
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI, RINALDO
MARAZZA, STEFANO DELFINO, ALDO BORSESE

**Ricerche sulle leghe dei metalli nobili con gli
elementi più elettropositivi. XIV. - Esame
micrografico e coi raggi X delle leghe alluminio-iridio**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.6, p. 556-563.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_6_556_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica inorganica. — *Ricerche sulle leghe dei metalli nobili con gli elementi più elettropositivi.* XIV. — *Esame micrografico e coi raggi X delle leghe alluminio-iridio.* Nota (*) di RICCARDO FERRO, RENZO CAPELLI, RINALDO MARAZZA, STEFANO DELFINO ed ALDO BORSESE, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The alloys of the aluminium-iridium system have been studied in the complete range of composition. About 35 samples were prepared by induction melting and, after an annealing treatment, were subjected to chemical analysis, specific gravity determination, X-ray and micrographic examinations. The existence has been deduced of, at least the following phases: Al_5Ir , $Al_{3,75}Ir$, Al_3Ir (hexagonal, Na_3As type), $Al_{2,7}Ir$ (cubic, a deformed $AuZn_3$ type structure) and $AlIr$ (cubic CsCl type). The results are briefly discussed.

In precedenti Note sono stati studiati equilibri di fase, strutture cristalline e calori di formazione in sistemi di leghe del Mg con Pd [1], Pt [2], Rh [3] ed Ir [4] e dell'Al col Pd [5, 6], Pt [7, 8], Rh [9] ed Au [10]. In questa Nota sono riportati i risultati che, continuando in questo tipo di ricerche, sono stati ottenuti esaminando l'intero sistema alluminio-iridio.

Le leghe sono state preparate, sotto argon, per fusione dei due metalli (circa 3 g complessivi, partendo da Ir di purezza superiore al 99,9 % e da Al di purezza superiore al 99,99 %), in crogiolo di allumina, in forno ad induzione. In generale all'atto della dissoluzione dell'iridio nell'alluminio liquido si ha una violenta reazione con un fortissimo svolgimento di calore; in ogni caso, dopo aver mantenuti liquidi i campioni, per alcune decine di secondi (per omogeneizzarli, agitandoli per effetto del campo ad alta frequenza), essi venivano rapidamente raffreddati e sottoposti quindi ad un ben determinato trattamento termico. A questo scopo il crogiolo di allumina, introdotto in un recipiente di ferro pieno di argon e chiuso per saldatura elettrica veniva mantenuto per alcune ore, raffreddandolo gradualmente, tra 1400 e 1000°; si procedeva quindi ad una ricottura di 1-2 giorni a 900°, quindi di 3-4 giorni a 750° e di 7-8 giorni a 500° ed infine alla tempra in acqua. In alcuni casi, come è indicato nel seguito, su alcune porzioni dei lingotti sono stati eseguiti altri particolari trattamenti termici.

Le leghe così ottenute sono in generale (salvo che per le composizioni ad alto Al %, cui corrispondono campioni poco coerenti) compatte e dure e notevolmente resistenti agli attacchi chimici. Sui diversi campioni è stato eseguito l'esame metallografico e coi raggi X, ne sono state inoltre misurate sistematicamente le densità e sono state effettuate analisi chimiche. I vari metodi di esame impiegati sono qui di seguito brevemente descritti.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università di Catania.

(**) Nella seduta del 14 dicembre 1968.

Analisi chimica. — Fra i diversi metodi che sono stati provati l'unico che ha dato risultati attendibili è il seguente. Il campione ($\sim 0,15$ g), finemente polverizzato, viene trattato con perossido di sodio fuso in un crogiolo di grafite purissima e molto compatta, opportunamente preparato al tornio. La massa fusa viene lisciviata con HCl dil. e, dopo filtrazione, sul residuo viene ripetuto l'attacco alcalino (per le leghe ricche di Ir possono essere necessari 4-5 attacchi). Dal filtrato, tamponato con acido acetico ed acetato d'ammonio ed addizionato di acido tartarico, viene precipitato l'iridio con mercaptobenzotiazolo: dopo calcinazione del precipitato e successiva riduzione in corrente di idrogeno si pesa l'iridio metallico. I residui (grafite) dell'attacco con perossido vengono calcinati dapprima in corrente di ossigeno (a $\sim 900^\circ$) e quindi di idrogeno: le eventuali tracce di Ir presenti sono aggiunte al resto del metallo già trovato. Nella soluzione contenente l'alluminio, quest'ultimo è infine determinato con 8-ossichinolina.

Dato il lungo tempo necessario per il procedimento descritto e gli inconvenienti che spesso si verificano nelle varie manipolazioni richieste si è preferito eseguire l'analisi solo su alcuni campioni per composizioni opportunamente scelte dato anche le piccole variazioni di composizione generalmente osservate nel corso della preparazione. Per qualche altro campione, invece, è stato eseguito il dosaggio del solo alluminio.

Esame metallografico. — Questo è stato eseguito, dopo politura sulle normali carte abrasive e le macchine a pasta di diamante attaccando con diversi reattivi (soluzioni di NaOH, acqua regia, miscela di HF ed HNO₃, attacchi elettrolitici) a seconda della composizione delle leghe. Per le microfotografie riportate (Tavole da I a V) sono indicati i reattivi volta per volta usati.

Esame coi raggi X. — Esso è stato condotto sistematicamente su tutti i campioni col metodo di Debye (radiazione K filtrata del rame, disposizione secondo Straumanis), utilizzando polveri (ottenute o per frantumazione o limatura del lingotto) ricotte nel vuoto a $\sim 400^\circ$ per una dozzina di ore. Per l'ottenimento delle costanti cristallografiche si è usata l'estrapolazione in funzione di $(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$, utilizzando le medie di due o tre diverse letture di ogni fotogramma.

Misura della densità. — È stata eseguita col metodo del picnometro (a 20°) usando benzolo disidratato su sodio e correggendo le pesate, come di consueto, per la spinta dell'aria. La lega veniva introdotta nel picnometro in polvere finissima e, dopo aver aggiunto il benzolo, il tutto veniva disaereato per ebollizione sotto vuoto per alcuni minuti. I dati ottenuti sono riportati nella fig. 1. Come si vede, per quanto data la dispersione dei punti sperimentali si sia ai limiti dell'osservabilità, non è da escludersi la presenza di un andamento particolare per la densità in corrispondenza della composizione equiatomico: tale andamento potrebbe essere interessante e meritevole forse di

un esame più dettagliato in quanto paragonabile ai risultati osservati in altri simili sistemi di leghe in relazione alle strutture delle fasi omogenee intorno alla composizione 1 : 1.

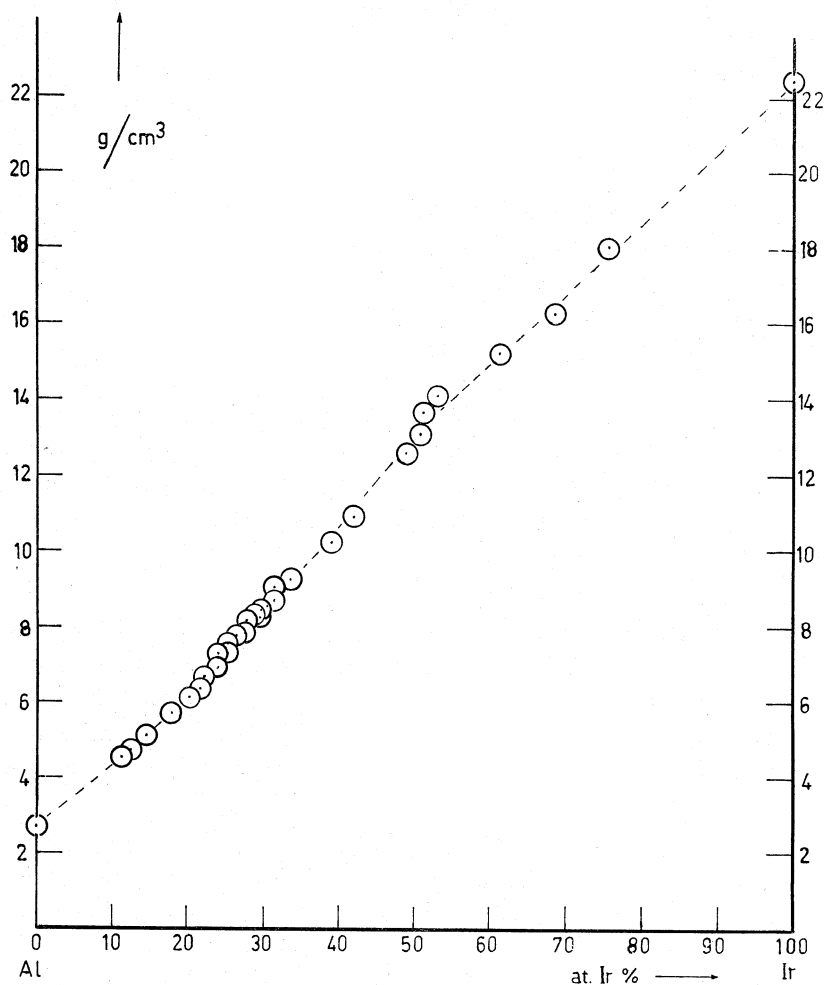


Fig. 1. - Valori sperimentali delle densità delle leghe alluminio-iridio.

Descrizione del sistema Al—Ir. - Tutti i dati ottenuti con le tecniche su riferite sono riportati nella Tabella I. Come si osserva, nel sistema esiste la seguente successione di fasi riconosciute all'esame metallografico e coi raggi X: due fasi, ricche in alluminio, le cui composizioni possono approssimativamente rappresentarsi coi rapporti stechiometrici Al_5Ir ed $\text{Al}_{3,75}\text{Ir}$, seguono poi almeno tre fasi di cui è stato possibile determinare, nelle condizioni di preparazione, l'omogeneità in ristretti intervalli di composizione intorno, rispettivamente, ad Al_3Ir , $\text{Al}_{2,7}\text{Ir}$ ed AlIr . Nei fotogrammi delle polveri delle leghe di composizione successiva ad $\text{Al}_{2,7}\text{Ir}$, sono normalmente osservate insieme le righe di $\text{Al}_{2,7}\text{Ir}$ ed AlIr ; gli aspetti metallografici delle leghe comprese tra

TABELLA I.
Dati relativi alle leghe alluminio-iridio.

Legha N.	Composizione iniziale Ir% peso	Composizione analitica peso % (a)	Composizione Ir % atomi più probabile	Densità g/cm ³	Aspetto metallografico (b)	Fasi le cui diffrazioni sono osservabili sul fotogramma delle polveri (c)	Osservazioni	
1	47,1	—	11,1	4,53	bifasica	(Al) + (Al ₃ Ir)	Leghe piuttosto tenere e al crescere dell'Ir più facilmente polverizzabili	
2	50,0	—	12,3	4,70	bifasica	(Al) + (Al ₃ Ir)		
3	54,3	—	14,3	5,10	(*) quasi omogenea	(Al ₃ Ir)		
4	58,8	39,0	17,7	5,67	(*) (Al ₃ Ir) prev. + (Al _{3,75} Ir)	(Al ₃ Ir)		
5	64,1	—	20,0	6,08	non osservabile	(Al _{3,75} Ir)		
6	65,0	—	20,8	6,32	(*) (Al ₃ Ir) poco + (Al _{3,75} Ir)	(Al _{3,75} Ir)		
7	67,1	33,4	21,8	6,67	(*) (Al _{3,75} Ir) + Al ₃ Ir	(Al _{3,75} Ir)		
8	69,0	—	23,8	6,89	quasi omogenea	(Al ₃ Ir)		
9	70,4	31,0	23,8	7,28	(*) omogenea	(Al ₃ Ir)		
10	70,4	—	25,0	7,26	omogenea	(Al ₃ Ir)		
11	70,5	—	25,3	7,55	non osservabile	(Al ₃ Ir)		
12	71,8	—	26,3	7,72	omogenea	(Al ₃ Ir)		
13	73,0	—	27,5	7,84	(*) omogenea	(Al _{3,75} Ir)		
14	72,5	26,7	27,7	8,16	quasi omogenea	(Al _{3,75} Ir)		Leghe abbastanza dure, molto fragili
15	74,0	—	28,6	8,28	netta prevalenza di una fase	(Al _{3,75} Ir)		

Segue: TABELLA I.

Legg N.	Composi- zione iniziale Ir% peso	Composizione analitica peso % (a)	Al	Ir	Composizione più probabile Ir % atomi	Densità g/cm ³	Aspetto metallografico (b)	Fasi le cui diffrazioni sono osservabili sul foto- gramma delle polveri (c)	Osservazioni
16	75,0	—	—	—	29,6	8,20	(*) bifasica	(Al _{2,7} Ir)	Leghe dure non molto fragili
17	75,0	—	—	—	29,6	8,45	bifasiche con una fase (*)/minutamente dispersa in seno all'altra	(Al _{2,7} Ir) + (AlIr)	
18	75,6	24,1	75,0	—	30,4	8,56			bifasiche
19	76,4	—	—	—	31,3	8,67	bifasiche	(AlIr) def. + X	
20	76,4	—	—	—	31,3	9,05			bifasiche
21	78,2	—	—	—	33,5	9,20	bifasiche	(AlIr) def. + X	
22	82,0	—	—	—	39,0	10,20			bifasiche
23	80,0	16,4	(83,6)	—	41,7	10,77	non osservate	(AlIr)	
24	84,0	—	—	—	42,4	—			non osservate
25	85,6	—	—	—	45,5	—	non osservate	(AlIr)	
26	87,0	—	—	—	48,4	12,58			non osservate
27	86,0	12,0	87,5	—	50,6	13,07	non osservate	(AlIr)	
28	88,7	11,8	88,0	—	51,1	13,62			non osservate
29	87,2	11,1	(88,9)	—	52,9	14,13	non osservate	(AlIr)	
30	90,0	8,0	90,0	—	61,2	15,20			non osservate
31	93,4	6,0	93,1	—	68,4	16,2	non osservate	(AlIr) + (Ir) progressi- vamente più intenso	
32	95,5	—	—	—	75,5	18,0			non osservate
33	97,3	1,8	(98,2)	—	88,5	—	non osservate	(AlIr) + (Ir) progressi- vamente più intenso	

(a) Tra parentesi i valori calcolati per differenza;

(b) In questa colonna (*) indica che la microfotografia è riportata nelle figure;

(c) Le diverse fasi sono indicate per mezzo del più semplice approssimato rapporto stechiometrico che ad esse corrisponde.

$\text{Al}_{2,7}\text{Ir}$ e $\sim\text{Al}_2\text{Ir}$ sono però nettamente diversi da quelli delle leghe successive (fino ad AlIr) ed indicano una più complessa situazione di equilibrio. Una possibile spiegazione è nella probabile esistenza di un'altra fase ($\sim\text{Al}_{2,3}\text{Ir}$?) in un più ristretto campo di condizioni ambientali. Questo potrebbe, d'altra parte, essere confermato dalle leghe 21 e 22 i cui fotogrammi mostrano l'esistenza di deboli righe di una nuova fase accanto a quelle, leggermente distorte, di AlIr . Non si è riusciti ad ottenere una sostanziale variazione in questo andamento anche con diversi altri trattamenti termici (più lunghe ricotture o tempre), in particolare, per esempio sulle leghe 16 e 19 una tempra direttamente dal fuso o una lunga ricottura non ha portato apprezzabili variazioni.

Dopo AlIr è apparsa come fase successiva la soluzione solida terminale nell'iridio. L'aspetto metallografico mostra la presenza di un eutettico intorno a ~ 70 at. % Ir. I fotogrammi delle polveri, in questo intervallo di composizioni, confermano l'andamento descritto: unica eccezione potrebbe essere la lega 29 che oltre alle righe della fase AlIr mostra alcune debolissime righe spurie.

Fase Al_3Ir . — Questa fase è omogenea per uno stretto campo di composizioni intorno a 25 at. % Ir.

La cella elementare è esagonale e le costanti sono:

$$a = 4,250 \text{ \AA} \quad c = 7,760 \text{ \AA} \quad c/a = 1.826 \quad [11]$$

(all'aumentare dell'Ir %, la costante a rimane praticamente invariata, mentre la costante c aumenta fin verso $7,77 \text{ \AA}$).

La struttura è risultata tipo Na_3As (DO_{18}), con due molecole per cella e corrispondente alla densità calcolata $\rho = 7,47 \text{ g/cm}^3$ (densità sperimentale, interpolata, $7,40$).

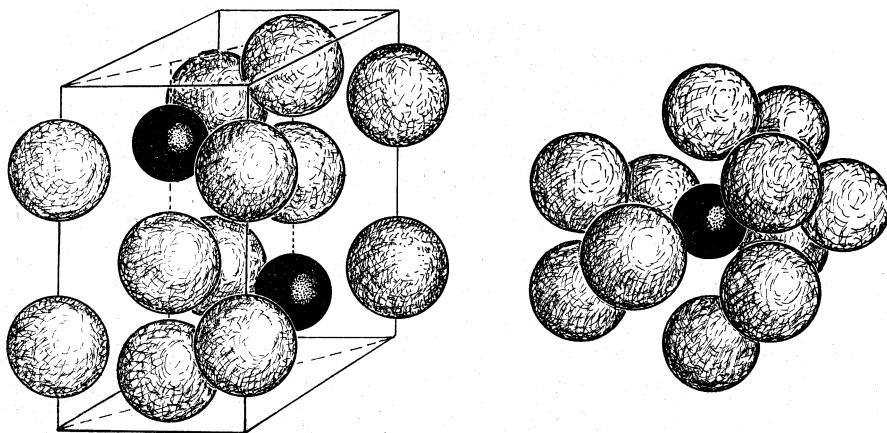


Fig. 2. — Struttura di Al_3Ir (le sfere più chiare rappresentano l'alluminio, quelle più scure l'iridio). A sinistra è rappresentata la cella elementare, a destra (in una prospettiva leggermente ruotata rispetto alla precedente) la figura di coordinazione degli Al intorno ad Ir. Il numero di coordinazione è 11 ($2 + 3 + 3 \times 2$).

Le posizioni atomiche occupate nella cella (gruppo D_{6h}^4 -P $6_3/mmc$ - N. 194) sono:

$$2 \text{ Ir} \quad \text{in } (c) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$$

$$2 \text{ Al (I)} \quad \text{in } (b) \quad 0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4}$$

$$4 \text{ Al (II)} \quad \text{in } (f) \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z.$$

Si ha buon accordo tra intensità osservata e calcolate per $z = 0,580 \pm 0,005$. La struttura è rappresentata dalla fig. 2.

Fase Al_{2,7}Ir. - Questa fase appare omogenea in un campo di composizioni che va da circa 26 a circa 28 at. % Ir.

I fotogrammi delle polveri si lasciano interpretare in prima approssimazione con una pseudocella cubica le cui costanti variano da 7,660 a (al crescere del contenuto di Ir) 7,685 Å. Tenendo conto dei valori sperimentali delle densità si calcola, per le diverse composizioni un valore pressoché costante (intorno a 21,6-21,7) per il numero di atomi di Al contenuti nella suddetta cella mentre gli atomi di Ir aumentano invece (al crescere della percentuale di questo metallo) da $\sim 7,8$ a $\sim 8,5$.

Il confronto tra i fotogrammi delle polveri di questa fase e quello di AuZn₃ (cubico, $a = 7,903$ Å), notevolmente simili, a meno della presenza di alcune righe proibite, indica che la struttura di Al_{2,7}Ir ha strette analogie con quella di questo tipo strutturale, del quale deve considerarsi una deformazione (in particolare appare probabile che la vera cella cubica abbia una costante doppia rispetto a quella prima citata: 15,32-15,37 Å).

Fase AlIr. - Questa fase è cubica tipo CsCl e presenta un piccolo campo di omogeneità: sulle leghe sature di Ir il valore della costante è 2,985 Å, mentre per le leghe sature di Al si ha 2,975. (Questi valori appaiono in accordo col valore 2,983 già trovato [12] su una lega temprata dal fuso).

Fase Ir. - Mentre per l'iridio puro impiegato per la preparazione delle leghe è stato trovato $a = 3,8385$ Å (contro il valore della letteratura di 3,8389), per la fase terminale del sistema, satura in Al (leghe 31, 32 e 33), è stato misurato $a = 3,831$ Å.

OSSERVAZIONI GENERALI.

Concludendo può essere utile mettere in evidenza alcune analogie esistenti tra le leghe descritte ed altre formate dai metalli dell'VIII gruppo ed in particolare da quelli della famiglia del platino. Oltre alla fase 1:1, frequente nella struttura CsCl in diversi sistemi di questo tipo, può essere di un certo interesse la struttura della fase Al₃Ir.

Questa struttura è caratteristica per l'arseniuro di sodio e per diversi altri composti tra i metalli alcalini ed i metalloidi del V gruppo: sostanze tutte

Fig. 1. - Lega N° 3;
14,3 at. % Ir - 500×;
attacco soluz. conc.
NaOH.

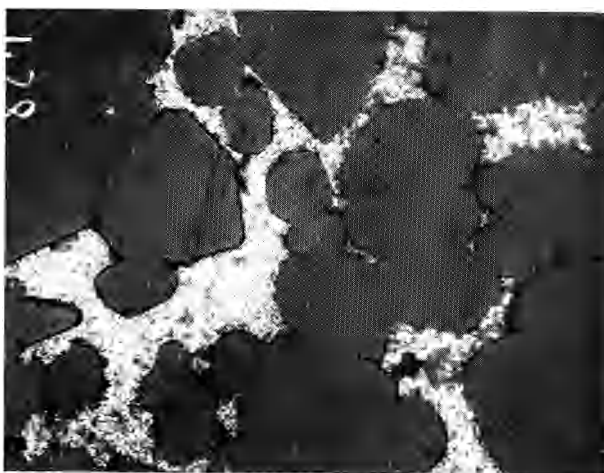


Fig. 2. - Lega N° 4;
17,7 at. % Ir - 500×;
attacco NaOH.

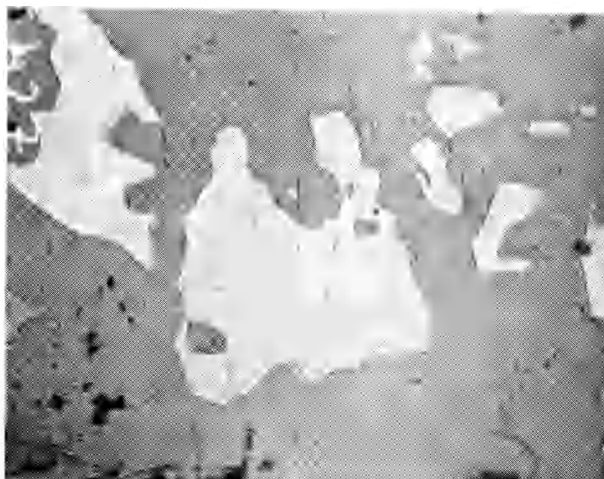


Fig. 3. - Lega N° 6;
20,8 at. % Ir - 500×;
attacco NaOH.

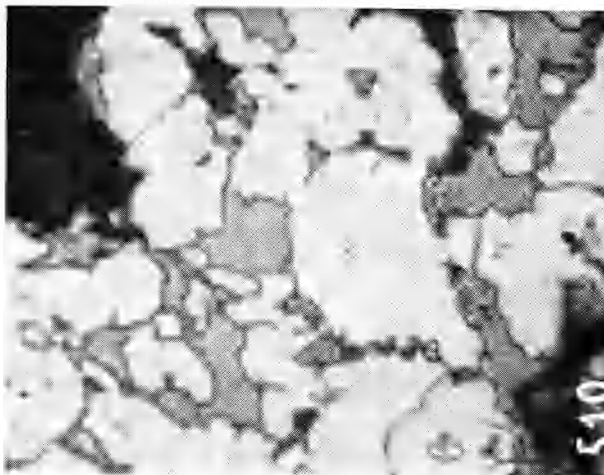


Fig. 4. - Lega N° 7:
21,8 at. % Ir - 200×;
attacco NaOH.

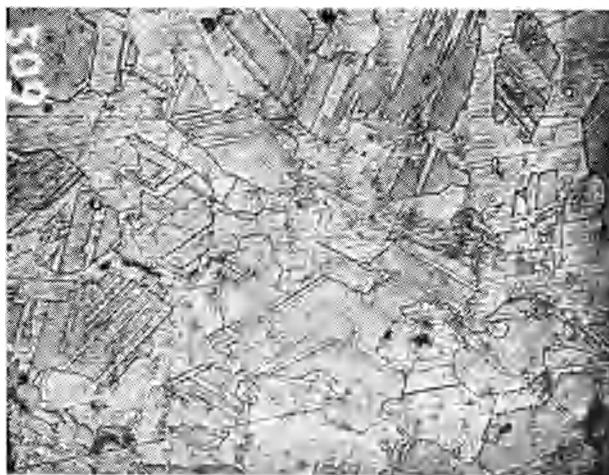


Fig. 5. - Lega N° 9:
23,8 at. % Ir - 200×;
attacco NaOH.

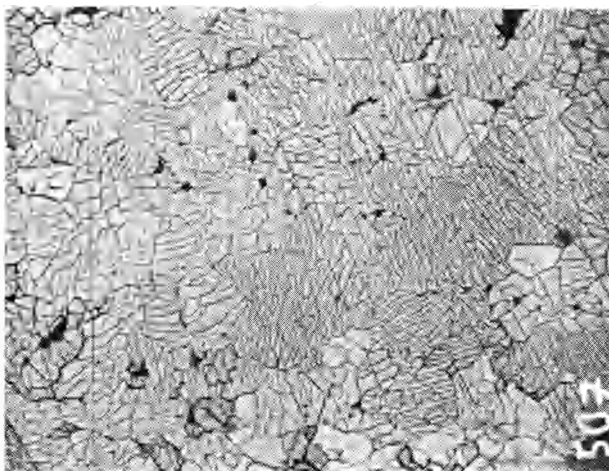


Fig. 6. - Lega N° 13:
27,5 at. % Ir - 100×;
attacco NaOH.

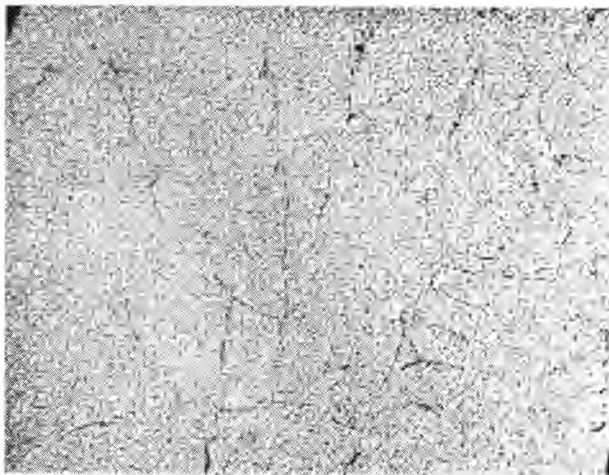


Fig. 7. - Lega N° 16:
29,6 at. % Ir - 100×;
attacco NaOH.

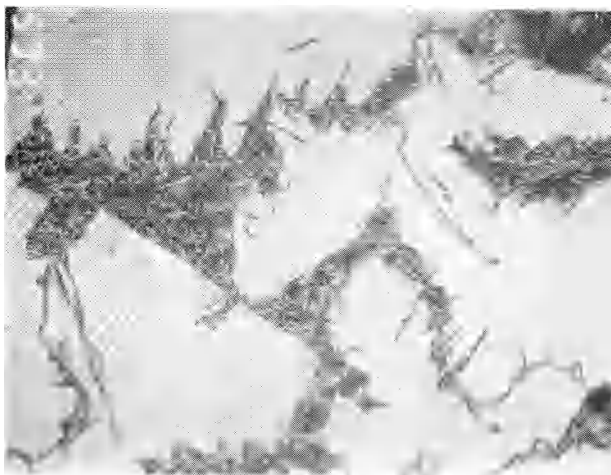


Fig. 8. - Lega N° 16:
stessa fig. precedente
500×.

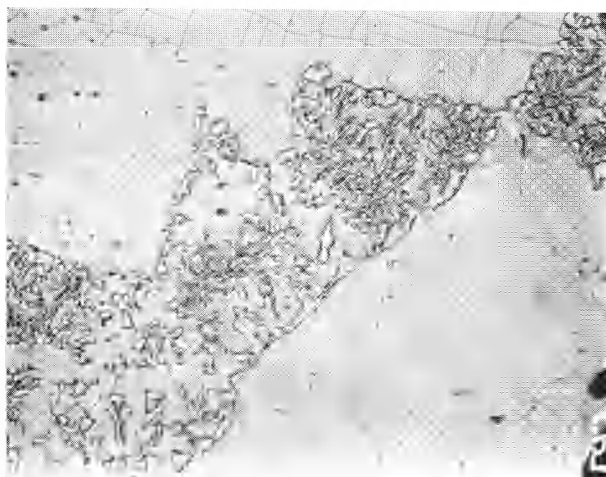


Fig. 9. - Lega N° 19:
31,3 at. % Ir - 200×;
attacco NaOH.

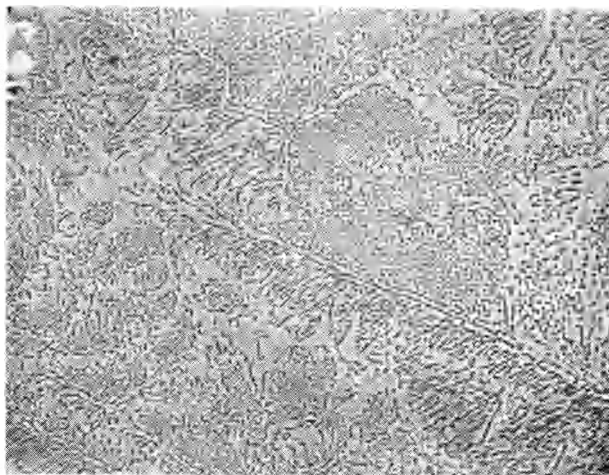


Fig. 10. - Lega N° 23:
41,7 at. % Ir - 100×;
attacco NaOH.

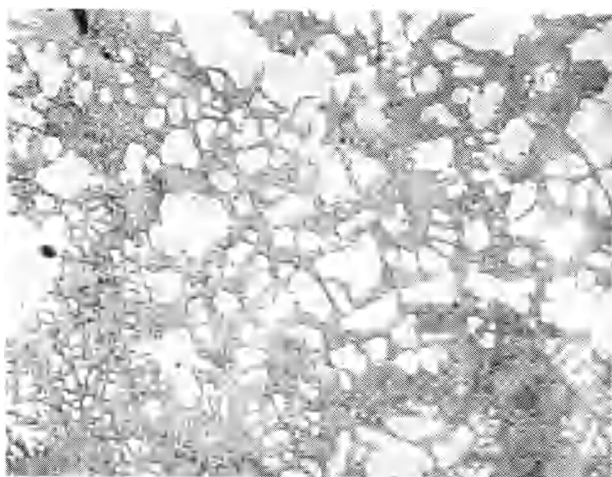


Fig. 11. - Lega N° 27:
50,6 at. % Ir - 500×;
attacco elettrolitico per
45 minuti in soluz. di
HCl al 30%.

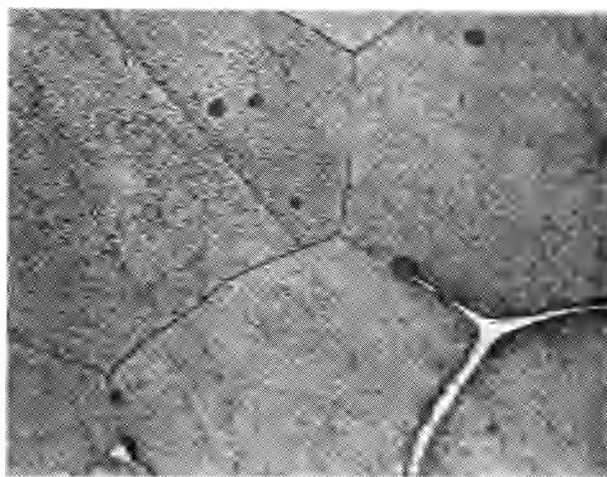


Fig. 12. - Lega N° 30:
61,2 at. % Ir - 500×;
attacco HCl elettrol.

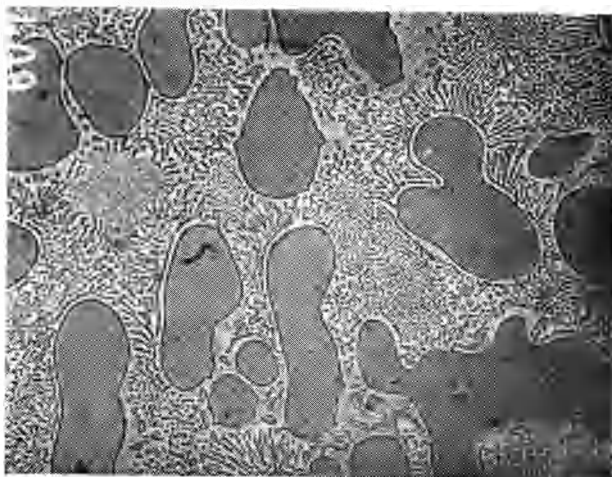


Fig. 13. - Lega N° 31:
68,4 at. % Ir - 200×;
attacco HCl elettrolit.

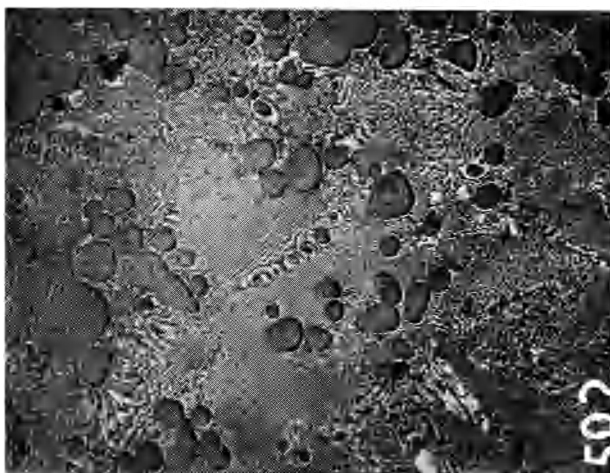
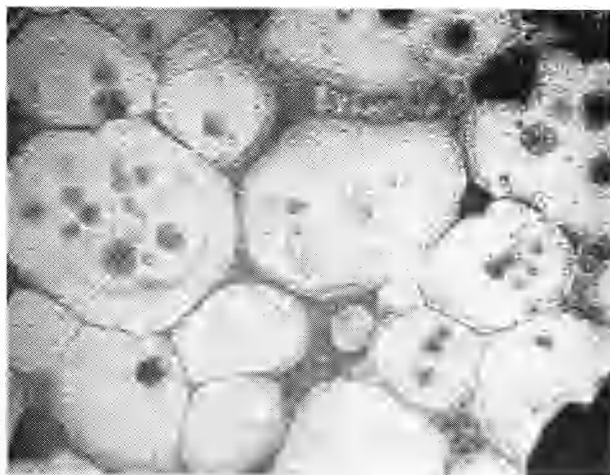


Fig. 14. - Lega N° 33:
~89 at. % Ir - 500×;
attacco HCl elettrolit.



a legame fortemente ionico. Le uniche altre sostanze, fin'ora note, aventi questo tipo di struttura, sono (oltre a Mg_3Hg [13]), Mg_3Au [14], Mg_3Pd [1], Mg_3Pt [2] e Mg_3Ir [4], sostanze tutte in cui, data la natura elettropositiva del magnesio e le caratteristiche «nobili» dell'altro metallo sono da attendersi forti interazioni elettrochimiche tra i due elementi. Le minori caratteristiche elettropositive dell'alluminio potrebbero forse dover essere tenute presenti per giustificare la minore frequenza nelle sue leghe, di questo tipo di struttura di cui Al_3Ir è l'unico esempio noto.

Questo lavoro è stato condotto in esecuzione di un contratto di ricerca (N. 115/786/776) del Consiglio Nazionale delle Ricerche, che qui si ringrazia.

Ringraziamo, inoltre, la sig.na Rosaria Di Modica ed il sig. Giovanni Bruno che, usufruendo rispettivamente di una borsa di studio del C.N.R. e di una del Ministero della P.I. hanno collaborato rispettivamente alla messa a punto ed esecuzione delle analisi chimiche ed alla esecuzione e misura dei fotogrammi X.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. FERRO, « J. less-common Met. », 1, 424 (1959).
- [2] R. FERRO e G. RAMBALDI, « J. less-common Met. », 2, 383 (1960).
- [3] R. FERRO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 29, 70 (1960).
- [4] R. FERRO, G. RAMBALDI e R. CAPELLI « J. less-common Met. », 4, 16 (1962).
- [5] R. FERRO e R. CAPELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 34, 659 (1963).
- [6] R. FERRO, M. MATTACE-RASO e G. RAMBALDI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 36, 498 (1964).
- [7] R. FERRO, R. CAPELLI e G. RAMBALDI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 34, 45 (1963).
- [8] R. FERRO, R. CAPELLI, A. BORSESE e G. CENTINEO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 45, 54 (1968).
- [9] R. FERRO, G. RAMBALDI e R. CAPELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 36, 491 (1964).
- [10] R. FERRO, R. CAPELLI e R. MARAZZA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 41, 85 (1966).
- [11] L. E. EDHAMMER (Institute of Inorg. and Phys. Chemistry, University of Stockholm) ha ottenuto valori leggermente inferiori: $a = 4,246$ e $c = 7,756 \text{ \AA}$ (comunicazione privata).
- [12] P. ESSLINGER e K. SCHUBERT, « Z. Metallk. », 48, 126 (1957).
- [13] G. BRAUER, H. NOWOTNY e R. RUDOLPH, « Z. Metallk. », 38, 81 (1947).
- [14] K. SCHUBERT e K. ANDERKO, « Z. Metallk. », 42, 321 (1951).
- [15] G. RAYNOR *The physical metallurgy of magnesium and its alloys*, pag. 209, Pergamon Press, London 1959.