

# Studio della struttura e della distribuzione degli elementi nella lega eutettica PbBi allo stato liquido

A. Varone

La struttura e l'omogeneità chimica della lega eutettica PbBi 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 fotoemissione con raggi X (XPS) e microscopia a scansione di fotoemissione (SPEM).

Si è osservato che l'ordine a breve raggio del fuso evolve progressivamente da una configurazione di tipo cubo-ottadrica a una di tipo icosaedrica all'aumentare della temperatura.

La variazione 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 su scala atomica. Le trasformazioni di struttura e distribuzione evidenziate da questo studio 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 pertanto 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'interazione di quest'ultimo con i materiali con cui entra in contatto. Altri esempi riguardano la possibilità di ottenere vetri metallici massivi in sistemi, come Nb-Y, dove le due fasi liquide possono essere congelate in due fasi metalliche mediante rapido raffreddamento [1]. I risultati sperimentali confermano la stretta relazione tra la struttura vetrosa e il corrispondente liquido. Oppure la possibilità di realizzare leghe di Al contenenti dispersoidi di Pb di dimensioni nanometriche mediante solidificazione rapida che presentano un miglior comportamento ad usura se confrontati con le loro controparti con grano di taglia maggiore [2].

In passato sono stati fatti diversi tentativi per descrivere i liquidi come cristalli disordinati oppure gas molto densi, con risultati controversi. 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

deve a Reichert et al. [3], che hanno osservato una simmetria a base cinque nel Pb fuso mediante esperimenti con la radiazione X evanescente. Questo è stato un importante passo avanti nella comprensione della struttura dei liquidi, tuttavia molto resta ancora da fare. Di particolare interesse scientifico e applicativo sono i seguenti temi: (i) una possibile correlazione strutturale tra solido e liquido durante la solidificazione; (ii) le transizioni di fase liquido-liquido in metalli puri e leghe e (iii) l'omogeneità della distribuzione degli elementi di lega.

Per quanto riguarda il primo punto, il gruppo di metallurgia di Roma "Tor Vergata", studiando mediante diffrattometria X ad alta temperatura (HT-XRD) la solidificazione di leghe bassofondenti In-Sn di varia composizione, ha dimostrato che esiste una stretta correlazione tra la struttura del solido e quella liquido da cui esso si forma [4-5]. Più in particolare, durante il raffreddamento la struttura del fuso subisce una trasformazione in prossimità del liquidus per cui si osservano aggregati atomici, che prefigurano le fasi solide che si verranno poi a formare.

Transizioni di fase liquido-liquido sono state osservate sia in fusi ad un solo componente [6-10] che in leghe binarie [11-14]. Tali transizioni si verificano centinaia di gradi al di sopra della curva di liquidus e sono spesso associate ad anomalie delle proprietà del liquido come quelle osservate nella conduttività elettrica da Plevachuk et al. [15] e Li et al. [16]. Queste trasformazioni di fase sono state anche discusse sulla base del concetto di micro-eterogeneità [17]. Esperimenti di diffrazione dei raggi X ad alta temperatura (HT-XRD) hanno mostrato la presenza nel liquido di domini arricchiti dei diversi elementi di lega in sistemi eutettici e monotettici. A tal proposito, un gran numero di esempi conferma l'importanza di possibili trattamenti termici dei liquidi al fine di migliorare la struttura e le proprietà fisiche di numerose leghe. Tanto maggiore è la velocità di raffreddamento durante la solidificazione tanto più la struttura del fuso influenza quella del solido.

Questo lavoro focalizza l'attenzione sull'omogeneità della distribuzione degli elementi di lega e sulla relazione tra omogeneità chimica e struttura del liquido. La lega esaminata è stata l'eutettico Pb-Bi ma i risultati che vengono presentati hanno un valore più generale. La scelta del materiale è dovuta fondamentalmente a due fattori: (i) essendo una lega liquida di interesse per applicazioni

nei reattori nucleari [18] esiste una vasta quantità di dati sulle sue caratteristiche e proprietà, (ii) la temperatura eutettica relativamente bassa (~125 °C) rende più agevoli le misure sperimentali. La struttura della lega è stata studiata mediante misure HT-XRD mentre la distribuzione degli elementi di lega ed eventuali fenomeni di clustering nel liquido sono stati esaminati con misure di spettroscopia di fotoemissione ai raggi X (XPS) e di microscopia a scansione di fotoemissione (SPEM) condotte presso la beamline del sincrotrone di ELETTRA (Trieste).

## MATERIALI E METODI

Il materiale esaminato è la lega Pb-Bi con composizione eutettica (Pb 44.1-Bi 55.9 at %) ottenuta a partire da metalli ad alta purezza: 99.999% Pb and 99.9999% Bi (Goodfellow Cambridge Ltd, Huntingdon, UK).

La lega è stata studiata nello stato liquido mediante esperimenti di HT-XRD condotti in atmosfera di gas inerte utilizzando una camera (ANTON PAAR HT-16) dotata di un porta-campioni per metalli liquidi. La temperatura è stata controllata mediante l'impiego di una termocoppia a diretto contatto con il liquido ed è stata mantenuta costante ( $\pm 0,1$  °C) durante ciascuna misura. Le figure di diffrazione sono state registrate utilizzando la radiazione Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,07093$  nm), nell'intervallo angolare  $2\theta = 5-55^\circ$  con passi angolari  $2\theta$  di  $0,05^\circ$  e tempo di conteggio per passo di 5 s. I test sono stati effettuati in un ampio intervallo di temperatura, da 125 °C (temperatura eutettica  $T_e$ ) a 720 °C, e dagli spettri di diffrazione si è calcolata la funzione di distribuzione radiale (RDF), mediante la procedura descritta in [19]. La RDF fornisce informazioni sull'ordine a breve raggio del liquido.

Le misure XPS e SPEM sono state condotte su campioni solidi temprati ad alta velocità da alta temperatura in fase liquida.

Il metallo è stato preliminarmente fuso all'interno di un contenitore a parete sottile di acciaio AISI 316L chiuso ad un'estremità e sigillato anche dall'altra dopo solidificazione della lega.

Successivamente, il porta-campioni è stato sospeso in un forno tubolare verticale, riscaldato alla temperatura selezionata, mantenuto in temperatura per 30 minuti e infine temprato in acqua. La temperatura della lega è stata monitorata tramite una termocoppia inserita nel campione. La

procedura è stata ripetuta per diverse temperature nell'intervallo compreso tra 125 °C e 720 °C. Nelle condizioni utilizzate sperimentalmente, le misure XPS e SPEM effettuate sulla superficie dei campioni temprati da diverse temperature descrivono la distribuzione micro-chimica degli elementi nelle lega che rappresenta in modo fedele lo stato del liquido alla temperatura da cui è stata eseguita la tempra. Questo aspetto verrà 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 monocromatizzata Al K $\alpha$  e con un sistema di 6-channeltron per la spettroscopia in fotoemissione.

Le misure XPS con alta risoluzione laterale e le mappe chimiche sono state eseguite mediante l'apparecchio SPEM, posto sulla beamline del sincrotrone di ELETTRA (Trieste). Il fascio monocromatico di raggi X dalla sorgente di sincrotrone è focalizzato sul campione con un diametro di

circa 150 nm per mezzo di un'ottica Fresnel "zone plate". I fotoelettroni sono raccolti attraverso un analizzatore emisferico e rilevati con un sistema di rilevamento a 48 canali. Gli spettri di fotoemissione delle regioni selezionate e le mappe chimiche sono state acquisite con energia di fascio di 667 eV e risoluzione in energia di 0.2 eV. Prima delle misure, la superficie di tutti i campioni è stata pulita mediante sputtering con ioni Ar<sup>+</sup>, operando ad un'energia di 2.0 keV ed una corrente di 5 ÷ 10  $\mu$ A. Le mappe chimiche sono state elaborate utilizzando il software Igor v.6.3. Maggiori dettagli sono riportati in ref [20].

**RISULTATI E DISCUSSIONE**

**Misure HT-XRD**

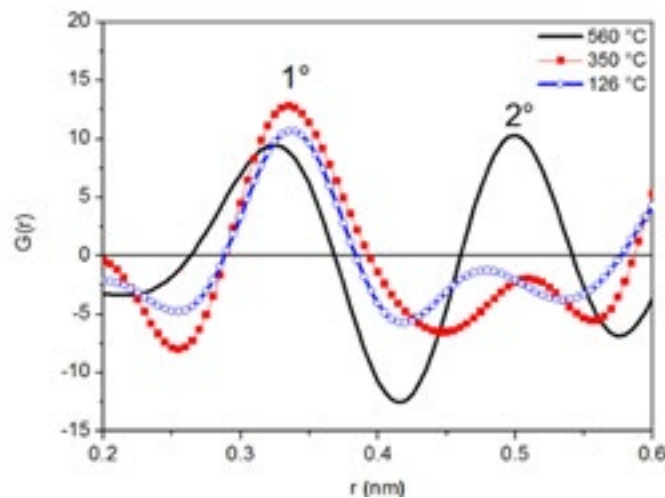
Dagli spettri di diffrazione della lega allo stato liquido è stata determinata la RDF (Eq.1), che fornisce informazioni sul numero di atomi posti a una distanza compresa tra r e r+dr dal centro di un dato atomo.

$$RDF = 2\pi r^2 \rho_e \sum_{UC} Z_j + \int_0^{Q_{max}} Qi(Q) e^{-\alpha^2 Q^2} \sin rQ dQ \tag{1}$$

dove  $\rho_e$  è la densità elettronica media nel campione,  $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ ,  $i(Q)$  è l'intensità diffratta normalizzata,  $Z_j$  il numero atomico delle specie atomiche j ( j = 1 Pb, j = 2 Bi) e UC l'unità di composizione.

Sottraendo il contributo parabolico  $2\pi r^2 \rho_e \sum_{UC} Z_j$  dalla RDF

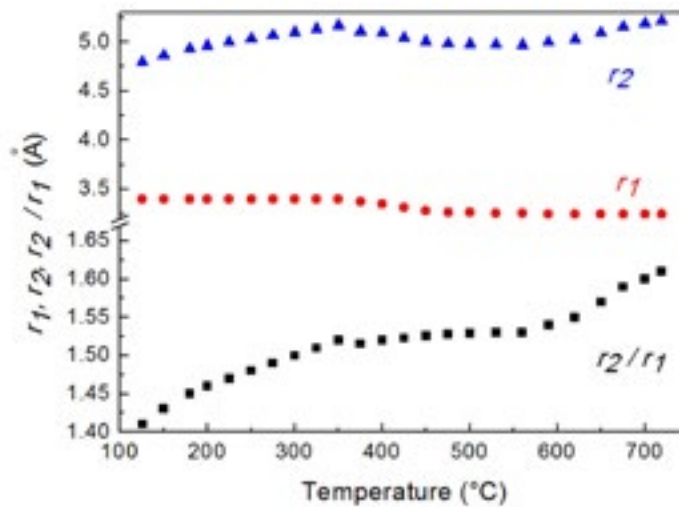
è stato possibile determinare la curva differenziale G(r), che si riporta in Fig. 1 per alcune temperature. Tutte le curve presentano due massimi centrati a  $r_1$  e  $r_2$ , che corrispondono ai raggi medi del primo e del secondo guscio atomico attorno ad un dato atomo.



**Fig.1** - Curve 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 ottenere indicazioni sul tipo di organizzazione degli atomi nel liquido (Fig. 2). Tale rapporto vale  $\sim 1.41$ , appena dopo la fusione, e tende ad

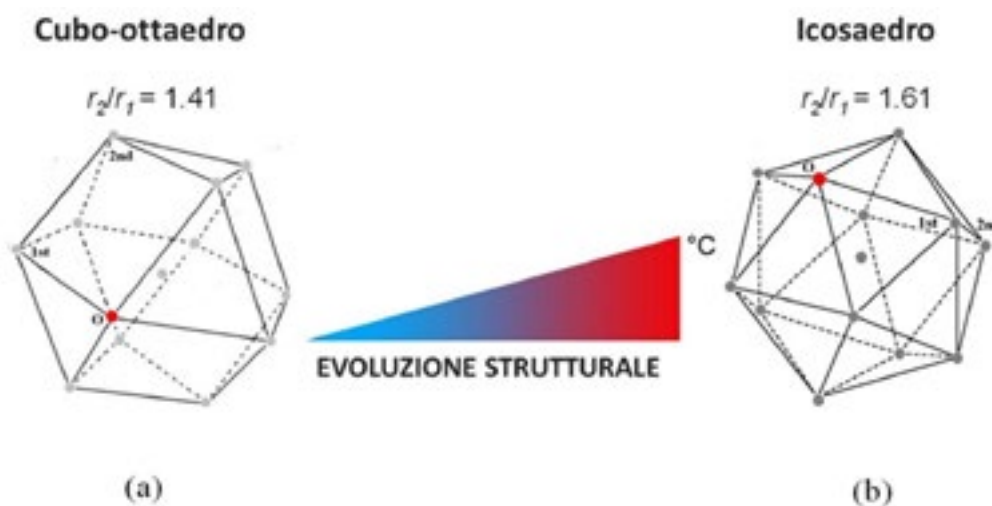
aumentare fino a  $\sim 1.61$  quando la temperatura raggiunge i  $720^\circ\text{C}$ . Nell'intervallo compreso tra  $\sim 350^\circ\text{C}$  e  $560^\circ\text{C}$  presenta un andamento pressoché costante.



**Fig.2** - Distanza media  $r_1$  e  $r_2$  tra primi e secondi vicini e loro rapporto  $r_2/r_1$  a diverse temperature / Average distances  $r_1$  and  $r_2$  of 1st and 2nd nearest neighbors and their ratio  $r_2/r_1$  at different temperatures.

Questo risultato indica che l'ordine a breve raggio del liquido cambia gradualmente in funzione della temperatura, passando da una configurazione di tipo cubo-ottaedrica (Fig. 3a), in cui il rapporto tra secondi e primi vicini

vale  $\sqrt{2} \cong 1.41$ , ad una icosaedrica, in cui il rapporto  $r_2/r_1$  corrisponde a quello aureo  $\phi = 1.61$ , quando la temperatura raggiunge i  $720^\circ\text{C}$  (Fig. 3b).



**Fig.3** - Evoluzione strutturale della lega liquida dalla configurazione cubo-ottaedra (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 cuboctahedral 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.

I valori di  $r_1$  e  $r_2$ , non forniscono tuttavia informazioni sulle due specie atomiche (Bi e Pb), in quanto i massimi della funzione  $G(r)$  sono determinati dalla somma dei contributi provenienti dalle coppie Pb-Pb, Bi-Bi e Pb-Bi. I singoli contributi alla  $G(r)$  possono essere determinati attraverso le funzioni di coppia  $P_{ij}$  :

$$P_{ij}(r) = \int_0^{Q_{max_i}} \frac{f_j f_i}{g^2(Q)} e^{-\alpha^2 Q^2} \sin Q r_j \sin Q r_i dQ \tag{2}$$

dove  $N_{ij}$  è il numero medio di atomi nel guscio  $i$  ad una distanza  $r_{ij}$  da un atomo di tipo  $j$ ,  $f_j$  e  $f_i$  sono i fattori di scattering atomico degli atomi che formano la coppia e  $\alpha^2 Q^2$  è un fattore di convergenza.

La RDF può essere espressa tenendo conto delle funzioni di coppia  $P_{ij}$  come segue:

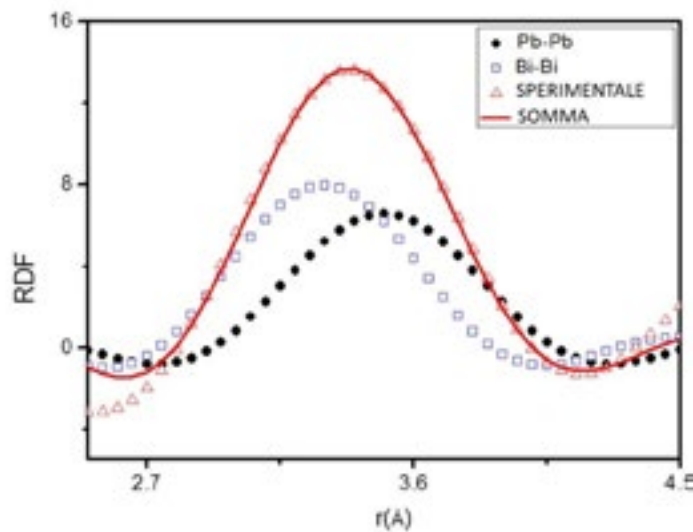
$$RDF = \sum_{UC} \sum_i \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r) \tag{3}$$

combinando l' Eq. (1) e l' Eq. (3) si ottiene la seguente espressione:

$$\sum_{UC} \sum_i \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r) = 2\pi^2 r \rho_e \sum_{UC} Z_j + \int_0^{Q_{max}} Q I(Q) e^{-\alpha^2 Q^2} \sin r Q dQ \tag{4}$$

Le funzioni di coppia  $P_{ij}(r)$  sono state determinate per ciascun  $r_{ij}$  e poi usate per determinare i valori di  $N_{ij}$  che consentono di ottenere la migliore interpolazione del termine a destra dell' Eq. 4. Il metodo descritto è stato utilizzato per analizzare gli spettri di diffrazione della lega ottenuti

alle diverse temperature. A titolo di esempio si riporta in Fig. 4 il fitting del primo picco della RDF utilizzando le funzioni di coppia. A 126°C, la funzione  $G(r)$  si può interpolare considerando il solo contributo delle coppie Pb-Pb, Bi-Bi mentre le coppie miste Pb-Bi risultano assenti.

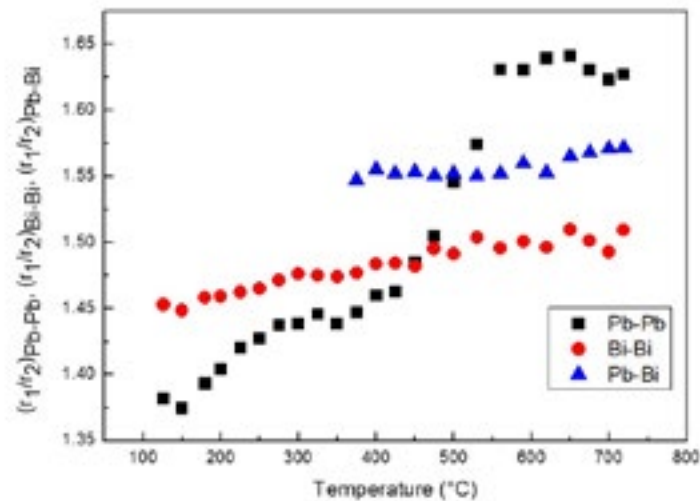


**Fig.4** - Fitting del primo massimo della RDF a 126°C mediante le funzioni di coppia / Fitting of the first radial distribution function (RDF) peak at 126 °C peak by means of the pair functions.

Dal fitting del 1° e del 2° massimo della RDF è stato determinato il rapporto  $r_2/r_1$  per le coppie Pb-Pb, Bi-Bi e Pb-Bi (Fig. 5).

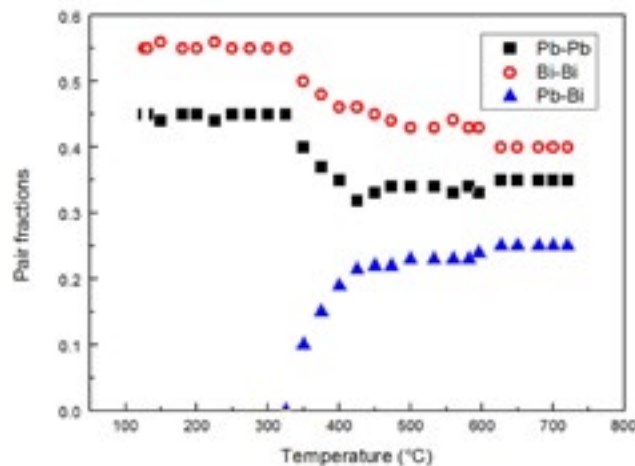
Si osserva che  $r_2/r_1$  per le coppie Pb-Bi e Bi-Bi aumenta

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



**Fig.5** - Rapporto  $r_2/r_1$  per le coppie Bi-Bi, Pb-Pb e Pb-Bi vs temperatura / Ratios  $r_2/r_1$  of Bi-Bi, Pb-Pb and Pb-Bi pairs vs. temperature.

Sono state determinate anche le quantità relative delle coppie Bi-Bi, Pb-Pb e Pb-Bi 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 vs. temperature.

Dalla Fig. 6 si osserva che le coppie miste Pb-Bi sono assenti dalla temperatura di fusione fino a 350 °C, temperatura oltre la quale il loro contributo diviene significativamente più importante. L'incremento delle coppie

miste, 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 su scala atomica.

**Misure XPS e SPEM**

La composizione chimica superficiale della lega è stata studiata mediante XPS dopo tempra da alta temperatura. Questa tecnica di analisi è sensibile alla superficie ed è tipicamente impiegata per studiare la composizione chimica dei primi strati (~ 4 - 5 nm) di materiali allo stato solido. Le curve di raffreddamento della lega liquida sono state misurate in diverse posizioni all'interno del porta-cam-

pioni. La velocità di raffreddamento dipende dalla distanza dalla superficie dove il materiale subisce il raffreddamento più rapido, pari a ~ 3200 °C s<sup>-1</sup> rispetto al centro dove è ~ 520 °C s<sup>-1</sup>. In tali condizioni, è stato determinato il libero cammino medio (W) del Bi e del Pb sulla superficie del liquido in funzione della temperatura di tempra (Fig. 7). W ad una temperatura T e tempo t vale:

$$W = (6Dt)^{1/2} \quad (5)$$

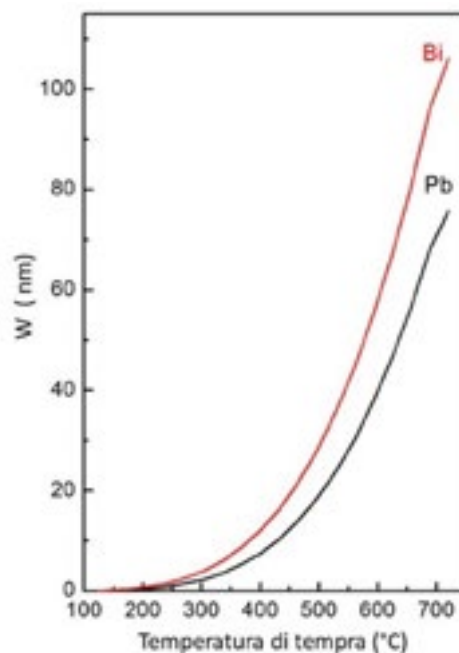
dove D è il coefficiente di diffusione. I coefficienti di diffusione di Pb e Bi nella lega possono essere determinati mediante le Eq. 6 e 7 [21]:

$$D_{Pb/LBE} = 4.0 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-1.4 \times 10^4}{RT}\right) \quad (6)$$

$$D_{Bi/LBE} = 4.0 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-1.30 \times 10^4}{RT}\right) \quad (7)$$

dove R è la costante dei gas. Ciascun valore di W è stato calcolato integrando l'Eq. 5 lungo la curva di raffreddamento nell'intervallo di temperatura dove avviene la solidificazione, ovvero tra la temperatura di tempra e 125 °C. La diffusione allo stato solido è trascurabile rispetto a quella nel liquido, pertanto non è stata considerata. I risultati mostrano che alla temperatura di tempra più alta

(720 °C) W è pari a 105 nm per il Bi e 80 nm per il Pb e tali valori diminuiscono rapidamente con la temperatura. Pertanto, le misure XPS e SPEM, effettuate sulla superficie dei campioni temprati consentono di descrivere la distribuzione microchimica degli elementi di lega che rappresenta in modo fedele lo stato del liquido alla temperatura da cui è stata eseguita la tempra.



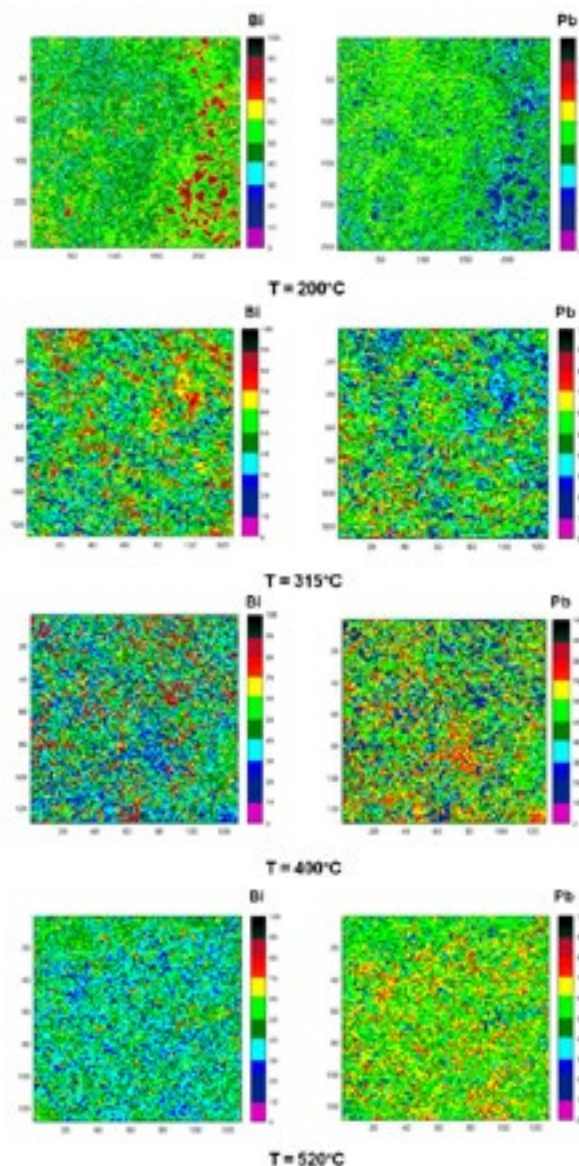
**Fig.7** - Libero cammino medio W di Bi e Pb nel liquido vs temperatura di tempra / Random walk of Bi and Pb atoms in the liquid vs. the quenching temperature.

I risultati delle misure XPS rivelano in tutti i campioni la presenza di Bi, C, Pb e O. Il carbonio è dovuto alla contaminazione ambientale ed è stato rimosso dopo alcuni cicli di sputtering ionico ( $Ar^+$ ), mentre la presenza di O è correlata alla formazione di ossidi di Bi e Pb. L'analisi degli spettri ha rivelato che il segnale Pb 4f è composto da due picchi Pb 4f<sub>7/2</sub> con energia di legame BE = 136,7 e 138,4 eV, che sono stati identificati rispettivamente come metallo e PbO<sub>2</sub>. Allo stesso modo, il segnale Bi 4f<sub>7/2</sub> è composto da due picchi, con BE = 156,0 e 158,5 eV, che corrispondono rispettivamente al metallo e all'ossido Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sulla base dei risultati dell'XPS, anche le misure SPEM sono state eseguite dopo sputtering ionico. La microscopia SPEM è molto sensibile alla superficie e permette di osservare la distribuzione chimica degli elementi ad alta risoluzione laterale (~100 nm). Per studiare la distribuzione

micro-chimica, le misure SPEM sono state eseguite raccogliendo mappe di area superficiale (100 μm × 100 μm) su campioni temprati da diverse temperature, scelte sulla base dei risultati di HT-XRD. Queste mappe (Fig. 8) sono composte da 128 × 128 o 256 × 256 pixel, dove ogni pixel rappresenta l'intensità del segnale di fotoemissione selezionato (Pb 4f<sub>7/2</sub> e Bi 4f<sub>7/2</sub>), mediato 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 temprati 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 alcune zone residue ricche di Bi con dimensione ≤ 5 μm, mentre a 520 °C Pb e Bi sono omogeneamente distribuiti.

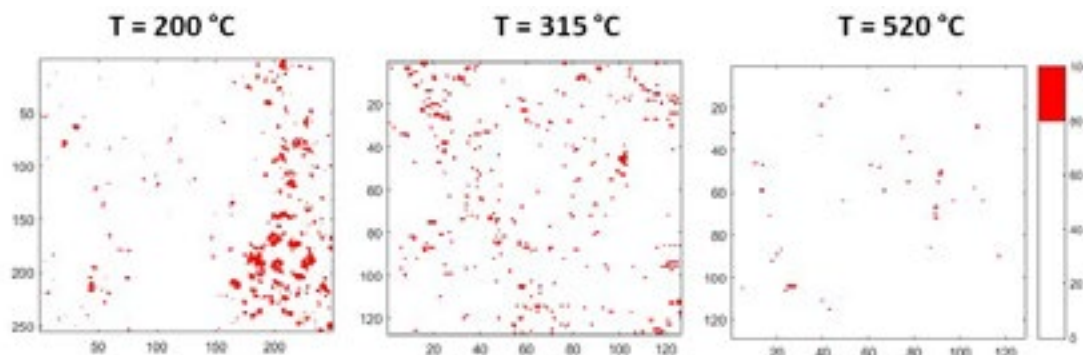


**Fig.8** - Mappe chimiche di Bi (sinistra) e Pb (destra) raccolte sulla superficie di campioni temprati da diverse temperature (200, 315, 400, 520 °C) / Chemical maps of Bi (left column) and Pb (right column) collected on the sample surface after quenching from increasing temperatures (200, 315, 400, 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 riportando in rosso solo le zone dove il contenuto di Bi è nell'intervallo 80–100 at

%. 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.

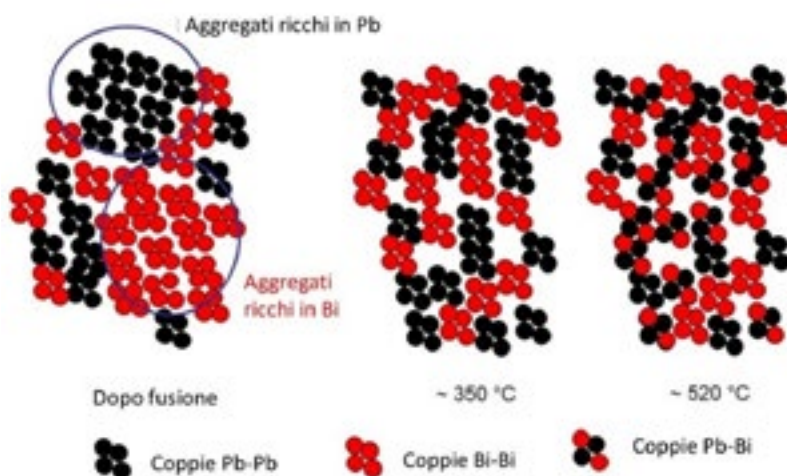


**Fig. 9** - Evoluzione delle aree ricche in Bi / Evolution of the areas rich in Bi

Le mappe SPEM confermano i risultati di HT-XRD e forniscono informazioni aggiuntive sui processi che si verificano nel liquido. Dalla  $T_e$  fino a 350 °C, gli atomi della stessa specie tendono a legarsi tra loro (non sono presenti coppie Pb–Bi) formando aggregati, che si dissolvono progressivamente all'aumentare della temperatura. Solo pochi residui sono presenti a 315 °C (Fig. 9). Quando la temperatura supera i 350 °C, inizia anche un processo di omogeneizzazione su scala atomica: la frazione di coppie Pb–Bi aumenta a discapito di quelle Bi–Bi e Pb–Pb e gli aggregati si rompono e scompaiono completamente a

520 °C. Il comportamento del liquido suggerisce che l'omogeneizzazione su scala micro è la condizione per una riorganizzazione generale su scala atomica che porta alla formazione di coppie Pb–Bi.

Una rappresentazione schematica delle trasformazioni che avvengono su scala atomica e micro nella lega è riportata in Fig. 10.



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

In conclusione, l'eterogeneità chimica nel liquido si verifica sia su scala micro che atomica. Le trasformazioni osservate su scala atomica e micro avvengono nello stesso intervallo di temperatura in cui misure di spettroscopia meccanica, condotte in precedenza sulla stessa lega, hanno mostrato anomalie nell'andamento del modulo elastico dinamico e la presenza di massimi di frizione interna [23]. Questi risultati sono anche in accordo con anomalie della conduttività elettrica  $\sigma(T)$  osservate da Plevachuk et al. [15] e Li et al. [16], i quali attribuirono queste deviazioni dalla linearità a una disomogeneità strutturale del metallo liquido.

## CONCLUSIONI

I risultati ottenuti sulla lega eutetica Pb-Bi liquida dalla temperatura eutetica a 720 °C possono essere riassunti come segue.

- 1- Dopo la fusione, l'ordine a breve raggio nel metallo liquido corrisponde a una configurazione di tipo cubo-ottaedrica che evolve progressivamente verso una icosaedrica all'aumentare della temperatura.
- 2- L'evoluzione dell'ordine a breve raggio è accompa-

ta da variazioni della distribuzione chimica sia su scala micrometrica che atomica.

3- Su scala atomica si osserva una variazione del numero relativo di coppie Pb-Pb, Pb-Bi e Bi-Bi: le coppie Pb-Bi appaiono solo a temperature superiori a 350 °C e la loro frazione aumenta progressivamente determinando una distribuzione più omogenea degli elementi nella lega.

4- Le mappe chimiche SPEM, raccolte sulla superficie dei campioni dopo tempra da diverse temperature, confermano un processo di omogeneizzazione chimica su scala micrometrica. Gli aggregati atomici ricchi di Bi e Pb, che si osservano dopo la fusione, si dissolvono progressivamente all'aumentare della temperatura. Solo pochi residui sono presenti a 315 °C e risultano completamente assenti a 520 °C.

5- L'omogeneizzazione su scala micrometrica sembra essere la condizione per il verificarsi di quella su scala atomica.

6- I risultati di questo studio permettono di spiegare alcune anomalie del modulo elastico e della conducibilità elettrica osservate in altri studi.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] MATTERN N, Structure formation in liquid and amorphous metallic alloys. *J. Non-Cryst. Solids* 2007;353:1723-1731.
- [2] BHATTACHARYA V, CHATTOPADHYAY K, Microstructure and wear behaviour of aluminium alloys containing embedded nanoscaled lead dispersoids. *Acta Mater.* 2004;52:2293-2304.
- [3] REICHERT H, KLEIN O, DOSCH H, DENK M, HONKIMAKI V, LIPPMANN T, REITER G, Observation of five-fold local symmetry in liquid lead. *Nature* 2000;408:839-841.
- [4] MONTANARI R, GAUZZI F, XRD investigation of binary alloys solidification, Ed. S.S. Sadhal, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2009;1161:407-415.
- [5] GAUZZI F, GIURANNO D, MONTANARI R, NOVAKOVIC R, RICCI E, VARONE A, Surface and bulk characterization of molten In and In-Sn alloys. *European Physical Journal Web of Conferences* 2011; 01007.
- [6] GRIMSDITCH M, Polymorphism in Amorphous SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 1984;52:2379-2381.
- [7] WINTER R, SZORNEL C, PILGRIM WC, HOWELLS WS, Egelstaff PA, Bodensteiner T, The structural properties of liquid sulphur. *J. Phys. Condens. Matter* 1990;2:8427-8437.
- [8] BRAZHNIKIN VV, POPOVA SV, VOLOSHIN RN, High-pressure transformations in simple melts. *High Press. Res.* 1997;15:267-305.
- [9] KATAYAMA Y, MIZUTANI T, UTSUMI W, SHIMOMURA O, YAMAKATA M, FUNAKOSHI K, A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus. *Nature* 2000;403:170-172.
- [10] GLOSILI NJ, REE FH, Liquid-Liquid Phase Transformation in Carbon. *Phys. Rev. Lett.* 1999;82:4659-4662.
- [11] ZU FQ, ZHU ZG, GUO LJ, QIN XB, YANG H, SHAN WJ, Observation of an Anomalous Discontinuous Liquid-Structure Change with Temperature. *Phys. Rev. Lett.* 2002;89:125505.
- [12] ZU FQ, LI XF, GUO LJ, YANG H, QIN XB, ZHU ZG, Temperature dependence of liquid structures in In-Sn<sub>20</sub>: Diffraction experimental evidence. *Phys. Lett. A* 2004;324:472-478.
- [13] ZU FQ, GUO LJ, ZHU ZG, FENG Y, Relative Energy Dissipation: Sensitive to Structural Changes of Liquids. *Chin. Phys. Lett.* 2002;19:94-97.
- [14] ZU FQ, ZHU ZG, FENG Y, Post-melting anomaly of Pb-Bi alloys observed by internal friction technique. *J. Phys. Condens. Matter* 2001;13:11435-11442.
- [15] PLEVACHUK Y, SKLYARCHUK V, ECKERT S, GERBETH G, Some physical data of the near eutectic liquid lead-bismuth. *J. Nucl. Mater.* 2008;373:335-342.
- [16] LI Q, ZU FQ, LI XF, XI Y, The electrical resistivity of liquid Pb-Bi alloy. *Mod. Phys. Lett. B* 2006;20:151-158.

- [17] POPEL PS, CALVO-DAHLBORG M, DAHLBORG U, Metastable 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] CINOTTI L, 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. *Int. J. Mater. Prod. Technol.* 2004;20, 452.
- [20] GREGORATTI L, MARSI M, CAUTERO G, KISKINOVA M, MORRISON GR, POTTS AW, Spectromicroscopy of interfaces with synchrotron radiation: Multichannel data acquisition. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 2001;467:884–888
- [21] GAO Y, RAOS G, CAVALLOTTI C, TAKAHASHI M, Molecular Dynamics Simulation on Physical Properties of Liquid Lead, Bismuth and Lead-bismuth Eutectic (LBE). *Procedia Eng.* 2016;157:214–221.
- [22] GREGORATTI L, BARINOV A, BENFATTO 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.

# Study of the structure and elements distribution in the liquid PbBi eutectic alloy

The structure and chemical homogeneity of the liquid Pb-Bi eutectic alloy have been investigated by means 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 was observed in the liquid that progressively evolves from a cubo-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 that initially takes place on micro-scale and finally to 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 PB-BI EUTECTIC ALLOY; CHEMICAL HOMOGENEITY; SHORT RANGE ORDER; HT-XRD; XPS; SPEM.;

[TORNA ALL'INDICE >](#)