

M. FRANZINI (*), M. TROYSI (*), A. CECCHINI (*)

LA MICRODUREZZA DEL CORINDONE

Riassunto — Vengono riportati i valori di microdurezza Vickers e Knoop ottenuti su 6 campioni di corindone provenienti da località diverse. I risultati ottenuti evidenziano, per questo minerale, notevoli variazioni di microdurezza da punto a punto e fra campione e campione.

Non è possibile fornire un valore medio di microdurezza per tutte le forme esaminate né definire una relazione tra microdurezza e chimismo. Si sconsiglia di conseguenza l'uso del corindone come termine di riferimento per la microdurezza alla penetrazione.

Summary — *Corundum microhardness*. Vickers and Knoop microhardness values of 6 corundum crystals from different occurrences are reported. Analysis of data shows a remarkable variation of the property from point to point and from sample to sample.

Then no reliable average microhardness value for this mineral can be derived from values for individual forms nor evident relationship between chemistry and microhardness can be drawn. Therefore use of corundum as a reference term in a microhardness indentation scale is discouraged.

Key words — Indentation microhardness, corundum.

1. PREMESSA

Proseguendo le ricerche sulla microdurezza dei minerali, si riportano i valori Vickers e Knoop misurati su 6 campioni di corindone. Tali campioni provengono tutti dal Museo di Mineralogia e Petrografia del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa e le loro caratteristiche sono elencate in tabella 1.

(*) Dipartimento di Scienze della Terra. Università degli Studi di Pisa.

TABELLA 1

Campione	N. collezione	Località	Caratteristiche macroscopiche
1	31	CINA	Cristallo di colore viola, abito prismatico, lungo circa 1.8 cm. Forme studiate: $\{11\bar{2}0\}$, $\{0001\}$.
2	49	ANTSIRABÈ (MADAGASCAR)	Cristallo di colore bruno, abito bipiramidale, lungo circa 5 cm. Forma studiata: $\{22\bar{4}3\}$.
3	1018	FRANKLIN N. CAROLINE (U.S.A.)	Cristallo di colore viola, abito prismatico, lungo circa 0.5 cm. Forme studiate: $\{11\bar{2}0\}$, $\{0001\}$.
4	4699	ANDERSON S. CAROLINE (U.S.A.)	Cristallo di colore verde, abito prismatico, lungo circa 1 cm. Forme studiate: $\{11\bar{2}0\}$, $\{0001\}$.
5	4700	CANADA	Cristallo di colore viola, abito bipiramidale, lungo circa 3.5 cm. Forma studiata: $\{22\bar{4}3\}$.
6	496	MACON N. CAROLINE (U.S.A.)	Cristallo di colore viola, abito tabulare, di dimensione massima circa 2.5 cm. Forma studiata: $\{0001\}$.

TABELLA 2

Forma	ORIENTAZIONE		
	a	b	c
$\{22\bar{4}3\}$	$[30\bar{3}2]$	45° da $[30\bar{3}2]$	$[1\bar{1}00]$
$\{11\bar{2}0\}$	$[0001]$	45° da $[0001]$	$[1\bar{1}00]$
$\{0001\}$	$[1\bar{1}00]$	45° da $[01\bar{1}0]$	$[1000]$

2. DATI SPERIMENTALI

2.1. Misure di microdurezza

Le misure sono state eseguite con un microdurimetro «Leitz» seguendo le metodologie illustrate in M. FRANZINI, M. TROYSI e A. CECCHINI (1981). Le impronte sono state effettuate sulle forme di bi-

piramide, di prisma e di pinacoide secondo le orientazioni riportate in tabella 2, dove viene indicata la direzione della diagonale dell'impronta (per Knoop ci si riferisce alla diagonale maggiore) rispetto ad una direzione cristallografica.

La bipiramide è stata identificata come $\{22\bar{4}3\}$ sulla base di un angolo misurato di circa 61° fra pinacoide basale e facce della bipiramide stessa.

2.2. *Dati raccolti*

Le impronte Vickers ottenute nei vari campioni risultano perfettamente quadrate anche se gli elementi di simmetria operanti sulle facce esaminate non lo impongono; di conseguenza per ognuna viene preso in considerazione il valore medio delle due diagonali.

I dati di microdurezza Vickers e Knoop riportati rappresentano la media di almeno quattro misure di impronte molto nitide; solo raramente — per pesi superiori a 200 g — compaiono delle fratture che non impediscono, però, una corretta misurazione dell'impronta stessa. Nelle tabelle 3 e 4 sono elencati, per ciascuna orientazione, la media (d) delle diagonali delle quattro impronte (per la Knoop quella delle diagonali maggiori) insieme al relativo valore di microdurezza HV e HK.

Nelle tabelle 5 e 6 vengono riportati i valori della microdurezza estrapolata HVE (HKE), del ritiro elastico σ_{HVE} (σ_{HKE}) e della deviazione standard $d.s._{HVE}$ ($d.s._{HKE}$) ottenuti applicando ai dati sperimentali il modello proposto da M. FRANZINI e M. TROYSI (1978).

3. DISCUSSIONE DEI DATI

3.1. *Attendibilità delle misure*

Le impronte Vickers eseguite sulle forme studiate e nelle due possibili orientazioni sono sempre risultate perfettamente quadrate (diagonali uguali e lati rettilinei) indicando, in assenza di elementi di simmetria che giustifichino questa situazione, una sostanziale isotropia della proprietà microdurezza alla penetrazione nelle diverse direzioni giacenti su una stessa faccia del cristallo. In queste condizioni le misure di microdurezza ad uno stesso peso ed in diversa orientazione su di una stessa faccia dovrebbero essere uguali.

TABELLA 3 - Microdurezza Vickers per carichi compresi tra 15 e 500 g.

Campione	Forma	Orientazione	15	25	50	100	200	300	500
1	{11 $\bar{2}$ 0}	a	d	4.2	5.4	8.2	12.2	15.1	21.1
		HV	2753	2650	3192	2767	2494	2442	2084
		b	d	4.2	5.8	8.5	12.4	15.6	20.9
	{0001}	HV	2933	2650	2766	2575	2414	2288	2124
		a	d	4.4	6.7	9.2	13.5	16.9	23.3
		HV	2753	2414	2073	2198	2037	1950	1709
2	{22 $\bar{4}$ 3}	b	d	4.8	6.6	9.4	13.4	16.7	23.5
		HV	2301	2029	2136	2106	2067	1997	1680
		a	d	4.0	5.5	8.1	12.1	15.1	21.4
	{22 $\bar{4}$ 3}	HV	2933	2921	3077	2836	2535	2442	2026
		b	d	4.4	6.2	8.6	12.5	16.2	22.1
		HV	2438	2414	2421	2516	2376	2122	1900
3	{11 $\bar{2}$ 0}	a	d	3.9	5.6	8.6	12.5	17.0	22.7
		HV	3132	3073	2968	2516	2376	1927	1801
		b	d	3.9	5.7	8.6	12.5	17.0	22.5
	{0001}	HV	3132	3073	2864	2516	2376	1927	1833
		a	d	4.1	5.9	9.0	13.2	16.2	22.1
		HV	2933	2780	2674	2297	2130	2122	1900
	{0001}	b	d	4.1	6.0	9.0	13.0	16.2	22.5
		HV	2933	2780	2585	2297	2196	2122	1833

Segue: TABELLA 3

Campione	Forma	Orientazione	15	25	50	100	200	300	500
4	{0001}	a	d	4.8	6.7	10.0	14.5	18.1	24.5
		HV	2301	2029	2073	1861	1765	1700	1546
		b	d	4.5	6.8	10.0	14.9	19.0	25.0
	{11 $\bar{2}$ 0}	HV	2753	2308	2013	1861	1672	1543	1485
		a	d	4.8	7.1	10.2	14.7	18.3	25.5
		HV	2301	2029	1846	1788	1718	1663	1427
5	{22 $\bar{4}$ 3}	b	d	4.5	6.7	10.0	15.0	18.9	25.5
		HV	2438	2308	2073	1861	1650	1559	1427
		a	d	4.1	6.0	9.0	13.0	16.6	22.1
	{22 $\bar{4}$ 3}	HV	3132	2780	2585	2197	2196	2021	1900
		b	d	4.5	6.5	9.2	13.5	16.7	22.6
		HV	2301	2308	2203	2198	2037	1997	1817
6	{0001}	a	d	4.0	5.9	8.4	12.1	15.0	20.1
		HV	3132	2921	2674	2637	2535	2475	2297
		b	d	3.9	5.7	8.3	12.0	14.9	19.9
		HV	3132	3073	2864	2701	2578	2508	2343

TABELLA 4 - Microdurezza Knoop per carichi compresi tra 15 e 500 g.

Campione	Forma	Orientazione	15	25	50	100	200	300	500
1	{11 $\bar{2}$ 0}	a	d	7.3	9.8	15.8	25.2	37.1	45.8
		HK	4026	3705	2838	2230	2053	2021	1867
		b	d	7.0	9.2	15.1	23.5	35.4	44.7
		HK	4379	4204	3107	2565	2255	2121	1896
		c	d	8.5	11.7	17.5	25.0	38.0	47.2
		HK	2970	2599	2313	2266	1957	1903	1808
	{0001}	a	d	8.0	10.6	16.8	25.6	39.9	50.8
		HK	3352	3166	2510	2161	1775	1642	1616
		b	d	7.6	10.5	16.8	25.1	38.5	49.5
		HK	3715	3227	2510	2248	1906	1730	1641
		c	d	8.6	11.2	17.0	26.9	38.5	51.0
		HK	2901	2836	2451	1957	1906	1630	1307
2	{22 $\bar{4}$ 3}	a	d	8.1	10.7	17.4	26.1	38.1	49.3
		HK	3270	3108	2340	2079	1946	1744	1719
		b	d	7.7	10.2	16.1	23.9	36.7	46.4
		HK	3619	3420	2733	2479	2098	1969	1898
		c	d	8.1	10.7	16.1	24.0	37.6	48.0
		HK	3270	3108	2733	2459	1998	1840	1692

Segue: TABELLA 4

Campione	Forma	Orientazione	15	25	50	100	200	300	500
3	{1120}	a d	7.5	10.8	15.9	25.6	36.6	47.0	65.0
		HK	3814	3050	2802	2161	2109	1919	1672
		b d	7.4	10.4	15.0	22.1	34.9	46.0	64.0
		HK	3918	3289	3148	2900	2320	2003	1724
	c	d	8.0	11.0	17.0	25.0	38.4	50.8	67.4
		HK	3352	2944	2451	2266	1916	1642	1555
		a d	8.0	10.9	17.0	26.5	37.9	48.5	66.1
		HK	3352	2994	2451	2017	1967	1802	1616
	{0001}	b d	8.0	10.5	16.3	25.6	37.7	48.0	65.8
		HK	3352	3227	2666	2161	1988	1840	1631
		c d	8.0	10.4	15.2	24.5	36.2	45.6	63.1
		HK	3352	3289	3066	2359	2156	2038	1774
4	{0001}	a d	7.6	10.8	16.7	27.0	39.9	48.9	66.0
		HK	3715	3050	2540	1943	1775	1773	1621
		b d	8.5	11.0	18.0	26.0	38.0	48.5	63.4
		HK	2970	2940	2186	2095	1957	1802	1757
	c	d	7.5	10.2	15.8	27.0	38.5	50.0	66.0
		HK	3814	3420	2838	1943	1906	1695	1621

Segue: TABELLA 4

Campione	Forma	Orientazione	15	25	50	100	200	300	500
4	{1120}	a	d	12.6	20.1	31.5	47.0	60.0	78.2
			HK	2377	1753	1427	1279	1177	1155
		b	d	14.0	20.3	33.0	46.8	62.5	86.5
			HK	1946	1719	1300	1290	1085	966
		c	d	14.0	21.0	31.5	48.0	58.9	84.0
			HK	2234	1606	1427	1226	1222	1001
5	{2243}	a	d	11.0	16.5	23.5	36.4	46.9	60.6
			HK	3814	2602	2565	2132	1927	1923
		b	d	8.8	14.0	22.5	34.6	43.7	58.0
			HK	5078	4594	2798	2360	2220	2099
		c	d	10.0	15.1	24.0	36.0	44.9	60.0
			HK	4256	3558	2459	2180	2103	1962
6	{0001}	a	d	10.0	14.2	22.1	35.0	44.0	59.0
			HK	4256	3513	2900	2306	2189	2029
		b	d	9.5	15.5	22.5	36.2	44.5	58.5
			HK	4026	2949	2798	2156	2140	2064
		c	d	10.5	17.0	25.0	40.0	49.5	64.0
			HK	3814	2451	2266	1766	1730	1724

TABELLA 5

Campione	Forma	Or.	HVE	σ_{HVE}	d.s.HVE
1	{11 $\bar{2}$ 0}	a	2026	1.00	257.58
		b	2027	0.84	134.40
	{0001}	a	1639	1.11	108.18
		b	1682	0.85	152.20
2	{22 $\bar{4}$ 3}	a	1956	1.21	240.09
		b	1863	0.90	200.76
3	{11 $\bar{2}$ 0}	a	1621	1.73	194.08
		b	1650	1.64	181.51
	{0001}	a	1775	1.15	107.97
		b	1734	1.24	124.28
4	{0001}	a	1666	1.10	87.75
		b	1331	1.55	50.83
	{11 $\bar{2}$ 0}	a	1372	1.25	88.16
		b	1299	1.63	89.28
5	{22 $\bar{4}$ 3}	a	1749	1.20	85.17
		b	1765	0.77	110.79
6	{0001}	a	2211	0.66	72.48
		b	2235	0.72	92.34

Trascurando le differenze di durezza osservate fra i vari campioni, tutte le misure raccolte possono essere pensate come un insieme omogeneo e pertanto dalle differenze osservate fra tutte le coppie di misure eseguite su una stessa faccia, allo stesso peso ed in differenti orientazioni, si può valutare l'errore statistico di misura (ϵ) dato da:

$$\epsilon^2 = \epsilon_s^2 + \epsilon_c^2 \quad (1)$$

dove ϵ_s è l'errore strumentale e ϵ_c è l'errore di campionamento dovuti a disomogeneità del valore di microdurezza da punto a punto della faccia sottoposta a misura.

Per i valori di microdurezza Knoop (Tabella n. 4) si hanno 189 coppie di valori misurati allo stesso peso, su una stessa faccia, in

orientazioni diverse. Detta Δ la differenza fra i valori di microdurezza di queste coppie, si può calcolare:

$$\epsilon = (\sqrt{(\Sigma \Delta^2)/189}) / \sqrt{2} = 1.454 \text{ } \mu\text{m}$$

Lo stesso calcolo eseguito separatamente per gruppi di 27 coppie misurate tutte allo stesso peso fornisce i risultati dati nella prima riga della seguente tabella:

peso g	15	25	50	100	200	300	500
ϵ oss.	.438	.698	.997	1.15	1.33	1.80	2.61
ϵ calc.	.435	.561	.794	1.12	1.59	1.94	2.51

Assumendo che i valori di microdurezza abbiano una distribuzione normale con un valore medio $\overline{HK}$ e deviazione standard $\pm \Delta HK$, allora ϵ_c^2 può essere espresso come:

$$\epsilon_c^2 = \frac{1}{4} p K \text{ HK}^{-3} (\Delta HK)^2 \quad (2)$$

dove p è il peso di misura e K è la costante (14116 nel caso specifico).

Posto $a = \frac{1}{4} K \text{ HK}^{-3} (\Delta HK)^2$ la (1) può essere scritta nella forma:

$$\epsilon^2 = \epsilon_s^2 + a p$$

Con i dati della tabella si calcola:

$$\epsilon^2 = -0.0225 + 0.01260 \times p$$

Il primo termine, risultato negativo, è privo di senso fisico e indica che l'errore strumentale è piccolo rispetto a quello di campionamento. Nel seguito assumeremo $\epsilon_s = \pm 0.1 \text{ } \mu\text{m}$ dato che ogni valore della tabella 4 è la media di 4 misure.

Dal valore di a , posto $HK = 1473$ (media dei valori di HKE in tabella 6), si ricava che $\Delta HK = \pm 114$.

Per i dati Vickers lo stesso tipo di analisi porta a calcolare un valore $\epsilon = 0.245 \text{ } \mu$ su tutte le misure. Poiché per i valori Vickers si hanno soltanto 63 coppie, queste sono state divise in due gruppi:

per le 34 impronte con $d \leq 10 \text{ } \mu\text{m}$, $\epsilon = 0.202 \text{ } \mu\text{m}$

per le 29 impronte con $d > 10 \text{ } \mu\text{m}$, $\epsilon = 0.289 \text{ } \mu\text{m}$

TABELLA 6

Campione	Forma	Or.	HKE	σ_{HKE}	d.s.HKE
1	{11 $\bar{2}$ 0}	a	1629	4.66	69.63
		b	1649	5.39	109.83
		c	1655	3.27	69.88
	{0001}	a	1377	5.42	89.20
		b	1416	5.50	80.95
		c	1191	6.89	157.32
2	{22 $\bar{4}$ 3}	a	1509	4.35	63.84
		b	1661	4.40	91.66
		c	1492	5.22	142.58
3	{11 $\bar{2}$ 0}	a	1498	5.25	109.25
		b	1532	6.09	211.59
		c	1354	5.76	119.58
	{0001}	a	1450	4.89	79.78
		b	1450	5.32	110.26
		c	1596	4.93	153.33
4	{0001}	a	1415	5.06	51.42
		b	1583	3.59	69.69
		c	1380	5.78	95.38
	{11 $\bar{2}$ 0}	a	992	6.06	49.20
		b	865	7.14	94.58
		c	913	6.69	74.85
5	{22 $\bar{4}$ 3}	a	1690	4.06	97.07
		b	1770	5.35	112.48
		c	1710	4.62	78.65
6	{0001}	a	1764	4.93	166.61
		b	1781	4.41	119.01
		c	1460	4.97	66.37

Questi valori sono coerenti con un $\epsilon_s = \pm 0.15 \mu\text{m}$ e un ϵ_c causato da una variazione di HV di ± 100 unità.

Sotto un certo numero di ipotesi semplificative l'insieme dei dati raccolti è interpretabile come generato da campioni con una dispersione di valori di microdurezza da punto a punto (deviazione standard della media) di circa ± 100 unità e con un errore strumentale sulle singole misure di $\pm 0.1 \mu\text{m}$.

3.2 I valori di durezza estrapolati.

Dall'analisi delle tabelle 5 e 6 si osserva innanzitutto che i valori di σ sia per la Vickers che per la Knoop sono complessivamente variabili in un intervallo ristretto, intervallo che si restringe ancora quando si confrontino le diverse orientazioni su di una stessa faccia. Si ha quindi una ulteriore conferma dell'assenza di anisotropia della microdurezza nel corindone.

Poiché i valori di HVE (HKE) nelle orientazioni a e b (orientazioni a, b e c) per ogni forma di ciascun campione risultano in buon accordo sono state calcolate le medie che vengono riportate in tabella 7. Da tale tabella si nota che i valori Vickers sono più alti di circa il 20% di quelli Knoop rispettando una situazione verificata in numerosi altri minerali (FRANZINI M., TROYSI M., CECCHINI A. (1982).

La corrispondenza fra i valori medi di HVE per ogni campione ed i corrispondenti HKE rimessi in scala con gli HVE è buona (differenza media uguale a 6.5%).

Le variazioni di durezza fra le diverse forme di uno stesso campione non sono molto accentuate (ad esclusione nel campione 4 dei valori di HKE e nel campione 1 sia degli HVE che degli HKE) e non hanno comunque andamenti sistematici.

Le differenze massime fra i valori misurati di microdurezza sono invece sensibili: HKE varia fra 923 e 1723 e HVE fra 1336 e 2223.

Queste differenze non trovano corrispondenze precise con la presenza di elementi in quantità minore segnalati dall'analisi chimica eseguita in fluorescenza a raggi X i cui risultati sono elencati in tabella 8.

TABELLA 7

Campione	Forma	HVE	HKE
1	{11 $\bar{2}$ 0}	2027	1644
3		1636	1461
4		1336	923
1	{0001}	1661	1328
3		1755	1499
4		1399	1459
6		2223	1668
2	{22 $\bar{4}$ 3}	1910	1554
5		1757	1723

TABELLA 8

Campione	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
1	0.40	0.48	93.45	3.55	0.05	0.20	0.30	0.09	0.00	1.48	ass.
2	0.04	0.10	97.04	1.07	0.05	0.14	0.18	0.49	0.00	0.89	ass.
3	0.00	0.10	98.92	0.44	0.01	0.11	0.01	0.10	0.01	0.31	ass.
4	0.00	0.26	97.42	0.68	0.03	0.14	0.09	0.08	0.01	1.29	ass.
5	0.76	0.12	91.27	5.57	0.02	0.18	0.31	0.07	0.00	1.70	ass.
6	0.06	0.17	96.82	1.11	0.03	0.06	0.32	0.08	0.00	1.16	0.19

4. CONCLUSIONI

Le misure raccolte mettono in evidenza che:

- la microdurezza non presenta effetti di anisotropia secondo direzioni diverse su di una stessa faccia cristallina. Sono scarsi o assenti effetti di anisotropia fra facce diverse di uno stesso cristallo
- i cristalli di corindone possono avere variazioni di microdurezza da punto a punto. Per l'intera serie di campioni misurati, ammettendo una distribuzione gaussiana dei valori di microdurezza intorno ad un valore medio, si calcola una deviazione standard di circa 100 unità Vickers e Knoop sui valori medi ottenuti da quattro misure e quindi di circa 200 unità sulle singole misure. Per ogni campione questa dispersione può essere più grande (ad esempio campione 2 e 5) o più piccola (ad esempio campione 3)
- la microdurezza del corindone è variabile in un intervallo abbastanza ampio da 1336 a 2223 per HVE e da 923 a 1723 per HKE.

Il corindone non può essere utilizzato come standard di riferimento per la microdurezza alla penetrazione sia per la dispersione dei valori da punto a punto (circa 200 unità per misure singole) sia per la dispersione dei valori tra diversi campioni (circa 800-900 unità).

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano il sig. Menichini Massimo per l'esecuzione delle analisi in fluorescenza a raggi X.

BIBLIOGRAFIA

- FRANZINI M., TROYSI M. (1978) - Macrohardness derivation from microhardness measurements. *Rend. Acc. Naz. Lincei*, Ser. 8, **65**, 185-189.
- FRANZINI M., TROYSI M., CECCHINI A. (1981) - La microdurezza della fluorite. *Rend. Acc. Naz. Lincei*, Ser. 8, **71**, 7-19.
- FRANZINI M., TROYSI M., CECCHINI A. (1982) - Una serie di minerali come termini di riferimento per la microdurezza alla penetrazione. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, Ser. A, **84**, 27-45.

(ms. pres. il 19 settembre 1986; ult. bozze il 30 marzo 1987)