

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

RICCARDO FERRO, GABRIELLA RAMBALDI, RENZO  
CAPELLI

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

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.4, p. 491-497.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1964\\_8\\_36\\_4\\_491\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_4_491_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.* — VIII. *Esame micrografico e coi raggi X delle leghe alluminio/rodio* <sup>(\*)</sup>. Nota di RICCARDO FERRO, GABRIELLA RAMBALDI e RENZO CAPELLI presentata <sup>(\*\*)</sup> dal Socio G. B. BONINO.

#### INTRODUZIONE E METODI DI STUDIO.

Allo scopo di cercare di mettere in evidenza l'influenza della differenza di elettronegatività nella formazione di leghe di diversi metalli, è stato iniziato in precedenti lavori l'esame sistematico delle leghe dei metalli nobili con quelli più elettropositivi, e sono state preparate e studiate leghe del Mg con Pd [1], Pt [2], Rh [3] ed Ir [4].

È stato ritenuto utile includere in questo gruppo di leghe anche quelle dei metalli nobili con l'Al (dato il valore ancora basso dell'elettronegatività di questo elemento e le proprietà generali delle sue leghe) e sono già stati studiati alcuni composti Al/Pt [5] ed eseguite misure calorimetriche sulle leghe Al/Pd [6].

In questa Nota sono riportati i risultati ottenuti nella preparazione e nell'esame micrografico e coi raggi X delle leghe Al/Rh delle quali fin'ora era nota solo l'esistenza, intorno alla composizione 1 : 1 di una fase tipo CsCl [7].

#### *Preparazione delle leghe.*

Le leghe sono state preparate scaldando i due metalli (Rh di purezza circa 99,95% ed Al al 99,99%) sotto argon a temperature comprese, a seconda della composizione, tra 1600 e 1900° C. A temperature inferiori, però (tra i 600 ed i 900° C a seconda della composizione, finezza della polvere, ecc.) i due metalli reagiscono violentemente con un forte, brusco aumento di temperatura e conseguente fusione. Tutte le leghe sono state sottoposte ad un processo di ricottura comprendente in generale un raffreddamento di 2 ore da 1400° a 1000°, una ricottura di 1 giorno a 900°, 2-3 giorni a 750° e 5-7 giorni a 500° seguito da tempera in acqua. Tutte le operazioni descritte sono state eseguite su campioni sistemati in crogiolini di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introdotti in recipienti di ferro riempiti di argon e chiusi per saldatura elettrica. Le leghe così ottenute sono generalmente dure, spesso fragili ed estremamente resistenti agli attacchi chimici.

(\*) Lavoro eseguito negli Istituti di Chimica Generale e Chimica Fisica dell'Università di Genova.

(\*\*) Nella seduta dell'11 aprile 1964.

TABELLA I.

*Leghe Al/Rh preparate e loro proprietà.*

Numero lega	Composizione di preparazione Rh % peso	Composizione analitica		Rh at. %	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	Aspetto micrografico	Fasi visibili sui fotogrammi polveri
		Rh %	Al %				
1)*	1,0	—	—	0,3	—	(Al)+eutett.	(Al)
2)*	3,0	3,3	97,1	0,85	—	eutett.+(Al <sub>9</sub> Rh <sub>2</sub> )	
3)	10,0	9,7	89,6	2,8	2,98	quantità crescenti di (Al <sub>9</sub> Rh <sub>2</sub> ) accanto ad una massa scura	(Al)+(Al <sub>9</sub> Rh <sub>2</sub> )
4)	25,0	—	—	8,0	3,50		
5)	40,0	40,3	60,6	14,8	3,97		
6)	43,0	43,5	57,4	16,5	4,15		
7)	45,0	44,9	55,8	17,4	4,20	(Al <sub>9</sub> Rh <sub>2</sub> )	(Al <sub>9</sub> Rh <sub>2</sub> )
8)	46,0	46,2	54,6	18,1	4,25	(Al <sub>9</sub> Rh <sub>2</sub> ) quasi puro	
9)	47,0	—	51,3	20,0	4,44	(Al <sub>9</sub> Rh <sub>2</sub> )+(Al <sub>3</sub> Rh)	(Al <sub>3</sub> Rh)
10)	48,8	50,4	50,2	20,8	4,55	(Al <sub>9</sub> Rh <sub>2</sub> ) mescolato a (Al <sub>3</sub> Rh)	
11)	50,0	50,7	50,2	21,0	4,52		
12)	(46,0)	50,9	49,6	21,2	4,55	(Al <sub>3</sub> Rh) e poco (Al <sub>9</sub> Rh <sub>2</sub> )	
13)	50,0	50,6	49,4	21,2	4,52		
14)*	(49,0)	—	47,9	22,2	4,59		
15)	53,3	53,3	46,0	23,3	4,84	(Al <sub>3</sub> Rh) quasi puro	
16)	54,0	54,8	44,7	24,3	4,94		
17)	55,6	56,3	43,6	25,3	4,88	campioni non osservabili al microscopio	
18)	56,0	56,3	43,6	25,3	4,98		
19)	59,0	57,5	43,4	25,8	4,98-4,99		
20)	57,7	58,3	41,5	26,9	5,20	omogenea	
21)	58,6	58,0	41,3	26,9	5,26		
22)	58,2	58,9	41,4	27,1	5,16	quasi omogenee	
23)	58,5	60,2	40,5	28,1	5,22		
24)	59,9	60,7	39,9	28,5	5,31	(Al <sub>5</sub> Rh <sub>2</sub> )+pochis. (AlRh)	
25)	60,4	60,6	38,7	29,1	5,40		
26)	61,4	61,7	38,4	29,6	5,31-5,37		

Segue: TABELLA I.

Numero lega	Composizione di preparazione Rh % peso	Composizione analitica		Rh at. %	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	Aspetto micrografico	Fasi visibili sui fotogrammi polveri
		Rh %	Al %				
27)	63,4	64,5	36,1	31,9	5,6 <sub>3</sub>		(Al <sub>5</sub> Rh <sub>2</sub> )
28)*	65,0	66,7	33,0	34,6	5,9 <sub>0</sub>	eterogenee: (Al <sub>5</sub> Rh <sub>2</sub> ) + quantità crescenti di (AlRh)	(Al <sub>5</sub> Rh <sub>2</sub> ) + (AlRh)
29)	68,2	68,2	32,6	35,5	6,1 <sub>3</sub>		(AlRh) + debole (Al <sub>5</sub> Rh <sub>2</sub> )
30)	71,8	70,8	29,2	38,9	6,8 <sub>5</sub>		
31)	71,8	70,9	28,6	39,4	6,6 <sub>3</sub> -6,6 <sub>9</sub>		
32)	71,8	71,7	28,7	39,6	6,7 <sub>7</sub>		
33)	(75,0)	72,4	28,1	40,3	6,9 <sub>0</sub>	poco (Al <sub>5</sub> Rh <sub>2</sub> ) e (AlRh)	(AlRh)
34)*	75,3	74,1	26,1	42,7	7,3 <sub>0</sub>		
35)	76,0	76,1-76,4	24,4-24,0	45,2	7,1 <sub>3</sub> -7,2 <sub>4</sub>	omogenea	
36)*	79,2	79,1	21,1-20,4	50,0	7,6 <sub>2</sub> -7,8 <sub>6</sub>	(AlRh) e poco (Rh)	(AlRh) + (Rh) deb.
37)	80,4	79,8-80,6	19,6-18,9	52,2	8,0 <sub>5</sub> -8,1 <sub>2</sub>		
38)*	79,2	81,9	17,2	55,5	8,5 <sub>1</sub>	(AlRh) ed eutettico	(AlRh) + (Rh)
39)	84,9	84,1	16,2	57,6	8,8 <sub>5</sub>		
40)	85,1	—	—	60,0	8,4 <sub>9</sub> -8,6 <sub>1</sub>		
41)*	86,4	—	—	62,5	9,0 <sub>2</sub>	eutettico + (Rh)	(AlRh) debole + (Rh)
42)	88,4	—	—	66,7	9,4 <sub>4</sub>		
43)	90,5	—	—	71,5	9,7 <sub>4</sub>		
44)	92,0	—	—	75,0	9,8 <sub>6</sub> -9,9 <sub>5</sub>	(Rh)	
45)	93,0	—	7,0	77,7	9,8 <sub>2</sub>		
46)*	93,9	—	—	80,1	10,6 <sub>1</sub>		
47)	95,0	—	—	83,3	11,0 <sub>3</sub>		

Per le leghe segnate con \* è riportata la microfotografia.

*Analisi chimica.*

Nell'analisi chimica si sono incontrate notevoli difficoltà specie per la dissoluzione del campione. Il metodo usato è il seguente: la lega (circa 0,15 gr.) finemente polverizzata è trattata a lungo all'ebollizione con acqua regia. Per leghe contenenti fin verso 50-60% Rh con tale operazione si scioglie tutto l'Al e quasi tutto il Rh; mentre per composizioni più alte in Rh si scioglie solo parte dei due metalli. In ogni caso il residuo mescolato con NaCl è scaldato a circa 450°C in corrente di Cl<sub>2</sub>, lisciviato poi con H<sub>2</sub>O ed eventualmente ritrattato con Cl<sub>2</sub>. Anche così però, per tenori molto alti in Rh, resta ancora

un notevole residuo di Rh e possono aversi anche difficoltà per il recupero quantitativo dell'Al. È apparso utile allora trattare dapprima la lega con Zn fuso (mescolando polvere di Zn con la lega polverizzata e scaldando a circa  $750^{\circ}\text{C}$  in corrente di  $\text{H}_2$ ) e procedere in seguito, sulla massa ottenuta, al descritto trattamento con acqua regia e cloro.

Dalla soluzione in Rh è stato poi recuperato per doppia precipitazione come solfuro, e dopo ridissoluzione in acqua regia, precipitato con  $\text{NaBrO}_3$ —

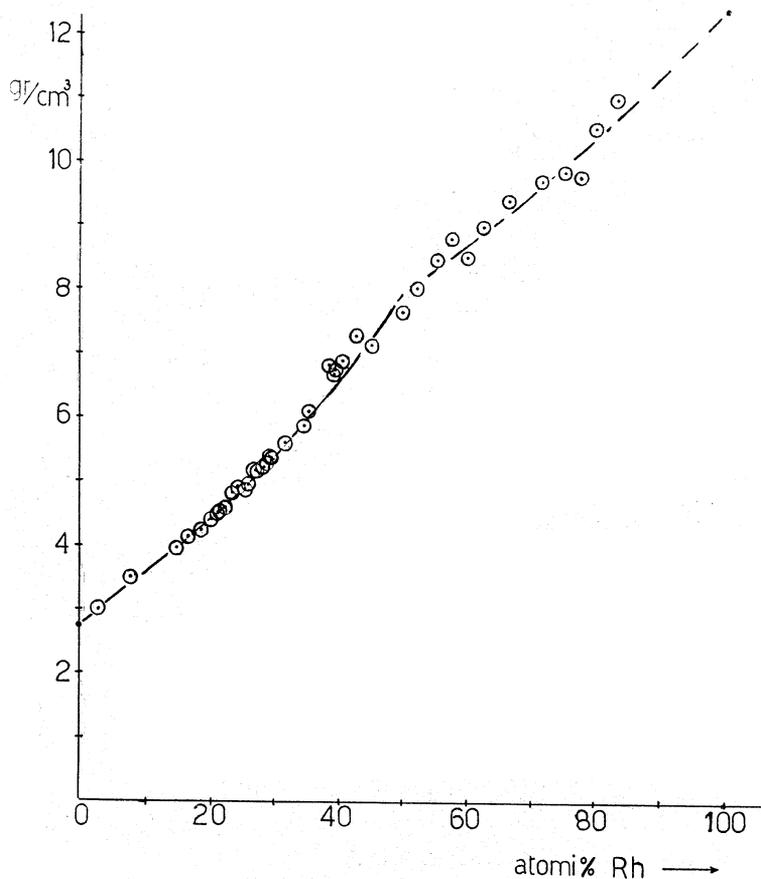


Fig. 1. - Densità delle leghe alluminio-rodio.

$\text{NaHCO}_3$  ridotto infine con  $\text{H}_2$  e pesato quindi come metallo. L'Al era separato per doppia precipitazione come idrato e determinato come ossinato.

Nella Tabella I, dove sono elencate le varie leghe preparate, sono riportati i risultati delle analisi condotte (a volte in doppio) su di esse insieme alla composizione di partenza. L'incertezza delle singole determinazioni di Al e Rh può essere stimata  $\pm 0,5\%$ . Come si vede, a parte pochi campioni, usati solo a titolo orientativo, c'è un discreto accordo tra la composizione di partenza e quella di analisi. Nella tabella sono riportati anche i dati più probabili calcolati per la composizione atomica.

*Misura della densità.*

Su tutti i campioni, finemente polverizzati, è stata eseguita la misura della densità col picnometro riempito sotto vuoto con benzolo di alta purezza. I risultati di tale misura sono riportati nella fig. 1; si vede che, pur tenendo conto della dispersione di alcuni punti legati alla porosità dei campioni od a incertezza nella loro composizione, si ha una discontinuità in prossimità della composizione 1 : 1 legata probabilmente ad una struttura difettiva di tale fase analogamente a quanto accade per il composto isostrutturale AlNi. Un ulteriore approfondimento di tale argomento è previsto per il futuro.

*Esame micrografico e coi raggi X.*

L'esame micrografico è stato condotto su tutti i campioni salvo pochi casi in cui la politura è stata impossibile a causa delle pessime caratteristiche meccaniche. Fra i vari reagenti di attacco provati i migliori si sono dimostrati o il

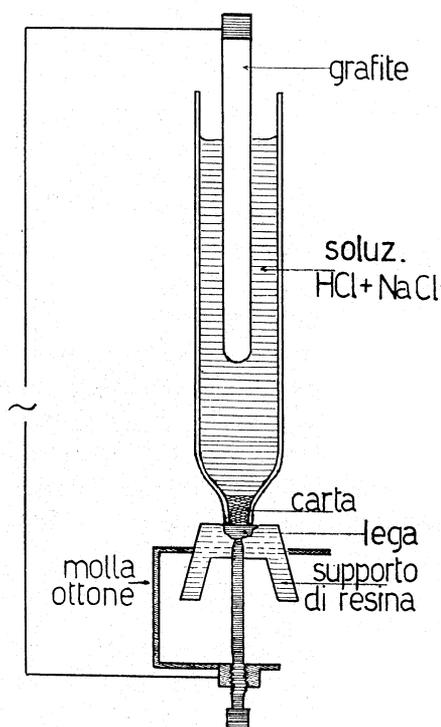


Fig. 2. - Schema del dispositivo usato per l'attacco delle leghe da sottoporre all'esame micrografico.

trattamento con  $\text{Cl}_2$  a circa  $300^\circ\text{C}$  (sui campioni inglobati prima della pulitura in Zn fuso) o l'attacco elettrolitico condotto in corrente alternata secondo il suggerimento di Raub e Buss [8]. A questo scopo si è dimostrata conveniente la disposizione indicata nella fig. 2 con i campioni bloccati in supporti di melamina opportunamente sagomati per pressione a caldo in uno stampo di forma adatta.

L'esame con i raggi X è stato eseguito su tutti i campioni col metodo delle polveri (disposizione secondo Straumanis) usando la radiazione  $K_{\alpha}$  del Fe o del Cu. Prima dell'esposizione le polveri venivano sottoposte a ricottura nel vuoto (generalmente a  $500^{\circ}\text{C}$  per 20-30 ore).

#### RISULTATI OTTENUTI NELL'ESAME DELLE LEGHE Al/Rh.

I risultati ottenuti possono essere riassunti col dire che nelle condizioni di preparazione descritte, appaiono, al crescere della percentuale di Rh, le seguenti fasi:  $\text{Al}_9\text{Rh}_2$ ,  $\text{Al}_{3+x}\text{Rh}$ ,  $\text{Al}_5\text{Rh}_2$  e  $\text{AlRh}$ .

La prima di queste fasi è omogenea per composizioni prossime al 18 at % Rh mentre per percentuali più alte in Al, appare mescolata con questo metallo: l'aspetto micrografico di queste leghe suggerisce l'esistenza di un eutettico tra  $\text{Al}_9\text{Rh}_2$  ed Al di composizione molto vicina ad Al (presumibilmente 0,6-0,7 at % Rh). La fase successiva appare omogenea per composizioni vicine ad  $\text{Al}_3\text{Rh}$  ma l'esame di questo gruppo di leghe sembra suggerire come formula meglio rappresentativa una con un contenuto leggermente maggiore in Al (corrispondente a circa 24 at % Rh). La fase seguente è omogenea per composizioni intorno ai 28 at % Rh, sia gli aspetti micrografici che l'andamento delle distanze reticolate sui fotogrammi X indicano però l'esistenza di un ristretto intervallo di soluzioni solide in questo intorno di composizioni, e di conseguenza variazioni rispetto alla formula ideale 5:2. L'ultima fase, infine, osservata nelle leghe preparate secondo il metodo descritto, corrisponde ad una regione di soluzioni solide intorno alla composizione 1:1.

Le leghe a contenuto ancora più elevato di Rh mostrano sui fotogrammi delle polveri solo le righe della fase 1:1 insieme a quelle del Rh. L'esame micrografico di tale leghe suggerisce l'esistenza di un eutettico cui può essere tentativamente assegnata una composizione prossima a 75 at % Rh. Non è stata investigata la solubilità dell'Al nella fase (Rh) terminale. Nella Tabella I sono riportati, accanto alle composizioni delle varie leghe preparate, i risultati ottenuti nel loro esame ed è fatto riferimento a qualche tipica microfotografia.

#### Struttura delle fasi.

*Fase  $\text{Al}_5\text{Rh}_2$ .* - Questa fase ha una struttura del tipo  $D8_{II}$  (tipo  $\text{Al}_5\text{Co}_2$ ) esagonale, cui idealmente, corrispondono le seguenti posizioni atomiche nel gruppo spaziale  $D_{6h}^+$ .

$$2 \text{ Al}_I \text{ in } 0, 0, 0; \uparrow \downarrow$$

$$2 \text{ Al}_{II} \text{ in } w, 2w, \frac{1}{4}; \uparrow \downarrow \quad (w \cong 0,467)$$

$$12 \text{ Al}_{III} \text{ in } x, 2x, z; \uparrow \downarrow \quad (x \cong 0,804; z \cong 0,061)$$

$$2 \text{ Rh}_I \text{ in } \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}; \uparrow \downarrow$$

$$6 \text{ Rh}_{II} \text{ in } v, 2v, \frac{1}{4}; \uparrow \downarrow \quad (v \cong 0,120)$$

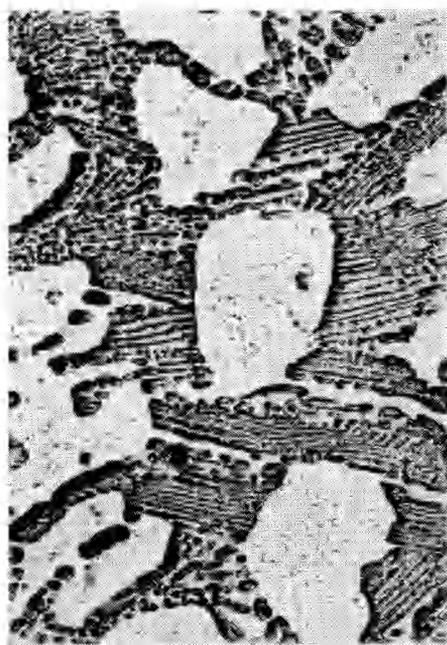


Fig. 2. - Stessa lega microfotografia precedente. 500 X.

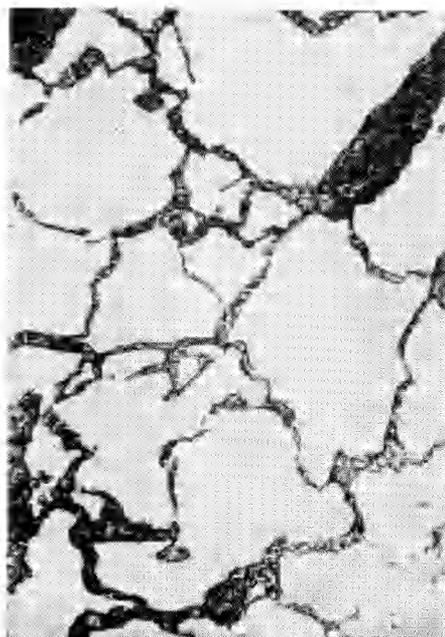


Fig. 4. - Lega al 22,2 at% Rh (lega N. 14), attacco elettrolitico eseguito con l'apparecchio descritto. 250 X.

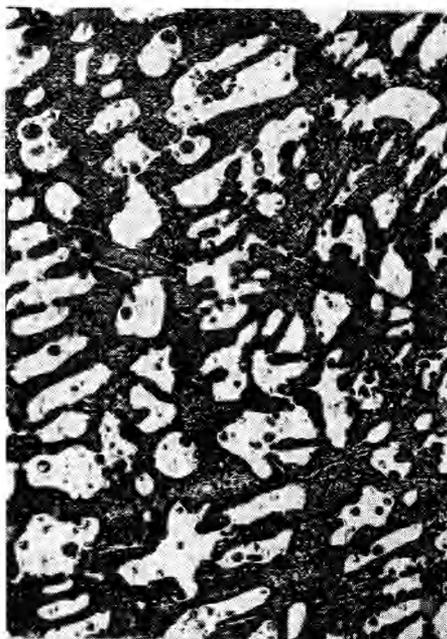


Fig. 1. - Lega allo 0,3 at% Rh (lega N. 1), attacco elettrolitico con anidride (Al bianco). 250 X.



Fig. 3. - Lega allo 0,85 at% Rh (lega N. 2), attacco aria (Al scuro). 250 X.

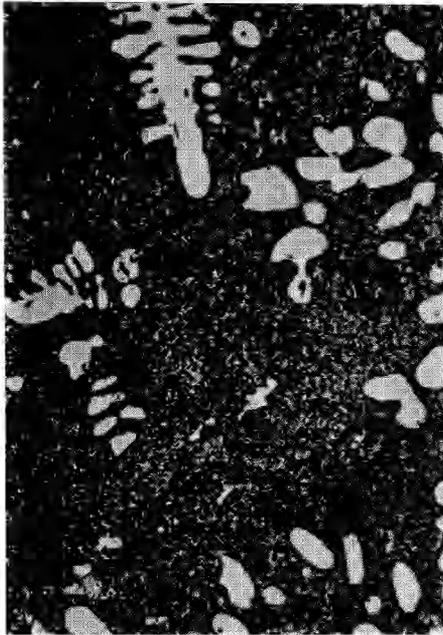


Fig. 1. - Lega al 34,6 at% Rh (lega N. 28), attacco come  
come sopra. 100 X.



Fig. 2. - Lega al 42,7 at% Rh (lega N. 34), attacco come  
sopra. Si noti la separazione allo stato solido. 300 X.



Fig. 3. - Lega al 50,0 at% Rh (lega N. 36), attacco come  
sopra. 300 X.

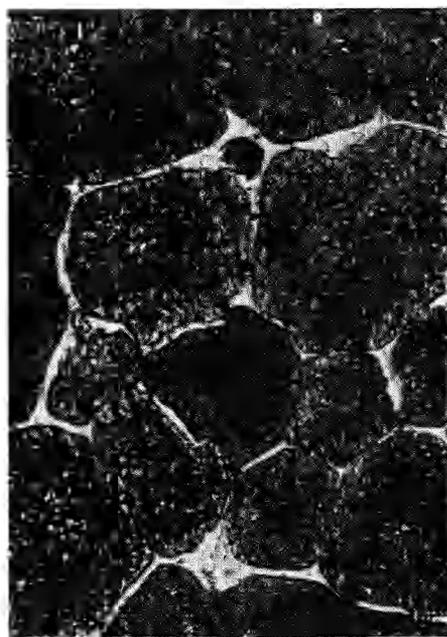


Fig. 4. - Lega al 55,5 at% Rh (lega N. 38), attacco come  
sopra. 500 X.

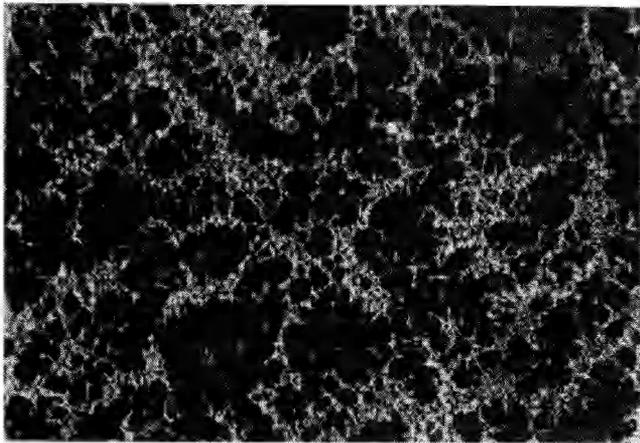


Fig. 1. – Lega al 62,5 at% Rh (lega N. 41), attacco come sopra. 500  $\times$ .

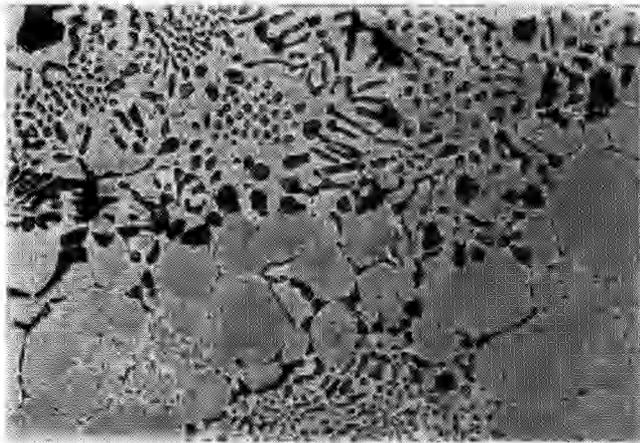


Fig. 2. – Lega al 80,1 at% Rh (lega N. 46), attacco come sopra. 500  $\times$ .



Le intensità delle varie righe Debye calcolate con i dati suddetti confermano che la struttura è del tipo detto e che i parametri hanno valori vicini a quelli indicati. Per quanto riguarda le costanti; per esempio sulla lega al 29,1 at % Rh, vicina al limite micrografico di saturazione nei rispetti del Rh, si sono ottenuti i valori:

$$a = 7,889 \text{ \AA} \quad , \quad c = 7,853 \text{ \AA} \quad , \quad c/a = 0,995.$$

Con questi valori ed il valore sperimentale della densità si ottiene per il numero di atomi nella cella elementare  $n = 27,9 \pm 0,1$  in buon accordo col valore ideale.

*Fase AlRh.* — La presenza sui fotogrammi delle polveri di tutte le righe di un reticolo cubico semplice ed il calcolo delle intensità mostrano l'esistenza di una struttura tipo B 2 (tipo CsCl). Per le costanti sono stati osservati per esempio i seguenti valori  $a = 2,968 \text{ \AA}$  (sulla lega N. 34 satura in Al) e  $a = 2,980 \text{ \AA}$  (sulla lega 36 che appare satura per il Rh). Per le composizioni intermedie, come si è detto, la questione è in studio.

#### OSSERVAZIONI CONCLUSIVE.

Nel terminare può essere intanto osservato che anche queste leghe dell'Al mostrano analogie generali con quelle dello stesso Al con altri elementi dell'VIII gruppo (alta esotermicità di formazione, elevato numero di fasi intermedie, tipi strutturali di queste ultime). È rimarchevole però la somiglianza esistente tra i due sistemi Al/Co<sup>(9)</sup> ed Al/Rh. Nei due casi infatti si osserva una simile successione di fasi (Al<sub>9</sub>Me<sub>2</sub>, Al<sub>3+x</sub>Me, Al<sub>5</sub>Me<sub>2</sub> ed AlMe), le fasi almeno per quanto è noto hanno la stessa struttura ed anche per le conformazioni dei diagrammi di stato è presumibile (almeno per quanto può dedursi nel caso di Al/Rh) una discreta somiglianza a parte naturalmente i valori presumibilmente più elevati delle temperature di fusione delle leghe del Rh. Dato che Co e Rh sono immediati omologhi queste analogie (molto più strette di quelle esistenti per esempio tra Al/Rh ed Al/Pd od altri analoghi sistemi) sembrano mettere in luce la particolare influenza che ha in questo caso la posizione nel sistema periodico del secondo elemento.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. FERRO, « J. less-common metals », 1, 424 (1959).
- [2] R. FERRO e G. RAMBALDI, « J. less-common metals », 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 metals », 4, 16 (1962).
- [5] R. FERRO, R. CAPELLI e G. RAMBALDI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 34, 45 (1963).
- [6] R. FERRO e R. CAPELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 34, 659 (1963).
- [7] SCHUBERT, « Naturwiss. », 44, 229 (1957).
- [8] E. RAUB e G. BUSS, « Z. Elektrochem. », 46, 195 (1940).
- [9] Si veda *Constitution of binary alloys*, by M. HANSEN and K. ANDERKO, McGraw Hill (1959) London, p. 79.