

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

Chimica. --- *Influenza di impurezze gassose sulla ricristallizzazione dell'oro e dell'argento* ⁽¹⁾. Nota del Corrisp. N. PARRAVANO e di P. AGOSTINI.

Se si sottopone un metallo ad uno sforzo che lo deforma, si producono alterazioni degli edifici cristallini di cui risulta costituito, con formazione di una struttura fluidale risultante di pacchetti di lamelle metalliche spostati nella direzione in cui si effettua la deformazione. Se si opera a caldo, a mano a mano che i pacchetti di lamelle si vanno formando, essi si risaldano e ricostituiscono nuovamente cristalli equiassi per modo che nella struttura del metallo deformato a caldo non si trovano i segni della deformazione subita.

Se invece la deformazione si compie a una temperatura sufficientemente bassa perchè la velocità di ricristallizzazione delle lamelle non sia più sufficiente ad eliminare gli effetti della deformazione progressiva, si ritrovano allora nel metallo i segni della deformazione e la durezza conseguenti. Nel caso estremo in cui la lavorazione viene effettuata a freddo, la variazione di struttura è profonda e l'aumento di durezza fortissimo; al microscopio si può arrivare a non discernere più una struttura cristallina nella massa. I metalli lavorati a freddo si dice che sono « incruditi ».

Ogni sistema ha tendenza a dissipare l'energia potenziale che può trovarsi a possedere. E i contorni dei cristalli contengono indubbiamente dell'energia accumulata: i seguaci della teoria dello stato amorfo la identificano con il calore di fusione del metallo; quelli che non ammettono l'esistenza di metallo amorfo affermano invece trattarsi di pura e semplice energia superficiale. A temperatura ordinaria, le resistenze interne si oppongono alla dissipazione di energia con formazione di un nuovo assetto cristallino; ma se si eleva la temperatura, le resistenze interne diminuiscono e il metallo tende verso il suo assetto strutturale stabile.

La ricottura perciò provoca la ricristallizzazione delle masse metalliche con conseguente soppressione dei fenomeni di incrudimento prodotti dalla lavorazione a freddo.

La ricristallizzazione dei metalli incruditi è stata oggetto di un gran numero di ricerche; e se molto si conosce sul modo in cui essa si compie, è pur vero che rimangono tuttora numerosi ed interessanti fenomeni da accertare. Fra questi abbiamo rivolto l'attenzione all'influenza che sulla ricristallizzazione possono esercitare piccole quantità di impurezze presenti nei metalli.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

Abbiamo potuto infatti trovare nella letteratura alcune indicazioni in proposito. Johnson⁽¹⁾ ricorda che il rame arsenicale, a differenza di quello elettrolitico, non si addolcisce a 200°, e che il nichel e l'antimonio agiscono anche essi innalzando la temperatura a cui il rame si rincuoe. Hudson⁽²⁾ ha trovato, e Murray⁽³⁾ e Smalley⁽⁴⁾ hanno confermato, che la presenza dell'arsenico negli ottoni ritarda l'accrescimento dei cristalli; e d'altra parte Mathewson⁽⁵⁾ ha stabilito che l'ossigeno ritarda la ricristallizzazione nel rame.

Molto notevole in questo senso è il fatto scoperto da Rose⁽⁶⁾, e confermato da Phelps⁽⁷⁾, che le piccole quantità di idrogeno che possono essere assorbite dall'oro fuso in un ambiente gassoso che ne contiene, innalzano di circa 150° la temperatura di ricottura di esso (per temperatura di ricottura Rose e Phelps intendono quella a cui il metallo diventa quasi completamente addolcito e ricristallizzato in mezz'ora).

Abbiamo voluto pertanto precisare meglio questo fenomeno ed esaminare l'influenza che sulla temperatura di ricottura dell'oro e dell'argento esercitano impurezze gassose di vario genere.

A questo scopo abbiamo preparato numerosi bottoncini di oro e di argento che abbiamo fusi e lasciati raffreddare:

- a) nel vuoto,
- b) in ambiente di idrogeno,
- c) " " di ossigeno,
- d) " " di azoto,
- e) " " di anidride carbonica;

e sui campioni ottenuti si è studiato in che modo procede la ricristallizzazione.

I bottoncini di oro furono ottenuti fondendo per due volte successive rispettivamente nel vuoto, nell'idrogeno e nell'ossigeno, del metallo preventivamente fuso all'aria. Il metallo, che era servito per le esperienze nel vuoto, venne quindi impiegato per le prove con azoto fondendolo di nuovo per due volte successive in ambiente di azoto.

Per le esperienze con anidride carbonica si adoperò invece il metallo che era servito prima per le prove in ossigeno, rifondendolo, sempre due volte, in ambiente di anidride carbonica.

(1) *Inst. Metals*, 8, 122 (1912).

(2) *Inst. Metals*, 16, 18 (1916).

(3) *Inst. Metals*, 16, 67 (1916).

(4) *I. Soc. Ch. Ind.*, 36, 429 (1917).

(5) *Int. Zeit. Metall*, 9, 1 (1916).

(6) *Inst. Metals*, 9 (1912); *ibid.*, 10 (1913).

(7) *Inst. Metals*, 12, 125 (1914).

I bottoncini di argento, avendo a disposizione una maggiore quantità di metallo, furono preparati rifondendo nelle diverse condizioni il metallo precedentemente fuso all'aria.

Numerose proprietà variano col grado di incrudimento di un metallo: fra esse si presta ad una misura esatta la durezza. Per stabilire gli effetti della ricottura, ci siamo perciò serviti della durezza misurata a mezzo dello scleroscopio di Shore ⁽¹⁾ che permette di lavorare speditamente e con campioni di metallo di spessori molto piccoli (fino a 0,6-0,7 mm.).

Le ricerche si riferiscono a metalli teneri e perciò si è adoperato lo scleroscopio con il maglietto amplificatore. Dai valori così ottenuti si potrebbe passare con una certa approssimazione ai valori di durezza Brinell; ma le relazioni di durezza Shore e durezza Brinell non sono sempre ben nette, e d'altra parte a noi non interessava stabilire valori assoluti di durezza.

I valori di durezza sono ciascuno la media di almeno 10 osservazioni. Lo scarto maggiore tra i valori ottenuti nelle 10 osservazioni non superava mai le 3 unità.

I campioni, preparati fondendo nella maniera detta i due metalli, erano in genere dei blocchetti di 7 mm. di altezza; essi venivano laminati a freddo in modo da diminuirne successivamente l'altezza e ottenere lamine dello spessore di 0,8 mm.

La ricotture vennero fatte: a 100°, 150°, 200°, 250°, 300°, 350°, 400° nel caso dell'oro, e a 100°, 110°, 120°, 130°, 150°, 200°, 300°, 400° nel caso dell'argento, in stufe ad aria riscaldata a gas o elettricamente.

L'oro adoperato nelle esperienze aveva un titolo di 998/1000 e l'argento di 999/1000. Dopo le fusioni il titolo in entrambi i casi era rimasto inalterato.

I risultati delle esperienze sono riassunti nei due diagrammi 1 e 2 dove sono riportati sulla ordinata le durezze Shore e sull'ascissa i tempi di ricottura. È evidente da essi l'azione ritardatrice che sulle velocità di ricristallizzazione dei due metalli esercitano l'idrogeno in maggiore e l'azoto in minore misura.

In entrambi i casi la curva di durezza per il metallo fuso nel vuoto (circa 1 mm. di Hg.) ha una posizione intermedia fra quelle dell'idrogeno e dell'azoto, e quella dell'anidride carbonica e dell'ossigeno. Evidentemente con la depressione usata non si riesce a liberare i due metalli dalle impurezze gassose che contengono dopo la fusione all'aria.

La fusione in atmosfera di ossigeno dà il metallo che ricristallizza a temperatura più bassa. L'ossigeno è perciò un purificatore di questi due metalli; e ciò corrisponde alla pratica, che viene seguita in molte fonderie di

⁽¹⁾ L'apparecchio ci è stato messo cortesemente a disposizione dall'ing. Pavone della ditta Coe e Clerici di Milano. All'uno e all'altra esprimiamo pubblicamente le nostre più vive grazie.

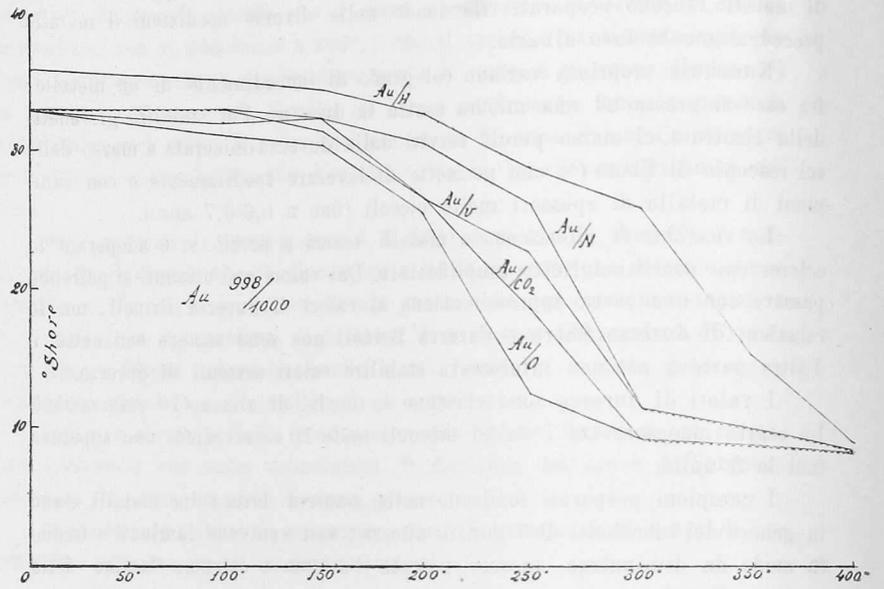


FIG. 1.

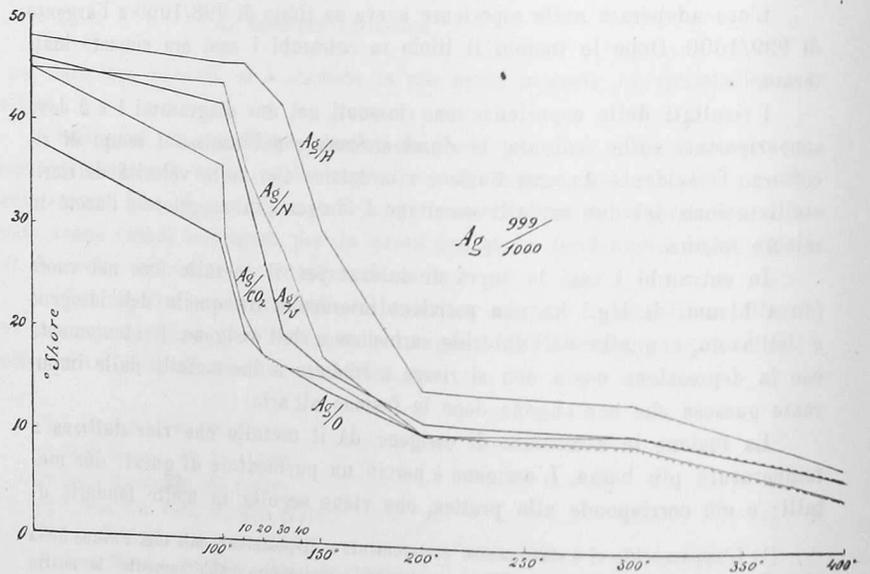


FIG. 2.

argento, di aggiungere al metallo fuso prima della solidificazione un po' di salnitro.

Se la ricristallizzazione è prodotta, come molti ritengono, dalla tensione superficiale, questa notevole influenza che impurezze gassose esercitano sulla ricristallizzazione non può meravigliare, poichè, alla stessa maniera che per i liquidi, è presumibile che le impurezze producano l'abbassamento della tensione superficiale anche nei solidi.

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Le classi di forme aritmetiche di Dirichlet appartenenti ai generi della specie principale.* Nota I del dottor ALBERTO MARIO BEDARIDA, presentata dal Corresp. GUIDO FUBINI.

1. — Sia D un numero intero razionale e consideriamo le forme aritmetiche, binarie, quadratiche di Dirichlet:

$$(1) \quad f \equiv (a, b, c) \equiv ax^2 + 2bxy + cy^2,$$

appartenenti al corpo $K(\sqrt{-1})$, o campo di Gauss, a determinante $b^2 - ac = D$.

Indichiamo con p_1, p_2, \dots, p_r i fattori razionali, primi, dispari, diversi di D , per i quali sia $p_i \equiv 3 \pmod{4}$, ($i = 1, 2, \dots, r$), quindi primi anche nel corpo $K(\sqrt{-1})$ ed invece con q_1, q_2, \dots, q_s i suoi fattori razionali, primi, dispari, diversi, per i quali sia $q_j \equiv 1 \pmod{4}$, ($j = 1, 2, \dots, s$), quindi scindibili, nel corpo $K(\sqrt{-1})$, in due fattori primi coniugati $q_j = \pi_j \pi_{j_0}$; e poniamo $\pi_j = \pi'_j + i\pi''_j$ ed inoltre $r + s = n$.

Osserviamo che, nel seguito, le forme che considereremo saranno sempre del tipo delle (1) ed inoltre, primitive di prima specie, cioè a, b, c ed $a, 2b, c$, saranno due terne di numeri primi tra di loro, nel corpo $K(\sqrt{-1})$; e ciò sarà inteso tacitamente.

Consideriamo ora i generi definiti dalle seguenti relazioni (1).

$$(2) \quad \left[\frac{f}{p_1} \right] = +1, \left[\frac{f}{p_2} \right] = +1, \dots, \left[\frac{f}{p_r} \right] = +1,$$

$$\left[\frac{f}{\pi_1} \right] \left[\frac{f}{\pi_{1_0}} \right] = +1, \left[\frac{f}{\pi_2} \right] \left[\frac{f}{\pi_{2_0}} \right] = +1, \dots, \left[\frac{f}{\pi_s} \right] \left[\frac{f}{\pi_{s_0}} \right] = +1,$$

$$\alpha = (-1)^{1/4(f_1^2 + f_2^2 - 1)} = +1, \quad \beta = (-1)^{1/8[(f_1 + f_2)^2 - 1]} = +1,$$

$$\gamma = (-1)^{f_2} = +1;$$

(1) Per la teoria dei generi delle forme di Dirichlet, cfr. la mia Nota: *Il genere nelle forme aritmetiche di Dirichlet, secondo un teorema di Eisenstein.* Rend. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere, serie II, vol. LIV, fasc. VI-X (1921).