

S
b

bB

A. Varone

La struttura e l'omogeneità chimica della lega eutettica Pb-Bi allo stato liquido nell'intervallo di temperatura 125-720 °C sono state studiate mediante diffrazione dei raggi X ad alta temperatura (HT-XRD), spettroscopia di fluorescenza con raggi X (XPS) e microscopia a scansione di fluorescenza (SPEM).

Si è osservato che l'ordine a breve raggio del fuso è, oltre ai progressivi, anche da una configurazione di tipo cubico-octaedrica a quella di tipo icosaedrica all'aumentare della temperatura.

L'evoluzione dell'ordine a breve raggio è accompagnata da una progressiva omogeneizzazione della distribuzione degli elementi di lega che inizialmente ha luogo su scala micrometrica per arrivare infine ad una scala atomica. Le trasformazioni di struttura e distribuzione e, di conseguenza, i dati sperimentali spiegano anomalie della conducibilità elettrica e del modulo elastico riportate precedentemente in letteratura.

PAROLE CHIAVE: LEGA EUTETTICA Pb-Bi LIQUIDA, OMOGENEITÀ CHIMICA, ORDINE A BREVE RAGGIO, HT-XRD; XPS; SPEM.;

INTRODUZIONE

Molte proprietà fisiche dei metalli liquidi dipendono dalla loro struttura. La sua conoscenza è per tanto di fondamentale importanza per la comprensione di una grande varietà di comportamenti osservati nei metalli liquidi, oltre che per controllare le strutture di solidificazione, di fondamentale importanza per i fini applicativi. Ad esempio, possibili cambiamenti strutturali del liquido possono influenzare l'incorporazione di quest'ultimo con i materiali con cui entrano in contatto. Altri esempi riguardano la possibilità di ottenere, e rimetallicamente, in sistemi, come Nb-Y, dove le diverse fasi liquide possono essere congelate in diverse fasi metalliche mediante rapido raffreddamento [1]. I risultati sperimentali confermano la stretta relazione tra la struttura e il corrispondente liquido. Oppure la possibilità di realizzare leghe di Al con elementi dispersoidi di Pb di dimensioni nanometriche mediante solidificazione rapida che presentano un miglior comportamento ad alta temperatura se confrontati con le loro controparti con grano di griglia maggiore [2].

In passato sono stati fatti diversi tentativi per descrivere i liquidi come cristalli disordinati oppure gas molto densi, con risultati contrastanti. Una scoperta di grande importanza sull'ordine a breve raggio nei metalli liquidi la si

Alessandra Varone

Dipartimento di Ingegneria Industriale,
Università di Roma Tor Vergata - Via del Politecnico, 1, 00133 Roma -
alessandra.varone@uniroma2.it

procedura si è a ripete per diverse temperature nell'intervallo compreso tra 125 °C e 720 °C. Nelle condizioni di temperatura e sperimentali menzionate, le misure XPS e SPEM effettuate sulla superficie dei campioni preparati da diverse temperature descrivono la distribuzione micro-chimica degli elementi nelle leghe che rappresenta in modo fedele lo stato del liquido alla temperatura da cui si è eseguita la misura. Questo aspetto è discusso in maggior dettaglio nella sezione successiva.

Le misure XPS sono state realizzate mediante lo spettrometro ESCALAB 250Xi (Thermo Fisher Scientific, UK) equipaggiato con una sorgente monocromatica Al K α e con un sistema di 6-channel ron per la spettroscopia in fotoemissione.

Le misure XPS con alta risoluzione laterale e le mappe chimiche sono state eseguite mediante l'apparecchio SPEM,

Fig.1 - $C(r)$ e $G(r)$ del liquido a tre differenti temperature / $G(r)$ curves of the liquid at three different temperatures.

Dal rapporto r_2/r_1 è possibile dedurre indicazioni sul tipo di coordinazione degli atomi nel liquido (Fig. 2). Il rapporto ideale ~ 1.41 appare in natura in fase solida e in fase

liquida fino a ~ 1.61 quando la temperatura raggiunge i 720 °C. Nell'intervallo compreso tra ~ 350 °C e 560 °C, il rapporto r_2/r_1 è compreso tra 1.45 e 1.55, il che indica la presenza di un andamento pressoché costante.

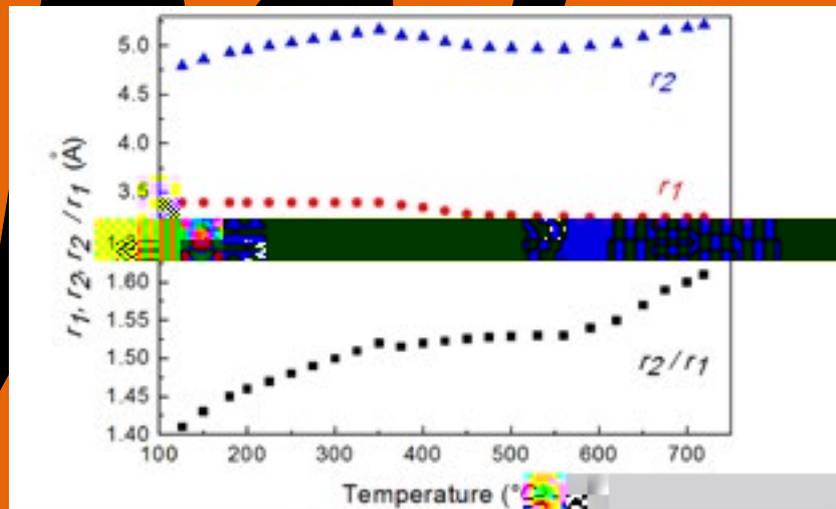


Fig.2 - Diagramma delle medie r_1 e r_2 dei primi e secondi vicini e loro rapporto r_2/r_1 a diverse temperature. **Fig.2** - Diagram showing the average radii r_1 and r_2 of the 1st and 2nd nearest neighbors and their ratio r_2/r_1 as a function of temperature.

Questo risultato indica che l'ordine a breve raggio del liquido cambia gradualmente in funzione della temperatura, passando da una configurazione cubo-ottaedrica (Fig. 3a), in cui il rapporto r_2/r_1 è pari a 1.41, ad una icosaedrica, in cui il rapporto r_2/r_1 è pari a 1.61, quando la temperatura raggiunge i 720 °C (Fig. 3b).

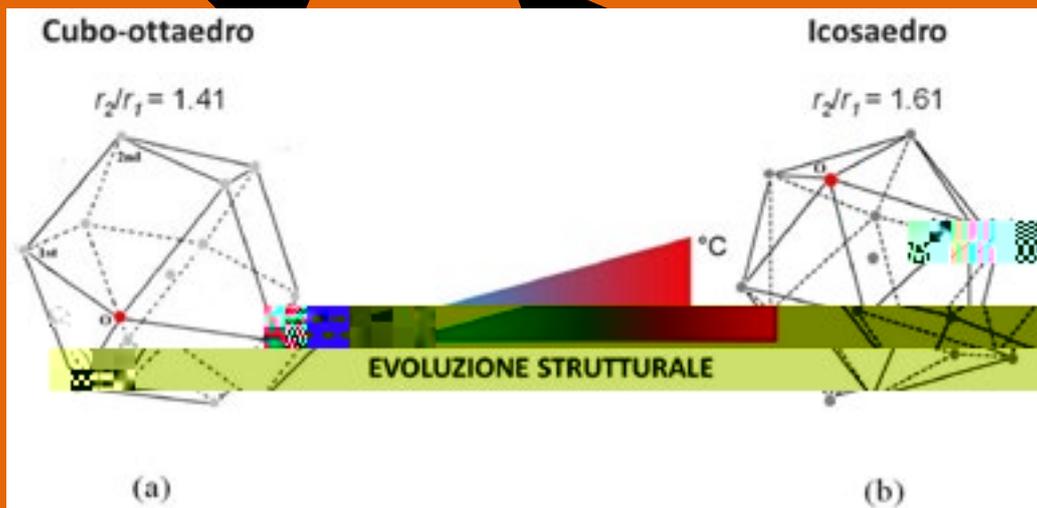


Fig.3 - Evoluzione strutturale della lega liquida dalla configurazione cubo-ottaedrica (a) a quella icosaedrica (b) in funzione della temperatura. Vengono mostrate le posizioni dei 1° e 2° vicini rispetto ad un dato atomo O (atomo rosso) / Structural evolution of the liquid alloy from the cubo-octahedral configuration (a) to the icosahedral one (b) as temperature increases. The positions of 1st and 2nd nearest neighbors of a given atom O (red atom) are shown.

Dal fitting del 1^o e del 2^o massaggio della RDF si sono determinati il rapporto r_1 per le coppie Pb-Pb, Bi-Bi e Pb-Bi (Fig. 5).

Si osserva che r_2 per le coppie Bi-Bi e Pb-Bi è circa

leggermente con la temperatura mentre per le coppie Pb-Pb mostra una variazione pronunciata passando da ~ 1.39 (configurazione cubo-octaedrica) a ~ 1.62 (configurazione icosaedrica).

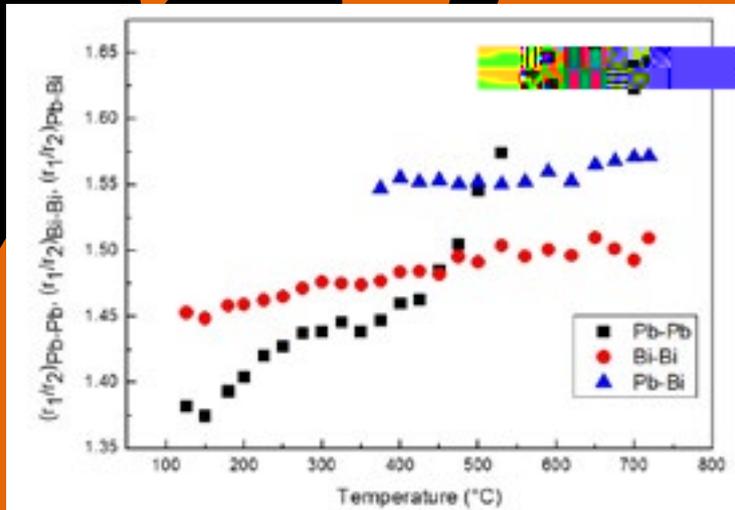


Fig.5 - Rapporto r_1 per le coppie Bi-Bi, Pb-Bi e Pb-Pb in funzione della temperatura / Ratio r_1 of Bi-Bi, Pb-Bi and Pb-Pb pairs, s. temperatura.

Sono state determinate anche le quantità relative delle coppie Bi-Bi, Pb-Bi e Pb-Pb in funzione della temperatura (Fig. 6).

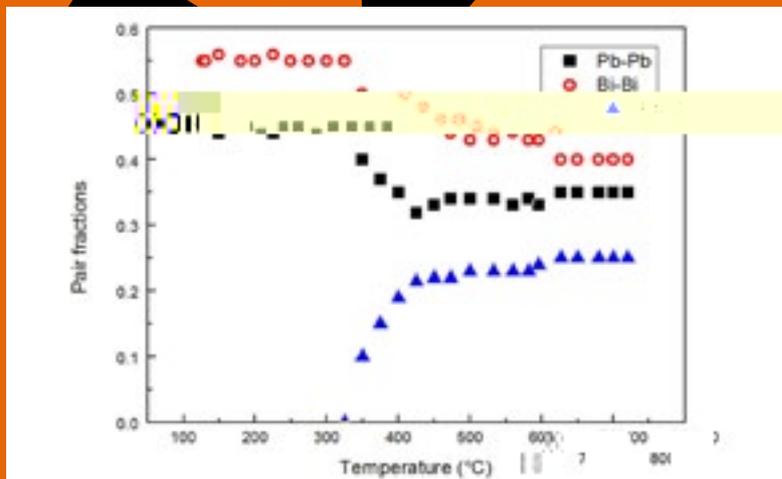


Fig.6 - Quantità relative delle coppie Bi-Bi, Pb-Bi and Pb-Pb in funzione della temperatura / The relative amount of Bi-Bi, Pb-Bi and Pb-Pb pairs, s. temperatura.

Dalla Fig. 6 si osserva che le coppie mis e Pb-Bi sono assenti dalla temperatura di fusione fino a 350 °C, temperatura oltre la quale il loro contenuto viene significativamente imporporato. L'incremento delle coppie

mis e, per temperature superiori a 350 °C, comporta una diminuzione delle coppie Bi-Bi e Pb-Pb e di conseguenza una distribuzione più omogenea degli elementi di lega a scala atomica.

XPS E

La composizione chimica superficiale della lega ssa a s dia a median e XPS dopo empra da al a empera ra. Q es a ecnica di analisi sensibile alla s perficie ed i- picamen e impiega a per s diare la composizione chimi- ca dei primi s ra i (~ 4 - 5 nm) di ma eriali allo s a o solido. Le c r, e di raffreddamen o della lega liq ida sono s a e mis ra e in di, erse posi/ioni all in erno del por a-cam-

pioni. La, eloci di raffreddamen o dipende dalla dis an/a dalla s perficie do, e il ma eriale s bisce il raffreddamen- o pi rapido, pari a ~ 3200 , C s⁻¹ rispe o al cen ro do, e ~ 520 , C s⁻¹

I risultati delle misurazioni XPS rivelano la presenza di Bi, C, Pb e O. Il carbonio è dovuto alla contaminazione ambientale (ad esempio dopo alcuni cicli di sparging ionico H^+), mentre la presenza di O è dovuta alla formazione di ossidi di Bi. L'analisi degli spettri rivela inoltre che il segnale Pb 4f è dovuto al Pb 4f_{7/2} con energia di legame di 173,2 eV. In questo modo, il segnale Bi 4f_{7/2} corrisponde a Bi metallico, con BE = 156,0 e 158,5 eV, che corrisponde a Bi metallico e al metallo all'ossido Bi_2O_3 .

Sulla base dei risultati XPS, anche le misurazioni sono state eseguite dopo sparging ionico con la sonda SPEM molto sensibile alla superficie per osservare la distribuzione chimica degli elementi a risoluzione laterale (~100 nm). Per studiare la distribuzione

micro-chimica, le misurazioni SPEM sono state eseguite raccogliendo mappe di area superficiale (100 $\mu m \times 100 \mu m$) su campioni temperati da diverse temperature, scelte sulla base dei risultati di HT-XRD. Queste mappe (Fig. 8) sono composte da 128 x 128 o 256 x 256 pixel, dove ogni pixel rappresenta l'intensità del segnale di fluorescenza selettiva/ionica (Pb 4f_{7/2} e Bi 4f_{7/2}), media su 48 canali [22]. La scala dei colori posta alla destra delle mappe indica la concentrazione locale degli elementi di lega.

Si osservano zone ricche in Bi nei campioni temperati da temperature comprese tra 125 e 315 °C, la loro dimensione è dell'ordine di pochi micron a 125 °C e tende a diminuire con la temperatura. A 400 °C sono ancora visibili zone residue ricche di Bi con dimensione ~5 μm . A 520 °C Pb e Bi sono omogeneamente distribuiti.

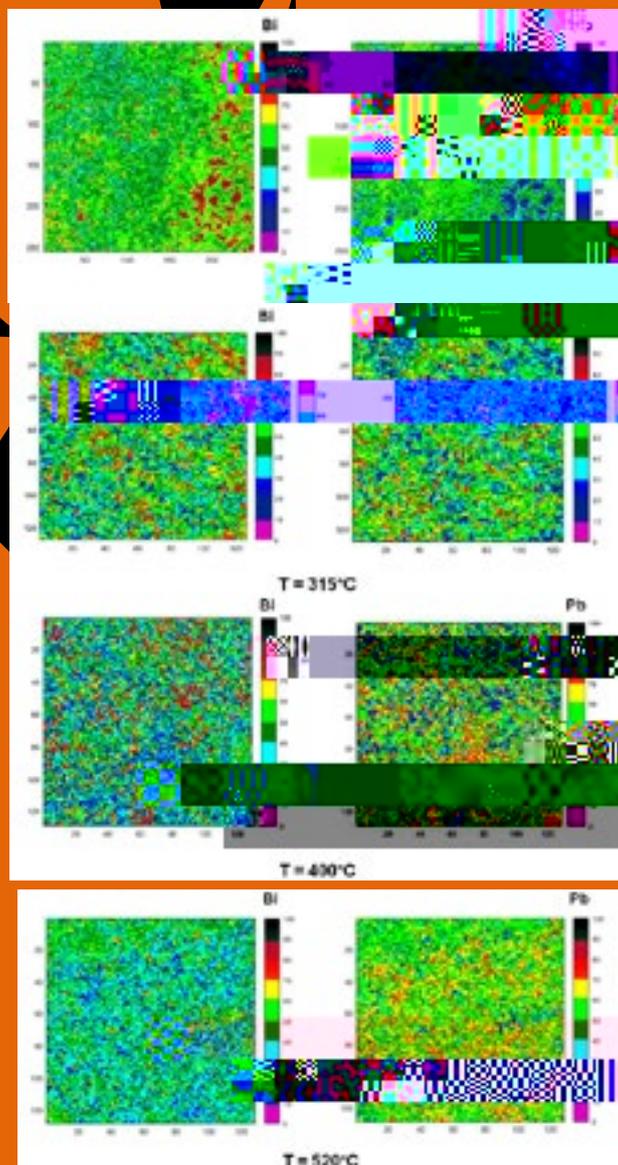


Fig.8 - Mappe chimiche di Bi (sinistra) e Pb (destra) raccolte sulla superficie di campioni temperati da diverse temperature (200, 315, 400, 520 °C) / Chemical maps of Bi (left column) and Pb (right column) collected on the sample surface after quenching from increasing temperatures (200, 315, 400, 520 °C).

L'evoluzione delle aree ricche di Bi viene mostrata in Fig. 9 per alcune temperature significative. Le immagini sono ottenute dalle mappe di Fig.8 riproducendo in rosso solo l'evoluzione e il contenuto di Bi nell'intervallo 80-100 a

%. Si osserva che gli aggregati ricchi di Bi si dissolvono all'aumentare della temperatura: a 315 °C rimangono solo poche piccole aree, e il processo si completa sostanzialmente a 520 °C.

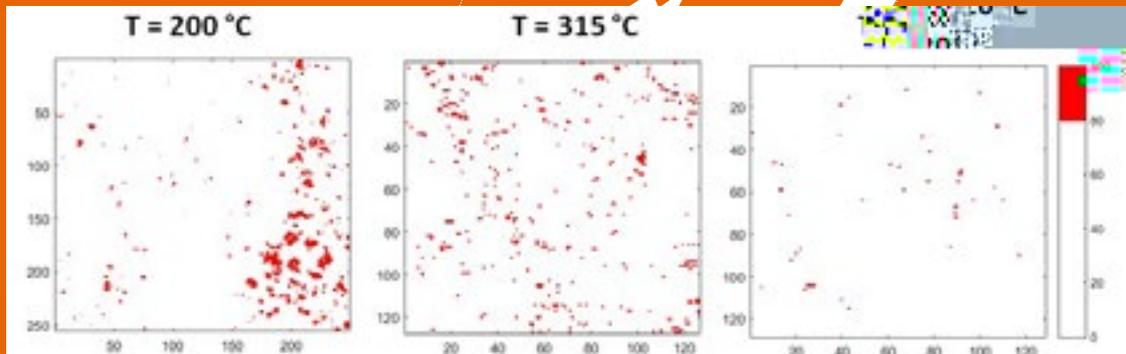


Fig. 9 - Evoluzione delle aree ricche in Bi / Evolution of the areas rich in Bi

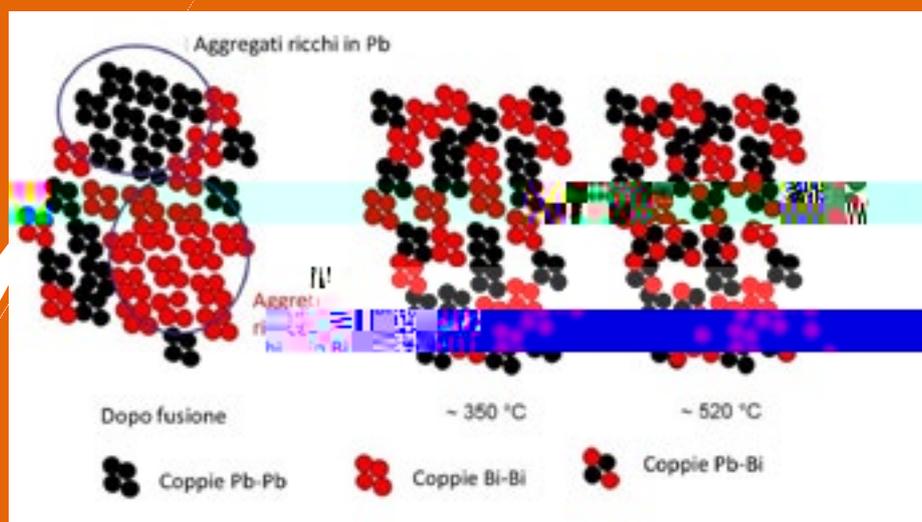


Fig.10 - Rappresentazione schematica delle trasformazioni che avvengono su scala atomica e micro nella lega all'aumentare della temperatura / Schematic representation of the atomic and micro-scale transformations occurring in the alloy at increasing temperature

- [17] POPEL PS, CALVO-DAHLBORG M, DAHLBORG U, Mechanical microheterogeneity of melts in eutectic and monotectic systems and its influence on the properties of the solidified alloy. *J. Non Cryst. Solids* 2007;353:3243-3253.
- [18] CINO T, GIRAUD B, ABDERRAHIM HA, The experimental accelerator driven system (XADS) designs in the EURATOM 5th framework programme. *J. Nucl. Mater.* 2004;335:148-155.
- [19] MONTANARI R, Real-time XRD investigations on metallic melts. In: *J. Mater. Prod. Technol.* 2004;20, 452.
- [20] GREGORATL, MARSINI M, CAUTERO G, KISKINOVA M, MORRISON GR, POTTS AW, Spectromicroscopy of interfaces in high-synchrotron radiation: Multichannel data acquisition. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A* 2001;467:884-888.
- [21] GAO Y, RAOS G, CAVALLO T, TAKAHASHI M, Molecular Dynamics Simulation on Physical Properties of Liquid Lead, Bismuth and Lead-bismuth Eutectic (LBE). *Procedia Eng.* 2016;157:214-221.
- [22] GREGORATL, BARINOV A, BENFATO E, CAUTERO G, FAVA C, LACOVIG P, LONZA D, KISKINOVA M, TOMMASINI R, MAHL S, 48-Channel electron detector for photoemission spectroscopy and microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* 2004;75:64-68.
- [23] MONTANARI R, VARONE A, Mechanical Spectroscopy Investigation of Liquid Pb-Bi Alloys. *Solid State Phenom.* 2012;184:434-439.



The structure and chemical homogeneity of the liquid Pb-Bi eutectic alloy have been investigated by means of high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD), X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS), and Scanning Photoemission Microscopy (SPEM) in the temperature range 125–720 °C.

An evolution of the short-range order is observed in the liquid: it progresses from a cubic octahedral atomic arrangement to an icosahedral one as temperature increases.

The variation of the short-range order is accompanied by a progressive homogenization of alloying elements distribution: it initially takes place on micro-scale and finally on a atomic scale. The structural and distribution transformations, highlighted by this work, explain anomalies of the electrical conductivity and elastic modulus previously reported in literature.

KEYWORDS:

liquid alloys, X-ray diffraction, X-ray photoemission spectroscopy, scanning photoemission microscopy, short-range order, atomic distribution, homogenization, structural transformations, electrical conductivity, elastic modulus.