

分置

鉛ビスマス中における鉄鋼材料からの主要構成 元素の溶解度特性評価に関する研究

— 平成16年度共同研究成果報告書 —

2005年3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)
2005

鉛ビスマス中における鉄鋼材料からの主要構成元素の
溶解度特性評価に関する研究
—平成16年度共同研究成果報告書—

佐野浩行*, 藤澤敏治*
古川智弘**, 青砥紀身**

要 旨

鉛ビスマス共晶合金（LBE）は、高速増殖炉における冷却材としての利用が検討されている。ナトリウム冷却炉並みの運転温度を設定した場合、原子炉構成材料の腐食等の課題が生じる。材料の腐食機構を評価していくにあたっては、LBE 中の鉄鋼材料の主要金属元素やガス成分の溶解度が基礎データとして必要であり、これまで本研究によって、酸素分圧を制御した条件下において、LBE 中の鉄鋼主要構成元素（Fe, Cr および Ni）単体の溶解度特性について明らかにしてきた。

しかし、冷却パイプの内表面には雰囲気や LBE 中溶存酸素などにより、パイプ構成元素による酸化物層が形成され、これが腐食に対して大きく影響をおよぼすと考えられる。そこで本年度はこれまでの研究をさらに発展させ、酸素分圧制御下の LBE 中において鉄鋼材料表面に形成される種々の酸化物からの鋼材構成元素の LBE への溶解特性の調査を開始した。また、Pb-Bi 合金と酸素間の基本的な熱力学的特性を把握するため、まず 800 K における Pb-Bi-O 系の熱力学について検討し、本系状態図を決定するとともに、実験結果と既存の熱力学データを併せて安定状態図を作成した。

* 名古屋大学 エコトピア科学研究機構

** 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究 Gr.

Solubility of Major Elements of Steel into Lead-Bismuth Alloy

- JFY2004 Joint Research Report -

Hiroyuki SANO*, Toshiharu FUJISAWA*
Tomohiro FURUKAWA**, Kazumi AOTO**

Abstract

Lead-Bismuth eutectic alloy (LBE) has been considered as a prospective coolant for a fast-breeder reactor, but a corrosion of cooling pipe is anticipated when it is used. In the previous study, the solubility of major metallic elements, such as Fe, Cr and Ni, into LBE was measured under extra low oxygen potential. The interactive effect of those elements on the solubility was also examined.

However, it is thought that an oxide layer is formed on the surface of the cooling pipe and influences on the corrosion of the pipe. In this year, the measurement of the solubility of major elements of steel into lead-bismuth alloy through Fe-Cr complex oxide was started. In addition, the thermodynamics of the Pb-Bi-O system at 800 K was investigated and the phase diagram of the system was determined. From the above results, the stability diagram of the Pb-Bi-O system was established.

* EcoTopia Science Institute, Nagoya University

** Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division, O-arai
Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute

目 次

1.はじめに	1
2.Fe-Cr 系複合酸化物の LBE への溶解特性	2
2.1.酸化物の形態	2
2.2.酸素分圧の制御	2
2.3.実験方法	2
2.3.1.酸素の溶解特性	2
2.3.2.酸化物の溶解度測定	3
3.Pb-Bi-O 系の相平衡	4
3.1.実験方針	4
3.2.予備溶製	4
3.2.1.酸化物の溶製	4
3.2.2.Pb-Bi 合金の溶製	4
3.3.実験方法	5
3.4.結果及び考察	5
3.4.1.平衡組成の決定	5
3.4.2.安定状態図	5
4.おわりに	7

図表リスト

- Table 1 Composition of HCM12A steel.
- Table 2 Chemical compositions of lead and bismuth specimens.
- Fig. 1 Phase diagram of the Fe-Cr-O system at 853 K^[6].
- Fig. 2 Phase diagram of the Fe-Cr-O system at 1273 K^[7].
- Fig. 3 Schematic illustration of the oxygen control system by H₂-H₂O gas.
- Fig. 4 Schematic illustration of the experimental apparatus for the solubility measurement of oxygen into LBE.
- Fig. 5 Schematic illustration of the experimental apparatus for the solubility measurement.
- Fig. 6 Phase diagram of the PbO-Bi₂O₃ system^[9].
- Fig. 7 Phase diagrams of (a)the Pb-O system^[11] and (b)the Bi-O system^[12].
- Fig. 8 Tentative phase diagram of the Pb-Bi-O system at 800 K.
- Fig. 9 Cross section photograph of the sample.
- Fig. 10 Change of composition of Pb-Bi alloy with time.
- Fig. 11 Phase diagram of the Pb-Bi-O system at 800 K.
- Fig. 12 Stability diagram of the Pb-Bi-O system at 800 K.

1. はじめに

日本の原子炉の大半は軽水炉であり、 ^{235}U を燃料としている。この ^{235}U はウラン資源中に質量比でわずか 0.7% しか存在しない希少な資源であり、可採年数は数十年と見られている^[1]。このように貴重なウラン資源を有効活用するため考案されたのが高速増殖炉であり、我が国では、原子力発電の拠点を軽水炉から高速増殖炉へ移行することを基本路線としている^[2]。

核燃料サイクル開発機構では、平成 11 年度より FBR サイクルの実用化戦略調査研究を開始し、Pb-Bi 共晶合金（以後、LBE と略す）を冷却材とする炉型が有望概念の一つとして挙げられた。LBE は、ナトリウムに比べ沸点が高く、また、水や空気との反応性が低いことから、2 次冷却系が不要な簡素な炉システムを構築することが可能となる。その反面、プラント成立性を左右する課題として、ナトリウムと比較すると高密度であることに起因する設計上の課題や、ナトリウム冷却炉並みの運転温度を設定した場合の冷却パイプ材料の腐食に関する課題が挙げられている。現在進めている実用化戦略研究では、この枢要構成技術についての成立性評価を実施している。

このうち、後者の材料の腐食機構を評価していくにあたっては、LBE 中の鉄鋼材料の主要金属元素やガス成分の溶解度が基礎データとして必要であり、これまで本研究によって、酸素分圧を制御した条件下において、LBE 中の鉄鋼主要構成元素（Fe, Cr および Ni）単体の溶解度特性について明らかにしてきた^[3-5]。

しかし、冷却パイプの内表面には雰囲気や LBE 中溶存酸素などにより、パイプ構成元素による酸化物層が形成され、これが腐食に対して大きく影響をおよぼすと考えられる。そこで本年度はこれまでの研究をさらに発展させ、酸素分圧制御下の LBE 中において鉄鋼材料表面に形成される種々の酸化物からの鋼材構成元素の LBE への溶解特性の調査を開始した。また、Pb-Bi 合金と酸素間の基本的な熱力学的特性を把握するために、冷却材使用温度域における Pb-Bi-O 系の熱力学についても測定を開始した。

2. Fe-Cr 系複合酸化物の LBE への溶解特性

2.1. 酸化物の形態

LBE 冷却パイプの内表面に形成される酸化物の LBE への溶解度を、ステンレス鋼の主要元素である鉄およびクロムに注目して測定する。冷却パイプの材料の候補である HCM12A 鋼の組成を Table 1 に、853 K^[6]と 1273 K^[7]における Fe-Cr-O 系状態図を Fig. 1, Fig. 2 にそれぞれ示す。冷却パイプ材料の組成と状態図より、853 K において $\text{Fe}_{2.73}\text{Cr}_{0.27}\text{O}_4$ というスピネル構造の酸化物が、1273 K では Cr_2O_3 が冷却パイプ内表面に形成されると考えられる。したがって、冷却材使用温度範囲 (673~973 K) および高温域で、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ および Cr_2O_3 からの LBE への各元素の溶解度を測定する必要がある。

2.2. 酸素分圧の制御

昨年度までは酸素分圧を制御するために、CO-CO₂ 混合ガスを使用した。しかし、これまでの研究において、金属元素の LBE への溶解と同時に、混合ガスからの炭素の溶解による酸素溶解度への影響が懸念されてきた。また、LBE 中の酸素の溶解特性においても一部に疑問点が残る結果となっている。そこで、酸素分圧の制御として CO-CO₂ 混合ガスによる方法とは別に、H₂-H₂O 混合ガスによる方法を用いることにした。

装置の概略図を Fig. 3 に示す。H₂-H₂O 組成比を確実に制御できるように、まず Ar-H₂ ガス (H₂ ガス) を前飽和層 (図中 3) に導入し、目的の水蒸気圧以上に過飽和させ、それを恒温槽に導き、飽和水蒸気圧にすることにより、所定の H₂-H₂O 組成比になるよう制御する。



$$\log(P_{\text{O}_2} / \text{atm}) = 2\log(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) - 2.58 \times 10^4(T^{-1} / \text{K}^{-1}) + 5.75 \quad [8]$$

2.3. 実験方法

2.3.1. 酸素の溶解特性

酸素分圧の制御方法を変更するため、再度 LBE への酸素の溶解特性について調査する。Fig. 4 に実験装置の概略図を示す。アルミナ坩堝 (O.D. 38 mm, I.D. 32 mm, L. 45 mm) に LBE を充填し、試料の揮発量低減と雰囲気を確実に制御するため、ステンレス製の蓋で坩堝を覆う。前述の装置で制御した H₂-H₂O-Ar 混合ガスを試料の直上より吹き付ける。これ以後の実験操作および定量分析は、昨年度の実験^[5]と同様とする。

2.3.2. 酸化物の溶解度測定

(Fe, Cr)₃O₄ および Cr₂O₃ からの LBE への各元素の溶解度を測定するため、酸化物坩堝を用いた以下の実験を行う。実験装置の概略図を Fig. 5 に示す。種々の酸化物であらかじめ作製した坩堝に LBE を充填し、ステンレス製コンテナに入れる。所定温度の電気炉内で、所定時間保持した後取り出し急冷する。得られた試料の LBE／酸化物界面の観察、界面酸化物相の同定、LBE 中の金属元素および酸素の定量等を行う。

3. Pb-Bi-O 系の相平衡

3.1. 実験方針

本研究では冷却材の使用温度域における Pb-Bi-O 系の相平衡関係を系統的に調べる予定であるが、測定温度としてまず 800 K に設定した。Fig. 6 に PbO-Bi₂O₃ 系状態図^[9]を示す。この状態図より、800 Kにおいて、二種類の複合酸化物（5PbO·4Bi₂O₃, PbO·6Bi₂O₃）が存在することがわかる。また、PbO と Bi₂O₃ の固溶体域はほとんど存在しない。また、Pb-Bi 系の状態図^[10]より、Pb-Bi は 800 K では融体である。Fig. 7 に示す Pb-O 系、Bi-O 系の状態図^[11, 12]から、800 Kにおいては、PbO、Bi₂O₃ で表される酸化物が存在する。以上より、これまでの研究や既存の状態図から Pb-Bi 合金の酸素溶解度は非常に小さいと考えられるので、800 Kにおける Pb-Bi-O 三元系状態図は Fig. 8 に示すような、三相平衡領域（図中網掛け）が三箇所存在する相関係を示すと考えられる。本研究では、適当な初期組成を持つ Pb-Bi 合金と、各三相平衡領域に存在する二種類の酸化物とを反応させることにより、不明である各三相平衡領域の Pb-Bi 合金組成を決定する。また、Fig. 8 に示すように、×印の初期組成の Pb-Bi 合金が反応により組成変化し、一点に収束するような実験を行うことにより、平衡組成の精度向上を図った。

3.2. 予備溶製

3.2.1. 酸化物の溶製

Pb-Bi 合金と平衡させる酸化物は、各三相平衡領域の平衡酸化物相間の適当な中間組成（例えば Fig. 8 の○で示すような組成）となるように、市販の PbO（99 %含有）および Bi₂O₃（純度 99.9 %）を混合して溶製した。酸化物との反応性が低い白金坩堝を用い、混合酸化物試料を坩堝に入れ、1273 K に保持した電気抵抗炉の均熱帯にセットした。試料の溶解を確認後、素早く坩堝を取り出し、水冷銅モールドに流し込んで急冷した。得られた試料を X 線回折分析に供し、酸化物相を同定した。

3.2.2. Pb-Bi 合金の溶製

種々の初期組成になるように、市販の鉛およびビスマス（Table 2 参照）を混合し、SiO₂ 坩堝（O.D.33 mm, I.D. 28 mm, L. 100 mm）に充填した。773 K に保持した電気抵抗炉にセットし、アルゴン雰囲気中にて溶製した。溶解初期に表面酸化物による相互溶解

の妨害を防ぐため、アルミナ棒を用いて数回攪拌した。3.6 ks 溶解させた後、坩堝を素早く取り出し、ヘリウムガスを吹きつけ試料を急冷凝固させた。

3.3. 実験方法

実験温度の 800 K よりもやや高い 850 K に保持した電気抵抗炉に、あらかじめ溶製した Pb-Bi 合金をアルミナ坩堝 (O.D. 15 mm, I.D. 12 mm, L. 100 mm) に入れ、炉内に設置した。合金を完全に溶解させ、その後炉内を 800 K まで降温した。炉内が 800 K に達した後、0.5~5 mm 角程度に圧粉した酸化物をアルミナチューブの中を通し、炉の上部より投入した。酸化物投入後、86.4 ks あるいは 172.8 ks 保持した後、試料を素早く取り出し、ヘリウムガスを吹きつけ急冷した。

実験後試料の Pb-Bi 合金相の組成は、固-液間反応による反応速度の遅滞を考慮し、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて、酸化物相との界面近傍を測定することにより行った。酸化物相と Pb-Bi 合金相がともに存在する断面を得るために、まず坩堝の中にエポキシ樹脂を流し込んで硬化させた。その後、試料を坩堝ごと縦に切断し、断面を得た。断面試料の一例を Fig. 9 に示す。

3.4. 結果及び考察

3.4.1. 平衡組成の決定

各酸化物相と平衡する Pb-Bi 合金の組成の経時変化を Fig. 10①, ②, ③に示す。鉛リッチ側およびビスマスリッチ側の双方からはさみうちされ収束した組成を平衡組成と見なした。なお、平衡組成の決定にあたっては、EPMA 分析の精度や測定の都合を考慮して、初期組成からの変動がほとんどない点や十分に平衡到達途中と思われる点は除外した。

以上より、①PbO·6Bi₂O₃-Bi₂O₃ と平衡する Pb-Bi 合金組成として 0.13(±0.09) mol%Pb-Bi, ②5PbO·4Bi₂O₃-PbO·6 Bi₂O₃ と平衡する Pb-Bi 合金組成として 0.23(±0.08) mol%Pb-Bi, ③PbO-5PbO·4Bi₂O₃ と平衡する Pb-Bi 合金組成として 66.5(±0.5) mol%Pb-Bi, が得られた。この結果より、800 K における Pb-Bi-O 三元系状態図を Fig. 11 に示す。

3.4.2. 安定状態図

Pb-Bi-O 三元系に対する Gibbs-Duhem の関係式は、

$$x_{\text{Pb}} d \ln a_{\text{Pb}} + x_{\text{Bi}} d \ln a_{\text{Bi}} + x_{\text{O}} d \ln a_{\text{O}} = 0 \quad (1)$$

ここで、 x_i は*i*成分のモル分率、 a_i は*i*成分のRaoult基準の活量を表す。

次に、下記のような濃度比を導入すると、

$$Y_{\text{Pb}} = x_{\text{Pb}} / (x_{\text{Pb}} + x_{\text{Bi}}) = 1 - Y_{\text{Bi}} \quad (2)$$

$$Y_{\text{Bi}} = x_{\text{Bi}} / (x_{\text{Pb}} + x_{\text{Bi}}) \quad (3)$$

$$Y_{\text{O}} = x_{\text{O}} / (x_{\text{Pb}} + x_{\text{Bi}}) \quad (4)$$

Pb-Bi合金相（上付Mで示す）に対して、

$$(1 - Y_{\text{Bi}}^{\text{M}}) \cdot d \ln a_{\text{Pb}} + Y_{\text{Bi}}^{\text{M}} d \ln a_{\text{Bi}} + Y_{\text{O}}^{\text{M}} d \ln a_{\text{O}} = 0 \quad (5)$$

酸化物相（上付Oで示す）に対して、

$$(1 - Y_{\text{Bi}}^{\text{O}}) \cdot d \ln a_{\text{Pb}} + Y_{\text{Bi}}^{\text{O}} d \ln a_{\text{Bi}} + Y_{\text{O}}^{\text{O}} d \ln a_{\text{O}} = 0 \quad (6)$$

がそれぞれ導出される。Pb-Bi合金相と酸化物相が平衡している場合、両相における各成分の活量はそれぞれ等しいため、両式の差を取り整理すると以下の式が得られる。

$$\ln a_{\text{O}} \Big|_{Y_{\text{Bi}}^{\text{M}} \text{ or } Y_{\text{Bi}}^{\text{O}}} = \ln a_{\text{O}} \Big|_{Y_{\text{Bi}} = Y_{\text{Bi}}^{\text{M}}} + \int_{Y_{\text{Bi}}^{\text{M}}}^{Y_{\text{Bi}}^{\text{O}}} \left(\frac{Y_{\text{Bi}}^{\text{M}} - Y_{\text{Bi}}^{\text{O}}}{Y_{\text{O}}^{\text{O}} - Y_{\text{O}}^{\text{M}}} \right) d \ln \left(\frac{a_{\text{Bi}}}{a_{\text{Pb}}} \right) \Big|_{Y_{\text{Bi}}^{\text{M}}} \quad (7)$$

すなわち、任意の積分開始点 Y_{Bi}^{M} における酸素の活量 a_{O} がわかっていれば、相平衡状態図上のタイラインの分布から、各成分における a_{O} が計算できる。なお、 a_{O} は以下のように平衡酸素分圧の $1/2$ 乗で表せる。

$$a_{\text{O}} = \gamma_{\text{O}} \cdot x_{\text{O}} = p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (8)$$

積分開始点として $x_{\text{Pb}} = 1$ 、すなわち純粋な Pb-PbO系を採用した。またこの積分を実現するにあたっては、Pb-Bi合金／酸化物境界における活量比 ($a_{\text{Bi}} / a_{\text{Pb}}$)が必要である。 Y_{O}^{M} は無視しうるほどの小さな値であることから、Pb-Bi二元系 ($Y_{\text{O}}^{\text{M}} = 0$)における活量比で近似できるものと考えられる。なお、800 KにおけるPb-Bi二元系の活量データは存在しないので、ここでは700 Kにおけるデータ集の値^[13]を用い、正則溶体近似することにより算出した。

以上の計算により、平衡酸素分圧と組成をパラメーターとしたPb-Bi-O三元系安定状態図を描き、Fig. 12に示す。

4. おわりに

高速増殖炉の冷却材として候補となっている LBE について、酸素分圧制御下の LBE 中において鉄鋼材料表面に形成される種々の酸化物からの鋼材構成元素の LBE への溶解特性の調査を開始し、 H_2 - H_2O 混合ガスによる酸素分圧制御装置を作製した。また、Pb-Bi 合金と酸素間の基本的な熱力学的特性を把握するために、800 K における Pb-Bi-O 系の熱力学について検討し、本系状態図を決定し、既存の熱力学データをもとに安定状態図を作成した。

今後は、種々の酸化物からの鋼材構成元素の LBE への溶解度を測定し、溶解特性を評価するとともに、Pb-Bi-O 系の熱力学について継続して検討する。

参考文献

- [1] OECD: NEA, IAEA URANIUM 2001, (2001).
- [2] 大蔵省印刷局: 原子力安全白書（平成 7 年度版）,(1995).
- [3] H.Sano, T.Fujisawa: JFY2001 Joint Research Report, JNC TY9400 2002-005
- [4] H.Sano, T.Fujisawa, T. Furukawa and K. Aoto: JFY2002 Joint Research Report, JNC TY9400 2003-002
- [5] H.Sano, T.Fujisawa, T. Furukawa and K. Aoto: JFY2003 Joint Research Report, JNC TY9400 2004-015
- [6] D. yWhite Woodhouse, J.: Trans. Br. Ceram. Soc., **54**(6), (1955), 333-366.
- [7] R. yKlemm Snethlage, D.D.: Neues Jahrb. Mineral., Abh., **125**(3), (1975), 227-242.
- [8] 日本金属学会編: 金属化学入門シリーズ 2 鉄鋼製鍊, 丸善, (2000).
- [9] R. M. Biefeld and S. S. White, J. Am. Ceram. Soc., **64**(1981), 182-184.
- [10] H.Okamoto: J.Phase Equilibria, **15**(3), (1994), 361-362.
- [11] D. Risold, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, H. L. Lukas and S.G. Fries: J.Phase Equilibria, **16**(3), (1995), 223-234.
- [12] D. Risold, J. Nagata and R.O. Suzuki: J.Phase Equilibria, **19**(3), (1998), 213-233.
- [13] R. Haltgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley.: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary alloys (1981),700.

Table 1 Composition of HCM12A steel.

Element	Content, C / mass%
Cr	10 – 12.5
Ni	≤ 0.5
C	0.07 – 0.14
Si	≤ 0.5
Mn	≤ 0.7
W	1.5 – 2.25
Cu	0.3 – 1.7
Nb	0.04 – 0.1
Al	≤ 0.4
B	≤ 0.005
S	≤ 0.01
Mo	0.25 – 0.6
N	0.04 – 0.1
P	≤ 0.02
V	0.15 – 0.3

Table 2 Chemical compositions of lead and bismuth specimens.

Pb	Cu	< 5 ppm
	Ag	< 10 ppm
	Zn	< 10 ppm
	Sn	< 10 ppm
	As	< 5 ppm
	Bi	< 20 ppm
	Fe	< 10 ppm
Bi		99.5 %

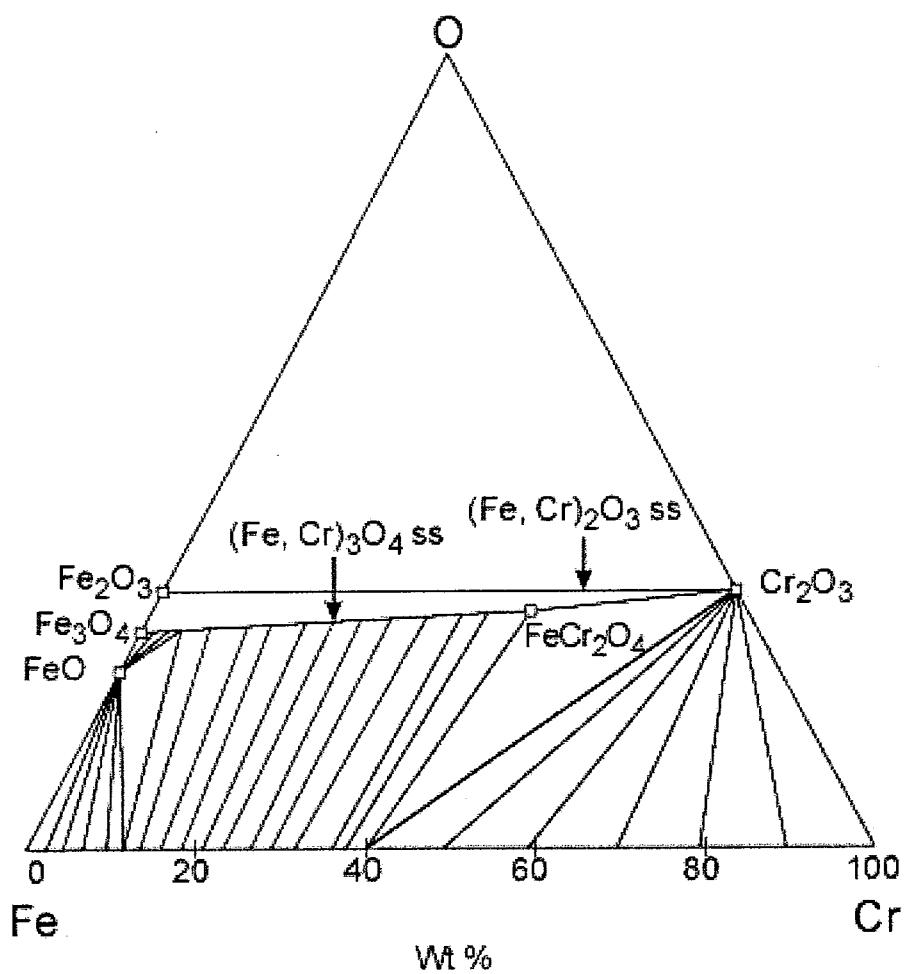


Fig. 1 Phase diagram of the Fe-Cr-O system at 853 K^[6].

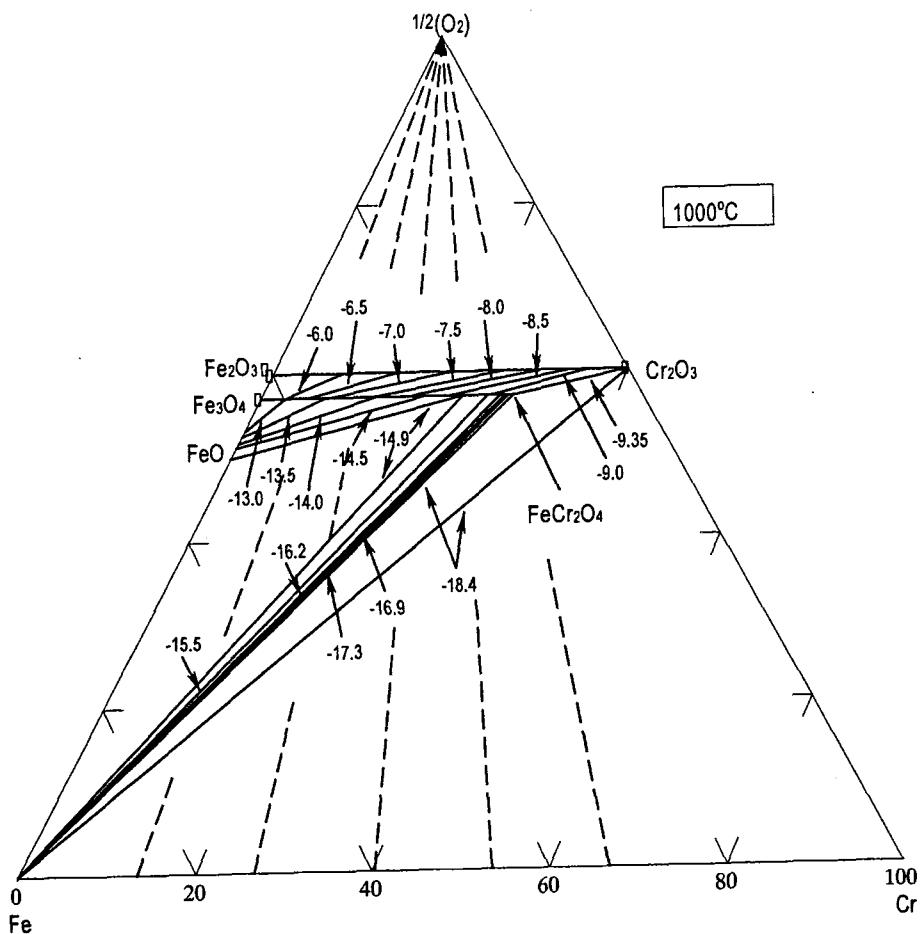
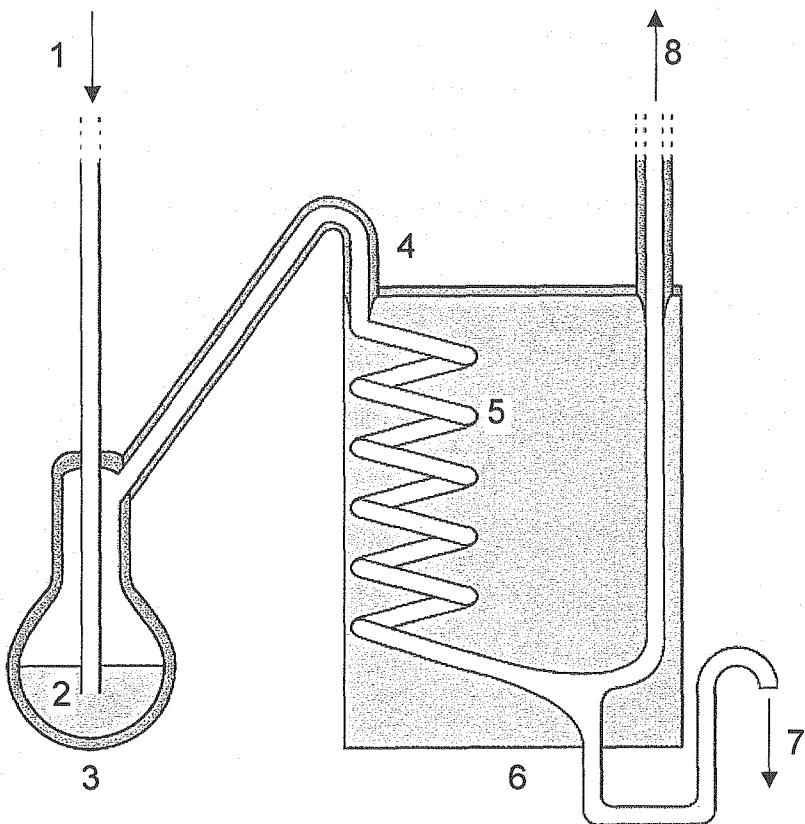
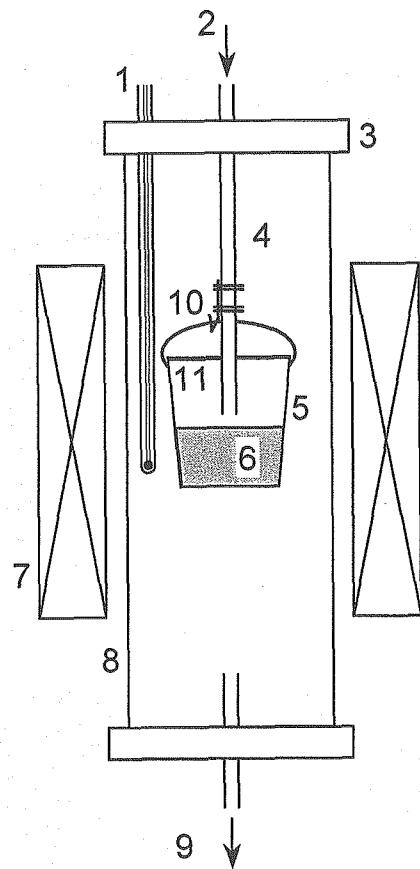


Fig. 2 Phase diagram of the Fe-Cr-O system at 1273 K^[7].



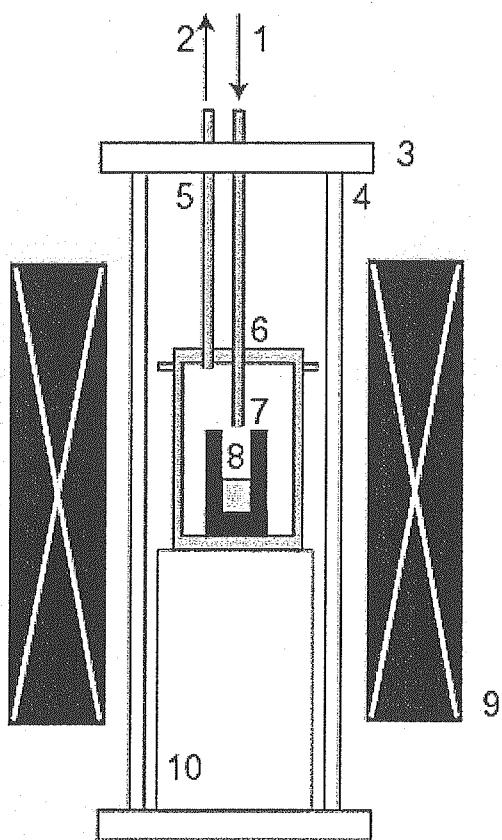
- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| 1. Ar-H ₂ Gas Inlet | 2. H ₂ O |
| 3. Supersaturator | 4. Ribbon Heaters |
| 5. Brass Pipe | 6. Saturator |
| 7. Water Outlet | 8. Gas Outlet |

Fig. 3 Schematic illustration of the oxygen control system by H₂-H₂O gas.



- | | |
|-----------------------------------------------|--------------------------------|
| 1. Thermocouple | 7. Electric Resistance Furnace |
| 2. H ₂ -H ₂ O Gas Inlet | 8. Alumina Reaction Tube |
| 3. Water Cooled Brass Flange | 9. Gas Outlet |
| 4. Alumina Tube | 10. Molybdenum Wire |
| 5. Alumina Crucible | 11. Stainless Sheet |
| 6. LBE Specimen | |

Fig. 4 Schematic illustration of the experimental apparatus for the solubility measurement of oxygen into LBE.



- | | |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1. Gas Inlet | 2. Gas Outlet |
| 3. Brass Flange | 4. Alumina Reaction Tube |
| 5. Stainless Pipe | 6. Stainless Container |
| 7. Oxide Crucible | 8. LBE Specimen |
| 9. Electric Resistance Furnace | 10. Magnesia Pedestal |

Fig. 5 Schematic illustration of the experimental apparatus for the solubility measurement.

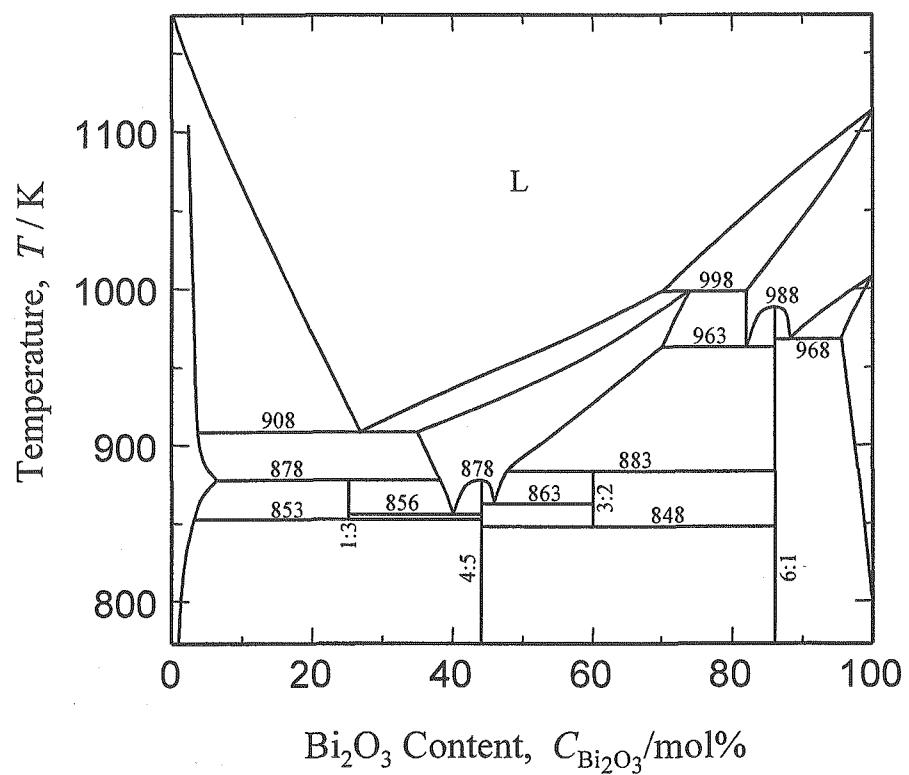


Fig. 6 Phase diagram of the PbO-Bi₂O₃ system^[9].

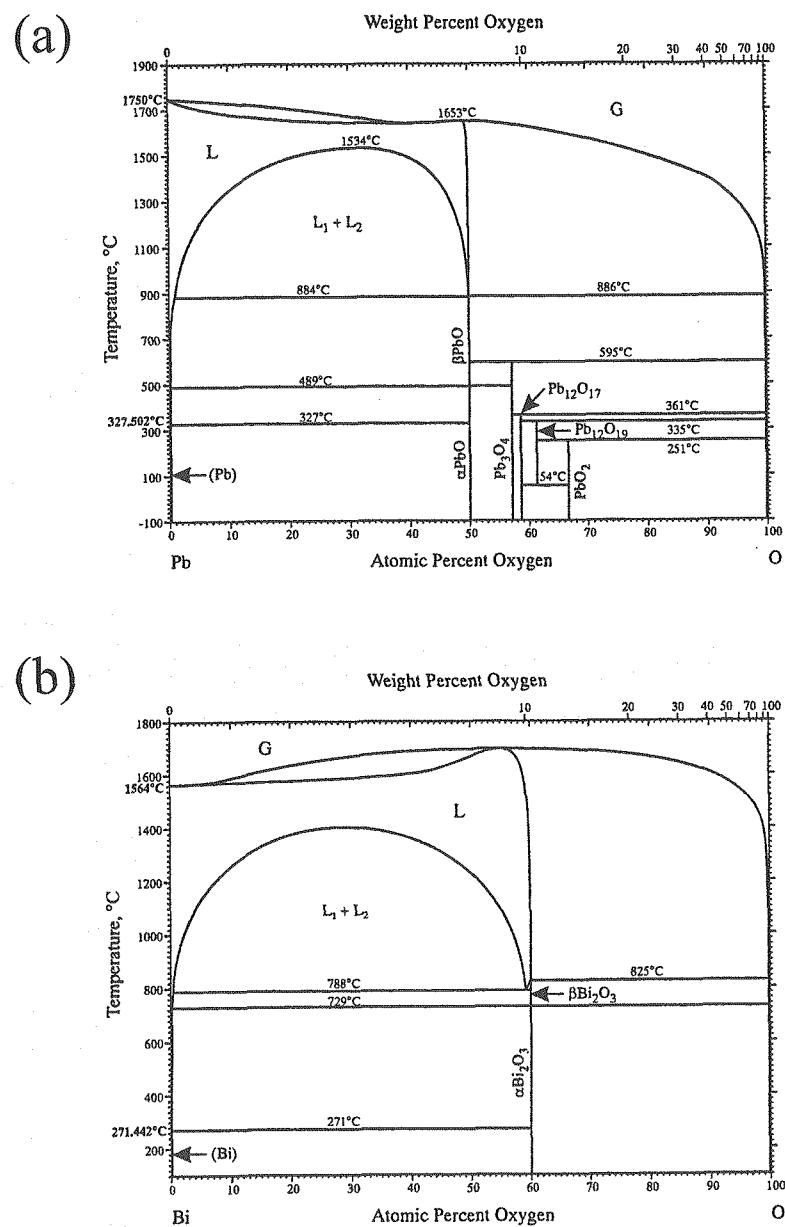


Fig. 7 Phase diagrams of (a)the Pb-O system^[11] and (b)the Bi-O system^[12].

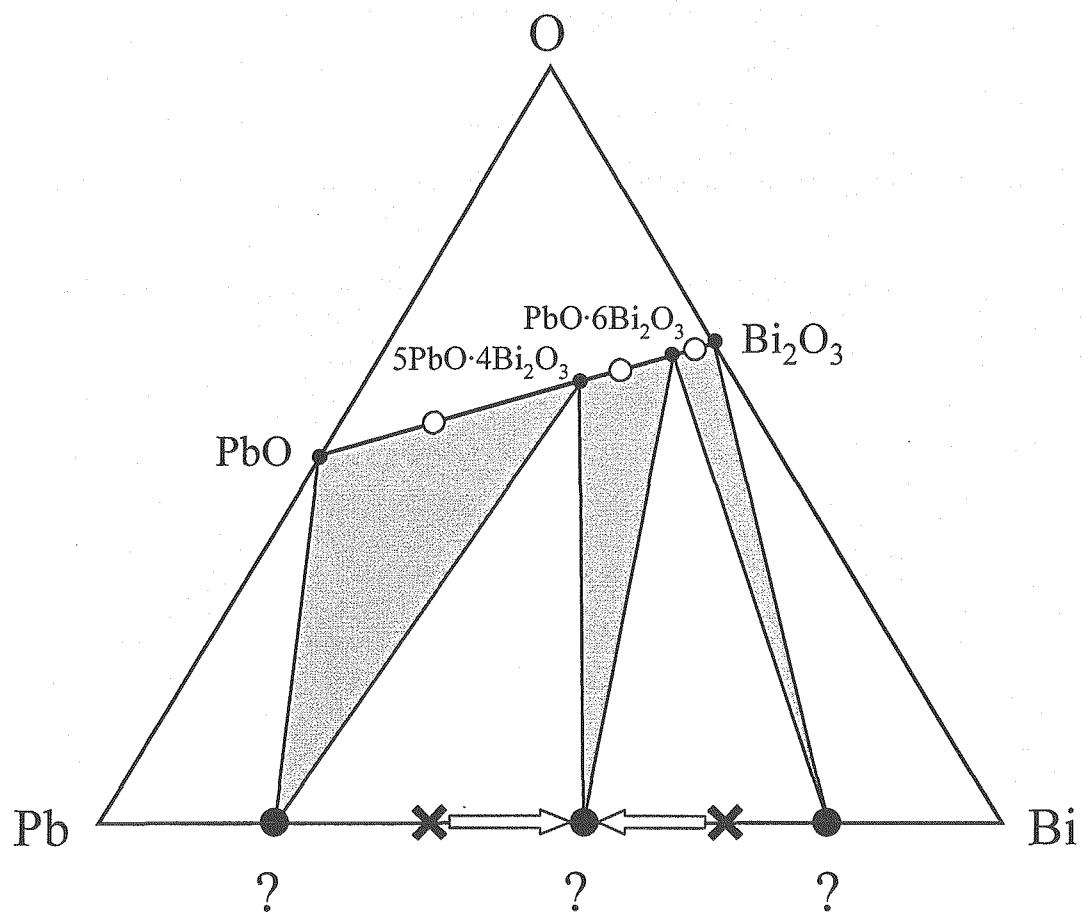


Fig. 8 Tentative phase diagram of the Pb-Bi-O system at 800 K.

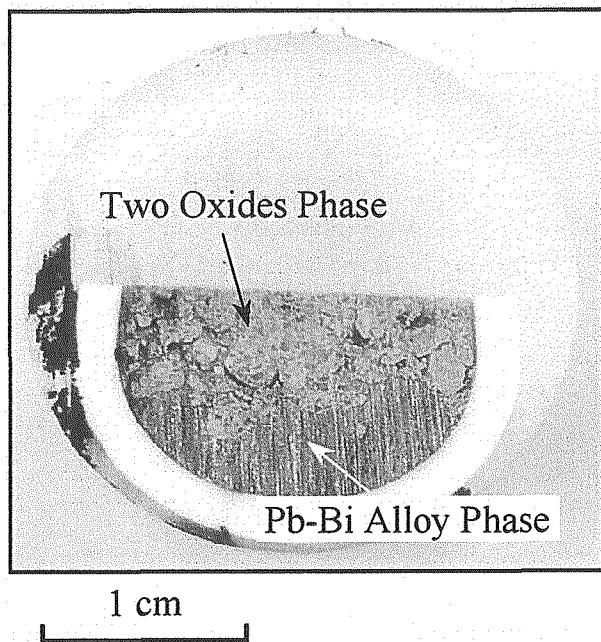
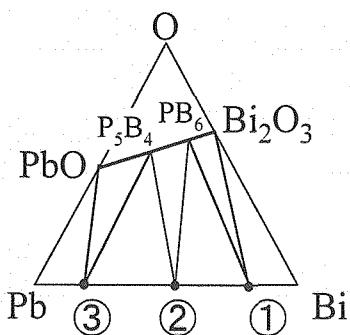
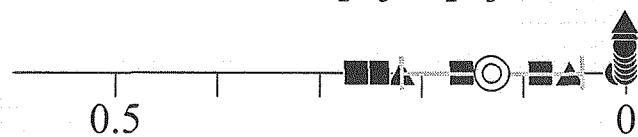


Fig. 9 Cross section photograph of the sample.

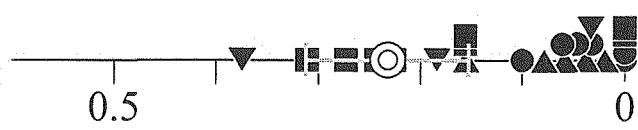


Initial alloy	Time, t / ks
● Bi	86.4
▲ Bi	172.8
■ 10%Pb-Bi	86.4
▼ 30%Pb-Bi	86.4
◆ 70%Pb-Bi	86.4

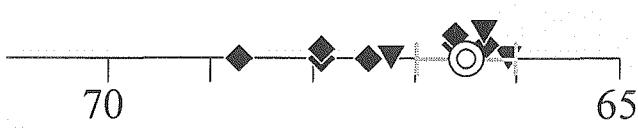
① Equilibrated with $\text{PbO}\cdot 6\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$



② Equilibrated with $5\text{PbO}\cdot 4\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{PbO}\cdot 6\text{Bi}_2\text{O}_3$



③ Equilibrated with $\text{PbO}-5\text{PbO}\cdot 4\text{Bi}_2\text{O}_3$



Lead Content, $C_{\text{Pb}} / \text{mol}\%$

Fig. 10 Change of composition of Pb-Bi alloy with time.

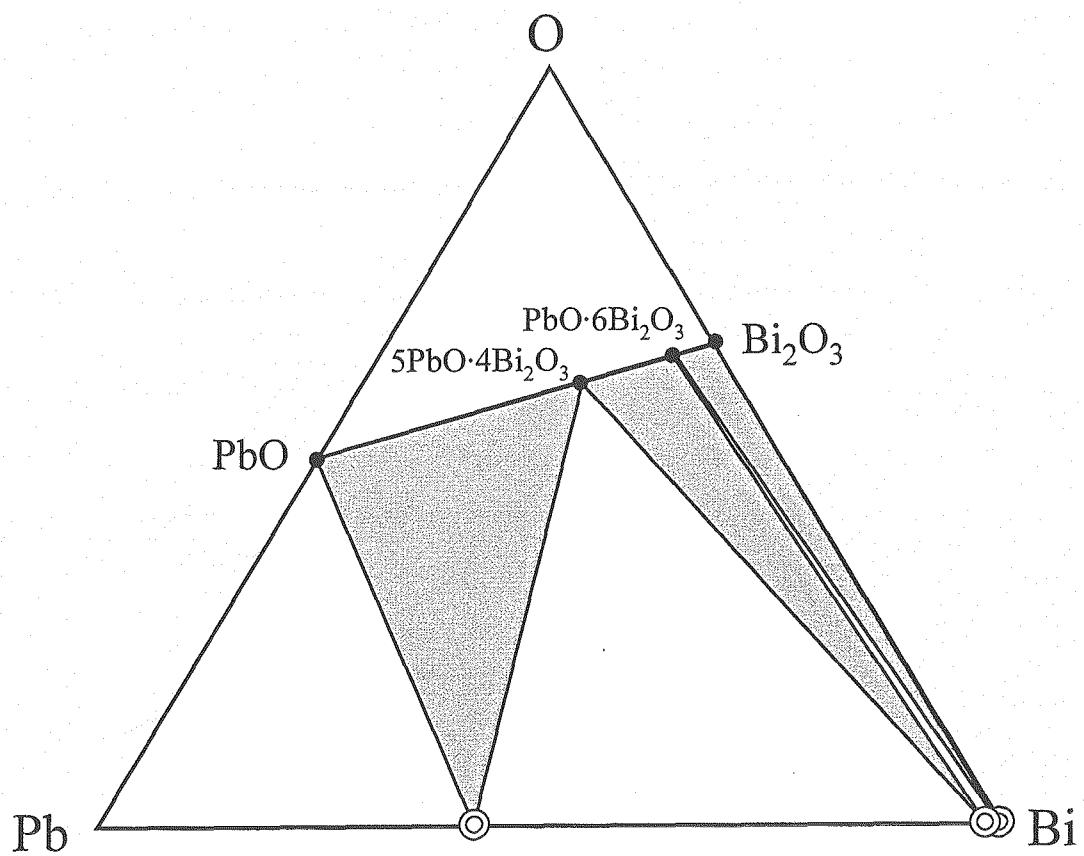


Fig. 11 Phase diagram of the Pb-Bi-O system at 800 K.

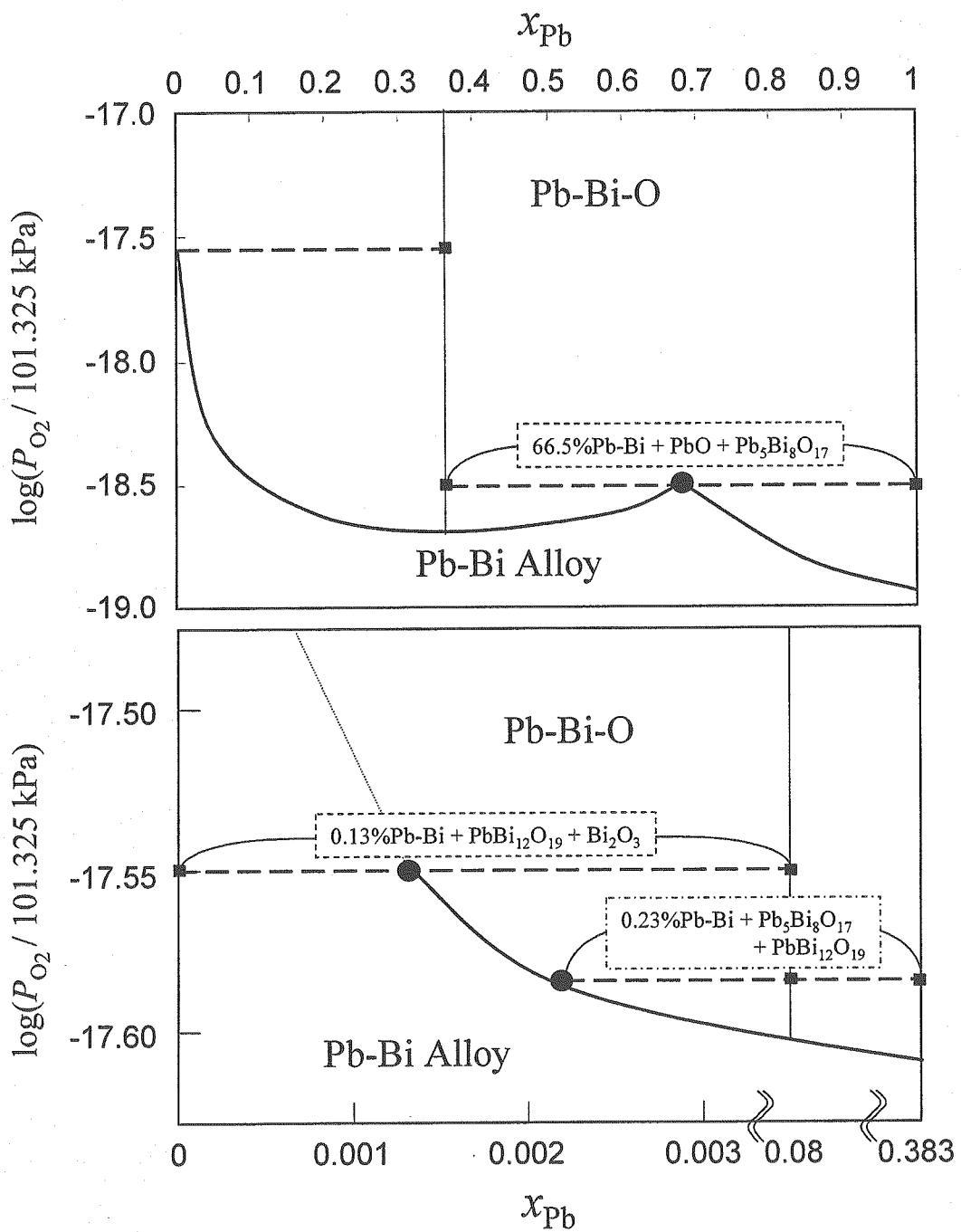


Fig. 12 Stability diagram of the Pb-Bi-O system at 800 K.