

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ALDO BORSESE, RENZO CAPELLI, STEFANO DELFINO,  
RICCARDO FERRO

## Equilibri di fase nelle regioni terminali del sistema Neodimio-Oro

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 54 (1973), n.6, p. 957–960.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1973\\_8\\_54\\_6\\_957\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_54_6_957_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.** — *Equilibri di fase nelle regioni terminali del sistema Ncodimio-Oro.* Nota (\*) di ALDO BORSESE, RENZO CAPELLI, STEFANO DELFINO e RICCARDO FERRO, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Differential thermo-analysis, chemical analysis, metallographic and X-ray examinations were used for studying Nd—Au alloys. The comparison between results obtained performing thermoanalysis by heating pre-annealed samples or by cooling them from the melt shows that, very often, slow rates of formation delay the equilibration of the solid phases.

Following invariant equilibria were observed:

Eutectic:	$\text{Liq}_{(8.8 \text{ at.}\% \text{ Nd})} \rightleftharpoons \text{Au} + \text{Au}_6\text{Nd}$	$(800^\circ \pm 5)$
Peritectic:	$\text{Liq}_{(\sim 11 \text{ at.}\% \text{ Nd})} + \text{Au}_4\text{Nd} \rightleftharpoons \text{Au}_6\text{Nd}$	$(840^\circ \pm 5)$
Peritectic:	$\text{Liq}_{(\sim 13.5 \text{ at.}\% \text{ Nd})} + \text{Au}_{3,6}\text{Nd} \rightleftharpoons \text{Au}_4\text{Nd}$	$(898^\circ \pm 5)$
Melting:	$\text{Au}_{3,6}\text{Nd} (\text{liq}) \rightleftharpoons \text{Au}_{3,6}\text{Nd} (\text{solid})$	$(1230^\circ \pm 10)$
Inverted melting:	$\text{Nd}_\beta \rightleftharpoons \text{Nd}_\alpha + \text{Liq}$	$(824^\circ \pm 5)$
Eutectic:	$\text{Liq}_{(\sim 81.5 \text{ at.}\% \text{ Nd})} \rightleftharpoons \text{Nd}_\alpha + \text{AuNd}_2$	$(655^\circ \pm 5)$
Peritectic:	$\text{Liq}_{(\sim 72.5 \text{ at.}\% \text{ Nd})} + \text{AuNd} (?) \rightleftharpoons \text{AuNd}_2$	$(760^\circ \pm 5)$

From a preliminary investigation of the 30–50 at.% alloys, it was moreover observed that a large number of transformations and reactions occur in this composition field.

Dei diversi sistemi delle terre rare con l'oro erano da tempi noti i seguenti: La—Au [1], Ce—Au [2], Pr—Au [3] per i quali era indicata l'esistenza delle fasi:  $\sim \text{Au}_3\text{T.R.}$  (fusione congruente),  $\text{Au}_2\text{T.R.}$  (fus. congr.),  $\text{AuT.R.}$  (fus. congr.) e  $\text{Au}(\text{T.R.})_2$  (peritettico). Di più recente determinazione sono invece il sistema Yb—Au [5] e, per quelli con le terre rare leggere, Sm—Au [4] per il quale è stata osservata la formazione di  $\text{Au}_6\text{Sm}$  (peritettico),  $\text{Au}_{3,6}\text{Sm}$  (fus. congr.),  $\text{Au}_3\text{Sm}$  (peritettico e decomposizione allo stato solido),  $\text{Au}_2\text{Sm}$  (peritettico),  $\text{AuSm}$  (fus. congr.);  $\text{AuSm}_2$  (peritettico); è stata inoltre suggerita l'esistenza di  $\sim \text{Au}_{10}\text{Sm}_7$  e  $\sim \text{Au}_7\text{Sm}_6$ . Per alcuni sistemi sono noti dati parziali (punti di fusione dei composti 1:1, e solubilità terminali) [6] [10].

Diverse fasi intermedie sono state infine messe in evidenza, con molte terre rare, attraverso la determinazione della loro struttura cristallina; McMasters *e coll.* [6] hanno riassunto i dati cristallografici per i composti  $\text{T.R. Au}_6$ ,  $\text{T.R. Au}_4$ ,  $\text{T.R. Au}_{3,6}$ ,  $\text{T.R. Au}_3$ ,  $\text{T.R. Au}_2$ ,  $\text{T.R. Au}$  e  $(\text{T.R.})_2\text{Au}$ . In buon accordo con McMasters (salvo qualche discordanza specialmente nell'intervallo di composizioni  $\text{T.R. Au}_{3,6}$ — $\text{T.R. Au}_3$ ) i vari dati strutturali sono stati recensiti anche da Steeb *e coll.* [7].

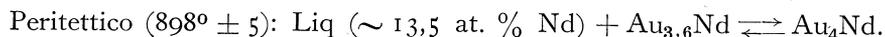
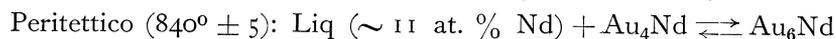
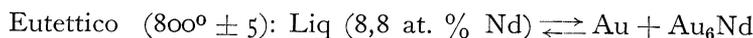
(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università di Genova.

(\*\*) Nella seduta del 19 giugno 1972.

In questa Nota, per il sistema Nd—Au, vengono intanto riportati i risultati ottenuti nell'esame delle porzioni terminali del diagramma di fase. Usando tecniche simili a quelle già impiegate nella preparazione di alcuni dei composti su ricordati dalle terre rare con l'oro (oltre che con l'argento) [8], le leghe sono state in generale ottenute fondendo, sotto argon, in forno ad induzione i due metalli in campioni del peso di 3-4 grammi (Au al 99,99% della Metalli Preziosi SpA e Nd al 99,9% della Koch-Light Lab. Ltd). I campioni, sempre mantenuti in atmosfera inerte, venivano opportunamente trattati termicamente e quindi, tutti, sottoposti all'analisi chimica, metallografica, coi raggi X (metodo delle polveri) ed all'analisi termica. L'analisi termica, effettuata su porzioni di circa 1 grammo (chiusa per microsaldatura a plasma in recipienti di Mo o Ta) è stata eseguita col metodo differenziale. In tutti i casi è stata effettuata la curva di riscaldamento sul campione precedentemente trattato termicamente e, quindi, successive ripetute curve di riscaldamento e raffreddamento.

Gli equilibri successivamente incontrati, a partire dell'oro, sono rappresentati nella fig. 1 (a), in cui è stato inserito anche il dato già noto [9] relativo alla solubilità del Nd in Au:  $\geq 0,2$  at. % Nd a circa  $780^\circ$ .

Sono osservabili i seguenti equilibri invariati:



È stata confermata l'esistenza di  $\text{Au}_{3,6}\text{Nd}$  il cui punto di fusione, congruente, è risultato  $1230^\circ \pm 10$ . In questo stesso intervallo di composizioni è inoltre osservabile la separazione metastabile di  $\text{Au}_4\text{Nd}$  ed anche di  $\text{Au}_{3,6}\text{Nd}$  (in particolare, come si nota in fig. 1, un eutettico metastabile è osservabile a circa  $780^\circ$ ).

Gli aspetti dei fotogrammi X e delle microfotografie confermano la descritta successione di fasi; si hanno inoltre indicazioni, specialmente per  $\text{Au}_{3,6}\text{Nd}$ , sull'esistenza, particolarmente ad alta temperatura, di campi di soluzioni solide. La microfotografia n. 1 (Tav. I) mostra la fase  $\text{Au}_6\text{Nd}$  praticamente pura; mentre le microfotografie 2 (Tav. I) e 3 (Tav. II), per composizioni praticamente coincidenti con  $\text{Au}_4\text{Nd}$ , mostrano l'aspetto della lega a seconda che sia stata ricotta, o meno, a temperatura sufficientemente alta. Per composizioni in Nd più alte di  $\text{Au}_{3,6}\text{Nd}$ , si osservano, in riscaldamento, due effetti a  $1065^\circ$  e  $1090^\circ$  di non chiara interpretazione e sostituiti, in generale, in raffreddamento, da un unico effetto a circa  $1045^\circ$ .

Per quanto riguarda le leghe più ricche in Nd le indicazioni ottenute sono riassunte nella parte b) della stessa fig. 1. In particolare per le temperature caratteristiche del Nd è stato ottenuto, per il punto di fusione,  $1017^\circ$  (contro  $1016^\circ$  della letteratura) e, per il punto di trasformazione,  $847^\circ$  (contro  $855^\circ \pm 9$ ). Per aggiunta di oro il punto di trasformazione si abbassa fino all'equilibrio  $(824^\circ \pm 5, \sim 1 \text{ at. \% Au}): \text{Nd}_\beta \rightleftharpoons \text{Nd}_\alpha + \text{Liq}$ . e il punto di fusione fino all'eutettico  $(655^\circ \pm 5): \text{Liq } (\sim 81,5 \text{ at. \% Nd}) \rightleftharpoons \text{Nd}_\alpha + \text{AuNd}_2$ . Fra gli

effetti osservati nel campo di composizioni 60–70 at. % Nd, quello a 760° può presumibilmente essere assegnato alla formazione peritetica di  $\text{AuNd}_2$ . Per il composto  $\text{AuNd}$  erano già noti [6] valori di 400–420°, per la trasformazione in raffreddamento dalla modificazione tipo CrB a quella tipo FeB, di 530°, per l'inversa trasformazione al riscaldamento (qui ottimamente con-

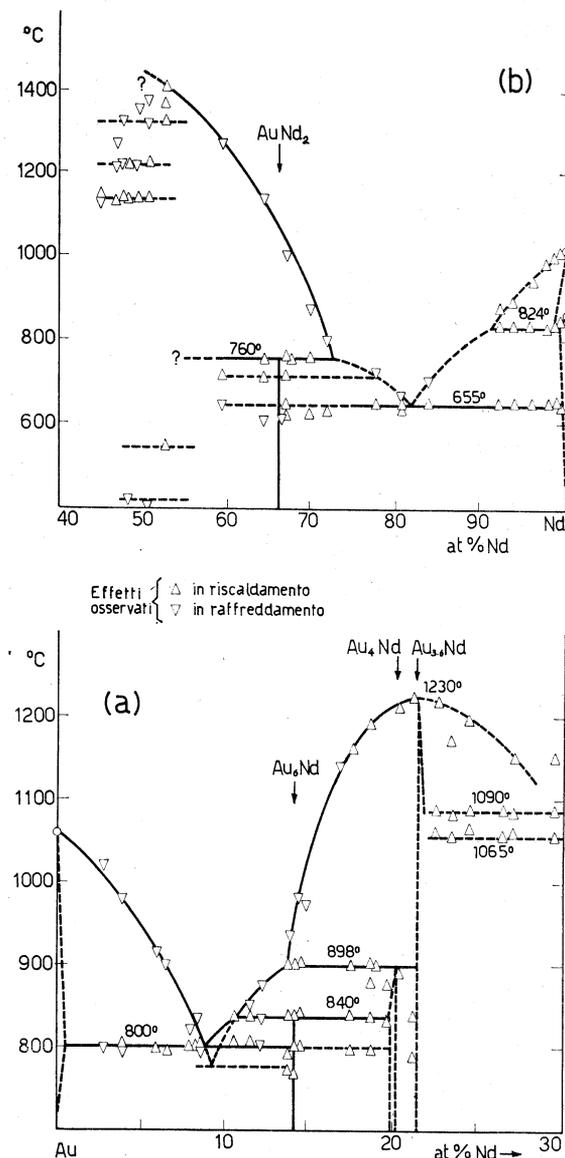


Fig. 1. - Sistema Au—Nd: nella parte *a*), sono rappresentati gli equilibri di fase per l'intervallo di composizioni 0–30 at. % Nd e, nella parte *b*), con una diversa scala di temperatura, sono indicate le temperature caratteristiche osservate nell'intervallo di composizioni 45–100 at. % Nd.

fermati), di circa 1350°, per la trasformazione tra le modificazioni tipo CrB e CsCl, e di circa 1450° per la fusione. La successione di numerose temperature caratteristiche osservate in questo intorno di composizioni non è però da escludersi che almeno in parte possa essere ricondotta a qualche reazione, per esempio di tipo peritetico, relativa alla formazione di nuove fasi intermedie

tra AuNd ed Au<sub>2</sub>Nd (d'altra parte l'esistenza anche nel sistema Au—Sm di composti quali Au<sub>7</sub>Sm<sub>6</sub> e Au<sub>10</sub>Sm<sub>7</sub> può sopportare per analogia questa ipotesi).

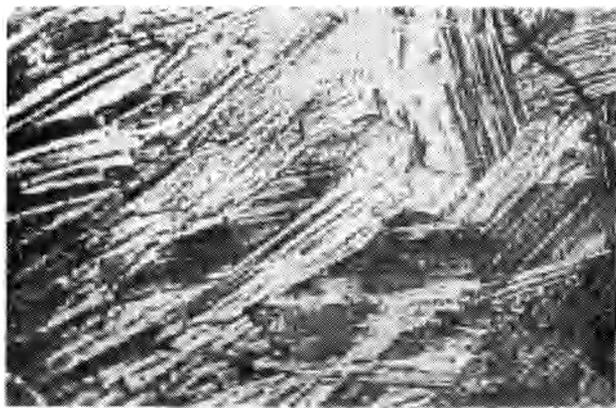
Nel corso dell'esecuzione di questo lavoro è stato utilizzato un contributo finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche che qui si ringrazia. Vivi ringraziamenti vanno anche alla dott.ssa D. Mazzone che ha volentersamente collaborato, occupandosi, tra l'altro, dell'analisi chimica delle leghe.

#### BIBLIOGRAFIA

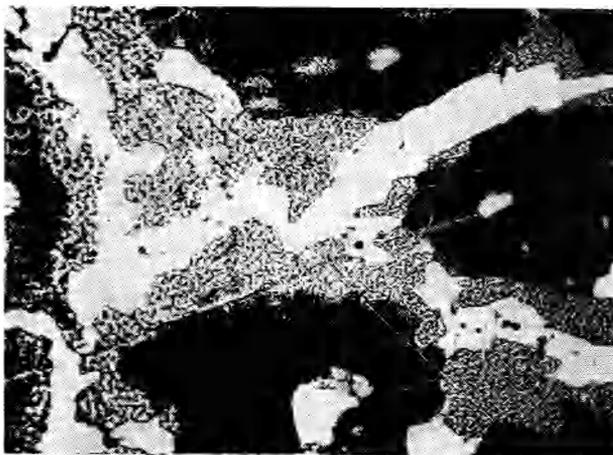
- [1] G. CANNERI, «Metallurgia Ital.», 23, 819 (1931).
- [2] R. VOGEL e T. HEUMANN, «Zeit. Metallkunde», 35, 29 (1943).
- [3] A. ROSSI, «Gazz. Chim. Ital.», 64, 748 (1934).
- [4] O. D. MC MASTERS, «Proceedings of the 9<sup>th</sup> Rare Earth Conference», Vol. I, 361 (1971).
- [5] A. IANDELLI e A. PALENZONA, «J. less-comm. Metals», 18, 221 (1969).
- [6] O. D. MCMASTERS, G. BRUZZONE, A. PALENZONA e K. A. GSCHNEIDNER Jr., «J. less-comm. Metals», 25, 135 (1971).
- [7] S. STEEB, E. GEBHARDT e H. REULE, «Monatshefte Chemie», 103, 716 (1972).
- [8] R. FERRO, R. CAPELLI, A. BORSESE e S. DELFINO, «Rend. Accad. Naz. Lincei», Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., ser. VIII, 42, 60 (1967).
- [9] K. A. GSCHNEIDNER Jr. e P. E. RIDER, «U.S. At. Energy Comm. IS-900», M49-M50 (1964).
- [10] Mentre questa Nota era in corso di stampa, è stato pubblicato (O. D. MCMASTERS e K. A. GSCHNEIDNER JR., «J. less-comm. Metals», 30, 325 (1973)) un articolo che completa, confermandoli, i dati su riportati per il sistema Au—Sm e contiene anche i dati relativi al sistema Au—Dy.



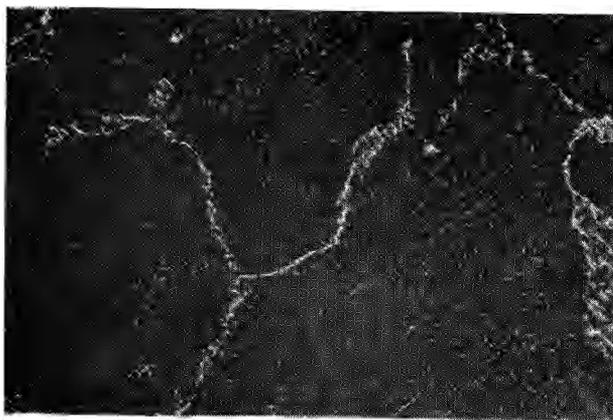
*Microfotografia n. 1.* - Lega a 14,4 at. % Nd (Fusa e ricotta a 700° per 15 giorni). - Non attaccata (osserv. in luce polarizzata) 200×. - Cristalli praticamente puri di Au<sub>6</sub>Nd.



*Microfotografia n. 2.* - Lega al 19,2 at. % Nd (fusa, ricotta a 880° per 3 giorni e temprata). - Attacco acqua regia - 500×. - Au<sub>4</sub>Nd quasi puro.



*Microfotografia n. 3.* – Lega al 19,8 at. % Nd (fusa e ricotta a 750° per 20 giorni). – Attacco soluz. acquosa di HF + HNO<sub>3</sub> – 500×. – Cristalli primari (neri) di Au<sub>3,6</sub>Nd e reazione peritettica in corso tra questi e Au<sub>6</sub>Nd (bianco).



*Microfotografia n. 4.* – Lega al 21,3 at. % Nd (fusa e liberamente raffreddata). – Attacco soluz. acquosa di HF + HNO<sub>3</sub>—500×. – Cristalli quasi puri della fase di composizione media pari a Au<sub>3,6</sub>Nd.