

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

NUOVI DATI SULLA MICRODUREZZA DEI GRANATI

Riassunto — Vengono riportati i valori di microdurezza Vickers e Knoop misurati con diversi carichi su 10 campioni di granati.

L'analisi dei dati mette in evidenza che le variazioni di durezza da punto a punto su di una stessa faccia sono assenti o molto piccole, che la durezza è indipendente dalla faccia e dall'orientazione di misura, che la dipendenza della durezza dal carico di misura è molto accentuata. Sono state messe in evidenza correlazioni statisticamente significative fra microdurezza e parametro della cella elementare ed anche fra microdurezza e potenziale ionico.

Abstract — *New data on garnet microhardness.* Knoop and Vickers micro-indentation hardness numbers, measured on 10 garnet specimens at different loads, are reported. Data analysis shows that no significant variation of Vickers — and Knoop — microhardness exists within a face, not even for measures effected at different orientations; no difference in the property values within faces belonging to different forms could be observed.

On the contrary a strong dependence of garnets microhardness from load applied is evident.

For these minerals significant correlations between cell parameters and microhardness as well as between this property and ionic potential are pointed out.

Key words — Garnets, Vickers microhardness, Knoop microhardness.

PREMESSA

L. LEONI *et alii* (1976) hanno studiato la microdurezza Vickers dei granati e ne hanno messo in evidenza la dipendenza dalla composizione chimica. Poiché gli AA. citati hanno eseguito le misure di microdurezza soltanto con piramide Vickers e per un carico di 100 grammi, si è ritenuto utile approfondire la conoscenza della microdurezza dei granati eseguendo misure con sette diversi carichi com-

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa.

presi fra 15 e 500 grammi ed utilizzando sia la piramide Vickers sia la Knoop.

I CAMPIONI STUDIATI

Sono stati misurati 10 campioni, cinque dei quali sono gli stessi cristalli già misurati da LEONI *et alii* (1976), per i quali è stata mantenuta la vecchia numerazione, mentre cinque (numerati da 17 a 21) sono nuovi. In tabella 1 sono date le caratteristiche dei nuovi campioni.

TABELLA 1

Campione	Località	Caratteristiche macroscopiche
17	Siberia	Almandino - Cristallo di colore nero ad abito rombododecaedrico. Dimensioni massime cm 1.8. Forma studiata: {110}
18	M.ti Albani (Lazio)	Andradite - Cristallo di colore nero ad abito rombododecaedrico. Dimensioni massime cm 1.1. Forma studiata: {110}
19	Brasile	Almandino - Cristallo di colore rosso ad abito rombododecaedrico. Dimensioni massime cm 4. Forma studiata: {110}
20	?	Grossularia - Cristallo di colore giallo-bruno, ad abito rombododecaedrico. Dimensioni massime cm 1. Forma studiata: {110}
21	?	Almandino - Cristallo di colore rosso scuro ad abito trapezoedrico. Dimensioni massime cm 2.5. Forma studiata: {211}

Parametri di cella

In tabella 2 sono dati i parametri di cella, indicati con $a(\text{mis.})$, dei campioni da 17 a 21, ottenuti per affinamento dei dati di un diffrattogramma di polveri registrato con radiazione $\text{CuK}\alpha$.

I valori $a(\text{cal.})$ sono i parametri di cella calcolati secondo l'equazione indicata da NOVAK e GIBBS (1971).

Composizione chimica

In tabella 2 è data la composizione chimica, ottenuta da misure in fluorescenza X secondo la metodologia proposta da LEONI *et alii*

TABELLA 2

	17	18	19	20	21
SiO ₂	36.14	34.81	34.21	40.14	36.19
TiO ₂	0.04	2.73	0.06	0.23	0.01
Al ₂ O ₃	18.37	6.06	18.29	19.28	19.30
Fe ₂ O ₃	35.73	21.84	29.96	4.37	38.78
MnO	1.65	0.25	15.58	0.15	0.88
MgO	5.82	0.86	0.80	0.38	3.94
CaO	2.25	33.45	1.10	35.45	0.90
a(cal.)	11.554	11.993	11.595	11.841	11.518
a(mis.)	11.538 (4)	12.005 (3)	11.564 (2)	11.851 (2)	11.522 (2)
Si	5.949	5.697	5.828	6.117	6.050
Al	0.051	0.303	0.172	—	—
Al	3.513	0.866	3.501	3.463	3.803
Fe ³⁺	0.528	2.689	0.655	0.249	0.095
Ti	0.005	0.336	0.008	0.027	0.001
Mg	1.427	0.209	0.203	0.086	0.981
Fe ²⁺	3.900	—	3.184	0.252	4.784
Mn	0.230	0.034	2.248	0.019	0.125
Ca	0.397	5.866	0.201	5.787	0.161

(1973), e la formula cristallografica dei campioni da 17 a 21. La formula cristallografica è stata calcolata sulla base di 24 ossigeni e distribuendo il Fe (determinato tutto come trivalente) tra bivalente e trivalente in modo da avere in totale 16 cationi nella formula.

Misure di microdurezza

Le misure sono state eseguite con apparecchio Durimet Leitz, con punta Vickers o Knoop, con carichi di 15, 25, 50, 100, 200, 300, 500 grammi. I cristalli sono stati montati in piano inglobando in gesso e pressando con pressa Leitz. Le facce da misurare sono state lucidate a specchio con pasta diamantata di diametro 6 e 3 μm .

Per ogni carico sono state eseguite da due a quattro impronte con diagonale parallela (orientazione *a* per Vickers e Knoop), oppure a 45 gradi (orientazione *b* per Vickers e Knoop), oppure a 90 gradi (orientazione *c* per Knoop) da una direzione prefissata e precisa-

mente dalla direzione dello spigolo [001] sulla faccia (110) o dalla direzione dello spigolo [111] sulla faccia (211).

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Su 10 campioni sono state complessivamente misurate 630 diagonali di impronte Knoop e 728 diagonali di impronte Vickers.

Il valore di ogni singola diagonale misurata si può indicare con $d(c,p,o,m)$, dove c,p,o,m indicano rispettivamente:

- c ($= 1 \dots C$) il campione e la faccia misurata
- p ($= 1 \dots 7$) il carico al quale è stata eseguita l'impronta
- o ($= 1 \dots O$) l'orientazione della diagonale sulla faccia
- m ($= 1 \dots M$) il numero di volte che una certa misura è stata ripetuta.

Sono stati calcolati i valori medi:

$$D(c,p) = (\sum_o \sum_m d)/(M \times O)$$

e quindi le deviazioni standard rispetto alla media:

$$E(c,p) = ((\sum_o \sum_m (d - D)^2)/(O \times M - 1))^{0,5}$$

$$E1(c) = ((\sum_p \sum_o \sum_m (d - D)^2)/(7 \times M \times O - 1))^{0,5}$$

Per tutti i campioni, con esclusione del n. 18 per i dati Vickers e Knoop e del n. 20 per i dati Knoop, i valori di E calcolati per i diversi pesi sono tra loro sostanzialmente uguali e pertanto, per questi campioni, vengono dati solamente i valori di $E1$ (Tab. 3). In tabella 4 vengono riportati i valori di E (colonne intestate $E(\text{oss.})$) per i soli casi nei quali si osservano significative differenze tra valori ottenuti a pesi diversi.

La tabella 3 mostra che per tutti i campioni, con esclusione del n. 18 e del n. 20 per le sole misure Knoop, i valori di $E1$ sono minori di $0.7 \mu\text{m}$ per le misure Knoop e di $0.15 \mu\text{m}$ per le Vickers. Poiché questi valori sono comparabili con gli errori strumentali di misura ($0.2 \mu\text{m}$ per le misure Vickers e $0.6 \mu\text{m}$ per le Knoop) si conclude che, in questi campioni, non si hanno né variazioni di durezza con l'orientazione né variazioni di durezza da punto a punto su di una stessa faccia dello stesso campione.

La tabella 4 mostra invece che per i campioni 18 e 20 si hanno variazioni della durezza da punto a punto che si manifestano, come già messo in evidenza da FRANZINI *et alii* (1986) nel corindone, con un aumento del valore di E all'aumentare del carico di misura. Seguendo lo schema interpretativo proposto dagli AA. citati, sono stati calcolati i valori $E(\text{cal.})$, riportati in tabella 4, ottenuti dalle equazioni:

TABELLA 3

Campione	KNOOP		VICKERS	
	N. mis.	E1	N. mis.	E1
3	42	.417	56	.058
8	42	.301	56	.069
13	42	.244	56	.142
14	42	.745	56	.075
16	42	.541	56	.109
17	84	.080	112	.048
18	84	2.460	112	.599
19	84	.724	112	.148
20	84	1.564	56	.064
21	84	.560	56	.048

TABELLA 4

Peso	Camp. N. 18				Camp. N. 20	
	KNOOP		VICKERS		KNOOP	
p	E (oss.)	E (cal.)	E (oss.)	E (cal.)	E (oss.)	E (cal.)
15	.583	.759	.152	.338	.661	.521
25	1.011	.980	.388	.362	.779	.631
50	.584	1.385	.491	.417	.581	.846
100	1.215	1.959	.565	.509	.691	1.161
200	2.002	2.771	.873	.656	1.233	1.617
300	4.822	3.393	.096	.776	2.687	1.971
500	3.904	4.381	1.073	.972	2.247	2.533

$$\begin{aligned}
 E(\text{cal.}) &= (0.03838 \times p) && \text{per il camp. 18 Knoop} \\
 E(\text{cal.}) &= (0.0883 + 0.00171 \times p) && \text{per il camp. 18 Vickers} \\
 E(\text{cal.}) &= (0.0818 + 0.01267 \times p) && \text{per il camp. 20 Knoop}
 \end{aligned}$$

Dai valori del coefficiente che moltiplica il peso, utilizzando i valori di durezza estrapolata dati nella tabella 5, si calcolano, per il campione 18, $\Delta HK = 68$ e $\Delta HV = 67$ e, per il campione 20, $\Delta HK = 51$.

L'analisi dei valori di E mette quindi in evidenza che, nel granato, non si hanno variazioni di durezza dovute all'orientazione di misura sulla faccia e che inoltre, salvo le eccezioni segnalate, la durezza è uniforme su di una stessa faccia. Nel seguito quindi per ogni

campione si useranno i valori di diagonali $D(c,p)$ mediati sulle diverse orientazioni.

Nella tabella 5 sono dati i valori dei parametri rappresentativi della microdurezza calcolati secondo i modelli proposti da FRANZINI e TROYSI (1978) e da FRANZINI *et alii* (1981).

TABELLA 5

Modello di M. Franzini e M. Troysi (1978)									
Camp.	VICKERS			KNOOP			Misure a 100 g		
	HVE	σ	R2	HKE	σ	R2	HV	HK	HV (*)
3	1048	1.73	.42	732	7.07	.65	1427	1018	1333
8	980	2.09	.27	824	6.22	.48	1443	1214	1442
13	1325	1.06	.15	887	6.67	.69	1624	1331	1555
14	1185	1.67	.23	975	5.69	.53	1568	1409	1599
16	1148	1.52	.59	849	7.38	.83	1601	1301	1663
17	1303	.92	.10	1026	6.61	.87	1505	1500	
18	1069	.80	.35	750	6.60	.92	1252	1110	
19	1304	.54	.40	984	5.55	.90	1510	1413	
20	972	2.24	.33	896	5.93	.95	1502	1258	
21	1338	1.11	.15	1001	5.20	.47	1694	1342	

Modello di M. Franzini et al. (1981)										
Camp.	VICKERS					KNOOP				
	HV1	HV2	σ	p	R1	HK1	HK2	σ	p	R1
3	1211	990	1.09	186	.28	768	683	6.29	285	.29
8	1530	1031	.60	63	.02	892	825	5.19	101	.32
13	1440	1317	.75	125	.11	989	879	5.32	126	.53
14	1277	1151	1.35	184	.17	1101	967	4.28	124	.26
16	1391	934	.65	272	.06	1151	876	4.19	68	.56
17	1203	1297	1.20	84	.08	1098	784	5.66	400	.40
18	1278	1051	.08	132	.25	888	748	4.40	112	.61
19	1484	1119	-.02	275	.12	1118	934	3.91	189	.40
20	1614	1025	.53	67	.09	996	812	4.93	252	.19
21	1403	1322	.71	133	.07	1054	968	4.50	215	.27

(*) L. Leoni et al. (1976), tab. n. 3.

Dalla tabella 5 risulta che l'accordo fra dati osservati e calcolati è migliore per il modello del 1981 che non per quello del 1978: R1 è infatti sempre minore di R2. Tuttavia il ricorso ad un modello a quattro variabili è giustificato solo quando i dati sperimentali non

sono adeguatamente spiegati dal modello a due variabili. I valori di R² sono sufficientemente piccoli da non richiedere l'uso del modello a quattro variabili. La microdurezza dei granati è quindi descritta dai dati della prima parte della tabella 5.

Dai dati di tabella 5 appare che nel granato i valori del ritiro elastico sono molto alti con la conseguenza che i valori di microdurezza misurati sono assai sensibili al carico di misura. Ad esempio nel campione n. 16 si misura HK(15) = 2295 e HK(500) = 998, oppure nel campione n. 8 si misura HV(15) = 2074 e HV(500) = 1123. Nella tabella 5 sono quindi riportati anche i valori misurati medi di HV(100) e HK(100) anche per avere un adeguato confronto con i dati di LEONI *et alii* (1976).

Resta confermato che non vi sono sostanziali variazioni di durezza nei granati fra la faccia (110) e la (211) anche considerando la durezza estrapolata; infatti per i campioni 17 e 21, di composizione chimica assai simile, si calcolano valori di durezza estrapolata quasi uguali sia per la Vickers che per la Knoop.

Nella tabella 6 sono dati i valori di potenziale ionico (P.I.), calcolati come sommatoria dei rapporti fra carica e raggio estesa agli

TABELLA 6

Camp.	3	8	13	14	16	17	18	19	20	21
P.I.	35.4	35.3	33.9	35.3	33.7	34.2	32.4	32.2	30.6	29.2

ioni in posizione X e Y e normalizzati a 10 cationi. Sono stati utilizzati i valori di raggio ionico indicati da NOVAK e GIBBS (1971) e le formule cristallografiche di tabella 2 o di LEONI *et alii* (1976).

I valori di durezza estrapolata Vickers e Knoop mostrano di essere correlati sia al valore del parametro a sia a quello del potenziale ionico (peraltro parametro reticolare e potenziale ionico sono fra loro strettamente correlati). I calcoli di regressione hanno dato i seguenti risultati:

$$\begin{array}{llll}
 \text{HVE} = -593 \times a + 8117 & R = .849 & \text{probabilità} < 0,001 \\
 \text{HKE} = -435 \times a + 5995 & R = .868 & \text{»} < 0,001 \\
 \text{HVE} = 53,71 \times \text{P.I.} - 605,7 & R = .775 & \text{»} < 0,01 \\
 \text{HKE} = 44,81 \times \text{P.I.} - 596,2 & R = .905 & \text{»} < 0,001
 \end{array}$$

dove R è il coefficiente di correlazione (per il quale abbiamo indicato la probabilità che sia casuale).

Gli stessi calcoli effettuati utilizzando i valori di durezza misurati a 100 grammi anziché i valori estrapolati portano a più bassi valori del coefficiente di correlazione.

CONCLUSIONI

I granati presentano valori di microdurezza indipendenti dalla faccia misurata e dall'orientazione di misura. I valori misurati sono fortemente sensibili al carico di misura tanto che le misure a 15 grammi danno valori circa doppi di quelli a 500 grammi.

La microdurezza estrapolata è abbastanza variabile a seconda della composizione del granato: HVE varia da 972 a 1338 e HKE da 732 a 1026. Questa variazione può essere rappresentata da rette di regressione che permettono di esprimere la microdurezza estrapolata come funzione del parametro reticolare a o del potenziale ionico, cioè di due quantità dipendenti dalla composizione chimica.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il Sig. Massimo Menichini per l'esecuzione delle analisi in fluorescenza a raggi X e la Sig. Maria Cavallaro per aver eseguito parte delle misure di microdurezza.

BIBLIOGRAFIA

- FRANZINI M., TROYSI M. (1978) - Macrohardness derivation from microhardness measurements. *Acc. Naz. Lincei Rend. Cl. Sc. M.F.N.*, ser. VIII, **65**, 185-189.
- FRANZINI M., TROYSI M., CECCHINI A. (1981) - La variazione della microdurezza alla penetrazione in funzione del carico di misura. *Acc. Naz. Lincei Rend. Cl. Sc. M.F.N.*, ser. VIII, **70**, 271-278.
- FRANZINI M., TROYSI M., CECCHINI A. (1986) - La microdurezza del corindone. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, ser. A, **93**, 87-100.
- LEONI L., SAITTA M. (1973) - X-ray fluorescence analysis of powder pellets utilizing a small quantity of material. *X-ray Spectrometry*, **3**, 74-77.
- LEONI L., TROYSI M., PALASCIANO A. (1976) - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. III. I granati. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, ser. A, **83**, 110-120.
- NOVAK G.A., GIBBS G.V. (1971) - The Crystal Chemistry of the silicate garnets. *Am. Min.*, **56**, 791-823.

(ms. pres. il 15 settembre 1988; ult. bozze il 31 dicembre 1988)