

LA MICRODUREZZA DELLA GALENA E LE SUE VARIAZIONI IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA

MARCO FRANZINI, MIRELLA TROYSI, ANNA CECCHINI

Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, via Santa Maria 53, 56100 Pisa

RIASSUNTO. — In questo lavoro vengono riportati i dati diffrattometrici di polvere ai raggi X ed i valori di microdurezza Vickers misurati su alcuni monocristalli di galena prima e dopo riscaldamento a varie temperature.

I risultati ottenuti permettono di concludere che difetti reticolari, conseguenti a deformazioni di tipo meccanico e riducibili per riscaldamento, inducono in questo minerale variazioni di durezza. Vengono suggeriti valori limite di durezza estrapolata relativamente alle forme {111} e {100}.

ABSTRACT. — Vickers microhardness values measured on some galena single crystals before and after heating at various temperatures together with the corresponding X-ray powder diffraction data are reported.

Analysis of the data supports the conclusion reached by STANTON and WILLEY (1969) that softening appears related to both recovery and recrystallization.

Extrapolated hardness limit values for {111} and {100} faces of galena are given.

1. Premessa

R.L. STANTON e H.G. WILLEY (1969) riportano alcuni dati relativi a campioni policristallini di galena che presentano valori elevati di durezza, interpretati dagli AA. come conseguenti a deformazioni meccaniche subite dal minerale a seguito di azioni tettoniche. In questo lavoro gli Autori osservano che tali minerali, quando vengono riscaldati a temperature comprese tra 200° e 500° C, diminuiscono la loro durezza (espressa come microdurezza Vickers) all'aumentare della temperatura.

Nel nostro laboratorio si è ritenuto opportuno intraprendere uno studio simile su monocristalli di galena utilizzando una serie

di campioni, con valori di microdurezza variabili in un intervallo abbastanza ampio, ai fini di portare un ulteriore apporto alla comprensione del fenomeno.

Come contributo alla conoscenza della microdurezza della galena riportiamo in questa nota anche i dati relativi a campioni per i quali, date le dimensioni, non è stato possibile eseguire l'intera serie di misure.

2. Campioni studiati

Sono stati utilizzati 14 campioni di galena tutti provenienti dal Museo di Mineralogia e Petrografia del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa. La descrizione delle loro caratteristiche macroscopiche è riportata in tabella 1.

3. Dati sperimentali

3.1. *Diffrattometria di polveri*

Sui campioni 9 e 11, caratterizzati rispettivamente da un basso ed un alto valore di microdurezza sul campione naturale, sono stati eseguiti diffrattogrammi di polveri con una attrezzatura Philips a goniometro verticale, con tubo ad anticatodo di Cu, filtrato Ni, di campioni preparati in uno dei seguenti modi:

- a) macinazione manuale in mortaio di agata per circa 30 minuti;
- b) riscaldamento del campione naturale a 300° C per 24 ore seguito da macinazione come in a);

TABELLA 1
Campioni studiati

CAMPIONE	N. Collezione	Località	Caratteristiche morfologiche
1	38/25	Min. del Bottino (Alpi Apuane)	Cristallo di circa 4 cm. Forme presenti: {111} , {100} .
2		Min. del Bottino	Facce di sfaldatura di cubo, dimensione massima 0,4 cm.
3	3605	Freiberg (Sassonia)	Aggregato di cristalli, dimensione massima 2,2 cm. Forma presente: {111} .
4		U.S.A	Cristallo di circa 0,5 cm. Forma presente: {100} .
5	3598	Przibram (Boemia)	Cristalli compenetrati di circa 4 cm. Forme presenti: {111} , {100} .
6	3604	Freiberg (Sassonia)	Frammenti isolati di sfaldatura cubica, dimensione massima circa 1 cm.
7		Min. del Bottino (Alpi Apuane)	Facce di sfaldatura di cubo, dimensione massima circa 0,3 cm.
8	3589	Brosso (Ivrea)	Galena nella dolomite, dimensione massima circa 0,4 cm. Forma presente: {100} .
9	22	Harz (Germania)	Cristalli compenetrati di circa 5 cm. Forma presente: {111} .
10	164		Galena nella dolomite; campione di circa 9 cm. Forme presenti: {111} , {100} .
11	3580	Min. del Bottino (Alpi Apuane)	Campione di circa 3 cm. Facce di sfaldatura di cubo.
12	338	Sardegna	Campione di circa 7 cm. Frattura lamellosa.
13	3600	Harz (Germania)	Galena con siderite; campione di circa 5 cm. Forma presente: {111} .
14	3606	Freiberg	Campione di circa 6 cm. Forma presente: {111} .

c) come b) ma con temperature di 400° C per il campione 9 e di 500° C per il campione 11;

d) macinazione come in a) seguita da un riscaldamento della polvere a 250° C per 24 h;

e) come d), con temperatura di 300° C.

Nei diffrattogrammi preparati secondo a), b), c) si osservano soltanto picchi di galena; la loro posizione e larghezza a metà altezza è indipendente dal modo di preparazione. La larghezza a metà altezza è grande rispetto all'analogo parametro misurato sul picco a

26,6° (2 θ , Cu/Ni) di un campione di quarzo puro.

Nei diffrattogrammi preparati secondo d) ed e), oltre le diffrazioni della galena, compaiono quelle dell'anglesite, con maggiore intensità nei preparati e). La posizione e l'allargamento dei picchi della galena è uguale in d) ed in e). L'allargamento è minore di quello misurato nei preparati secondo a), b), c).

Su tutti i campioni, ad eccezione del n. 7 per mancanza di materiale, sono state eseguite misure della posizione e dell'allargamento dei picchi della galena su campioni preparati secondo a) e d). I risultati sono

TABELLA 2
 Misure angolari corrispondenti ai picchi dei diffrattogrammi

Distanze piani		Camp. 1	Camp. 2	Camp. 3	Camp. 4	Camp. 5	Camp. 6	Camp. 8
3.43	n	26.01	26.03	26.02	26.00	26.04	25.99	25.99
(111)	s	26.00	26.00	26.01	25.99	25.99	26.01	26.01
2.96	n	30.13	30.13	30.12	30.11	30.14	30.10	30.11
(200)	s	30.11	30.10	30.13	30.11	30.11	30.11	30.13
2.10	n	43.10	43.08	43.10	43.05	43.07	43.09	43.06
(220)	s	43.04	43.06	43.05	43.06	43.05	43.05	43.04
1.79	n	51.02	51.00	51.00	50.98	51.02	50.98	50.97
(311)	s	50.96	50.98	50.97	50.97	50.96	50.96	50.96
1.714	n		53.47	53.45	53.40	53.42	53.47	53.43
(222)	s	53.40	53.41	53.41	53.41	53.39	53.41	53.39

Distanze piani		Camp. 9	Camp. 10	Camp. 11	Camp. 12	Camp. 13	Camp. 14
3.43	n	26.01	26.03	26.04	26.02	26.01	26.00
(111)	s	26.01	26.02	26.00	26.01	26.01	26.01
2.96	n	30.13	30.13	30.14	30.15	30.13	30.12
(200)	s	30.11	30.13	30.13	30.11	30.13	30.11
2.10	n	43.04	43.06	43.08	43.08	43.06	43.14
(220)	s	43.07	43.08	43.07	43.06	43.05	43.06
1.79	n	50.98	50.97	51.00	50.98	50.98	51.04
(311)	s	50.99	50.98	50.98	50.98	50.97	50.98
1.714	n	53.42	53.41	53.45	53.42	53.45	53.51
(222)	s	53.43	53.43	53.42	53.42	53.41	53.42

dati nelle tabelle n. 2 e 3 con le sigle *n* (naturale) e *s* (scaldato); le posizioni dei picchi sono corrette rispetto ad uno standard esterno di quarzo.

L'allargamento misurato a metà altezza sul picco a $26,6^\circ$ (2θ , Cu/Ni) dello standard di quarzo è risultato pari a $0,149^\circ$ (2θ). Le misure di allargamento sono state eseguite graficamente sulla registrazione del diffrattogramma. I valori del parametro a_0 sono stati calcolati utilizzando le sole diffrazioni (111) e (200).

3.2. Misure di microdurezza Vickers

Le misure sono state eseguite con microdurimetro Durimet Leitz su superfici di sfaldatura per la forma {100} e su superfici lu-

cidate artificialmente per la forma {111}. Sul piano (100) le misure sono state effettuate ponendo parallela alla direzione [001] la diagonale (orientazione 0) o il lato (orientazione 1) dell'impronta. Analogamente sul piano (111) si è posta la diagonale (orientazione 0) o il lato (orientazione 1) parallelo alla direzione $[11\bar{2}]$. Le misure sono state ottenute con carichi complessivi di 15, 25, 50, 100, 200 grammi. Per ogni orientazione e carico sono state eseguite quattro impronte e i valori così raccolti sono stati mediati.

Alcuni campioni sono stati quindi sottoposti a riscaldamento per 24 h a temperature di 150° , 250° , 300° , 400° C in stufa in aria e le misure di microdurezza sono state ripetute, con le modalità descritte, senza alcun trattamento delle superfici.

TABELLA 3
 Misure dell'allargamento dei picchi

CAMPIONE	PARAMETRO	ALLARGAMENTO					
		3.43 (111)	2.96 (200)	2.10 (220)	1.79 (311)	1.714 (222)	
1	n	5.933	0.230	0.200	0.310	0.340	
	s	5.936	0.188	0.180	0.225	0.250	0.295
2	n	5.931	0.225	0.212	0.325	0.325	0.400
	s	5.937	0.175	0.163	0.220	0.238	0.255
3	n	5.933	0.225	0.188	0.300	0.325	
	s	5.933	0.200	0.178	0.238	0.262	0.295
4	n	5.936	0.225	0.200	0.325	0.337	0.400
	s	5.937	0.200	0.175	0.238	0.275	0.313
5	n	5.929	0.238	0.213	0.325	0.325	0.425
	s	5.937	0.195	0.175	0.213	0.250	0.275
6	n	5.938	0.238	0.213	0.300	0.325	0.425
	s	5.935	0.200	0.180	0.225	0.250	0.270
8	n	5.937	0.250	0.225	0.325	0.350	0.413
	s	5.933	0.200	0.180	0.225	0.263	0.300
9	n	5.933	0.250	0.225	0.325	0.350	0.400
	s	5.935	0.188	0.175	0.238	0.250	0.275
10	n	5.931	0.250	0.225	0.325	0.338	0.400
	s	5.932	0.188	0.175	0.225	0.263	0.275
11	n	5.929	0.250	0.225	0.350	0.400	0.470
	s	5.934	0.200	0.175	0.238	0.245	0.275
12	n	5.930	0.238	0.188	0.313	0.325	0.400
	s	5.934	0.175	0.175	0.213	0.250	0.263
13	n	5.933	0.245	0.225	0.325	0.350	0.413
	s	5.933	0.200	0.180	0.250	0.263	0.188
14	n	5.935	0.250	0.213	0.320	0.345	0.388
	s	5.935	0.200	0.175	0.245	0.263	0.288
MEDIA	n	5.933	0.240	0.212	0.321	0.341	0.412
	s	5.935	0.193	0.176	0.230	0.256	0.274

I valori misurati nelle diverse condizioni per ogni singolo campione nelle due orientazioni dell'impronta differiscono molto poco fra di loro (massimo 2 unità di HV per il peso di 15 g); pertanto nella tabella n. 4 sono riportati soltanto i valori medi fra quanto misurato nelle orientazioni 0 e 1.

Dalla tabella n. 4 si calcolano, secondo il modello di FRANZINI M. e TROYSI M. (1978), i dati della tabella n. 5 che invece risultano riferiti alle due diverse orientazioni dell'impronta; i campioni sono ordinati secondo valori decrescenti di HVE, separatamente per la faccia (111) (campioni 14, 13, 3, 10, 1, 5, 9) e per la faccia (100) (campioni 11, 4, 12, 2, 6, 7, 8).

4. Discussione dei dati

4.1. I dati diffrattometrici a raggi X

I valori dei parametri dati nella tabella n. 3 hanno una approssimazione di $\pm 0,003 \text{ \AA}$ (posizione di picco misurata a $\pm 0,01^\circ$ (2θ) e correzione con standard esterno) e sono quindi tutti uguali nei limiti degli errori. I valori medi del parametro su campioni naturali e scaldati (ultima riga della tabella n. 3) non sono significativamente differenti.

L'invarianza del parametro è una indicazione della sostanziale invarianza di composizione chimica dei campioni studiati, come d'altronde presumibile a priori dai dati di composizione chimica delle galene, riportati

TABELLA 4
Valori di microdurezza Vickers a pesi diversi

Campione	Temp. (°C)	15g	25g	50g	100g	200g
1 {111}		69	68	66	64	62
2 {100}		95	90	87	89	86
	250	81	77	75	74	73
	300	80	79	79	77	74
3 {111}	400	86	83	79	78	76
	250	83	77	74	72	71
	300	76	74	73	73	72
4 {100}	400	73	67	66	65	64
	250	68	67	67	67	67
	300	102	101	100	99	97
5 {111}	250	93	91	90	90	90
	300	87	85	84	83	82
6 {100}		69	67	67	64	62
7 {100}		76	75	73	72	72
8 {100}		80	76	72	69	67
9 {111}		72	70	68	66	64
	250	65	62	60	58	56
	300	65	62	59	58	56
10 {111}		65	62	59	58	56
	300	65	62	59	58	56
11 {100}		67	65	64	63	63
12 {100}	250	113	109	107	107	107
	300	78	77	76	76	76
	400	78	77	76	76	76
13 {111}		78	77	76	76	76
	150	113	108	103	99	96
14 {111}		81	77	75	74	71
	150	80	77	75	74	71
15 {111}		95	93	92	90	90
	250	70	69	68	67	67
	400	84	82	81	80	79

in letteratura (DOELTER C. e LEITMEIER H., 1926), che sono tutti molto vicini al composto PbS puro.

Significativamente e nettamente diversi risultano invece i singoli valori (e le loro medie) di allargamento del picco misurati su campioni non scaldati (*n*) o scaldati (*s*) dopo polverizzazione in mortaio d'agata.

I valori di allargamento delle diffrazioni (111) e (200), confrontati con il valore di $0,149^\circ$ (2θ) misurato per il picco a $26,6^\circ$ (2θ) del quarzo, che cade in posizione angolare molto vicina a quella dei due picchi della galena, mostrano per quest'ultimo minerale che, anche dopo riscaldamento, esiste un certo disordine reticolare. Il fatto che

TABELLA 5
Valori di microdurezza estrapolata a temperature diverse

CAMPIONE	AMBIENTE			150			250			300			400		
	HVE	σ	d.s.	HVE	σ	d.s.	HVE	σ	d.s.	HVE	σ	d.s.	HVE	σ	d.s.
14	0	88.5	0.70	0.39			66.5	0.52	0.66				77.1	0.94	0.18
	1	88.2	0.60	0.63			66.5	0.29	0.83				77.6	0.86	0.29
13	0	68.3	1.87	0.81	68.2	1.83	0.82								
	1	67.8	1.67	0.91	67.8	1.64	0.69								
3	0	66.4	2.18	0.97			69.7	1.10	0.15	61.4	1.63	1.43	66.6	0.30	0.41
	1	66.4	1.99	0.95			69.7	0.72	0.22	61.2	1.48	1.02	66.6	0.10	0.37
10	0	61.5	1.05	0.55											
	1	61.6	0.67	0.73											
1	0	59.9	1.84	0.50											
	1	59.9	1.71	0.07											
5	0	59.2	1.87	1.29											
	1	59.0	1.89	1.19											
9	0	52.6	2.63	0.30			52.5	2.60	0.18	52.6	2.60	0.28			
	1	52.8	2.29	0.36			52.5	2.40	0.18	52.6	2.40	0.28			
11	0	104.1	0.69	1.30			76.0	0.18	1.07	76.0	0.21	0.89	75.6	0.27	0.86
	1	103.8	0.53	1.14			76.0	0.08	1.07	76.0	0.08	1.07	75.4	0.17	0.87
4	0	94.4	0.91	1.04			89.0	0.49	0.71	80.2	0.89	0.38			
	1	93.8	0.84	0.75			88.8	0.28	0.75	80.1	0.63	0.20			
12	0	90.1	2.21	0.78											
	1	89.3	2.06	0.50											
2	0	83.8	1.10	1.41			69.8	1.54	0.75	71.1	1.73	1.55	72.6	1.84	0.60
	1	84.1	0.75	1.87			69.6	1.30	0.63	71.7	1.23	1.45	72.6	1.57	0.43
6	0	70.5	0.83	0.65											
	1	70.0	0.76	0.68											
7	0	62.1	2.88	0.33											
	1	61.9	2.60	0.22											
8	0	61.0	2.04	0.56											
	1	60.9	1.76	0.52											

l'allargamento relativo al picco (200) risulti anormalmente basso (il valore misurato dell'allargamento, se dovuto a puri motivi strumentali, dovrebbe aumentare all'aumentare del valore di 2θ) indica che il disordine strutturale è rappresentato prevalentemente da slittamenti secondo i piani della $\{100\}$; ciò è in accordo con i dati di letteratura (DANA, 1947).

Non è possibile un confronto fra i comportamenti osservati ai raggi X prima e dopo riscaldamento della polvere con quelli delle misure di microdurezza. Il disordine strutturale messo in evidenza dai raggi X viene infatti introdotto in buona parte nel corso della macinazione e non rispetta quindi quello naturale del campione. Resta la chiara

conclusione che la macinazione è in grado di indurre un disordine strutturale che può essere ridotto per riscaldamento a 250°C.

4.2. I valori di microdurezza

Sulla base dei metodi di calcolo proposti da FRANZINI M., TROYSI M. (1979) assegnando alla media delle misure eseguite su quattro impronte un errore di $\pm 0,1 \mu\text{m}$, si valuta per σ (ritiro elastico) un errore di $\pm 0,11 \mu\text{m}$ e per HVE un errore di $\pm 0,20$ unità HV per HVE = 50, $\pm 0,36$ per HVE = 75 e $\pm 0,56$ per HVE = 100.

Per ogni temperatura, nella terza colonna, sotto l'indicazione d.s., è dato il valore della deviazione standard fra i valori di HV misu-

rati per i diversi carichi e i rispettivi valori (HVC) calcolati utilizzando la durezza estrapolata ed il ritiro elastico; il valore *d.s.* è una stima della attendibilità del modello usato per la rielaborazione dei dati (FRANZINI M., TROYSI M., 1979).

Nei solfuri è nota una variabilità di durezza da punto a punto anche su una stessa faccia e per uguale orientazione dell'impronta (GESUALDI M.F., tesina, 1981). Poichè, per i campioni con alto valore di *d.s.*, un accurato esame mostra che i dati ai singoli pesi hanno andamento casuale rispetto alla retta rappresentativa del modello usato per costruire la tabella n. 5 e che comunque non sono riconducibili al modello alternativo (FRANZINI M., TROYSI M., CECCHINI A., 1981) riteniamo che, nel caso specifico, il valore di *d.s.* sia una valida stima della variabilità di durezza all'interno di un singolo campione. I dati raccolti indicano che, per i campioni nei quali il valore *d.s.* è superiore a 3 volte l'errore stimato su HVE, la variazione di durezza al carico non può essere interamente spiegata dal modello adottato e formuliamo quindi l'ipotesi che in questi casi esistano variazioni locali di durezza contenute comunque entro qualche unità di HV.

Nei diversi campioni naturali, in entrambe le forme, si riscontra una notevole variazione di durezza e di σ . Dopo riscaldamento si osserva una tendenza alla diminuzione della deviazione standard; tale tendenza non è verificata per tutti i campioni.

Si nota inoltre anche una tendenza ad un leggero aumento della durezza nei campioni trattati a 400° C rispetto a quelli trattati a temperature più basse. Questo comportamento può essere interpretato, secondo quanto suggerito da STANTON e WILLEY (1969), come dovuto allo svilupparsi di effetti di

disordine dovuti al rapido raffreddamento del campione da 400° C a temperatura ambiente. La variazione di durezza a seguito di riscaldamento è più evidente nei campioni a durezza iniziale più alta; i valori dopo riscaldamento non risultano uguali per tutti i campioni anche se l'intervallo di variazione di HVE è nettamente ristretto (da 53 a 66 per {111} e da 61 a 80 per {100}). I campioni 7 e 8 mostrano, per la faccia (100), che il riscaldamento non consente di raggiungere, in campioni ad alta durezza iniziale, valori minimi in una galena; la stessa indicazione è fornita dal campione 9 per la faccia (111).

A parte gli effetti minori non approfonditi, se ne può concludere che la microdurezza Vickers estrapolata è più bassa sulla faccia (111) della galena che non sulla (100); i valori limite osservabili sarebbero rispettivamente 53 e 61.

5. Conclusioni

Le misure eseguite confermano le variazioni di durezza in campioni di galena a seguito di riscaldamento (STANTON R.L., WILLEY H.G., 1969). Il confronto con i dati diffrattometrici ai raggi X permette inoltre di affermare che tali variazioni sono dovute a deformazioni meccaniche che si realizzano prevalentemente secondo i piani {100}.

Per le galene si suggerisce un valore limite inferiore di HVE uguale a circa 53 per la faccia (111) e a circa 61 per la (100).

Nei campioni naturali si misurano su queste facce durezza spesso più alte. Ciò è un'indicazione dello stato di disordine reticolare del campione mentre la differenza tra il valore originale e quello ottenuto dopo riscaldamento è una indicazione della riduzione del disordine.

BIBLIOGRAFIA

- DANA (1947) - *System of mineralogy*. Wiley and Sons inc., London, 1, 200-204.
- DOELTER C., LEITMEIER H. (1926) - *Handbuch der Mineralchemie*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 4, 403-410.
- FRANZINI M., TROYSI M. (1978) - *Macrohardness derivation from microhardness measurements*. Rend. Acc. Naz. Lincei, ser. 8, 65, 185-189.
- FRANZINI M., TROYSI M. (1979) - *L'effetto del ritiro elastico dell'impronta sulle misure di microdurezza Vickers e Knoop - II. Discussione ed interpretazione dei dati*. Rend. Acc. Naz. Lincei, ser. 8, 66, 417-422.
- FRANZINI M., TROYSI M., CECCHINI A. (1981) - *La variazione della microdurezza alla penetrazione in funzione del carico di misura*. Rend. Acc. Naz. Lincei, ser. 8, 70, 271-278.
- STANTON R.L., WILLEY H.G. (1969) - *Natural Work-hardening in Galena, and its experimental reduction*. Ec. Geol., 65, 182-194.