

Invecchiamento a temperatura ambiente di leghe Pb-Bi

G.Palombarini, S.Tiberi Vipraio

Misure di variazione delle dimensioni lineari hanno dimostrato che le leghe Pb-Bi di composizione rientrante nel campo di esistenza bifasico $\alpha + \epsilon$, raffreddate rapidamente da liquido, si dilatano nel corso del successivo invecchiamento a temperatura ambiente. L'espansione è risultata massima per la lega Pb55.5Bi di composizione eutettica, e decrescente con la quantità di lega che solidifica da liquido di composizione eutettica. Per invecchiamento, la microdurezza dapprima aumenta, presumibilmente per la precipitazione da fase ϵ di particelle indurenti di fase α , e successivamente diminuisce gradualmente per effetto di un riassetto strutturale della lega a cui contribuiscono un ingrossamento del grano e, probabilmente, un rilassamento di tensioni meccaniche. Il meccanismo alla base della dilatazione nel tempo risulta complesso e non ancora chiarito in maniera conclusiva. L'ipotesi di lavoro più promettente si basa su un rilassamento delle tensioni meccaniche indotte nelle leghe dal raffreddamento rapido, particolarmente nella parte di lega che si è solidificata con morfologia eutettica.

Parole chiave: metalli non ferrosi, solidificazione, trasformazioni di fase, invecchiamento, caratterizzazione materiali

INTRODUZIONE

Il piombo e la lega binaria di composizione eutettica Pb-55.5wt.%Bi allo stato fuso sono materiali candidati ad essere impiegati come fluidi refrigeranti e come 'target' nella tecnologia dei reattori nucleari di fissione sottocritici (sistemi ADS, *Accelerator Driven Systems*), in cui la reazione di fissione non produce un flusso di neutroni sufficiente all'autosostentamento. I neutroni mancanti sono prodotti bombardando il 'target' con un fascio di protoni ad alta energia che, in caso di necessità, può essere facilmente disattivato con il conseguente, automatico spegnimento del reattore. Questo tipo di reattore presenta, oltre al requisito primario della sicurezza operativa, il vantaggio ulteriore di associare il bruciamento di scorie radioattive alla produzione di energia [1, 2]. Le principali caratteristiche che rendono il piombo e la lega eutettica particolarmente idonei all'impiego citato sono: basso punto di fusione (327.5°C per Pb; 125°C per la lega Pb55.5Bi), tensione di vapore bassa e grande capacità di trasporto del calore. La lega di composizione eutettica, inoltre, presenta una variazione di volume trascurabile alla solidificazione, una caratteristica vantaggiosa all'atto delle fermate degli impianti per manutenzione.

Gli sforzi di ricerca maggiori nel settore hanno riguardato le proprietà termofisiche del piombo e della lega eutettica allo stato fuso [3-5], la loro aggressività verso i materiali candidati alla realizzazione delle strutture del reattore (soprattutto acciai al cromo e acciai inox) e le tecniche da adottare per ridurre l'entità e gli effetti della corrosione [6-8]. Poco studiate risultano invece le caratteristiche e il comportamento che la lega eutettica presenta dopo solidificazione, in particolare per quanto riguarda gli effetti di un invecchiamento a temperatura ambiente di lega solidificata con le usuali velocità di raffreddamento, ossia fuori equilibrio. Un effetto di 'age-hardening' di entità considerevole, osservato nel caso di leghe Pb-Bi di composizione corrispondente alla fase intermetallica ϵ con struttura esagonale (Fig. 1), è stato attribuito in

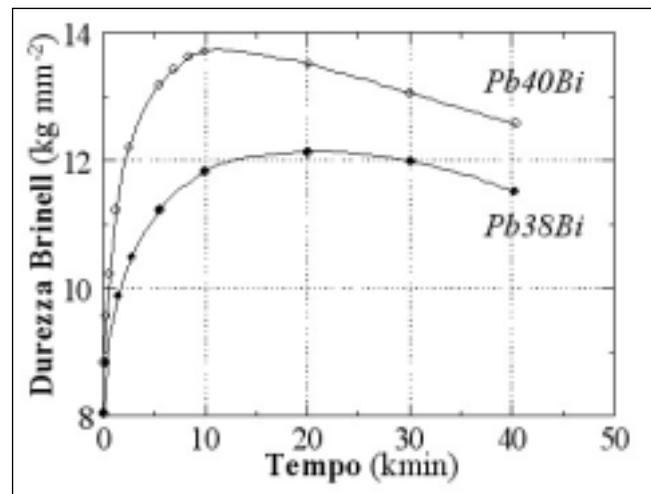


Fig. 1 – Curve della durezza nel tempo, a temperatura ambiente, di due leghe Pb-Bi come colate, di composizione rientrante nel campo di esistenza della fase intermetallica ϵ .

Fig. 1 – Hardness curves as a function of ageing time at room temperature, for two as-cast Pb-Bi alloys of composition lying in the ϵ -phase field.

via ipotetica a fenomeni di precipitazione e indurimento correlabili all'andamento con la temperatura della curva di 'solvus' di Bi nella stessa fase ϵ [9]. D'altra parte, Hofmann [10] riporta che 'nessun aumento di durezza per effetto di invecchiamento è stato osservato su leghe come colate con contenuti di Bi fino al 35%'.

Un aspetto importante dell'invecchiamento riguarda gli aumenti di volume che possono avvenire a temperatura costante, ed in particolare a temperatura ambiente [11] e che, durante l'arresto dell'impianto nucleare, potrebbero portare all'insorgenza di sollecitazioni meccaniche di entità inaccettabile nelle parti di raccolta della lega solidificata (serbatoi, tubazioni, ecc.). Scopo del presente lavoro è stato uno studio sulle variazioni dimensionali che la lega eutettica Pb-55.5Bi solidificata rapidamente presenta nel corso dell'invecchiamento a temperatura ambiente, e sugli effetti che possono essere indotti sulla modalità e sul meccanismo dell'invecchiamento da cambiamenti di composizione della lega binaria Pb-Bi.

G.Palombarini, S.Tiberi Vipraio

Istituto di Metallurgia, Università di Bologna

Memoria presentata al 30° Convegno nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004

PARTE SPERIMENTALE

Leghe Bi-Pb con diverso contenuto in Pb sono state preparate a partire da una lega di composizione eutettica (Pb-55.5Bi, lega 255 secondo la designazione ASTM B774-95) fornita da CR-ENEA Brasimone, Camugnano (BO), mediante aggiunte delle quantità in peso di Pb o di Bi necessarie ad ottenere leghe di contenuto in Pb prefissato, sia ipocoe ipereutettiche. Le composizioni dei materiali utilizzati sono riportate in Tabella 1.

Materiale	Composizione % in peso		Temperature di trasformazione di fase °C
	Bi	Pb	
Bi	99.999	-	271.4
Pb	-	purezza comm.	327.5
Pb-Bi (Ipo10)	90	10	125 ; 242
Pb-Bi (Ipo40)	60	40	125 ; 159
Pb-Bi (Eut)	55.5	44.5	125
Pb-Bi (Iper50)	50	50	125 ; 149
Pb-Bi (Iper55)	45	55	125 ; 130

Tabella 1 – Composizione di metalli e leghe.

Table 1 – Chemical composition of metals and alloys.

I materiali di base, in forma di ritagli, sono stati decapati per immersione in una soluzione costituita da acido acetico e acqua ossigenata (50/50 vol.) per eliminare gli ossidi superficiali, pesati (~50 g per ciascun campione), quindi fusi in crogioli di porcellana in muffola in aria con tempo di omogeneizzazione di 30 min ca., colati in apposita forma in acciaio e raffreddati rapidamente a temperatura ambiente. Sono state così prodotte barrette di forma prismatica con dimensioni 6x6x60 mm³. Controlli della composizione, effettuati dopo la solidificazione con analisi spettroscopiche di assorbimento atomico, hanno evidenziate che, nelle condizioni operative adottate, le variazioni dovute alla diversa affinità di Bi e Pb per l'ossigeno sono state molto limitate.

Le variazioni a temperatura ambiente delle dimensioni dei campioni in funzione del tempo sono state misurate con l'impiego del dispositivo schematizzato in Figura 2, alloggiato in una cella di vetro termostata a 28 ± 1°C. Il trasduttore meccanico di spostamenti (LVDT) permetteva di apprezzare variazioni di lunghezza di 1 µm. Eventuali errori di misura, derivanti dalla resistenza di attrito opposta alla dilatazione del campione dalla base di appoggio sono stati minimizzati lubrificando accuratamente la base stessa. Le misure sono state effettuate periodicamente, per tempi di invecchiamento compresi tra alcune settimane e vari mesi.

Campioni di leghe sia come solidificate che dopo invecchiamento sono stati caratterizzati con l'ausilio delle seguenti tecniche: microscopia ottica (OM) per lo studio della morfologia delle fasi, diffrazione di raggi X (XRD) per il riconoscimento delle fasi, analisi termiche differenziali (DTA) per indagini sulle trasformazioni di fase possibili al raffreddamento, misure con microsonda elettronica in modalità EDS per analisi di composizione elementare, misure di microdurezza. Gli spettri XRD sono stati registrati con l'ausilio di un goniometro gestito da computer, con radiazione CuK_α, avanzamenti di 0.02 2θ e tempo di conteggio di 1 s per ciascuno step.

Le analisi termodifferenziali sono state effettuate in corrente di argon di elevata purezza, adottando in generale velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C min⁻¹. Le sezioni per le osservazioni metallografiche sono state preparate per spianatura a umido con carte abrasive (fino al grit 2000) e successive lappature con paste di diamante, alternate ad at-

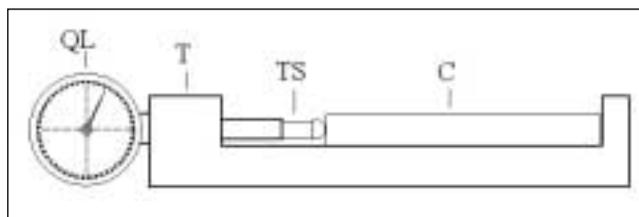


Fig. 2 – Schema del dispositivo per la misura di dilatazione lineare: T = telaio; TS = trasduttore di spostamento; QL = quadrante di lettura; C = campione in esame.

Fig. 2 – Schematic of the home-built dilatometer: T = frame; TS = displacement transducer; QL = display; C = specimen.

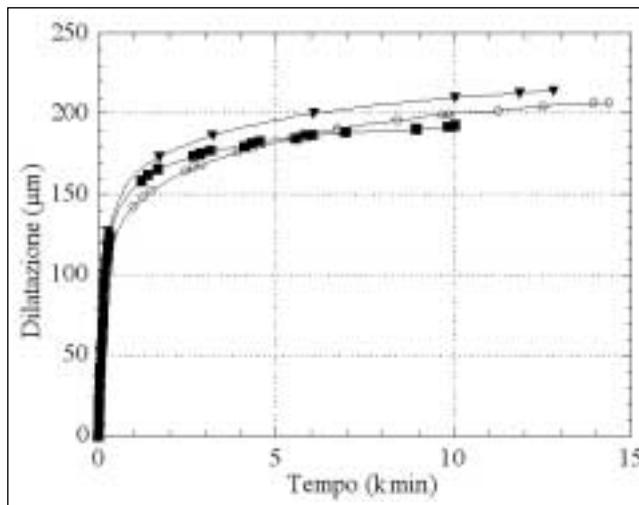


Fig. 3 – Dilatazione lineare a temperatura ambiente della lega eutettica Pb55.5Bi solidificata rapidamente da liquido, con verifica della ripetibilità.

Fig. 3 – Linear expansion at room temperature (with repetitions) for the as-cast Pb55.5Bi eutectic alloy.

tacchi chimici mirati ad eliminare l'ossido superficiale e ad evidenziare la microstruttura della lega. La soluzione di attacco era costituita da una soluzione acquosa di acido acetico glaciale (15% vol.), acido nitrico (12%) e acqua ossigenata al 35% (12%). Le misure di durezza sono state effettuate con penetratore Vickers, applicando al penetratore un peso di 10 g per 10 s.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La Figura 3 mostra che, dopo solidificazione rapida da liquido, la lega Pb-Bi di composizione eutettica presenta a temperatura ambiente una dilatazione graduale nel tempo. La riproducibilità delle misure di dilatazione lineare è risultata molto buona. La lega ha struttura bifasica, costituita da una miscela di cristalli di fase α romboedrica (soluzione solida di Pb in Bi, con limite massimo di solubilità dello 0.7% in peso alla temperatura eutettica) e di fase ε esagonale (fase intermetallica intermedia con Bi% variabile da 28.6% a 40.2% in peso alla temperatura eutettica). La solidificazione di leghe Pb-Bi può portare anche alla formazione, in condizioni di equilibrio, di fase β (soluzione solida di Bi in Pb, limite di solubilità 22.1% in peso alla temperatura eutettica). In letteratura si riporta che alcune leghe bassofondenti presentano, allo stato solido, aumenti o riduzioni di volume causate da modificazioni della struttura [12]. Misure di variazione del volume di campioni di lega Pb-Bi eutettica temprati da liquido sono state effettuate a diverse temperature da Takeda [13], con i risultati mostrati in Figura 4. E' da notare che Takeda ha esaminato una lega di composizione eu-

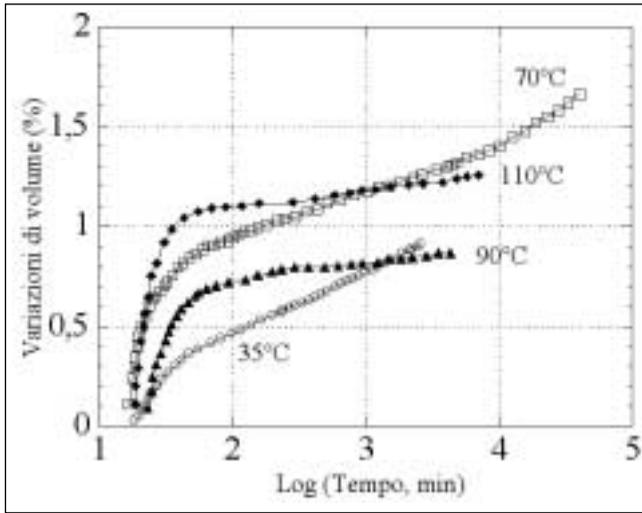


Fig. 4 – Variazioni di volume misurate da Takeda [13] sulla lega eutettica Pb55.5Bi prodotta da HEK [14], e invecchiata a diverse temperature dopo rapida solidificazione da liquido.

Fig. 4 – Volume change measured by Takeda [13] at different temperatures for the as-cast Pb55.5Bi eutectic alloy produced by HEK [14].

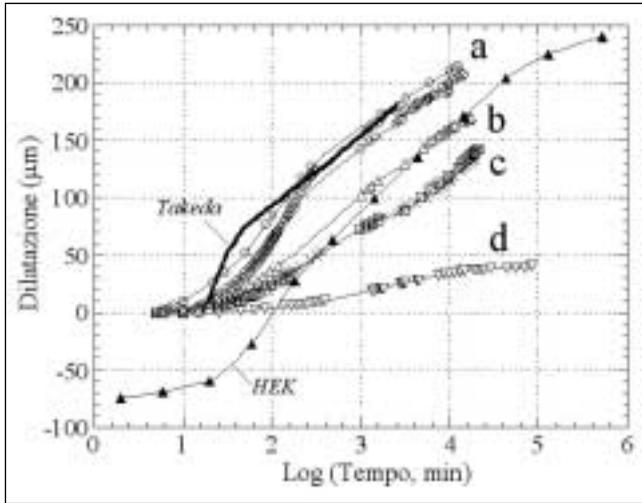


Fig. 5 - Confronto fra le curve di dilatazione della lega Pb55.5Bi eutettica in coordinate semilogaritmiche, determinate da Takeda (linea spessa, Rif.13) e nel presente lavoro (curva a). Le altre curve sono relative alle leghe Pb60Bi (curva b), Pb45Bi (curva c) e Pb90Bi (curva d).

Fig. 5 – A comparison between the linear expansion curves of the as-cast Pb55.5Bi eutectic alloy as measured by Takeda [13] and in the present work (curves a), in semilogarithmic coordinates. The other curves were measured for the following Pb-Bi alloys: Pb60Bi (curve b), Pb45Bi (curves c) and Pb90Bi (curve d).

tettica reperibile in commercio, le cui caratteristiche sono riportate in rete a cura del produttore HEK [14]. In Figura 5 si può osservare come il comportamento della lega all'invecchiamento a temperatura ambiente, come determinato dal produttore, presenti una fase iniziale di ritiro seguita da una fase di durata prevalente in cui la dilatazione lineare della lega varia con andamento a S in coordinate semilogaritmiche. La stessa figura evidenzia come Takeda, in contrasto con HEK, non abbia rilevato né ritiri nella fase iniziale dell'invecchiamento, né flessi nella fase successiva di dilatazione (curva a 38°C in Fig. 4, riportata in Fig. 5 dopo conversione di ciascun valore della variazione di volume ricavato dal grafico originale nel valore corrispondente di dilatazione lineare calcolato per una barretta di lega avente dimensioni uguali a quelle adottate nel presente lavoro).

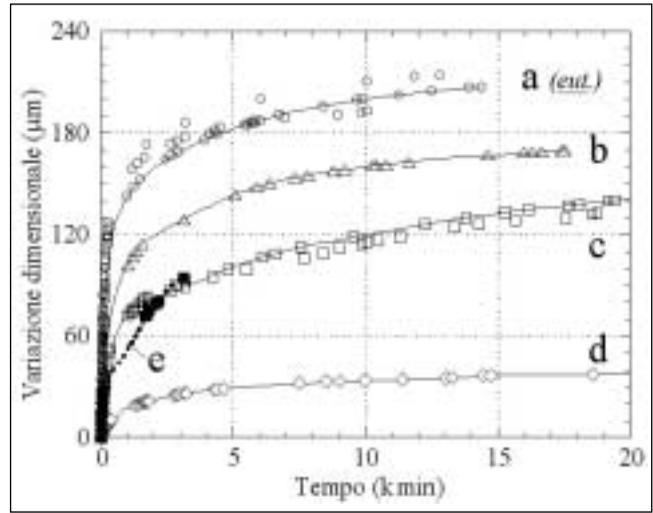


Fig. 6 – Variazione delle dimensioni lineari di leghe Pb-Bi con diverso contenuto in Bi, per invecchiamento a temperatura ambiente dopo solidificazione rapida: (a) Pb55.5Bi; (b) Pb60Bi; (c) Pb40Bi; (d) Pb90Bi; (e) Pb50Bi.

Fig. 6 – Curves of linear expansion at room temperature of as-cast Pb-Bi alloys with different Bi contents: (a) Pb55.5Bi; (b) Pb60Bi; (c) Pb40Bi; (d) Pb90Bi and (e) Pb50Bi.

Un primo tipo di chiarimento è permesso dal confronto di questi risultati, tra loro contrastanti, con le curve di variazioni dimensionali nel corso dell'invecchiamento determinate nel presente lavoro e riportate in Figura 5. Si osserva infatti che (i) il campione di lega eutettica (curve a) non presenta ritiri nella fase iniziale, in accordo con i risultati di Takeda e in contrasto con quelli di HEK, e che (ii) la curva in coordinate semilogaritmiche presenta un flesso, in accordo con HEK e in contrasto con Takeda. È da notare in particolare che il flesso della curva ad S della lega eutettica si presenta dopo 100 min circa di permanenza della lega a temperatura ambiente, sia per HEK che nel presente lavoro. Si può quindi concludere che le variazioni dimensionali a temperatura ambiente della lega eutettica sono dovute fin dall'inizio a dilatazione, la quale avviene con velocità crescente in una prima fase temporale (di durata relativamente breve, un centinaio di minuti), e poi con velocità gradualmente decrescente fino al completamento dell'invecchiamento, fase che può prolungarsi anche per molti mesi.

In Figura 5 sono riportate anche le curve di variazione delle dimensioni lineari misurate su leghe Pb-Bi con diversi contenuti in Bi, solidificate rapidamente e invecchiate a temperatura ambiente (curve b, c, d). Risulta confermata la forma a S delle curve, con presenza di un flesso dopo un tempo di invecchiamento variabile con la composizione.

Lo studio del comportamento all'invecchiamento è stato esteso a leghe Pb-Bi sia ipo- che ipereutettiche (così definite con riferimento alla %Pb), di composizione compresa in ogni caso nel campo di esistenza di leghe bifasiche costituite dalle fasi α ed ϵ . I grafici in Figura 6 mostrano che l'entità delle dilatazioni, rispetto alla lega di composizione eutettica, (i) diminuisce gradualmente al diminuire del contenuto in Pb (leghe ipoeutettiche Pb60Bi e Pb90Bi, curve b e d), riducendosi a zero nel caso limite di barrette costituite da Bi puro, e (ii) diminuisce anche al crescere della % di Pb (lega ipereutettica Pb40Bi, curva c). Prove ulteriori, effettuate su una lega Pb50Bi (curva e in Figura 6) hanno permesso di verificare che variazioni pari a $\pm 5\%$ ca. di Bi rispetto alla composizione eutettica portano in entrambi i casi ad una diminuzione delle dilatazioni a parità di tempo di invecchiamento, e di confermare pertanto che il massimo di espansione si ha con la lega di composizione eutettica.

I cambiamenti di volume che queste leghe bassofondenti

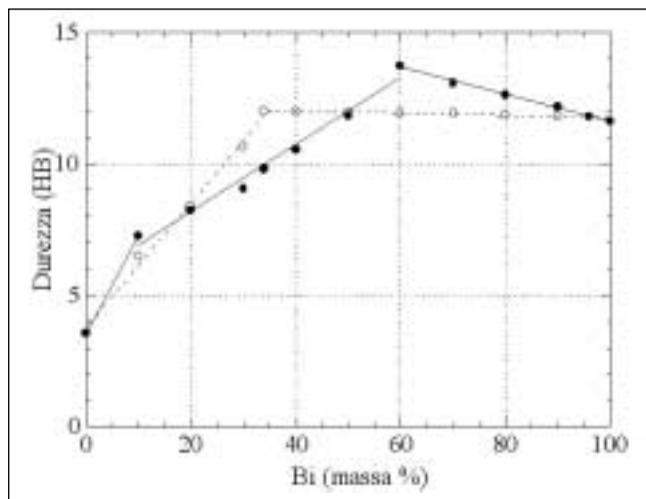


Fig. 7 – Durezza Brinell di leghe Pb-Bi come colate ('marker' pieni) e dopo trattamento di ricottura a 110°C per 160 h [15]. Le condizioni di prova sono state: diametro della sfera 1.14 mm, carico applicato 2.666 kg. Le regressioni lineari sono state introdotte nel presente lavoro.

Fig. 7 – Brinell hardness of Pb-Bi alloys as-cast (full markers), and cast and annealed for 160 hr at 110°C [15]. The test conditions were 1.14 mm ball diameter and 2.666 kg applied load. The linear regressions have been introduced in the present work.

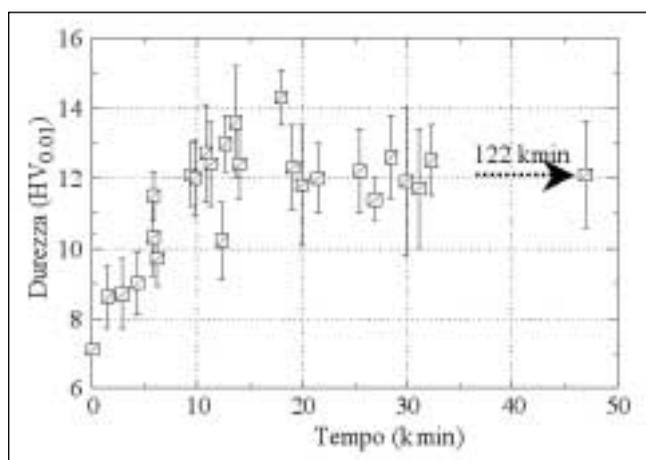


Fig. 8 – Variazioni della microdurezza della lega eutettica Pb55.5Bi come colata, nel corso dell'invecchiamento a temperatura ambiente.

Fig. 8 – Microhardness at room temperature of the as-cast Pb55.5Bi eutectic alloy as a function of the ageing time.

presentano durante la solidificazione è governato in larga misura dal contenuto di Bi: in generale, leghe che contengono più del 55% Bi si espandono, mentre leghe con meno del 48% Bi si contraggono durante la solidificazione [12]. Leghe con %Bi del 48-55% non presentano cambiamenti notevoli di volume. Il ruolo di questi diversi comportamenti sulle variazioni dimensionali sopra illustrate non appare tuttavia significativo ai fini della presente ricerca, poiché la lega Pb55.5Bi eutettica come colata, che non si espande e non si contrae nel corso della solidificazione, presenta il massimo della dilatazione nel successivo invecchiamento a temperatura ambiente. Più in generale, sembra di poter escludere che le differenze tra le variazioni dimensionali presentate dalle varie leghe siano dovute ad una causa semplice, quale un riequilibrio post-solidificazione tra le quantità relative delle fasi α ed ϵ . Se infatti la dilatabilità crescente con la %Pb delle leghe Pb-Bi ipoeutettiche fosse attribuita a tale causa, la tendenza al riequilibrio tra le fasi e la dilatabilità dovrebbero entrambe crescere ulteriormente nel caso della

lega ipereutettica a più alto contenuto in Pb, un comportamento opposto a quanto osservato sperimentalmente. Un'analisi più esauriente del comportamento di leghe Pb-Bi di composizione diversa da quella eutettica verrà sviluppata in seguito.

La peculiarità di alcune caratteristiche della lega eutettica rapidamente solidificata risulta anche per quanto riguarda la durezza. La Figura 7 mostra infatti i risultati di misure di durezza Brinell effettuate da Di Capua e Arnone [15] su campioni come colati di leghe Pb-Bi di composizione variabile in tutto il campo che va da Pb puro a Bi puro. Si osserva come il massimo della durezza sia stato rilevato per la lega di composizione eutettica e come i metalli puri, a differenza delle varie leghe, non abbiano subito variazioni di durezza per effetto del trattamento termico. Le autrici interpretano questi risultati come dovuti dell'azione sinergica di due caratteristiche: una microstruttura particolarmente fine e dura della lega eutettica come solidificata, rispetto a leghe di composizione diversa solidificate nelle stesse condizioni, e uno stato tensionale particolarmente intenso indotto nella struttura eutettica dal rapido raffreddamento da liquido. Anche gli elementi base di questa analisi verranno ulteriormente discussi in seguito.

Nel corso dell'invecchiamento della lega eutettica sono state riscontrate, oltre alle dilatazioni, anche le variazioni di microdurezza (Fig. 8). Nonostante la dispersione dei valori, dovuta al tipo di misura e all'eterogeneità microstrutturale del materiale solidificato, la microdurezza è aumentata nel tempo per decrescere poi gradualmente fino ad un valore medio, apparentemente costante, superiore al valore misurato per la lega come colata. E' da notare che l'andamento osservato è simile a quelli riportati in letteratura per leghe di composizione rientrante nel campo di esistenza della fase ϵ e mostrati in Figura 1. L'aumento di durezza osservato nel corso della prima parte dell'invecchiamento può essere spiegato ipotizzando che sia l'effetto di una precipitazione fine, presumibilmente di fase α (ricca di Bi) da fase ϵ sovrassaturata di Bi. In effetti, la resistenza meccanica e la durezza delle leghe Pb-Bi crescono con il contenuto di Bi. Inoltre, il diagramme di stato Pb-Bi presenta una curva di solvus di Bi in ϵ molto più favorevole a un processo di indurimento per precipitazione, rispetto alla ripida curva di solvus di Pb in Bi. Una spiegazione analoga è stata avanzata per il già menzionato aumento temporaneo di durezza con il tempo di invecchiamento riscontrato nel caso delle leghe Pb38Bi e Pb40Bi e mostrato in Figura 1. La successiva diminuzione di durezza può essere dovuta a rilassamento di tensioni meccaniche dovute al raffreddamento rapido da liquido, come pure a fenomeni di riassetto strutturale quale, in particolare, la crescita delle dimensioni del grano cristallino. I precedenti risultati evidenziano che nel corso dell'invecchiamento della lega eutettica avvengono più fenomeni concomitanti: un graduale aumento del volume e una variazione significativa della durezza.

Per acquisire ulteriori informazioni utili sulla natura dei fenomeni osservati, sono state effettuate analisi mediante diffrazione di raggi X. In Figura 9 lo spettro misurato per la lega eutettica come solidificata è stato posto a confronto con quello del Bi puro. Oltre ai riflessi dovuti alla soluzione solida Bi(Pb), praticamente coincidenti con quelli di Bi puro (Fig. 9b) a causa della bassa solubilità di Pb in Bi, sono presenti riflessi che si ritrovano anche nello spettro della lega eutettica allo stato ricotto (Fig. 10, spettro c), costituita da una miscela di cristalli di fase α e di fase ϵ . La presenza delle fasi ϵ è stata confermata per confronto con lo spettro XRD di una lega di composizione rientrante nel campo di esistenza della fase ϵ e stabilizzata per ricottura.

Le differenze tra i riflessi al variare del trattamento riguardano limitati 'shift' della posizione e dell'intensità relativa dei picchi. Graduali spostamenti dei picchi con il progredire

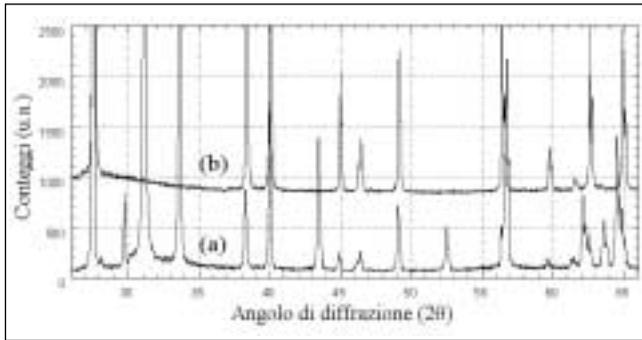


Fig. 9 – Spettri XRD (a) della lega eutettica Pb55.5Bi come colata, e (b) di Bi puro (+800 conteggi) per confronto.

Fig. 9 – XRD pattern for (a) the as-cast Pb55.5Bi eutectic alloy and, for comparison, (b) pure Bi (+800 counts).

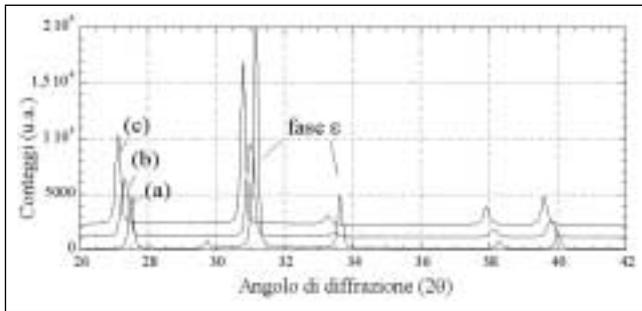


Fig. 10 – Spettri XRD della lega eutettica Pb55.5Bi (a) come colata; (b) dopo 15 mesi di invecchiamento a temperatura ambiente; (c) dopo ricottura di 450 h a 110°C. Sono presenti riflessi delle fasi α (non marcati) ed ε (marcati).

Fig. 10 – XRD patterns for the Pb55.5Bi eutectic alloy (a) as-cast, (b) after 15 months of ageing at room temperature, and (c) cast and annealed for 450 hr at 110°C. Peaks of both α and ε phases are present.

dell'invecchiamento sono stati osservati sia per Bi(Pb) (come ad es. per i picchi a $2\theta=27.52$, $2\theta=38.28$ e $2\theta=39.98$ in Fig.9) che per la fase ε (come ad es. per i picchi a $2\theta=31.16$ e $2\theta=33.64$ in Fig.9). Lo 'shift' dei picchi può essere attribuito ad una graduale variazione di parametri reticolari della fase in esame, conseguente ad una redistribuzione degli elementi di lega. Nel presente caso, il fenomeno potrebbe riguardare in particolare la fase ε che, formatasi alla temperatura eutettica con un contenuto di Bi massimo, a temperatura ambiente può perdere l'eccesso di Bi sotto forma di particelle di fase α, in quantità sufficienti ad accrescere la durezza della lega (Fig. 8) senza tuttavia modificare in misura consistente lo spettro XRD (Fig. 10).

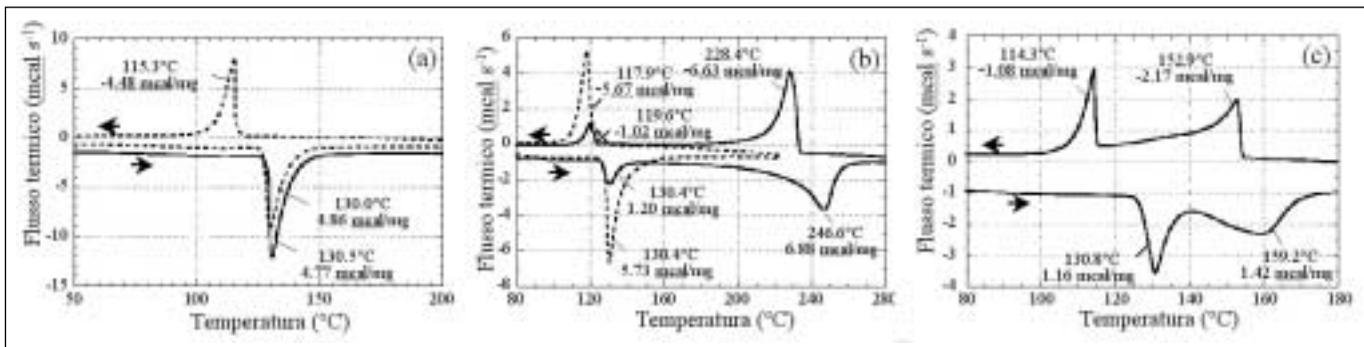


Fig. 11 - Analisi termiche di leghe Pb-Bi: (a) lega eutettica Pb55.5Bi, con verifica della ripetibilità al riscaldamento; (b) leghe ipoeutettiche Pb60Bi (tratteggiata) e Pb90Bi; (c) lega ipereutettica Pb45Bi.

Fig. 11 – Thermal analysis of (a) as-cast Pb55.5Bi eutectic alloy (with repetition of the heating stage), (b) Pb60Bi (dashed line) and Pb90Bi hypoeutectic alloys, and (c) Pb45Bi hypereutectic alloy.

E' da considerare anche la possibilità che nel corso del raffreddamento rapido si formino fasi metastabili che, 'congelate' a temperatura ambiente, tendono a trasformarsi nel tempo modificando le caratteristiche della lega. Suryanarayana e Anantharaman [16] riferiscono di avere prodotto una fase intermetallica PbBi metastabile solidificando per 'splat cooling' alla temperatura dell'azoto liquido una lega al 50%B_i, e ne riportano i dati XRD. Nel presente caso, tuttavia, a causa ragionevolmente dei valori molto inferiori sia della velocità di raffreddamento che della temperatura di tempra, non si è trovata traccia della citata fase (ed in particolare del suo picco di diffrazione di massima intensità) nei diffrattogrammi della lega eutettica come colata. Sekhar et al. [17], con l'ausilio di analisi metallografiche e termiche, hanno evidenziato la possibilità di formazione di una fase a struttura icosaedrica in una lega Pb27.5Bi. Ai fini della presente ricerca, tuttavia, è da osservare che la lega in questione rientra nel campo di composizione della fase ε (nel cui processo di solidificazione entra in gioco la formazione di fase β, soluzione solida di Bi in Pb, soprassatura di Bi), ossia in un campo esterno a quello considerato nel presente lavoro. Sulla lega eutettica sono state effettuate analisi termiche, particolarmente dedicate al comportamento della lega stessa nel corso del raffreddamento da liquido, con i risultati mostrati in Figura 11a. Nelle Figure 11b e 11c sono riportati inoltre i grafici DTA ottenuti rispettivamente per le leghe a più bassa %Pb (Pb60Bi e Pb90Bi) e a più alta %Pb (Pb45Bi). Con tutte le leghe, nel raffreddamento da liquido si sono verificati gli effetti entalpici corrispondenti ai cambiamenti di fase prevedibili in base al diagramma di stato Pb-Bi, e per contro non sono stati rilevati effetti indicativi della formazione di fasi Pb-Bi metastabili.

La partecipazione di più fenomeni al processo di invecchiamento appare supportata anche dall'andamento delle curve dell'aumento di volume della lega eutettica determinate da Takeda [13] nel corso dell'invecchiamento a diverse temperature (Fig. 4). Si osserva infatti che le curve a 90°C e a 110°C intersecano rispettivamente la curva a 35°C e la curva a 70°C, a indicare che in entrambi i casi l'aumento di temperatura favorisce la cinetica dell'espansione attivando contemporaneamente ulteriori effetti che finiscono per deprimere la dilatabilità della lega, prevalendo sugli effetti che a temperature inferiori favoriscono invece l'espansione della lega. Dei risultati presentati da Takeda, più difficili da spiegare risultano gli aumenti di volume a 70°C, costantemente superiori nel tempo a quelli osservati a 90°C [13]. Gli effetti dell'invecchiamento sulla microstruttura della lega eutettica sono visibili in Figura 12, in cui la morfologia della lega come solidificata è posta a confronto con quella della stessa lega dopo invecchiamento artificiale. Le variazioni evidenziano il passaggio ad una struttura più regolare e distesa, con un significativo ingrossamento del grano (parti-

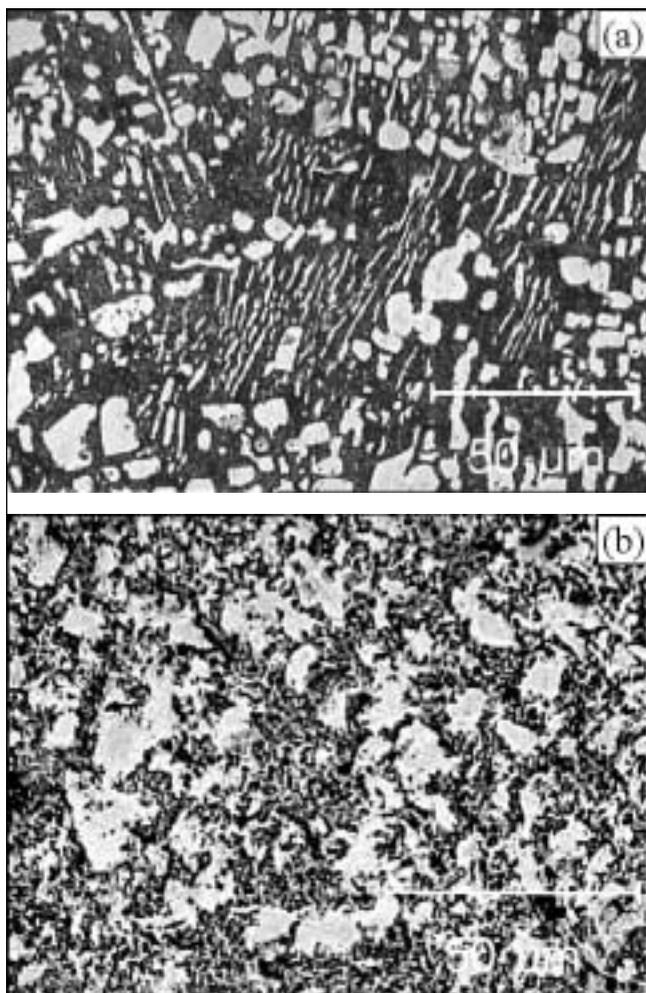


Fig. 12 – Microstruttura della lega eutettica Pb55.5Bi (a) come solidificata, e (b) dopo invecchiamento di 2 mesi a temperatura ambiente. La fase ricca in Bi (fase α) appare più chiara nelle micrografie.

Fig. 12 – Microstructure of the Pb55.5Bi eutectic alloy (a) as-cast, and (b) after 2 months of ageing at room temperature. The Bi-rich α -phase is the white component in Figure.

colarmente visibile nel caso della fase α , più chiara in Figura) che può avere contribuito a causare la diminuzione di microdurezza che caratterizza la seconda parte dell'invecchiamento della lega (Fig. 8).

Per quanto riguarda il comportamento delle leghe Pb-Bi di composizione diversa da quella eutettica, le osservazioni microstrutturali al microscopio ottico, documentate in Figura 13, evidenziano la natura bifasica delle leghe ($\alpha + \epsilon$). Nel caso della lega con minore contenuto di Pb la solidificazione, caratterizzata dalla formazione di una fase primaria costituita da Bi quasi puro, si è completata con la solidificazione del liquido residuo di composizione eutettica (Figg. 13a e 13b).

In sintesi, le misure e le osservazioni finora effettuate su leghe Pb-Bi come colate e dopo invecchiamento a temperatura ambiente non hanno fornito indicazioni conclusive in merito ai fenomeni che portano all'espansione nel tempo osservata e misurata. L'andamento della durezza della lega di composizione eutettica supporta l'ipotesi di una limitata precipitazione di fase indurente, probabilmente fase α a partire da fase ϵ . Tuttavia, questa ipotesi non permette di spiegare la diminuzione di dilatabilità che le leghe Pb-Bi presentano con il passaggio della composizione da eutettica sia a ipo- che a ipereutettica (curve b e c vs. curva a in Fig. 6).

Più articolate sono le considerazioni relative al riassetto microstrutturale, evidenziato dall'analisi metallografica e consistente essenzialmente in un ingrossamento dei grani (Fig.

12b). Infatti, l'entità della dilatazione di ciascuna delle leghe Pb-Bi esaminate appare comunque correlabile alla quantità di lega che solidifica da liquido eutettico, come indicato dal fatto che la dilatabilità diminuisce allo scostarsi della composizione da quella eutettica. Non si può quindi escludere che alla dilatazione contribuiscano sia il riassetto strutturale della lega che, come ipotizzato da Di Capua e Arnone [15], un rilassamento dello stato tensionale di natura meccanica indotto dal raffreddamento rapido.

CONCLUSIONI

- 1) Le misure di dilatazione lineare effettuate a temperatura ambiente su leghe Pb-Bi di composizione rientrante nel campo di esistenza bifasico $\alpha + \epsilon$ e solidificate rapidamente, hanno mostrato che la dilatabilità è massima per la lega Pb55.5Bi di composizione eutettica, e decresce gradualmente per scostamenti della composizione in senso sia ipo- che ipereutettico. Appare lecito correlare l'entità del fenomeno alla quantità di lega solidificata da liquido di composizione eutettica. Inoltre, il tasso di dilatazione della lega eutettica rispetto al logaritmo del tempo è inizialmente crescente, per diventare gradualmente decrescente dopo un invecchiamento di circa 100 min.
- 2) Nel corso dell'invecchiamento la microdurezza della lega eutettica presenta un andamento dapprima crescente, per la probabile precipitazione di una limitata quantità di particelle indurenti di fase α a partire da fase ϵ . Dopo un invecchiamento dell'ordine di 250 h, la microdurezza decresce lentamente per effetto di un riassetto strutturale che può essere dovuto ad un ingrossamento del grano, ad una scomparsa di parte delle particelle fini indurenti, ed eventualmente ad un concomitante rilassamento di tensioni meccaniche indotte nella lega dal rapido raffreddamento.
- 3) Il meccanismo alla base delle dilatazioni osservate appare alquanto complesso, e non risulta chiarito in maniera conclusiva dalle analisi chimico-fisiche e microstrutturali finora effettuate. Un'ipotesi promettente per un approfondimento in materia attribuisce un ruolo determinante al rilassamento delle tensioni meccaniche conseguenti al raffreddamento, particolarmente intense nella parti di lega solidificate con morfologia eutettica.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano l'Ing. Gianluca Benamati, Centro di Ricerche ENEA del Brasimone (BO) per avere ispirato la presente ricerca e per avere fornita la lega di composizione eutettica, il Dott. Claudio Govoni per il contributo all'esecuzione delle prove sperimentali, e Antonio Agostani per il contributo alla realizzazione del dilatometro.

RIFERIMENTI

- [1] C. Rubbia, J.A. Rubio, S. Buono, F. Carminati, N. Fiérier, J. Galvez, C. Gelès, Y. Kadi, R. Klapisch, P. Mandrillon, J.P. Revol and Ch. Roche, Conceptual Design of a Fast Neutron Operated High Power Energy Amplifier, CERN/AT/95-44 (ET), Geneva, 29th September, 1995.
- [2] P.V. Domenici, Future Perspectives on Nuclear Issues, Keynote Address, American Nuclear Society, Albuquerque, New Mexico, USA, November 17, 1997.
- [3] T. Iida e R. I. L. Guthrie, The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, UK, 1988.
- [4] B.F. Gromov, Yu. I. Orlov, P. M. Martynov, K. D. Iva-

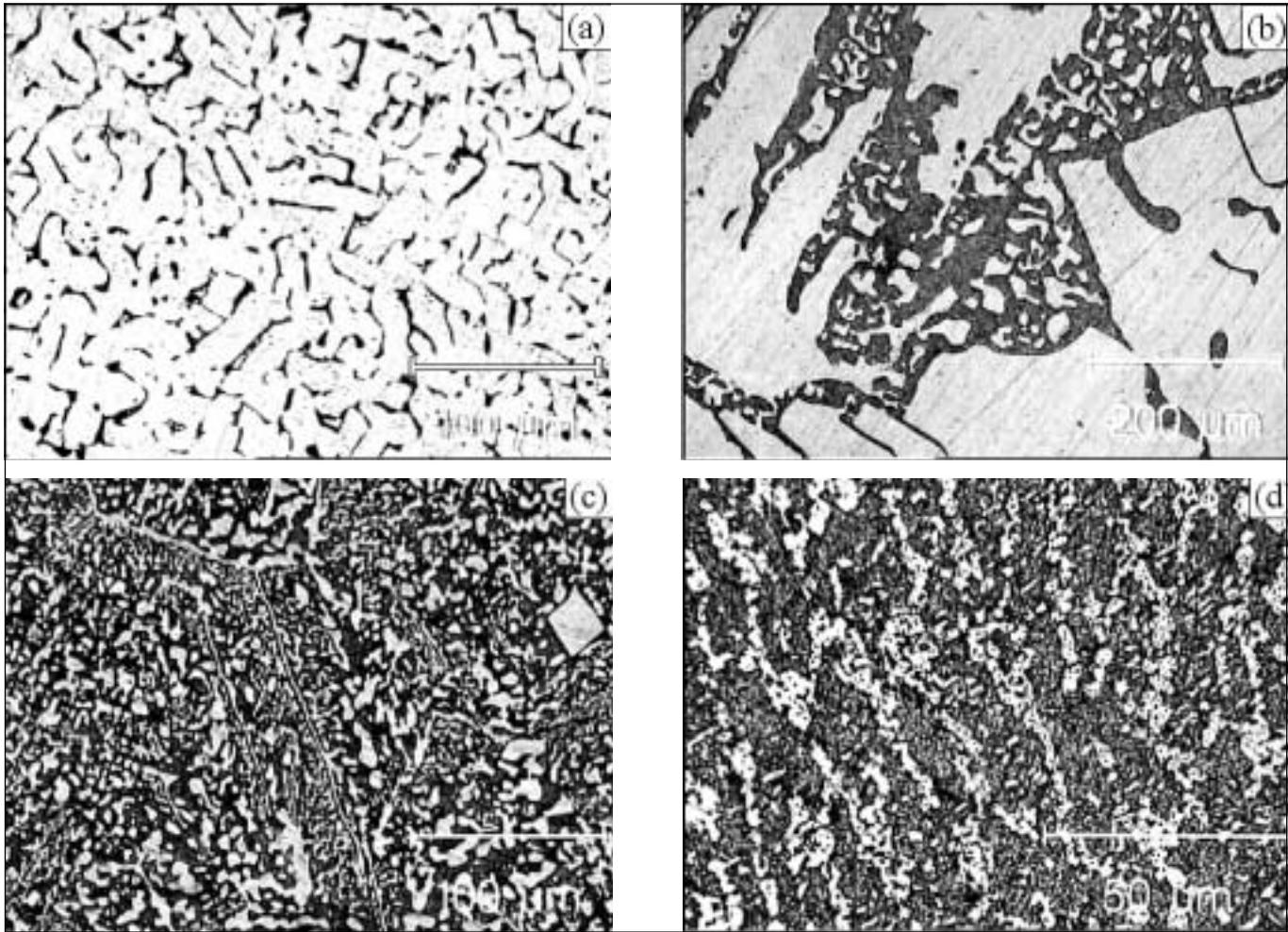


Fig. 13 – Micrografie di leghe Pb-Bi come colate: (a,b) lega ipoeutettica Pb90Bi; (c) lega ipoeutettica Pb60Bi; (d) lega ipereutettica Pb45Bi.

Fig. 13 – Microstructures of as-cast Pb-Bi alloys: (a,b) Pb55.5Bi eutectic, (c) Pb60Bi hypoeutectic and (d) Pb45Bi hypereutectic.

- nov and V. A. Gulevsky, Physical-Chemical Principles of Lead-Bismuth Coolant Technology, in: Liquid Metal System, H. U. Borgstedt and G. Frees, Eds., Plenum Press, New York, 1995, pp.339-343.
- [5] V. Imbeni, C. Martini, S. Masini and G. Palombarini, Physicochemical Properties of Liquid Pb and Pb-Bi. Part II. Eutectic Alloys Pb-55.5Bi and Pb-17Li, Programma ENEA/INFN-MURST, Settore Ambiente, Dicembre 1998, 55 pagg.
- [6] G. Benamati, P. Buttol, V. Imbeni, C. Martini and G. Palombarini, Behaviour of materials for accelerator driven systems in stagnant molten lead, J. Nucl. Mater. 279 (2000) 308-316.
- [7] G. Müller, A. Heinzl, J. Konys, G. Schumacher, A. Weisenburger, F. Zimmermann, V. Engelko, A. Rusanov and V. Markov, Results of steel corrosion tests in flowing liquid Pb/Bi at 420–600 °C after 2000 h, J. Nuclear Mater. 301 (2002) 40-46.
- [8] C. Fazio, G. Benamati, C. Martini and G. Palombarini, Compatibility tests on steels in molten lead and lead-bismuth, J. Nuclear Mater. 296 (2001) 243-248.
- [9] T.-H. Ho, W. Hofmann, H. Hanemann, Z. Metallk. 44 (1953) 127, citato in [10], p.43.
- [10] W. Hofmann, Lead and Lead Alloys, Springer-Verlag, 1970, p.42.
- [11] G. Benamati, C. Fazio, CR Enea Brasimone (BO), informazione personale.
- [12] S. Guruswamy, Engineering properties and applications of Lead alloys, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2000, p.546.
- [13] Y. Takeda, Volume change of LBE after solidification, Paul Scherrer Institut, Rept. TM-87-02-01, February 13, 2001.
- [14] HEK GmbH, Lubeck, Lega MCP 124, www.mcp-group.co.uk/chemicals.
- [15] C. Di Capua, M. Arnone, Rend. Acc. Lincei, 33 (1924) 28-31.
- [16] C. Suryanarayana, T.R. Anantharaman, Solid State Comm. 12 (1973) 87-88.
- [17] J.A.Sekhar, P.V.Rao, R.Trivedi, Scripta Metall. 21 (1987) 543-547.

AGEING AT ROOM TEMPERATURE OF AS-CAST Pb-Bi ALLOYS

Keywords: non ferrous alloys, sodification, phase transformations, ageing, materials characterisation

Lead and the eutectic Pb55.5Bi alloy are candidate materials to be used in the molten state as the coolant and target components in nuclear fission reactors of the ADS type (Accelerator Driven Systems). The main characteristics of these reactors are: (i) the nuclear reaction is kept sub-critical for safety reasons and the missing neutrons are supplemented by an easy to be controlled (and in case switched off) high energy proton beam, and (ii) most important, long-lived nuclear waste can be burnt while producing energy and transmuted in a material with a short lifetime, suitable to be stored. The interest in lead and the eutectic Pb-Bi alloy is due to their low melting point (327.5°C and 125°C, respectively), high vapour tension, high heat transport capability and compatibility with water. Radiogenic lead (Pb 208) and bismuth have the lowest neutron absorption cross sections of all potential liquid metal coolants. Moreover, the Pb55.5 eutectic alloy has the unique property of a negligible volume change upon freezing.

The present work has been promoted by a result obtained at CR-Enea (Brasimone, Bologna, Italy), showing that the as-cast eutectic alloy undergoes an expansion at room temperature (Ref.11). This effect is of interest in that it could cause unacceptable mechanical stresses in reactor components such as tanks, pipes, etc., when the liquid metal is cooled and solidified during the maintenance operations and stops. The linear expansion at room temperature of the eutectic alloy and other Pb-Bi alloys with compositions lying in the biphasic $\alpha + \epsilon$ field was studied by means of a home-built dilatometer (Fig. 2) allowing variations of 1 μm to be appreciated on specimens 60 mm in length. The α phase is the solid solution of Pb in Bi with a solubility limit of 0.7%wt., while ϵ is an intermetallic phase with a Bi content of 28.6% to 40.2%wt., the quoted concentration limits holding at the eutectic temperature for both phases. Microhardness measurements were carried out on the as-cast eutectic alloy during the ageing treatment.

Both as-cast and aged samples were submitted to a physico-chemical and microstructural characterisation carried out by X-ray diffraction (0.02° 2 θ steps, 1 s counting time) and differential thermal analysis (10°C min⁻¹ heating and cooling rates), electron probe microanalysis (energy dispersion spectroscopy) and metallographic observations (optical microscopy). The metallographic samples were prepared by wet abrasion using emery papers and diamond pastes, and by chemical attack carried out using a water solution of glacial acetic acid (15%vol.), nitric acid (12%) and 35% oxygenated water (12%).

All the as-cast alloys underwent expansion at room temperature, the maximum effect occurring for the eutectic Pb55.5Bi alloy (Fig.5). A lower increase in length was

found for both hyper- and hypoeutectic alloys. In particular, in the case of hypoeutectic alloys (i.e., alloys with a Pb content lower than 45.5%), the expansion extent gradually decreased with the Pb content, going to zero for specimens only constituted by the Bi(Pb) solid solution (α phase). In effect, the expansion extent was found to be related to the amount of alloy that solidified from liquid of eutectic composition which, of course, is maximum for the eutectic alloy. During the ageing at room temperature, the microhardness of the eutectic alloy increased up to a maximum occurring after about 250 h, and then gradually decreased down to an apparently steady state value (Fig.8). In effect, hardness is expected to decrease slowly down to values lower than that characterising the as-cast condition, as shown by comparative measurements reported in literature on as-cast and annealed specimens (Fig.7) where the softening was ascribed to a relaxation of the stress state induced by the off-equilibrium solidification, the stress intensity being favoured by the fine morphology of the alloy of eutectic composition. The hardness results indicate that a limited amount of hardening particles precipitated during the first part of ageing. On the basis of the solvus curves in the Pb-Bi phase diagram, it can be argued that, most probably, in this stage particles of α phase precipitated from supersaturated ϵ phase. The subsequent, gradual decrease in hardness may be the result of phenomena such as stress relaxation as well as grain size coarsening.

The XRD analysis confirmed that the as-cast and aged specimens of the Fe-Bi eutectic alloy are constituted by α and ϵ phases (Fig.9), with some differences in both diffraction angle and peak intensity of their peaks which may be ascribed to the previously mentioned redistribution of the alloy components (Fig.10). The DTA analysis, in turn, only showed enthalpic effects at the temperature values expected on the basis of the Pb-Bi phase diagram (Fig.11). In particular, no evidence was found about the formation of metastable phases, such those reported in the literature for experiments carried out with considerably higher cooling rates. Finally, metallographic observations pointed out the effect of a microstructural recovery occurring during the ageing process, mainly in the form of a grain size coarsening.

In conclusion, it was observed that different phenomena occur during the room temperature ageing of as-cast Pb-Bi alloys lying within the $\alpha + \epsilon$ field of compositions: an expansion of increasing extent along with the amount of solid alloy formed by liquid of eutectic composition, a gradual increase in hardness which can be attributed to precipitation of hardening particles of α phase, a subsequent slow decrease in hardness which is attributed to a microstructural recovery and, probably, to a concurrent relaxation of the stress state induced by the rapid solidification. However, no specific element or correlation has been found up to now allowing to conclusively clarify the mechanism of the observed expansion at room temperature of rapidly solidified Pb-Bi alloys.