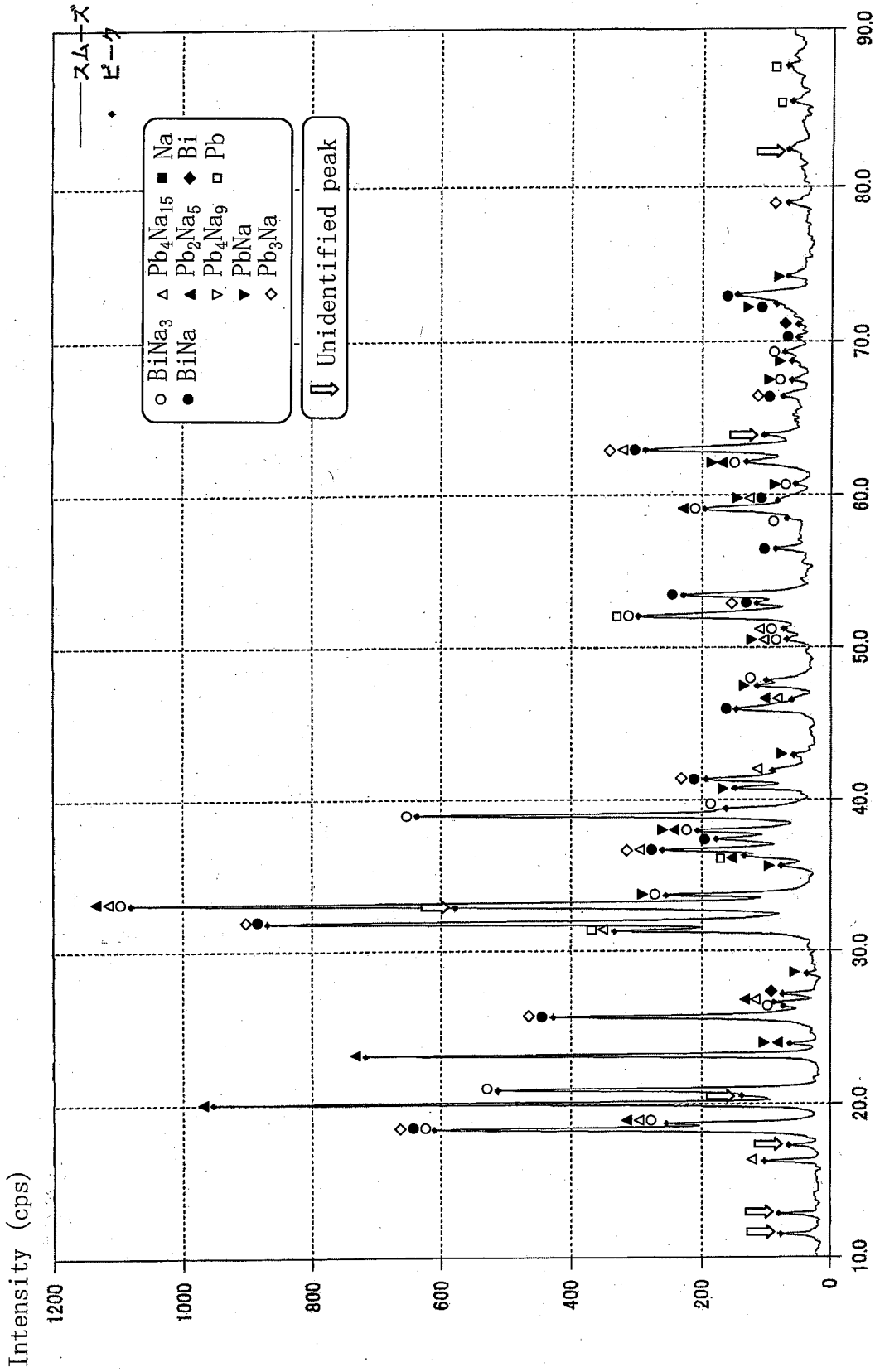
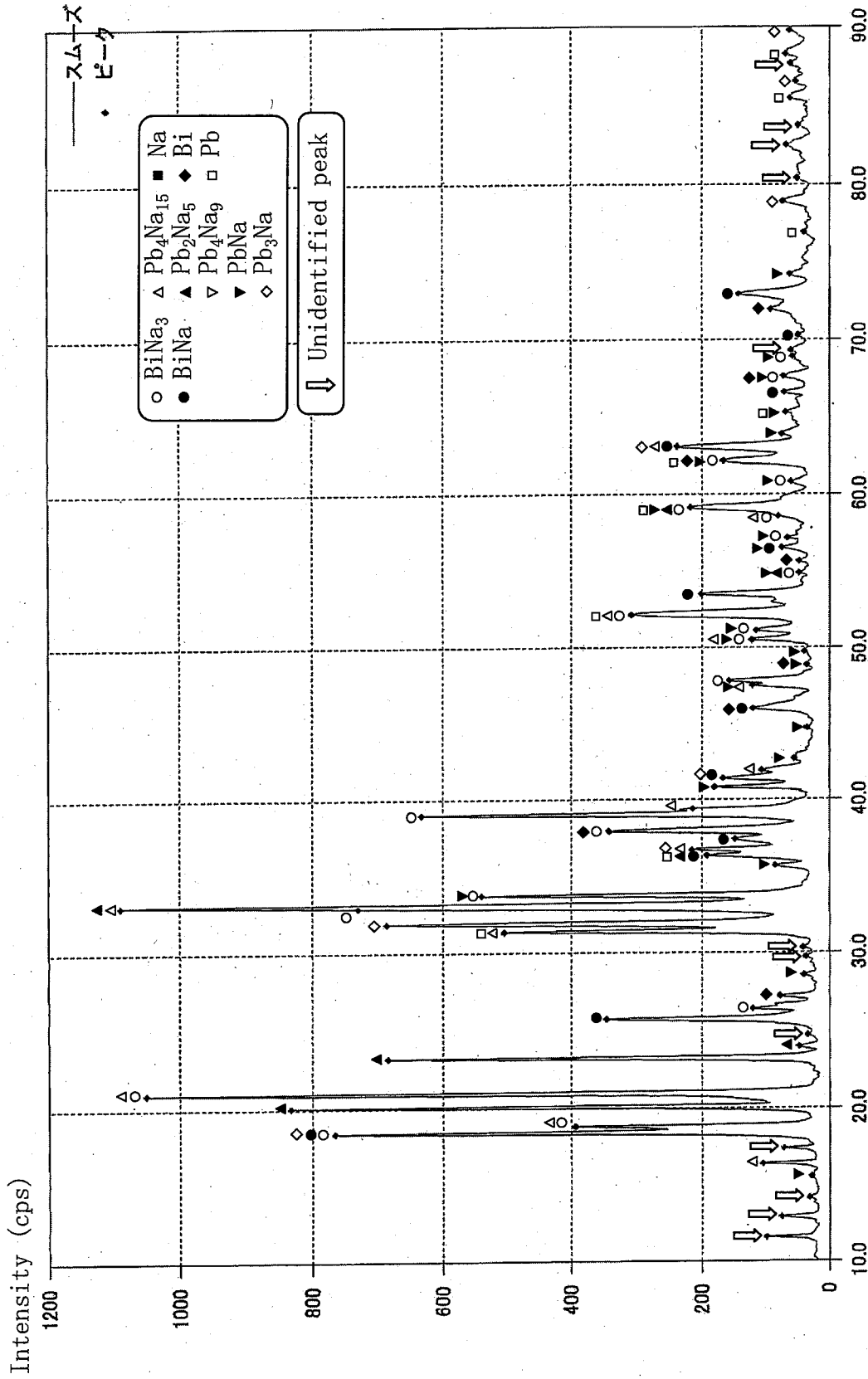


図3-2.5 Pb-Bi 90wt.%-Na 10wt.% 320°C、塊状 (T10)



2θ

図 3-26 Pb-Bi 90wt.%-Na 10wt.% 420°C、塊状 (T11)



2θ

図 3-27 Pb-Bi 90wt.%-Na 10wt.% 420°C、塊状 (T12)

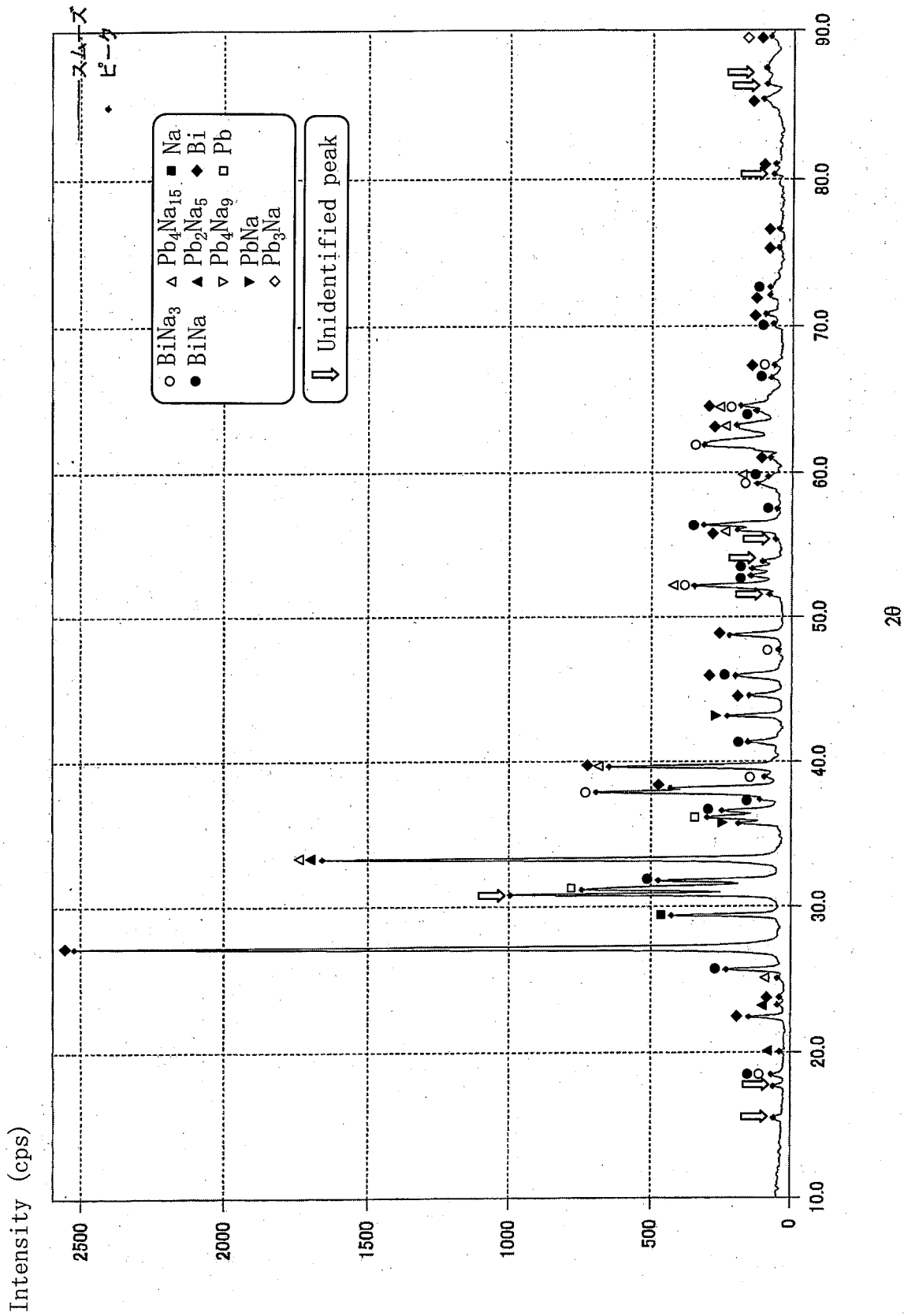
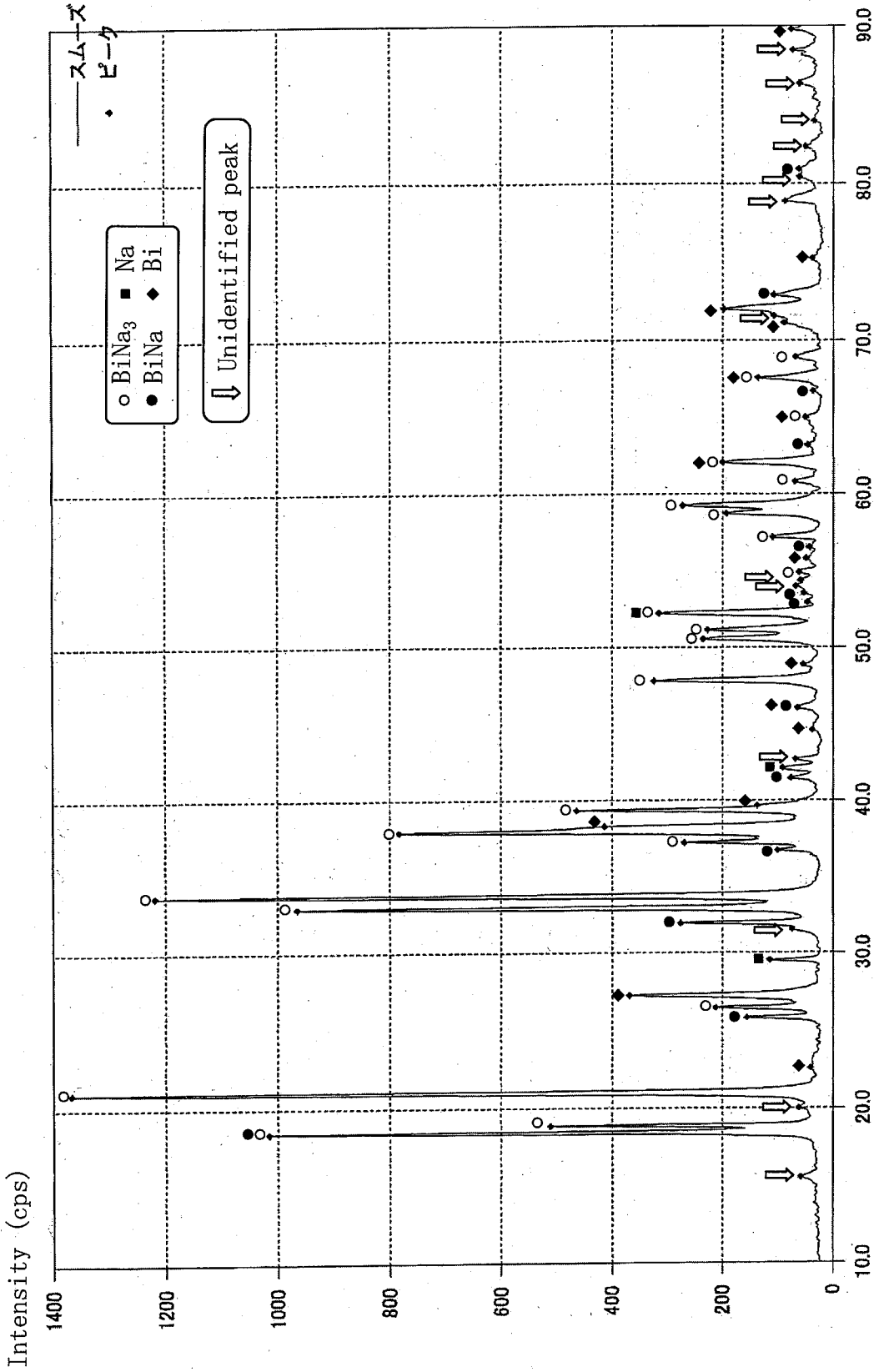


図 3-28 Pb-Bi 90wt.%-Na 10wt.% 620°C、砂状 (T13)



2θ

図3-29 Na 40wt.%-Bi 60wt.% 730°C、塊状 (B1)

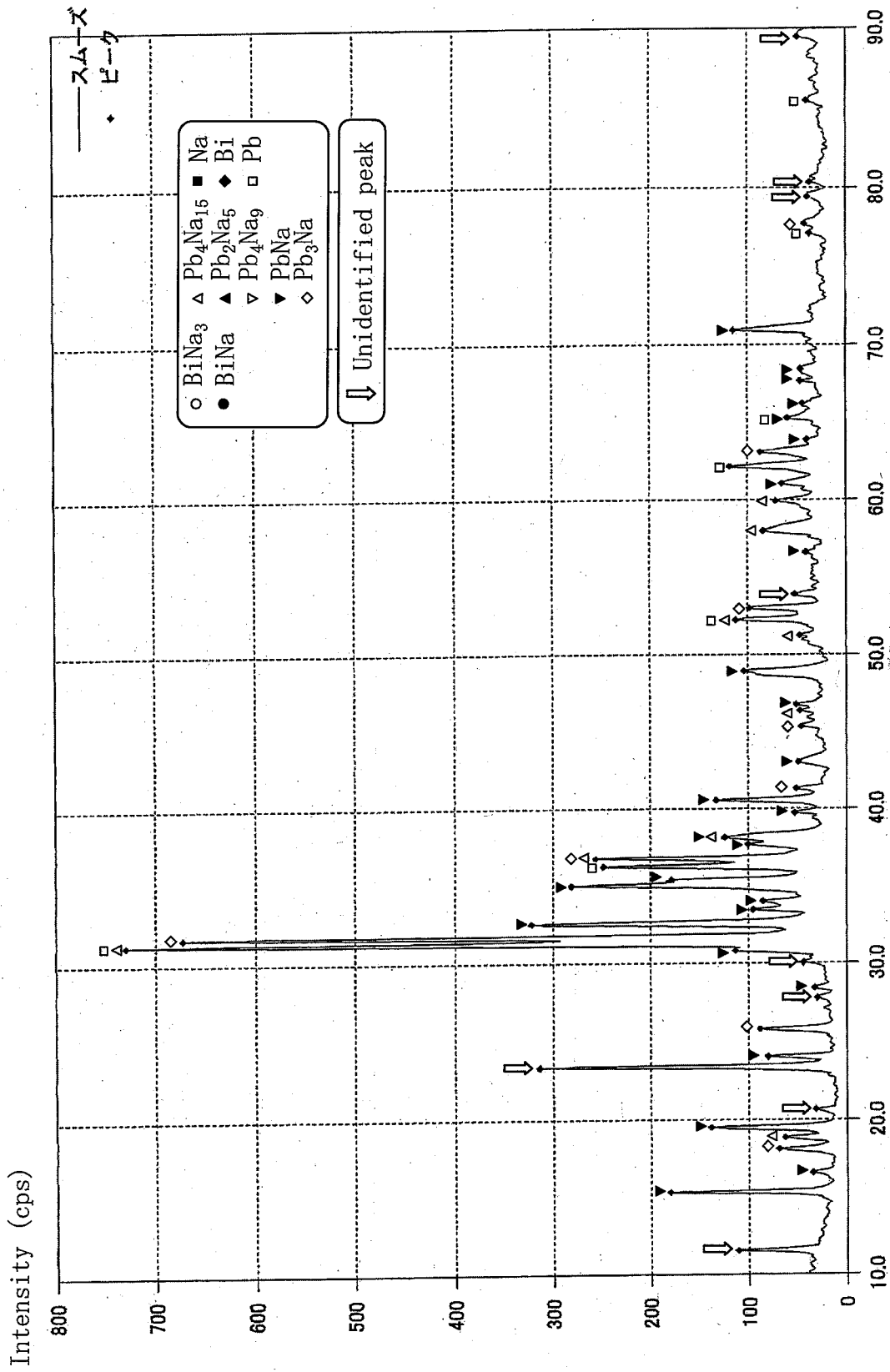
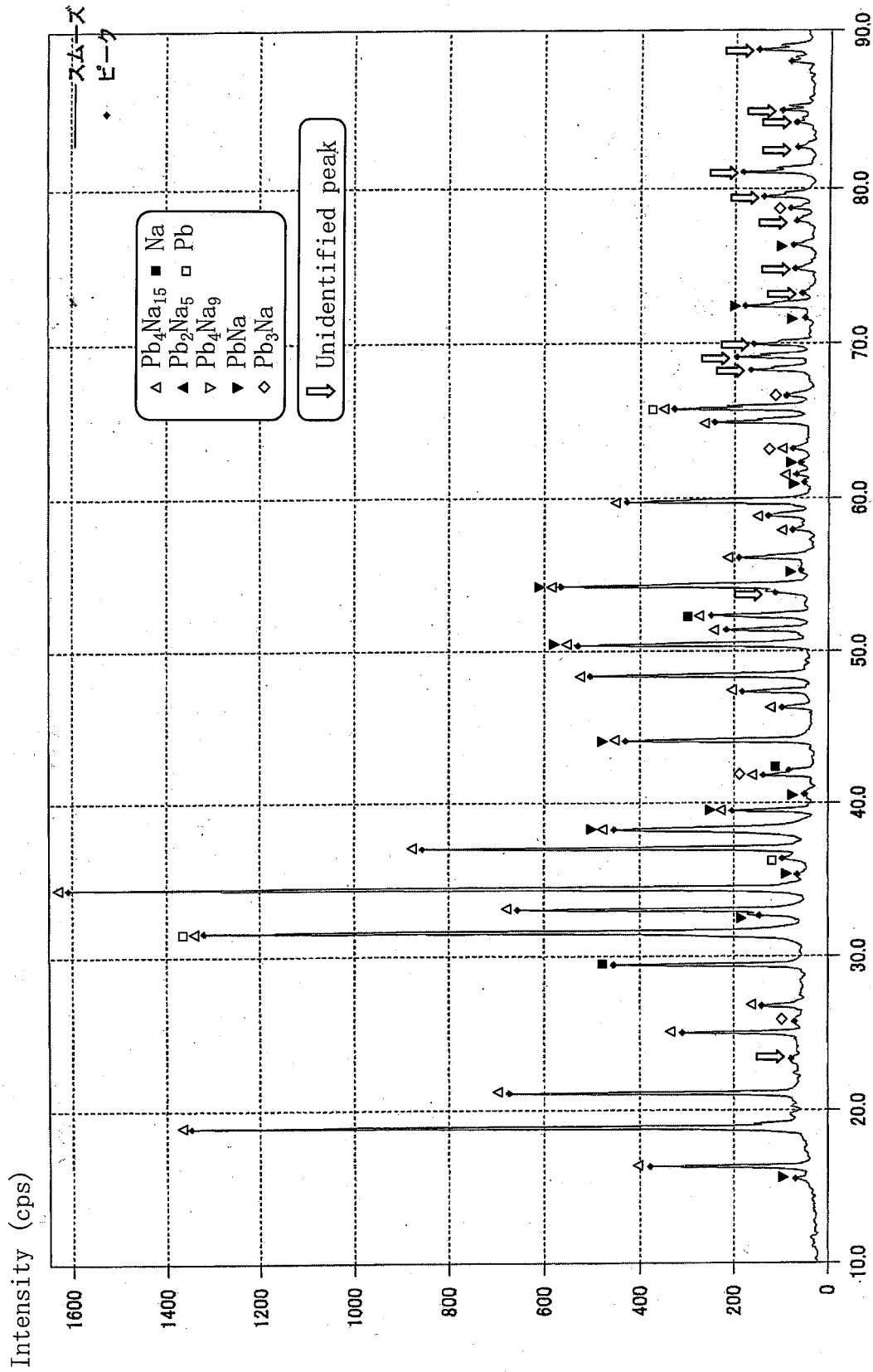


図 3-30 Na 40wt.%-Pb 60wt.% 320°C、塊状 (B2)



2θ

図 3-3 1 Na 40wt. %- Pb 60wt. %, 320°C、砂状 (B3)

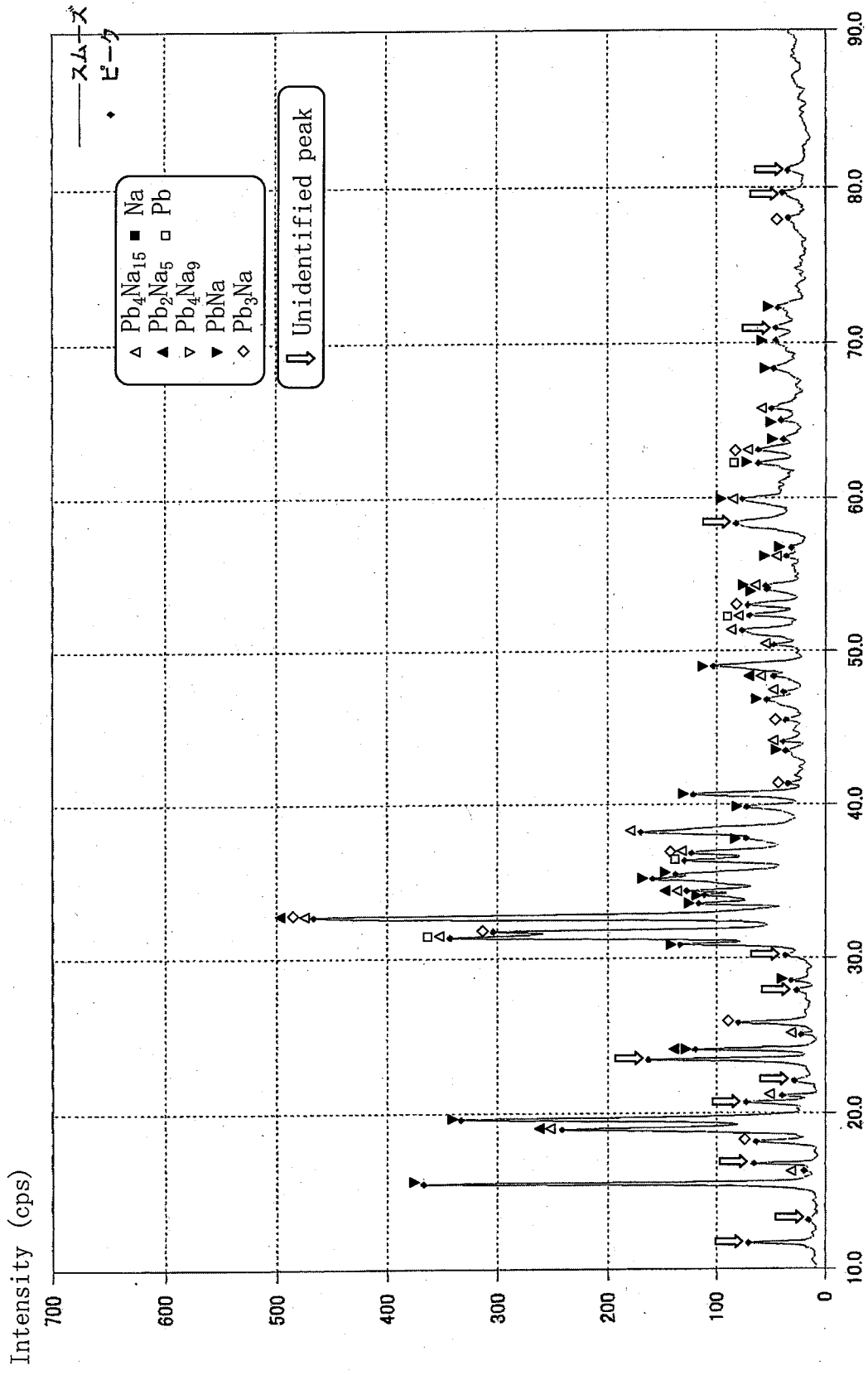


図 3-3-2 Na 21.69wt.%- Pb 78.31wt.% 440°C、塊状 (B4)

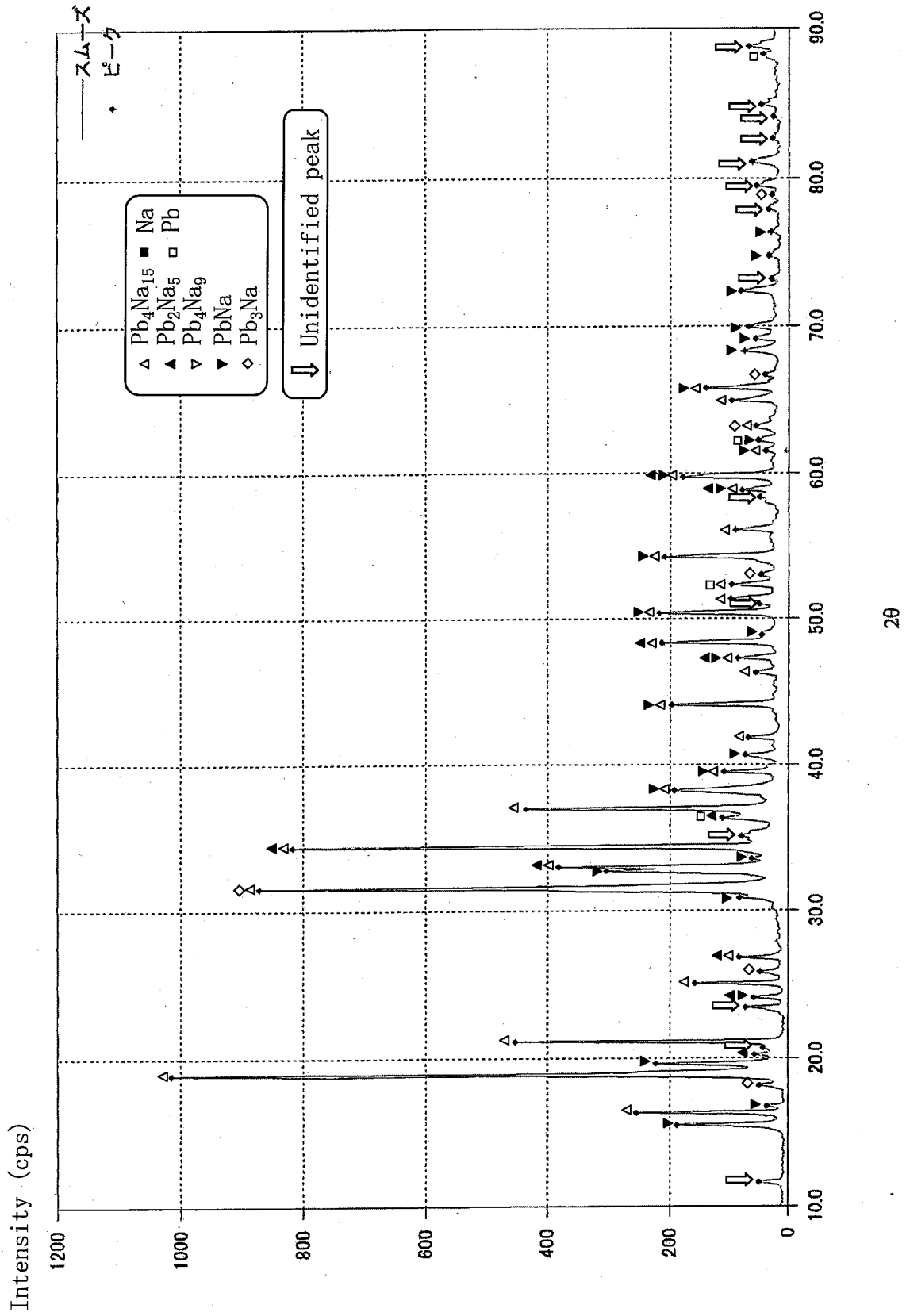


図 3-3-3 Na 19.96wt.%-Pb 80.04wt.% 400°C、砂状 (B5)

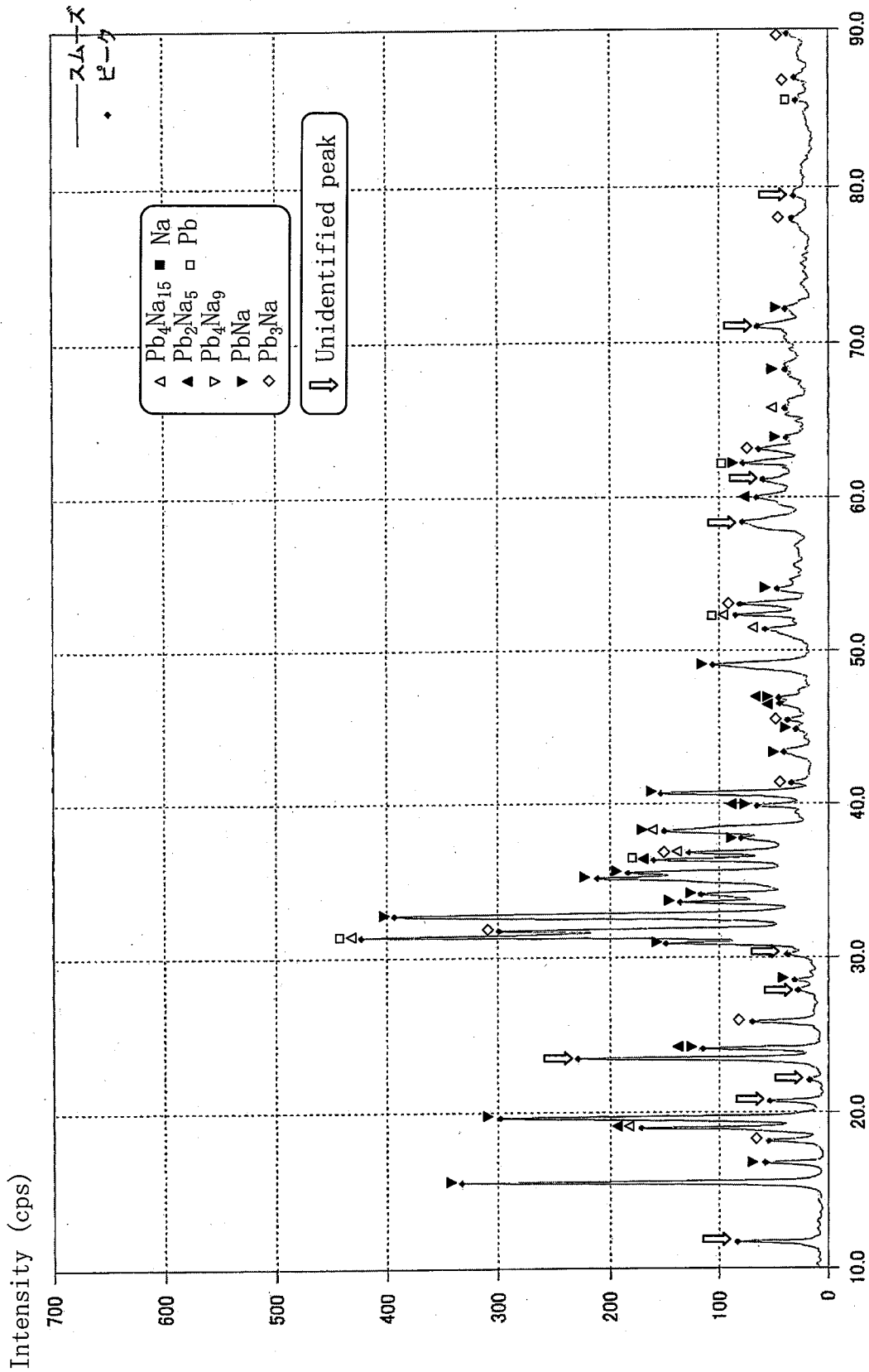


図 3-3-4 Na 4.54wt.%- Pb 95.46wt.% 390°C、砂状 (B6)

表 4-1 金属間化合物の融点

相	融点(分解点) ($^{\circ}$ C)	融点(分解点) (K)	成分(at.%Na)
BiNa ₃	845	1118	73.5-77.5
BiNa	444	717	50
Pb ₄ Na ₉	403	676	~69.2
Pb ₂ Na ₅	391	664	~71.4
Pb ₄ Na ₁₅	386	659	~79-80
PbNa	372	645	50
Pb	327.502	600.502	100at.% Pb
β (Pb ₃ Na)	320	593	27-34
Bi	271.442	544.442	100at.% Bi
ϵ (Pb-Bi)	187	460	Pb 27-41.6at.% Bi
Na	97.8	370.8	100

※ Ref Applied Chemistry of the Alkali Metals
Page118 Hans U. Borgstedt Chierian K. Mathews

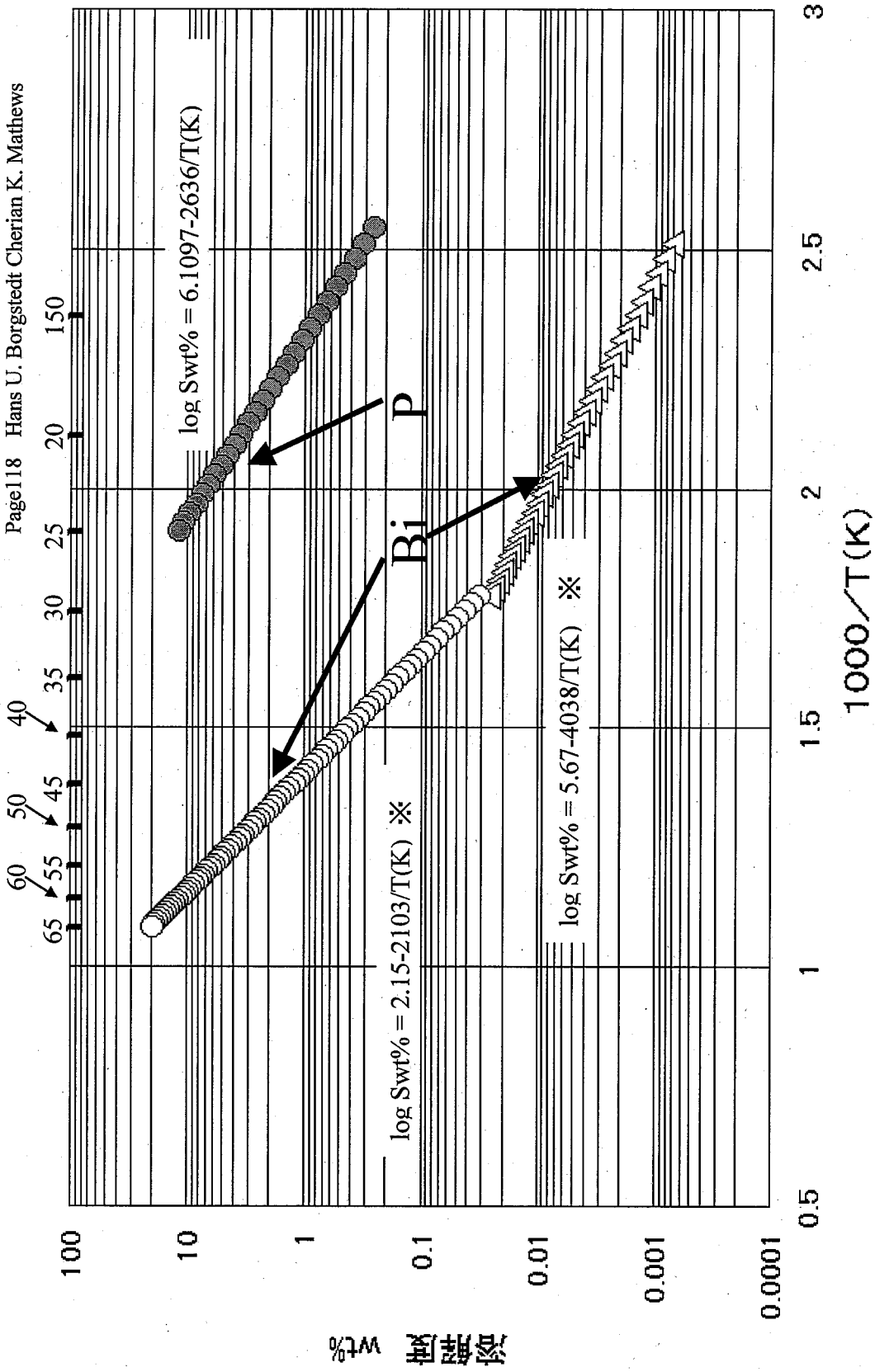


図4-1 ナトリウム中の鉛およびビスマスの溶解度

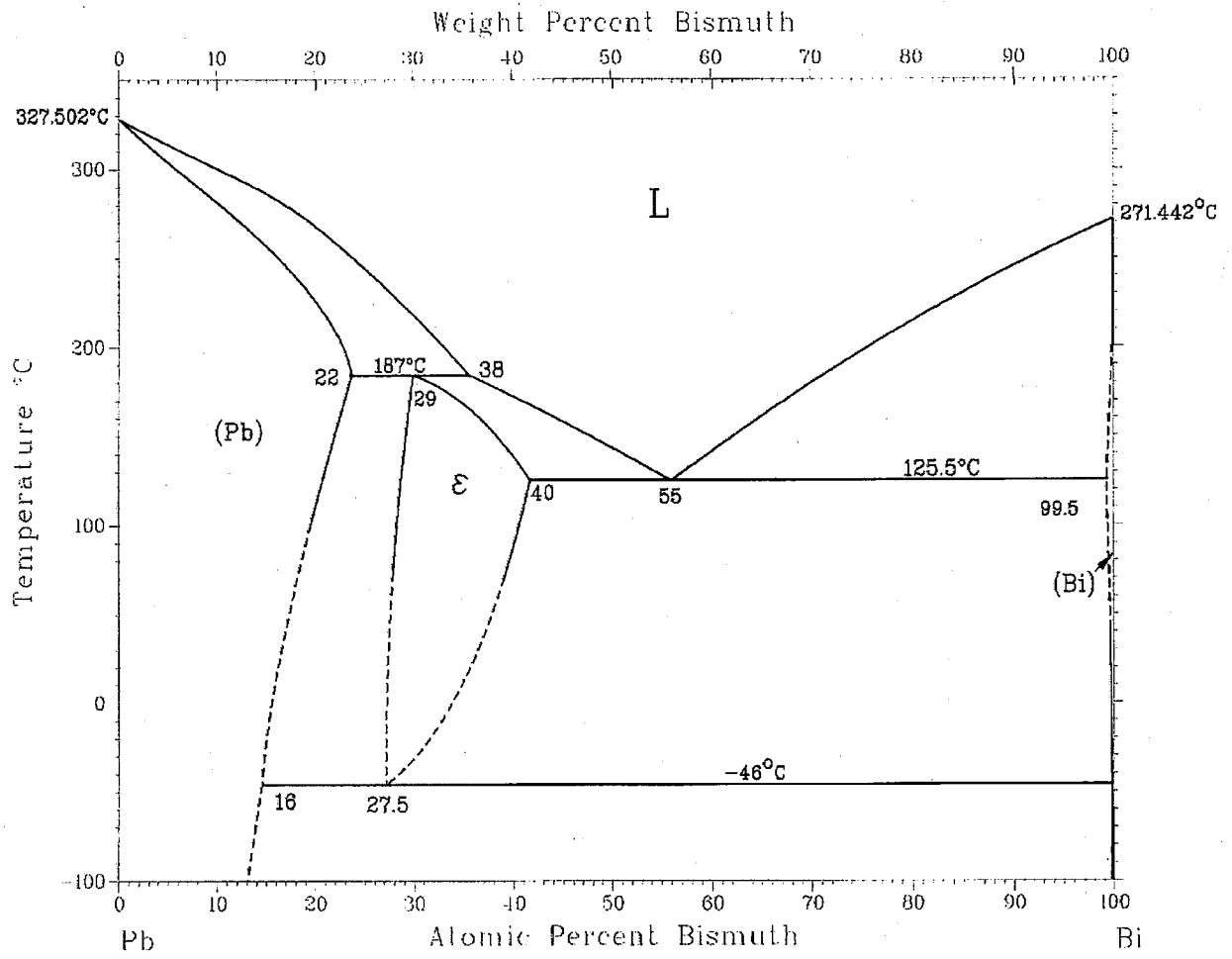


图 4-2 Pb-Bi 二元系状态图

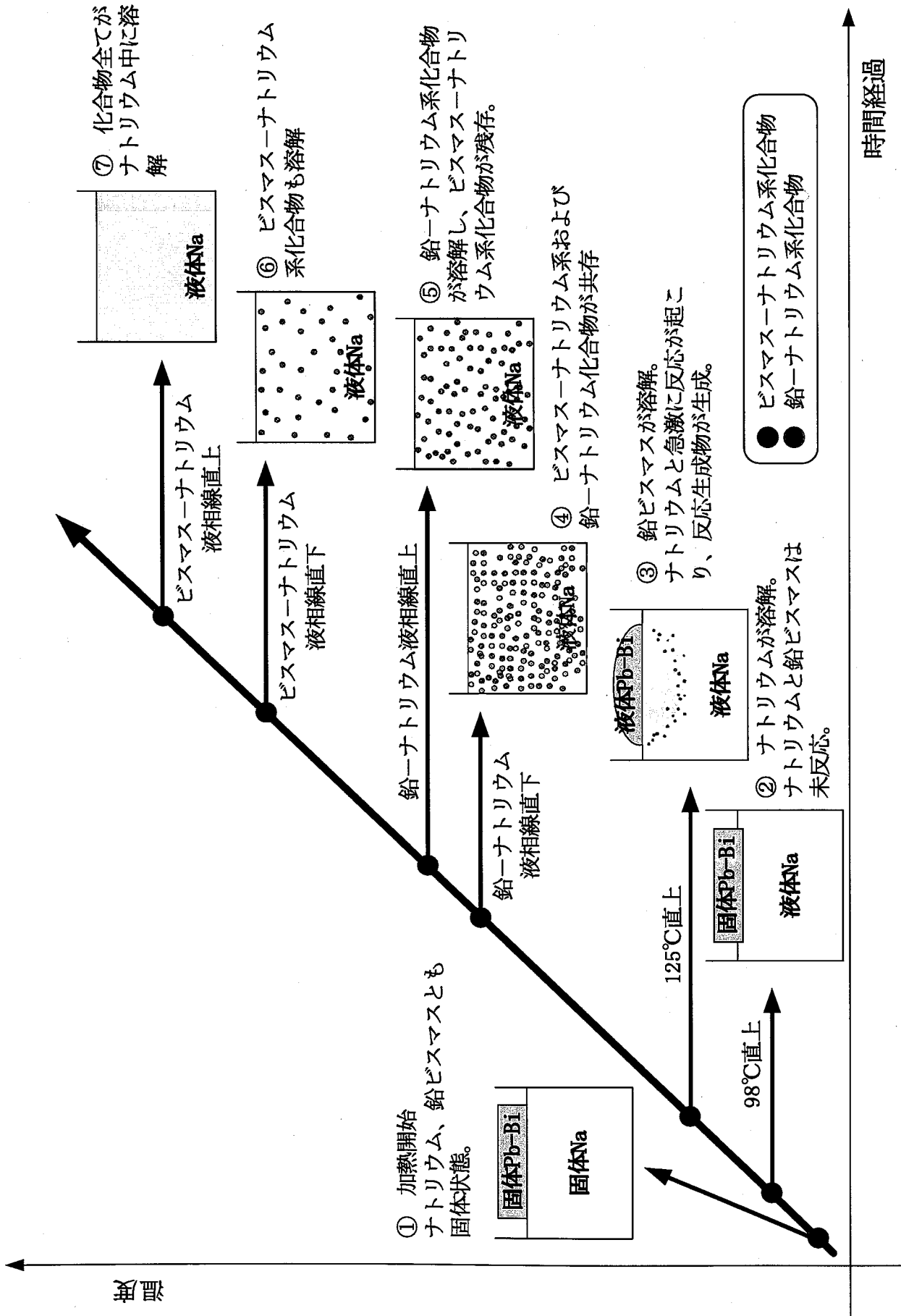


図4-3 反応生成物の生成・溶解モデル (ナトリウム-鉛ビスマス系成分)

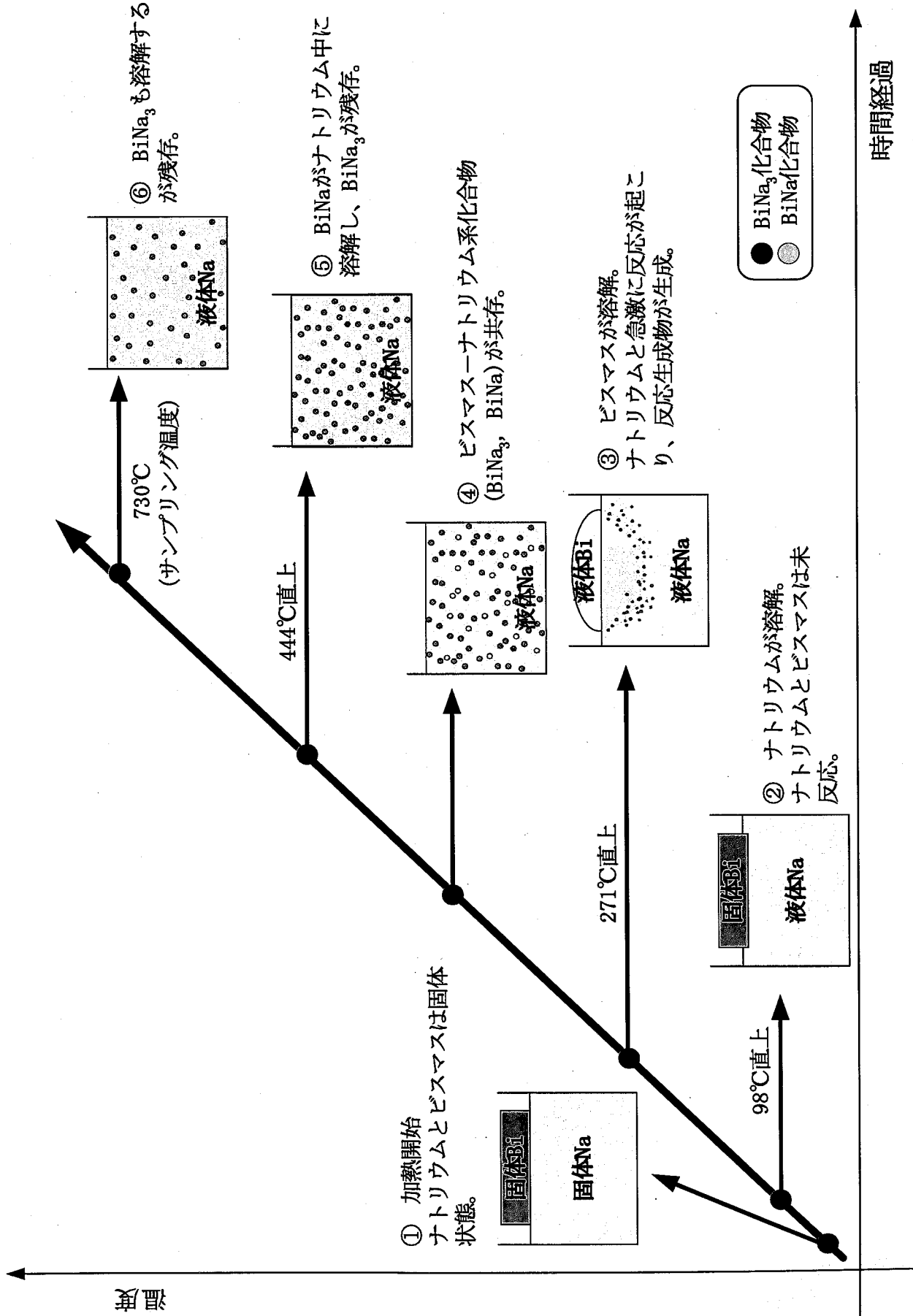


図4-4 反応生成物の生成・溶解モデル (ナトリウム-ビスマス系成分)

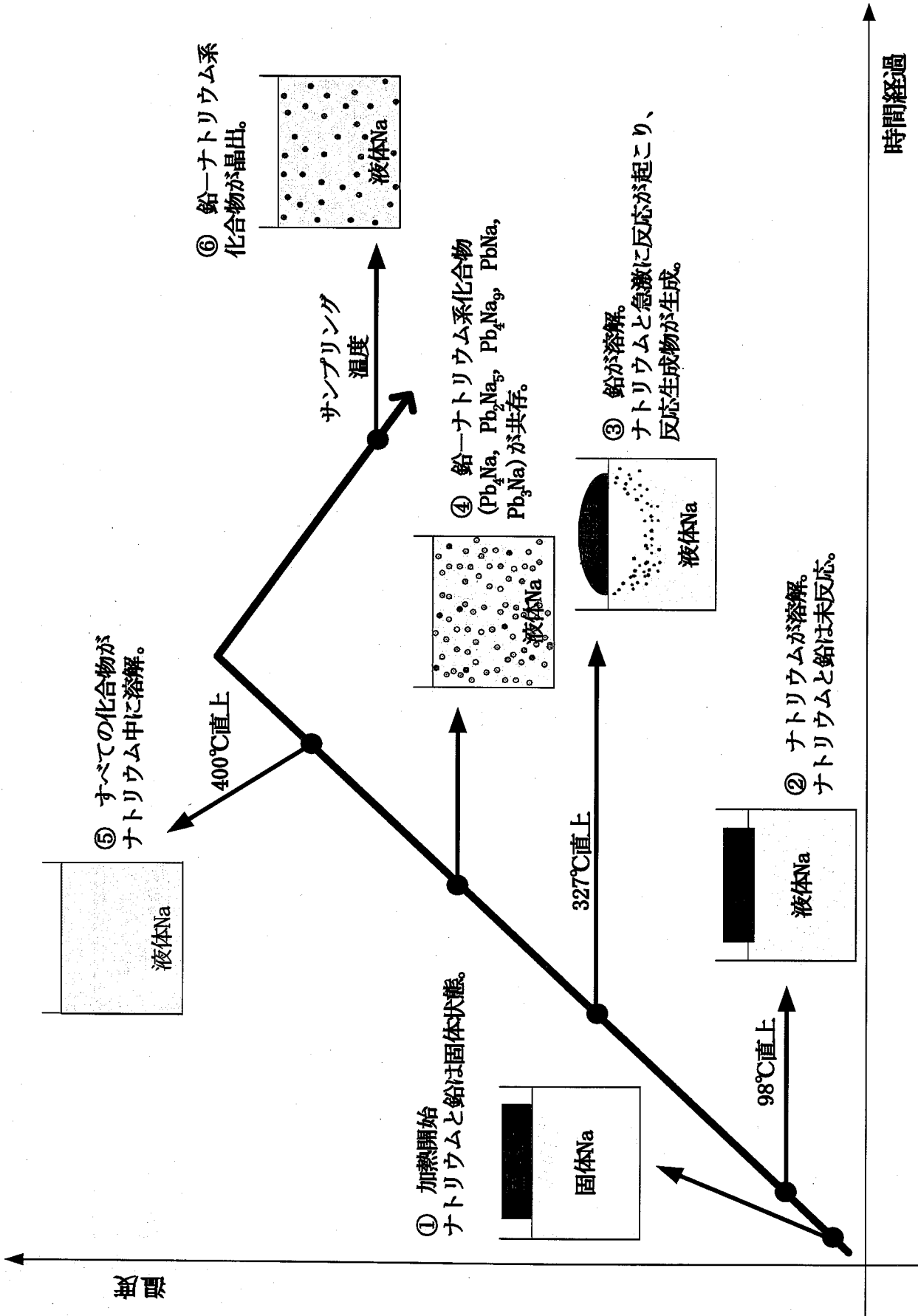


図4-5 反応生成物の生成・溶解モデル (ナトリウム-鉛系成分)