

## Lega eutettica Pb-Bi allo stato liquido: studio dell'ordine a breve raggio

R. Montanari, A. Varone

*La conoscenza delle modifiche strutturali che avvengono nella lega eutettica Pb-Bi (LBE) allo stato liquido è importante sia da un punto di vista scientifico che applicativo. Questa lega è stata selezionata come liquido di raffreddamento e come sorgente di neutroni di spallazione nello sviluppo di MYRRHA (ADS), quindi le sue proprietà termo-fisiche giocano un ruolo molto importante.*

*Esperimenti di Spettroscopia Meccanica [1-2] evidenziano nella lega allo stato liquido la presenza di un ampio massimo di frizione interna e una grossa variazione del modulo elastico tra 350 °C e 520 °C. Dopo fusione il modulo elastico della lega decresce in maniera costante fino a ~350 °C, poi a 400 °C si registra un brusco calo che copre un intervallo di temperatura di circa 170 °C, infine, sopra 520 °C il modulo continua a decrescere con una pendenza molto simile a quella iniziale.*

*Lo scopo di questo lavoro è stato quello di investigare mediante diffrazione X ad alta temperatura (HT-XRD) la struttura della lega LBE e la sua evoluzione in un esteso intervallo di temperatura (fino a 720 °C). I risultati mostrano che l'ordine a breve raggio della lega subito dopo fusione corrisponde a una struttura cubo-ottaedrica che progressivamente evolve verso una struttura icosaedrica al crescere della temperatura. Tale trasformazione si completa intorno a 720 °C.*

**Keywords:** Lega Pb-Bi eutettica - LBE - Metallo liquido - Diffrazione dei raggi X ad alta temperatura - RDF - Trasformazione strutturale

### INTRODUZIONE

La lega LBE è stata selezionata come liquido raffreddante e sorgente di neutroni per lo sviluppo di MYRRHA (ADS) [3]. Questo nuovo tipo di reattore può essere considerato una delle possibili soluzioni ai problemi legati alla produzione di rifiuti nucleari in quanto è in grado di trasmutare le scorie con alta radioattività e lunghi tempi di dimezzamento [4].

Possibili cambiamenti strutturali del liquido raffreddante possono influenzare l'interazione di quest'ultimo con i materiali strutturali. Per tali ragioni in studi precedenti [2] la lega LBE è stata analizzata mediante frizione interna (IF) e misure di modulo elastico dinamico a temperature molto maggiori di quella di fusione (125 °C) usando un nuovo metodo da noi sviluppato. Dopo la fusione della lega, gli andamenti di  $Q^{-1}$  e  $E/E_0$  (il modulo elastico  $E$  è normalizzato al valore iniziale  $E_0$ ) in funzione della temperatura sono

caratterizzati da una marcata caduta del modulo elastico che inizia a 350°C. La variazione copre un intervallo di circa 170 °C, mentre sopra i 520 °C il modulo continua a decrescere con una pendenza molto simile a quella iniziale. In corrispondenza di tale caduta sono stati registrati dei massimi di frizione interna. Zu et al. [1] effettuando con il pendolo torsionale degli esperimenti simili sulla stessa lega hanno osservato un massimo di  $Q^{-1}$  intorno a 550 °C. Risultati analoghi sono stati ottenuti anche in leghe Pb-Bi con diversa composizione da quella eutettica oltre che in altre leghe binarie [5-7]. In tali studi si è assunto che la struttura della lega fosse eterogenea dopo la fusione, con la presenza di un numero, seppur ridotto, di cluster cristallini che ad alta temperatura tendono a disgregarsi determinando una struttura più uniforme.

Questi risultati sono in accordo con anomalie della conduttività elettrica  $\sigma(T)$  osservate da Plevachuk et al. [8] e Li et al. [9], i quali attribuirono queste deviazioni dalla linearità a una disomogeneità strutturale del metallo liquido.

Brazhkin et al. [10] osservarono la presenza di una trasformazione del primo ordine dipendente dalla pressione in alcuni metalli liquidi quali: Se, S, Bi, Sn, Sb, Te, e I che è stata attribuita ad un cambio nell'ordine a breve raggio del liquido. Transizioni simili sono state studiate anche nel P

**R. Montanari, A. Varone**

Dipartimento di Ingegneria Industriale,  
Università di Roma-Tor Vergata,  
Via del Politecnico 1, 00133 Roma, Italia

e N [11-12]. Anche in alcune leghe binarie quali Sn, Pb-Bi, Pb-Sn, In-Bi [1-2,13-14] sono stati registrati dei cambiamenti nella struttura del liquido a temperature molto superiori a quella di liquidus, ovvero in una zona del diagramma di stato dove non sono presenti curve.

Per comprendere meglio l'evoluzione strutturale che la lega eutettica Pb-Bi subisce all'aumentare della temperatura sono state effettuate misure di diffrazione X ad alta temperatura (HT-XRD) fino a 720 °C e dagli spettri di diffrazione è stata determinata la funzione di distribuzione radiale (RDF) che fornisce informazioni sull'ordine a breve raggio presente nel metallo liquido. È stato anche realizzato un modello per descrivere la ri-organizzazione degli atomi e la sua evoluzione in funzione della temperatura. Infine, la RDF è stata interpolata con le funzioni di coppia per determinare la distanza delle coppie atomiche Pb-Pb, Bi-Bi e Pb-Bi nel fuso fino a 720 °C.

## MATERIALI E METODI

Il materiale esaminato è la lega Pb-Bi con composizione eutettica (Pb 44.1-Bi 55.9 % at).

Le misure HT-XRD sono state effettuate mediante l'impiego di una camera ANTON PAAR HT-16 con un porta-campione adatto a contenere il metallo liquido in atmosfera di gas inerte. Gli spettri di diffrazione sono stati registrati utilizzando la radiazione Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ) e incrementando la temperatura per monitorare possibili cambiamenti strutturali che avvengono nel metallo liquido. Durante ciascun test la temperatura, controllata mediante una termocoppia posta direttamente in contatto con il campione, è stata mantenuta costante ( $\pm 0.1 \text{ K}$ ). Gli spettri XRD sono stati misurati nell'intervallo angolare  $2\theta$  5-55° con passo di 0.05° e tempo di conteggio di 5 s per passo. Prima di ciascun test la temperatura è stata mantenuta costante per circa 30 minuti in modo che il campione potesse raggiungere la corretta stabilità termica. Dallo spettro di diffrazione del metallo liquido è stata determinata la funzione RDF,  $4\pi r^2 \rho(r)$ . Essa fornisce informazioni sul numero di atomi posti a una distanza compresa tra  $r$  e  $r+dr$  dal centro di un dato atomo.

## ANALISI DEGLI SPETTRI XRD

In un liquido poli-atomico come nel caso della lega LBE si può scegliere una conveniente unità di composizione, designata con UC, come unità di struttura. In questo modo il liquido risulta completamente costituito da tali unità. In generale per una lega binaria del tipo  $A_x B_{1-x}$  si possono usare come unità di composizione  $x$  atomi di A e  $1-x$  atomi di B. Nel caso presentato avremo quindi  $x = 44.1\%$  e  $1-x = 55.9\%$ .

Il fattore di scattering medio per elettrone  $f_e$  è dato dalla seguente relazione [15]:

$$(1) \quad f_e = \frac{\sum_{UC} f_m}{\sum_{UC} Z_m}$$

dove  $Z_m$  e  $f_m$  sono rispettivamente il numero atomico e il fattore di scattering atomico degli atomi di tipo  $m$ . La somma UC è estesa a tutti gli atomi nell'unità di composizione. Il fattore di scattering vale  $f_m = K_m f_e$  dove  $m = 1$  per il Pb e  $m = 2$  per il Bi ( $Z_1 = 82$  e  $Z_2 = 83$ ).

L'intensità di diffrazione X,  $I(Q)$ , viene usualmente espressa in termini di  $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$  dove  $\theta$  è l'angolo di diffrazione e  $\lambda$  è la lunghezza d'onda. La curva sperimentale è preliminarmente corretta dagli effetti dovuti all'assorbimento  $A$  e alla polarizzazione  $P$  per ottenere l'intensità  $I^*(Q)$  che poi sarà convertita in unità assolute  $I_{eu}^*(Q)$ . Ulteriori dettagli sulla procedura sono riportati in [16].

La funzione  $i(Q)$  può essere quindi espressa in termini di  $I_{eu}^*(Q)$ :

$$(2) \quad i(Q) = \frac{\left( \frac{I_{eu}^*(Q)}{N} - \sum_{UC} f_m^2 \right)}{g^2(Q)}$$

dove  $I_{eu}^*(Q)/N$  è l'intensità in unità elettroniche per atomo e  $1/g^2(Q)$  è un fattore di convergenza. La funzione  $g(Q) = 1$  quando  $Q = 0$ .

La RDF è stata calcolata utilizzando la seguente relazione:

$$(3) \quad RDF = 2\pi r^2 \rho_e \sum_{UC} Z_j + \int_0^{Q_{max}} Q i(Q) e^{-\alpha^2 Q^2} \sin r Q dQ$$

dove  $\rho_e$  è la densità elettronica media nel campione.

La curva RDF differenziale  $G(r)$  può essere ottenuta sottraendo il contributo parabolico  $2\pi r^2 \rho_e \sum_{UC} Z_j$  alla RDF.

Le posizioni  $r_1$  e  $r_2$  del primo e del secondo massimo della RDF possono essere determinate con estrema precisione e rappresentano il raggio medio del primo e del secondo guscio atomico attorno ad un atomo che viene preso come riferimento. Dal rapporto  $r_2 / r_1$  è possibile ottenere indicazioni sull'arrangiamento atomico nel liquido.

Siccome i raggi atomici del Pb e del Bi sono molto simili (raggio atomico: Pb = 0.175 nm, Bi = 0.143 nm) i picchi della RDF sono la sovrapposizione del contributo delle coppie Pb-Pb, Bi-Bi e Pb-Bi.

Introducendo le funzioni di coppia  $P_{ij}$ :

$$(4) \quad P_{ij}(r) = \int_0^{Q_{max}} \frac{f_j f_i}{g^2(Q)} e^{-\alpha^2 Q^2} \sin Q r_{ij} \sin Q r dQ$$

la RDF può essere quindi espressa come segue:

$$(5) \quad RDF = \sum_{UC} \sum_{r_{ij}} \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r)$$

Combinando l'Eq. (3) e l' Eq. (5) si ottiene la seguente espressione:

$$(6) \quad \sum_{UC} \sum_{r_{ij}} \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r) = 2\pi r^2 \rho_e \sum_{UC} Z_j + \int_0^{Q_{max}} Q i(Q) e^{-\alpha^2 Q^2} \sin r Q dQ$$

Le funzioni di coppia  $P_{ij}(r)$  sono state determinate mediante l' Eq. (5) introducendo per le coppie Pb-Pb e Bi-Bi i valori di  $r_{ij}$  determinati per i metalli puri. Le distanze delle coppie Pb-Bi e i valori di  $N_{ij}$  sono stati adattati nel termine a sinistra dell' Eq. (6) in modo da ottenere la

migliore interpolazione del termine a destra. Il metodo è stato utilizzato per analizzare gli spettri di diffrazione della lega allo stato liquido alle diverse temperature.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

In Fig. 1 sono riportate le funzioni  $G(r)$  per alcune temperature selezionate.

Per descrivere la struttura del liquido la distanza media  $r_1$  tra atomi primi vicini è di particolare rilevanza, essa corrisponde alla posizione centrale del primo massimo della RDF. Come risulta particolarmente evidente dalla Fig. 2 il valore di  $r_1$  in funzione della temperatura decresce in maniera netta appena si raggiunge la temperatura di 350°C. A temperature superiori a 520°C  $r_1$  non subisce più sostanziali variazioni.

È possibile notare che la brusca variazione di  $r_1$  ha luogo in corrispondenza dello stesso intervallo di temperatura dove è stata osservata la caduta del modulo elastico [2]. Dall'analisi degli andamenti delle RDF in funzione della temperatura è stato inoltre possibile osservare che il primo massimo si muove verso angoli più alti mentre il secondo in direzione opposta. Questo spostamento indica un riarrangiamento atomico che può essere descritto mediante il rapporto  $r_2/r_1$  come mostrato in Fig. 3.

Il rapporto  $r_2/r_1$  passa da un valore di ~1.41 subito dopo la fusione a ~1.61 quando la temperatura raggiunge 720 °C. Per comprendere tali risultati è utile considerare alcuni studi fatti da Reichert et al. [17]. Questi ricercatori furono i primi ad osservare sperimentalmente una simmetria a base cinque nel Pb liquido catturando frammenti di liquido su Si monocristallino (111) e misurando la radiazione X evanescente che risulta estremamente sensibile all'interfaccia solido-liquido. Questa è stata la prima evidenza sperimentale dell'esistenza in un liquido monoatomico, di un impacchettamento di tipo icosaedrico come era stato già ipotizzato da Frank [18] e Bernal [19].

Se si considera che in un liquido gli atomi interagiscono mediante un potenziale simmetrico come quello di Lennard-Jones, l'arrangiamento locale che gli atomi tenderanno ad avere sarà un impacchettamento poliedrico di icosaedri formati da 13 atomi. Questo tipo di configurazione richiede infatti 8.4 % di energia in meno rispetto a una configurazione di cluster con alto impacchettamento di tipo cristallino.

La principale caratteristica di una simmetria a base cinque come quella che si ha in un icosaedro è che essa non è in grado di ricoprire l'intero spazio e quindi non consente di formare un cristallo. Un impacchettamento di questo tipo può essere quindi visto come un tentativo di massimizzare la densità a breve raggio. La più densa configurazione che può essere creata utilizzando delle sfere rigide è quella di un tetraedro e unendo 12 tetraedri tra loro attorno a un vertice comune è possibile formare un icosaedro come quello mostrato in Fig. 4 (a). Nella struttura icosaedrica il rapporto  $r_2/r_1$  ovvero tra la distanza di atomi secondi e primi vicini è pari al numero aureo  $\phi = 1.618$ .

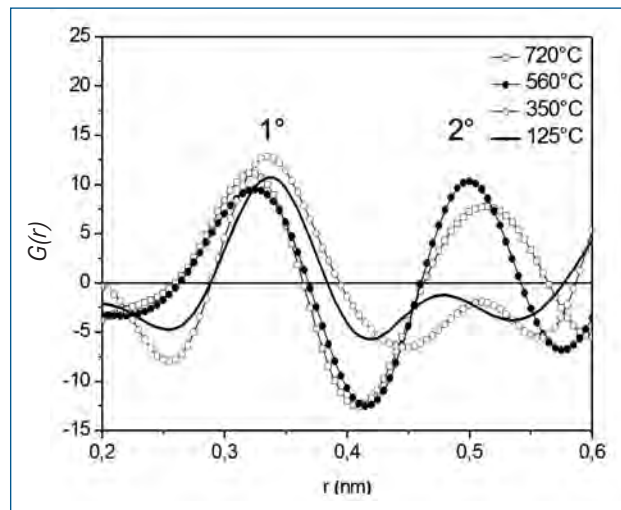


Fig. 1 - Curve  $G(r)$  ottenute a diverse temperature

Fig. 1 -  $G(r)$  curves at different temperatures

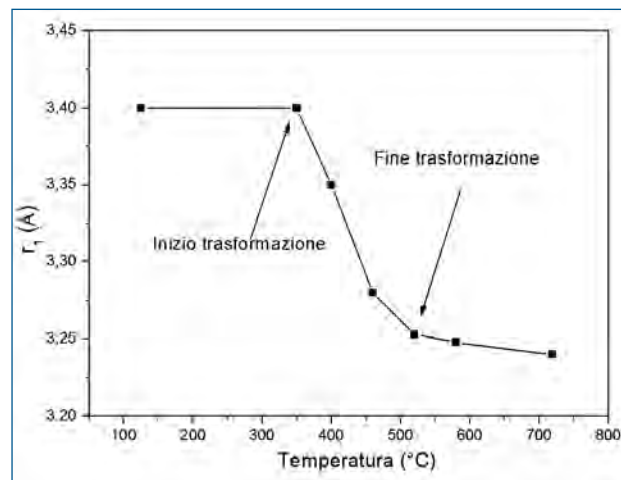


Fig. 2 - Distanza media  $r_1$  degli atomi primi vicini in funzione della temperatura

Fig. 2 - Average distance  $r_1$  of 1st nearest neighbour atoms determined at different temperatures

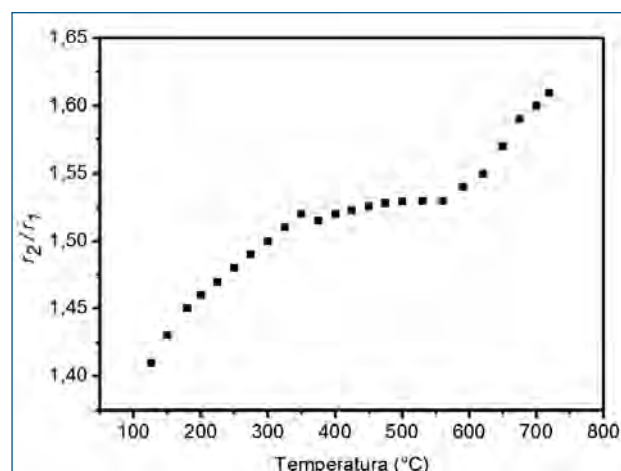
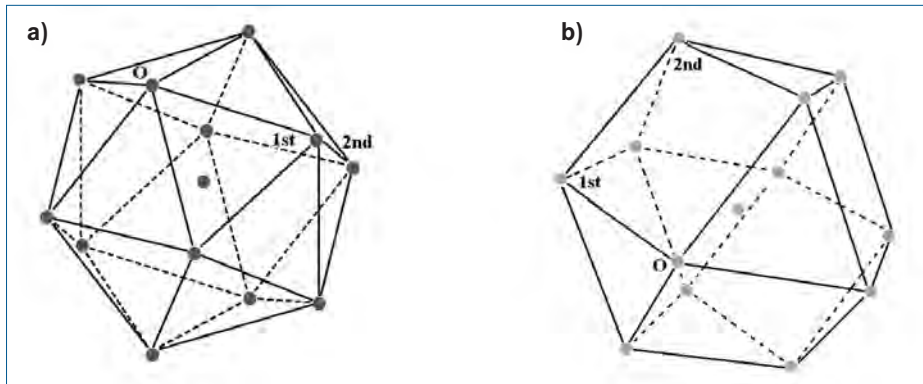


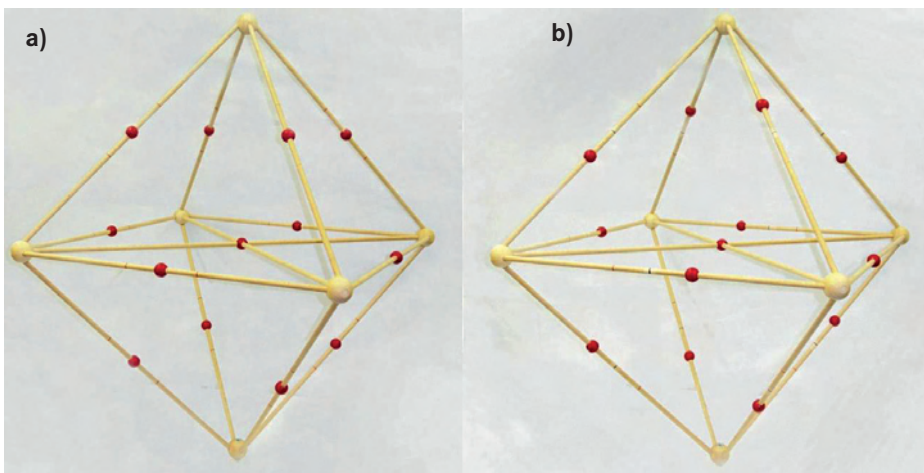
Fig. 3 - Rapporto  $r_2/r_1$  in funzione della temperatura

Fig. 3 - Trend of the ratio  $r_2/r_1$  vs temperature



**Fig. 4 - Struttura icosaedrica (a) e cubo-ottaedrica (b). Nelle figure sono mostrati gli atomi primi e secondi vicini ad un atomo preso come riferimento (O)**

*Fig. 4 - Icosahedral (a) and cuboctahedral (b) structure. Figures show the first and the second neighbour atoms of a given atom (O).*



**Fig. 5 - Il modellino mostra le strutture cubo-ottaedrica (a) e icosaedrica (b)**

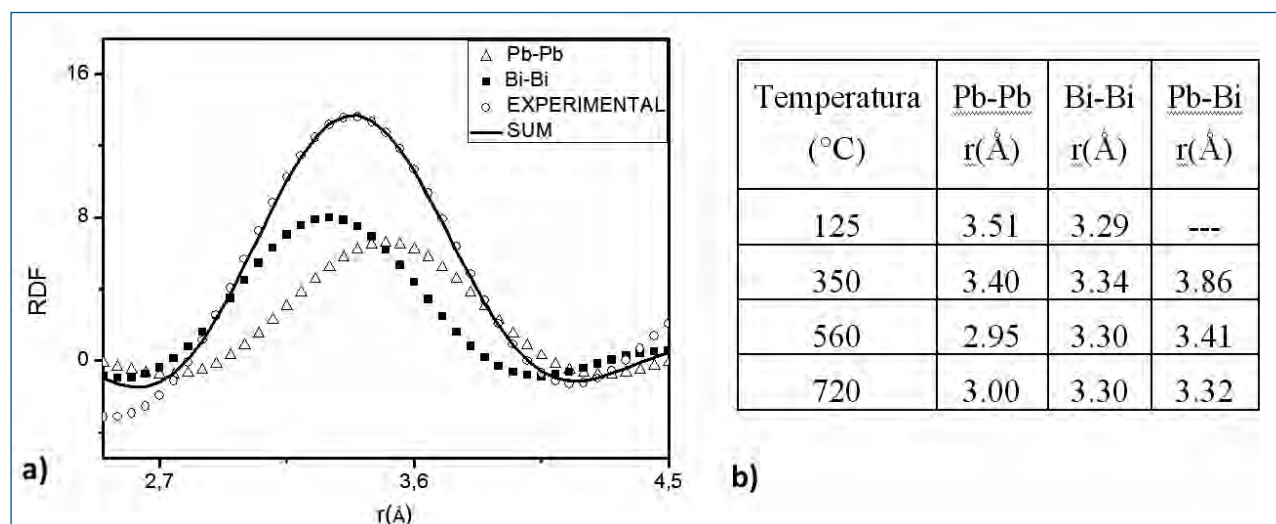
*Fig. 5 - Model shows the two structures: cuboctahedral (a) and icosahedral (b)*

Subito dopo la fusione (125 °C) il rapporto  $r_2 / r_1$  della lega LBE risulta essere pari a 1.41, un valore molto vicino a  $\sqrt{2}$  dunque l'arrangiamento elementare degli atomi nel Pb-Bi allo stato liquido corrisponde piuttosto a una configurazione costituita da cuboottaedri, come quello mostrato in Fig. 4 (b), piuttosto che a un icosaedro. Con l'aumentare della temperatura il rapporto  $r_2 / r_1$  (Fig. 3) subisce un incremento progressivo fino a 720 °C, temperatura alla quale diventa pari a  $\sim 1.61$ , valore estremamente vicino al numero aureo  $\phi$ . Questo risultato indica sostanzialmente che l'ordine a breve raggio della lega eutettica si modifica seguendo un'evoluzione strutturale che porta il liquido da una configurazione di tipo cubo-ottaedrica a bassa temperatura, appena dopo la fusione, a una configurazione di tipo icosaedrica a 720 °C.

Siccome la RDF rappresenta il numero medio di atomi posti a una distanza compresa tra  $r$  e  $r + dr$  dal centro di un dato atomo preso come riferimento, essa rappresenta la struttura media del liquido ma non fornisce ulteriori dettagli legati alle specifiche strutture che possono temporaneamente esistere in una zona o in un'altra. Di fatto è una media nel tempo e nello spazio quindi un certo rapporto  $r_2 / r_1$  non permette di sapere se esiste un'unica configurazione in tutto il fuso oppure se coesistono più strutture di cui il rapporto in questione è la media. In altre parole l'arrangiamento atomico nella lega liquida ad una temperatura qualsiasi tra 125 °C e 720 °C potrebbe essere costituito dalla coesistenza di cluster cubo-ottaedrici e icosaedrici con quantità relative che variano in funzione della temperatura stessa.

Ipotizzando che il rapporto  $r_2 / r_1$  dipenda da una singola configurazione in tutto il fuso si è cercato di descrivere la trasformazione che porta da un cubo-ottaedro ad un icosaedro. Per comprendere bene come sia possibile il passaggio da una configurazione all'altra è stato anche realizzato un modello fisico in legno (Fig. 5).

Sia l'icosaedro che il cubo-ottaedro sono poliedri che possono essere costruiti a partire da un ottaedro, un solido con 12 spigoli di lunghezza  $a$ . Se gli atomi occupano le posizioni centrali di ciascun spigolo dell'ottaedro (coordinata  $0.5 a$ ) costituiscono i vertici di un cubo-ottaedro (Fig. 5 a), se invece occupano le posizioni ottenute dividendo ciascun spigolo per il numero aureo ( $1/1.618$ )  $a = 0.61 a$  formano i vertici di un icosaedro (Fig. 5 b). Però per ogni spigolo ci sono due posizioni  $0.61 a$  quindi nella trasformazione da cubo-ottaedro a icosaedro gli atomi si devono spostare tutti in modo coordinato. In particolare, facendo riferimento a ciascuna faccia triangolare dell'ottaedro si debbono spostare o tutti in senso orario o tutti in senso antiorario. Ovviamente le posizioni intermedie tra  $0.5 a$  e  $0.61 a$  possono rappresentare le configurazioni presenti nel liquido a temperature tra 125 °C e 700 °C. L'evoluzione strutturale osservata è pertanto associabile a cambiamenti strutturali in cui gli atomi del metallo liquido disposti inizialmente in una configurazione cubo-ottaedrica si riorganizzano in una configurazione icosaedrica. L'andamento mostrato in Fig. 3 non è continuo ma mostra un plateau tra 350 e 520 °C, nello stesso intervallo in cui sono stati registrati la variazione di modulo elastico e i massimi di frizione interna [2].



**Fig. 6 - (a) Analisi del 1° massimo della RDF ottenuta 125 °C. (b) La tabella mostra le distanze  $r_{ij}$  delle coppie Pb-Pb, Bi-Bi e Pb-Bi determinate ad alcune temperature più significative.**

Fig. 6 - (a) Fitting of the first RDF maximum at 125 °C. (b) Table shows the distance  $r_{ij}$  between Pb-Pb, Bi-Bi and Pb-Bi pairs for some temperatures

Alla luce di questi risultati si è pensato di effettuare un'ulteriore analisi sugli andamenti delle RDF. In particolare si è voluto osservare come varia il contributo delle varie funzioni di coppia Pb-Pb, Bi-Bi e Pb-Bi per ciascun massimo della RDF in funzione delle diverse T. I picchi della RDF sono in realtà la somma del contributo delle coppie Pb-Pb, Bi-Bi e Pb-Bi in quanto per tale lega la loro posizione centrale è molto vicina ed è quindi impossibile distinguere i diversi contributi. Per tale ragione sono state effettuate delle interpolazioni mediante le funzioni di coppia  $P_{ij}(r)$ .

In Fig. 6, a titolo di esempio, si mostra l'interpolazione del primo massimo della RDF a 126 °C. Come è possibile osservare la RDF viene correttamente interpolata dalle funzioni  $P_{11}$  (Pb-Pb) e  $P_{22}$  (Bi-Bi) senza dover considerare il contributo delle coppie miste Pb-Bi. Le stesse analisi sono state effettuate anche sulle RDF ottenute ad altre temperature fino a 720 °C. In tabella sono riportate le posizioni centrali delle funzioni di coppia  $P_{11}$  (Pb-Pb),  $P_{22}$  (Bi-Bi) e  $P_{12}$  (Pb-Bi) così ottenute.

Fino a 350 °C la coppia mista Pb-Bi non è presente indicando che nonostante l'avvenuta fusione della lega allo stato liquido vi è ancora la presenza di numerosi cluster provenienti dal solido originale. Mentre incrementando la temperatura la struttura del metallo liquido tende a uniformarsi (comparsa delle coppie miste) diventando un liquido progressivamente più omogeneo.

## CONCLUSIONI

Alla luce dei risultati ottenuti è possibile concludere che allo stato liquido la lega LBE subisce un'evoluzione strutturale che viene descritta dal rapporto  $r_2/r_1$  (Fig. 3) in funzione della temperatura.

Gli atomi subito dopo la fusione hanno un ordine a breve

raggio consistente con una configurazione di tipo cubo-ottaedrica ( $r_2/r_1=1.41$ ). All'aumentare della temperatura il rapporto  $r_2/r_1$  cresce fino a raggiungere a 720 °C il valore 1.61 indicativo di una configurazione di tipo icosaedrico. La trasformazione geometrica cubo-ottaedro → icosaedro è stata descritta e verificata utilizzando un piccolo modello fisico da noi realizzato.

L'interpolazione delle curve RDF con le funzioni di coppia mostra che nella lega non sono presenti coppie miste Pb-Bi dalla fusione (125 °C) fino a 350 °C. Sopra questa temperatura si formano coppie miste Pb-Bi e la lega diventa più omogenea.

## RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano i Sigg. Benedetto Iacovone e Piero Plini del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Roma-Tor Vergata per la preparazione dei provini.

## BIBLIOGRAFIA

- 1] F. Q. ZU, Z.G. ZHU, B. ZHANG, Y. FENG, J.P. SHUI, J. Phys. Condens. Matter, **13** (2001) p. 11435.
- 2] R. MONTANARI, A. VARONE, Solid State Phenomena, **184** (2012) p. 434.
- 3] L. CINOTTI, B. GIRAUD, H.A. ABDERRAHIM, J. Nucl. Mater. **335** (2004) p. 148.
- 4] I.S. HWANG, S.H. JEONG, B.G. PARK, W.S. YANG, K.Y. SUH, C.H. KIM, Prog. Nucl. Energy **37** (2000) p. 217.
- 5] F. Q. ZU, Z. G. ZHU, L. J. GUO, X. B. QIN, H. YANG, W. J. SHAN, Phys. Rev. Lett., **89-12** (2002) p. 125505.
- 6] F. Q. ZU, X. F. LI, L. J. GUO, H. YANG, X. B. QIN, Z. G.

- ZHU, Physics Lett. A, 324 (2004) p. 472.
- 7] F. Q. ZU, L. J. GUO, Z. G. ZHU, Y. FENG, Chin. Phys. Lett., 19 (2002) p. 94.
- 8] Yu. PLEVACHUK, V. SKLYARCHUK, S. ECKERT, G. GERBETH, J. Nucl. Mater. 373 (2008) p. 335.
- 9] Q. LI, F.Q. ZU, X.F. LI, Y. XI, Mod. Phys. Lett. B, 20/4 (2006) p. 151.
- 10] V.V. BRAZHNIKIN, S.V. POPOVA, R.N. VOLOSHIN, High Pressure Research, 15 (1997) p. 267.
- 11] Y. KATAYAMA, J. Non-Cryst. Solids, 312-314 (2002) p. 8.
- 12] G.D. MUKHERJEE, R. BUEHLER, Phys. Rev. Lett., 92 (2007) p. 225701.
- 13] Z.G. ZHU, F.Q. ZU, L.J. GUO, B. ZHANG, Mater. Sci. Eng. A, 370 (2004) p. 427.
- 14] I. KABAN, W. HOYER, YU PLEVACHUK, V. SKLYARCHUK, J. Phys. Condens. Matter, 16 (2004) p. 6335.
- 15] B.E. WARREN, H. KRUTTER, O. MORNINGSTAR, J. Amer. Ceram. Soc., 19 (1936).
- 16] R. MONTANARI, Int. J. of Mater. and Prod. Techn., 20 (2004) p. 452.
- 17] H. REICHERT, O. KLEIN, H. DOSCH, M. DENK, V. HONKIMAKI, T. LIPPMANN, G. REITER, Nature, 408 (2000) p. 839.
- 18] F.C. FRANK, Proc. Roy. Soc. London A, 215 (1952) p. 43.
- 19] J.D. BERNAL, Nature 185 (1960) p. 68.

## Liquid Pb-Bi eutectic alloy: study of short-range order

**Keywords:** Pb-Bi eutectic alloy - LBE - Liquid metal - High-temperature X-ray diffraction - RDF - Structural transformation

Liquid Pb-Bi eutectic (LBE) alloy has been selected as a coolant and neutron spallation source for the development of MYRRHA, an accelerator driven system (ADS). This new reactor type might be one of the possible solutions for the nuclear waste problem because it is able to transmute high level radioactive waste and long lived actinides. The ADS technology however requires special operating conditions. The materials need to resist temperatures ranging between 200-550 °C under a high energy neutron flux and in contact with the LBE. This condition increases liquid metal corrosion and embrittlement, in fact the limitation of ADS life is due to the relatively low corrosion resistance of structural materials in the LBE environment. The compatibility of structural materials with liquid LBE at high temperature is one of the key issues for the commercialization of such fast reactors.

Possible structural changes of the liquid may affect the interaction of LBE with structural materials. Therefore, in previous works LBE was investigated by internal friction (IF) and dynamic modulus measurements far above the eutectic temperature (125 °C) by using a new method developed by us. After melting the alloy exhibits a steady modulus decrease up to 350 °C, here a remarkable drop is observed covering a temperature range of about 170 °C. Finally, above 520 °C, modulus continues to decrease with slope very close to the initial one. In correspondence of the modulus drop two IF maxima were detected: the first centered at ~350 °C, the second at ~460 °C. Anomalies of the liquid metal have been evidenced by other investigators as well. It is believed that the structure of the alloys is heterogeneous after melting, with residual minor crystals still existing and, when the critical temperature is reached, the residual conglomerates are broken and the uniform structure appears.

To better understand the nature of LBE structural evolution vs. temperature High Temperature X-Ray Diffraction (HT-XRD) measurements have been carried out up to 720 °C; from diffraction patterns the radial distribution function (RDF) has been calculated (some G(r) curves are reported in Fig. 1). RDF provides information about possible changes of liquid metal.

The average distance  $r_1$  between the 1st nearest neighbour atoms is of particular relevance: the position (Fig. 2) and shape of 1st RDF peak progressively change as temperature increases with strict correspondence with the dynamic modulus drop previously observed by us.

The trend of the ratio  $r_2 / r_1$  vs. temperature (Fig. 3) showed that just after melting  $r_2 / r_1$  is ~ 1.41, increases till to reach the value of ~ 1.61 at 720 °C. The result indicates that the short-order of liquid LBE gradually changes from a cuboctahedral configuration (the ratio is  $\sqrt{2}$ ) just after melting to an icosahedral one (the ratio corresponds to the *golden ratio*  $\phi = 1.618$ ) at 720 °C. The two structures of the liquid are shown in Fig. 4.

To describe structural re-arrangement of atoms in the liquid from cuboctahedral to icosehedral configuration a model has been realized (Fig. 5).

The fitting of the first RDF peak by pair functions  $P_{ij}(r)$  permitted to identify and determine the single contributions at increasing temperature. From melting up to 350 °C, the mixed Pb-Bi pairs are not present. They appear at 350 °C and their contribution to RDF 1st peak becomes more important as temperature increases. In fact, the increasing number of Pb-Bi pairs corresponds to a more homogeneous elemental distribution in the alloy.