

G. N A T T A

Analisi coi raggi X e struttura cristallina delle leghe
metalliche. Costituzione delle leghe cadmio-magnesio

:: LAVORO PREMIATO DALLA FONDAZIONE SCIENTIFICA
CAGNOLA DEL REGIO ISTITUTO LOMBARDO DI SCIENZE
E LETTERE. - PREMIO ORDINARIO 1925 :: :: :: ::

R O M A
TIPOGRAFIA EDITRICE ITALIA
Corso Umberto I, N. 20
1928

NAITA G. — Analisi coi raggi X e struttura cristallina delle leghe metalliche. Costituzione delle leghe cadmio-magnesio.

Anche nel campo delle leghe metalliche è di altissimo valore il contributo portato alla conoscenza della intima struttura cristallina dai metodi di analisi mediante i raggi X, sebbene questi siano stati solo da pochi anni introdotti nello studio delle leghe e per pochi sistemi siano stati applicati in modo accurato e completo.

Come è noto, tutti i cristalli, nel loro comportamento rispetto ai raggi X, presentano attraverso ai fenomeni di diffrazione un certo grado di simmetria, che in via di massima concorda od è poco superiore alla minima simmetria osservata a mezzo dei fenomeni ottici e fisici in genere. Oltre alla determinazione della simmetria e della forma cristallina, proprietà che per la maggior parte dei composti chimici intermetallici non è possibile determinare coi soliti mezzi cristallografici, l'analisi rontgenografica può fornire dati importantissimi, tanto nella determinazione delle grandezze atomiche, quanto nell'esame della disposizione degli atomi componenti nei reticoli dei composti. Come in diversi campi l'analisi coi raggi X ha potuto confermare l'esistenza di composti chimici o negarla e rivelare la ragione intima di certi fenomeni dipendenti dalla intima struttura cristallina, quale l'isomorfismo, così analoghi problemi possono venir affrontati nel campo delle leghe metalliche.

E' invero una proprietà generale della materia l'associazione delle molecole allo stato solido in cristalli e se questi non sono spesso riconoscibili con i mezzi ordinari, ciò è dovuto al fatto che le condizioni di formazione si sono opposte ad un lento e regolare sviluppo dei singoli germi cristallini. Non tutte le sostanze danno con facilità cristalli sufficientemente accresciuti da poter essere esaminati con gli ordinari mezzi della cristallografia e ciò in modo particolarmente raro avviene per le leghe che sono dotate di opacità tale da rendere estremamente difficile o impossibile il loro esame ottico, e che formano in generale durante la cristallizzazione degli aggregati nei quali i singoli cristalli sono strettamente compenetrati e difficilmente scindibili. Questa difficoltà supera l'analisi rontgenografica, colla quale si possono esaminare le più fini polveri cristalline o, il che equivale, aggregati di cristalli minutissimi e disordinatamente orientati.

Come coi raggi X è stato possibile determinare la struttura cristallina di molte sostanze finora ritenute amorfe per la finezza

dei loro granuli, così nel campo delle leghe, nell'esame di fotogrammi di eutectici finissimi e di certe miscele micrograficamente omogenee, risultarono perfettamente scindibili e calcolabili le linee dovute ai distinti fenomeni di diffrazione relativi ai diversi tipi di cristalli coesistenti.

Siccome ogni lega è caratterizzata dalla presenza di una o più fasi solide e siccome ciascuna fase è individuata da particolari tipi di cristalli, la conoscenza esatta della struttura cristallina di ogni singola fase rende possibile uno studio completo dell'intero sistema. L'analisi micrografica permette solo in modo superficiale ed incompleto tale identificazione, che invece l'analisi röntgenografica più frequentemente rende possibile e sicura, offrendo un efficace mezzo di controllo dei risultati ottenuti per altre vie.

Il semplice esame qualitativo della posizione e delle intensità relative delle linee o dei punti presenti in un fotogramma è sufficiente per lo più ad indicare una data fase ed a svelarne la presenza quando è mescolata ad un'altra fase diversa e conosciuta. Lo studio della sola posizione delle linee di un fotogramma conduce alla conoscenza dei simboli delle faccie che producono le singole riflessioni e quindi alla determinazione delle costanti cristallografiche dei cristalli esaminati; le intensità calcolate, per determinati tipi di struttura, in accordo con quelle sperimentali conducono inoltre alla determinazione della posizione degli atomi nella cella elementare, in accordo con la composizione chimica quantitativa.

Sinora per pochi composti intermetallici e per poche soluzioni solide è stata determinata la struttura atomica con esattezza; però per analogia con le soluzioni solide tra i comuni sali e con i composti chimici in genere, e in concordanza coi risultati ottenuti dall'esame coi raggi X delle leghe sinora esaminate (sebbene tali risultati non siano sempre in perfetto accordo con quelli precedentemente ottenuti con l'analisi termica), si possono ammettere, come base per l'esame dei fotogrammi ottenuti coi raggi X col metodo delle polveri le seguenti proposizioni:

1) *La lega è formata dalla miscela meccanica o eutectica di due fasi solide diverse.* — Si ritrovano nei fotogrammi separate ed in posizioni indipendenti dalla concentrazione le linee relative alle singole fasi.

Nel paragone delle riflessioni corrispondenti, dovute a due o più fasi coesistenti di simile struttura, si può ammettere che l'intensità delle riflessioni siano proporzionali, a parità delle altre condizioni, al peso molecolare ed alla concentrazione molecolare della relativa fase.

2) *La lega è formata da un composto intermetallico puro.* — Nel fotogramma ottenuto con il metodo delle polveri, si avrà un sistema di linee dipendenti unicamente dalla struttura cristallina del composto e del peso atomico degli atomi che lo compongono.

Non saranno presenti i sistemi di linee caratteristici per i singoli metalli componenti. In un sol caso speciale, e cioè quando il composto cristallizza nello stesso sistema e con una cella elementare di dimensioni analoghe o multiple di quelle di un metallo componente, si ha nel fotogramma, ottenuto con il metodo delle polveri, un sistema di linee simile a quello del metallo puro. Come vedremo meglio in seguito, in tale caso speciale il metodo di Debye, a meno che non si tenga conto con grande accuratezza delle intensità relative delle varie riflessioni, difficilmente può stabilire con certezza se si è in presenza di un composto e di una soluzione solida; solo il metodo di Laue può risolvere pienamente la questione e definire inoltre la vera dimensione della cella elementare.

Il composto intermetallico ha in generale una struttura cristallina sua propria, diversa da quella dei componenti ed una cella elementare che per lo più è di dimensioni maggiori. Qualche volta il composto appartiene alla stessa classe di simmetria di uno dei componenti ma spesso ha una simmetria inferiore. Si sono talvolta osservati nelle leghe di metalli, aventi ciascuno struttura semplicissima, dei composti con celle elementari grandissime, contenenti persino 50 ed anche più atomi. In questi casi è difficilissimo o per lo meno molto laborioso riuscire a determinare la posizione dei singoli atomi nella cella elementare.

3) *La lega è formata esclusivamente dalla soluzione solida di un metallo nell'altro.* — Si ha la sostituzione di atomi di un metallo ad alcuni dell'altro senza che il reticolo di questo venga sostanzialmente modificato.

Per lo più variano leggermente le dimensioni della cella elementare aumentando o diminuendo a seconda che l'atomo sostituito ha un diametro atomico maggiore o minore del metallo sostituito.

Nel fotogramma si hanno le linee del metallo che ha funzione di solvente spostate verso gli angoli di riflessione crescenti o decrescenti a seconda che la cella elementare del cristallo misto ha dimensioni minori o maggiori di quella del metallo solvente.

Quando due metalli, aventi diametro atomico non molto diverso tra di loro ed una cella elementare dello stesso tipo e di dimensioni simili, formano allo stato solido una serie ininterrotta di cristalli misti dall'uno all'altro senza nessun composto intermedio, si è in molti casi riscontrata una deformazione regolare del reticolo, che varia linearmente colla composizione e in modo continuo.

Questa relazione lineare tra composizione e dimensione della cella è indicata col nome di Legge di Vegard. Essa si verifica con buonissima approssimazione per le leghe sopra definite, ma pare che non si possa generalizzare ed applicare a tutti i casi di soluzioni solide.

Quando si ha invece una serie ininterrotta di cristalli misti senza composti intermetallici tra due metalli a e b , aventi diversa struttura, l'analisi coi raggi X ha mostrato che si ha sotto una certa percentuale x del metallo b il reticolo del metallo a , oltre una certa percentuale y dello stesso, il reticolo del metallo b . Per leghe aventi composizione intermedia fra x ed y si ha spesso la presenza contemporanea dei due reticoli. I due campi 0- x ed y -100 possono avere estensioni notevolmente diverse tra di loro e diverse nei vari casi, e nello stesso caso variare a seconda della temperatura. I due punti x ed y sono in generale distinti in leghe normalmente raffreddate, ma è probabile che per lunga ricottura presso il punto di fusione, l'intervallo x - y possa notevolmente diminuire ed in certi casi anche annullarsi.

Nel caso di solidificazione rapida e specialmente quando le curve dell'inizio e della fine della cristallizzazione sono notevolmente discoste, si avrà nel fotogramma la sovrapposizione delle riflessioni dovute ai singoli cristallini, e, se col variare della composizione variano notevolmente anche le dimensioni del reticolo, si avranno delle linee non nette ma più o meno sbandate che sono la somma di più linee leggermente spostate.

4) *Soluzione solida tra metallo e composto intermetallico.* — Anche in questo caso coll'esame röntgenografico si ritrovano normalmente le linee del composto, spostate dalla posizione che hanno per il composto puro, e più o meno sbandate a seconda delle condizioni di raffreddamento.

Non sempre però nelle leghe metalliche si ha la presenza di composti metallici puri o di soluzioni solide di composizione costante. Molto spesso si hanno miscele di un metallo o di un composto con soluzioni solide, o miscele di soluzioni solide di diverso tipo. In questi casi l'analisi coi raggi X risulta meno semplice ma sempre efficace, e nell'esame dei fotogrammi bisogna scindere le linee dovute a diverse fasi cristalline.

5) *Trasformazioni di fasi metalliche.* — Quando una fase per abbassamento di temperatura diventa instabile e si trasforma in altra fase stabile, tale modificazione è percepita dall'analisi rontgenografica con una variazione nella posizione e nel numero delle linee dei fotogrammi delle polveri.

Siccome il calore di trasformazione è in certi casi molto piccolo, non sempre coll'analisi termica è possibile percepirlo. Ciò specialmente si verifica quando la trasformazione avviene a temperatura bassa e quindi con piccola velocità, per cui lo sviluppo di calore che la accompagna è distribuito in un tempo molto lungo e diventa praticamente impercettibile.

Tali trasformazioni possono essere osservate anche con la micrografia e, quando sono causate da una scissione di cristalli misti

sono accompagnate da un'apparente omogenizzazione nell'aspetto delle sezioni. Questo si verifica anche allorchè si ha una scissione di un composto o di cristalli di miscela nei loro componenti. Siccome allo stato solido ed a bassa temperatura i nuovi cristalli formati non possono accrescersi risulteranno finissimi ed intimamente mescolati. Nessun indizio allora fornisce l'analisi micrografica per stabilire se il composto o i cristalli misti hanno subito una modificazione di fase, oppure se si sono scissi nei componenti puri o in cristalli di miscela di composizioni diverse. Questa questione può venire invece risolta efficacemente con l'analisi mediante i raggi X, osservando se dopo la trasformazione si hanno nel fotogramma delle nuove linee oppure quelle dei componenti puri o dei loro cristalli di miscela.

6) *Formula chimica del composto intermetallico.* — A questa importante ricerca non sempre i sistemi di analisi precedentemente impiegati sono sufficienti. E' facile determinarla quando il composto non forma cristalli misti o se tra questi si presenta con un massimo o con una netta discontinuità nella curva di solidificazione.

Quando invece il composto si presenta attraverso una serie continua di cristalli misti senza alterazione notevole della curva di solidificazione o con un incerto punto di transizione, detta determinazione col metodo termico è talvolta difficile. Lo dimostrano le diverse interpretazioni che sperimentatori diversi diedero in molti casi agli stessi sistemi.

D'altra parte il comune concetto di valenza scompare per i composti intermetallici e non può servire perciò come criterio fondamentale.

Coi metodi dei raggi X una volta che siano stabilite le dimensioni della cella elementare è possibile determinare il peso molecolare e quindi la formula del composto. Quello è eguale od è un sottomultiplo del prodotto del volume della cella per la densità diviso il peso dell'atomo di idrogeno.

E' necessario innanzitutto precisare esattamente cosa intendiamo per composto e per soluzione solida.

E' stato definito quale composto chimico ideale quello in cui tutti gli atomi che posseggono nel reticolo posizioni equivalenti, sono chimicamente identici. Invece fu definita quale soluzione solida quella in cui tutti gli atomi sono strutturalmente equivalenti ⁽¹⁾. La prima definizione appare esatta, non così la seconda, dalla quale risulterebbero in una soluzione solida ternaria due tipi di atomi sostituibili dal terzo. Però si può definire come soluzione solida ideale quella struttura nella quale tutte le posizioni del reticolo che sono occupate da un certo tipo di atomi possono essere occupate da atomi di natura diversa.

(¹) A. Westgren e G. Phragmén, *Philosophical Mag.*, 1, 313 (1925).

Solo in generale i metalli che hanno disposizioni e grandezze atomiche poco diverse appaiono nelle relative soluzioni solide seguire rigorosamente questa definizione, ed essi d'altra parte sono quelli che più facilmente si associano per dare larghe serie di cristalli misti, come analogamente avviene tra i composti non metallici, per quelli che hanno reticoli analoghi.

Sinora non è stato ancora sufficientemente chiarito se nelle soluzioni solide ordinarie la sostituzione degli atomi avvenga in generale in un modo regolare o no, cioè se nella cella elementare formata da un certo numero di atomi, questi possano venir sostituiti contemporaneamente ed irregolarmente da atomi diversi, oppure se la sostituzione avvenga esclusivamente per quegli atomi che occupano particolari posizioni nel reticolo.

Il Tammann ⁽²⁾ non solo sostiene la seconda ipotesi, ma ha cercato inoltre di dimostrare che le proprietà delle soluzioni solide variano non in modo continuo colla composizione, bensì subiscono degli sbalzi bruschi corrispondenti ai singoli multipli di una frazione della composizione: frazione che ha a suo denominatore il numero delle posizioni del reticolo sostituibili dagli atomi del soluto.

La dimostrazione sperimentale di questa teoria trovò molte difficoltà ed una larga schiera di oppositori: Il Tammann la dedusse in base a misure di corrodibilità su soluzioni solide. Però l'essere tale variazione graduale delle proprietà non sempre apprezzabili potrebbe dipendere dal fatto che nelle leghe raffreddate normalmente si è in presenza contemporanea di più cristalli di composizione diversa e presenti in quantità variabile a seconda della composizione della lega e della sua curva di raffreddamento.

Solo per un caso teorico di raffreddamento estremamente lento si potrebbero avere nella soluzione solida due tipi di cristalli misti tra i quali è compresa (riguardo alla composizione quantitativa) la lega studiata. Per una ricottura vicino al punto di fusione si dovrebbe in certi casi ottenere un'analogia omogenizzazione.

Le ipotesi del Tammann sono state molto discusse anche su basi röntgenografiche ⁽³⁾ e lavori recenti sembrano renderle improbabili come leggi generali.

È opinione del Westgren ⁽⁴⁾ che ha studiato varie leghe metalliche coi raggi X, che la sostituzione degli atomi avvenga in modo irregolare. In tal caso non si dovrebbero osservare delle differenze tra le intensità e il numero delle linee del fotogramma del metallo o composto puro e quelle dei fotogrammi delle solu-

⁽²⁾ *G. Tammann*, Lehrbuch der Metallographie, 3 Aufl., p. 832, Leipzig (1923); Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung, Leipzig (1919). ⁽³⁾ *M. von Laue*, Ann. Physik, 78, 167 (1925); *G. Tammann*, Ann. Physik, 79, 81 (1926); *A. E. van Arkel*, Physica, 4, 33 (1924); *F. Kirchner*, Ann. Physik, 42 [4], 59 (1922); *Bain*, Chem. Metall. Eng., 28, 68 (1923). ⁽⁴⁾ *A. Westgren* e *G. Phragmén*, loc. cit.

zioni solide. Infatti se avviene una sostituzione disordinata di atomi di un metallo a quelli di un altro, il fattore di struttura varia nello stesso rapporto per tutte le facce. Se invece la distribuzione degli atomi sostituenti avviene in modo regolare e solo per certe posizioni del reticolo, il fattore di struttura potrà variare, varierà la intensità delle riflessioni e potranno presentarsi nuove linee nei fotogrammi o scomparire altre preesistenti.

Se l'ipotesi di Tammann si avverasse, ognuna delle soluzioni solide a distribuzione atomica regolare verrebbe a soddisfare alla definizione, data da Westgren, di composto chimico. Le soluzioni solide ordinarie non sarebbero che fasi instabili, che per sufficiente ricottura si scinderebbero, secondo tale definizione, in composti chimici, di proprietà variabili a gradi colla composizione.

Il Rosenhain ⁽⁵⁾ cerca di distinguere le soluzioni dai composti supponendo che sia diversa l'energia interna: ammette che nei composti intermetallici le distanze tra i centri degli atomi sono diverse e notevolmente minori delle distanze normali, mentre questo non avverrebbe per le soluzioni solide. Questa teoria si basa sulla supposizione che le forze che uniscono gli atomi in un composto intermetallico siano di altro genere e più forti di quelle che uniscono atomi diversi in una soluzione solida.

Nega completamente questa supposizione il Westgren, il quale osserva che le distanze tra i centri degli atomi nei composti intermetallici non differiscono da quelle degli altri cristalli, e che le forze interatomiche che conducono alla formazione di soluzioni solide o di composti intermetallici sono le stesse e sono tutte di natura chimica.

Difatti una densità superiore a quella media dei componenti non si osserva solo nei composti ma anche nelle soluzioni solide: cosa che però per quest'ultime potrebbe in certi casi attribuirsi ad un migliore impacchettamento degli atomi di diametro diverso, piuttosto che ad una più stretta unione tra essi.

L'esame dei calori di formazione pare che si accordi con l'ipotesi superiormente accennate. Ogni composto ha un suo proprio calore di formazione. Quando si passa da un componente ad un altro o ad un composto, attraverso una serie ininterrotta di soluzioni solide, in generale si ha nel loro calore di formazione una variazione lineare che è all'incirca proporzionale al numero di atomi sostituiti nel reticolo. Questo si accorderebbe con l'ipotesi che per i composti intermetallici le forze che conducono alla formazione di cristalli misti o di composti sono della stessa natura.

Appare da ciò evidente la fecondità dei metodi dei raggi X, gli unici che possono risolvere l'importante problema della intima

⁽⁵⁾ *W. Rosenhain, Nature, 112, 832 (1923).*

struttura cristallina ed atomica delle leghe. Ma anche volendosi accontentare di una più modesta conoscenza dei sistemi si può usare questi metodi, talvolta con vantaggio sugli altri, precedentemente usati, che presi singolarmente presentano spesso notevoli lacune.

L'analisi termica, che è indubbiamente il metodo che ha fornito la maggiore messe di risultati importantissimi, si trova dubbiosa nell'esaminare le trasformazioni e lo smistamento dei composti o soluzioni solide, quando essi non avvengono con sufficiente velocità; non riesce a stabilire per le soluzioni solide, aventi una curva di fusione ad andamento continuo e crescente se si ha la soluzione solida in uno piuttosto che nell'altro dei componenti, inoltre riesce solo difficilmente ad assegnare con sicurezza la composizione di un composto, quando esso si forma attraverso una serie continua di soluzioni solide, presentanti nella curva di solidificazione massimi poco accentuati o incerti punti di transizione.

La micrografia pure è suscettibile di errori: potendo cristalli anisotropi essere corrosi diversamente a seconda delle faccie e quindi leghe omogenee presentare un aspetto eterogeneo; i composti o metalli puri lasciandosi riconoscere difficilmente dalle soluzioni solide di composizione vicina.

Durante la trasformazione di un composto o di una soluzione solida per ricottura non si può riconoscere col metodo micrografico se si è in presenza di un caso di allotropia, oppure se si ha una scissione in altri cristalli misti o nei componenti. Infatti allo stato solido le nuove fasi provenienti dalla trasformazione a bassa temperatura possono essere così finamente e intimamente mescolate da sembrare omogenee, l'accrescimento dei nuovi germi cristallini essendo a bassa temperatura lentissimo.

La misura delle densità non dà che scarsi risultati, perchè tanto i composti, quanto le soluzioni solide nei sistemi a componenti metallici hanno in genere pesi specifici leggermente inferiori e poco diversi da quelli che si calcolerebbero secondo una legge di proporzionalità tra composizione e densità dei componenti.

Questa differenza tra densità del composto e quella dei componenti è molto piccola per le leghe, a differenza di quanto si riscontra per gli ordinari composti ionici.

La conducibilità e la durezza, che hanno tanta importanza nella determinazione dei composti, non sono metodi sufficientemente sicuri, perchè, se la presenza di un massimo nella loro curva può confermare in generale la presenza di un composto o almeno di soluzioni solide con distribuzioni regolari di atomi, l'assenza di massimi non può assolutamente considerarsi come criterio valido per negarne l'esistenza. Numerosi sono i casi osservati di composti che non alterano l'andamento regolare della curva di conducibilità e di durezza. Non sempre i cristalli misti sono accompagnati da