
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RICCARDO SERSALE, PAOLO GIORDANO ORSINI,
ROSARIO AIELLO, GIUSEPPE FRIGIONE

**Sulla costituzione dei prodotti di neoformazione che
si originano per contatto di scorie d'alto forno,
temperate, con soluzione satura di calce**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.3, p. 369–379.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_3_369_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Sulla costituzione dei prodotti di neoformazione che si originano per contatto di scorie d'alto forno, temprate, con soluzione satura di calce.* (*) Nota di RICCARDO SERSALE, PAOLO GIORDANO ORSINI, ROSARIO AIELLO e GIUSEPPE FRIGIONE, presentata (**) dal Corrisp. G. MALQUORI.

In una precedente ricerca ⁽¹⁾ abbiamo sistematicamente seguito il decorso del processo d'idratazione di loppe basiche d'alto forno, temprate, poste in contatto con soluzione costantemente satura d'idrossido di calcio, con lo scopo di valutare il quantitativo medio di calce che risulta fissabile da parte di dette loppe in presenza di eccesso di fase liquida e di rilevare la morfologia dei composti di neoformazione. Sulla base dei caratteri morfologici, principalmente, si sono poi tratte alcune deduzioni in riguardo alla natura dei predetti composti.

Abbiamo creduto interessante approfondire le ricerche in tale direzione e con la presente Nota diamo conto dei risultati conseguiti sottoponendo ad indagine, in diffrazione elettronica ed in diffrazione dei raggi X, i prodotti di neoformazione che si originano a seguito dell'idratazione delle loppe d'alto forno, con lo scopo di apportare un utile contributo alle conoscenze sulla costituzione di tali prodotti.

* * *

Il processo d'idratazione della loppa basica d'alto forno, se anche non ancora completamente chiarito in ogni suo aspetto, ha costituito oggetto di numerose ed accurate ricerche che hanno fornito una serie di dati di notevole interesse ⁽²⁾, riportati nella più recente letteratura.

Per quanto concerne i prodotti di neoformazione, nel caso dell'attivazione con calce delle loppe stesse, le opinioni risultano così riassumibili.

Chatterji e Lahiri ⁽³⁾ ritengono che a seguito dell'idratazione dei grani di loppa basica si formino miscele di alluminato di calcio idrato e di idrogranato, mentre si formerebbe gehlenite idrata a partire da loppe povere di calce e nelle quali il rapporto Al_2O_3/SiO_2 risulti minore di 1.

(*) Istituto di Chimica Industriale dell'Università di Napoli, febbraio 1965.

(**) Nella seduta del 13 marzo 1965.

(1) R. SERSALE, P. GIORDANO ORSINI, *Idratazione e trasformazione della loppa d'alto forno per contatto con soluzione d'idrossido di calcio*, « Atti Acc. Sc. fis. e mat. », III, 3, 9, 1. Napoli (1960). « Atti Convegno Produz. Applicaz. Cementi Siderurgici », 233. Napoli (1960).

(2) N. KRAMER, *Blast-furnace slags and slag cements*, « Fourth Int. Symp. Chem. Cements, Proceedings », II, 957, Washington (1962).

(3) S. CHATTERJI, D. LAHIRI, *A note on the activation of granulated blast furnace slag*, « Science and Culture », 22, 514 (1957).

In sostanza, la formazione di idrogranati dipenderebbe dall'elevata concentrazione di calce delle soluzioni (soluzione soprasatura) ^{(4), (5)}.

Come prodotto collaterale della suddetta idratazione si forma altresì silicato di calcio idrato ^{(2), (1)} e, come è noto, la concentrazione d'idrossido di calcio della soluzione esercita un ruolo determinante ai fini del tipo di idrato di neoformazione.

Secondo Locher ⁽⁶⁾, - il quale ha studiato una serie di vetri del sistema ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ attivati, dopo conveniente macinazione, con clinker di portland o con calce, e saggianti successivamente in forma di piccole focacce di malta, - fra i prodotti di neoformazione maggiormente responsabili dell'insorgere delle resistenze meccaniche sono da annoverarsi: gehlenite idrata (per vetri a contenuto iniziale medio di Al_2O_3), silicato di calcio idrato (per vetri a contenuto alto di silice e basso di allumina), alluminato di calcio idrato (per vetri a basso contenuto iniziale di silice e ad alto contenuto di allumina), silico-alluminato di calcio idrato (gehlenite idrata) (per vetri a contenuto medio di silice e di allumina).

La gehlenite idrata non sarebbe stabile, nelle condizioni di cui sopra, ma si trasformerebbe, sempre secondo il predetto autore ⁽⁶⁾, a seguito di fissazione di calce, in un idrogranato di composizione approssimativa: $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ⁽⁷⁾.

A partire da vetri a contenuto di Al_2O_3 minore di 18%, - com'è il caso ordinario delle loppe d'alto forno, per la produzione di ghisa da acciaieria - Locher ⁽⁶⁾ ha rivelato, a mezzo di indagine roentgenografica, presenza di quantità assai basse di gehlenite idrata, unitamente ad assai modeste quantità di alluminato di calcio idrato. Considerato che il contenuto iniziale di calce dei vetri è insufficiente per la formazione di alluminato idrato ricco di calce, l'autore ⁽⁶⁾ avanza l'ipotesi che l'allumina dei vetri più poveri di quest'ultima sia anch'essa legata come gehlenite idrata. Quest'ultimo composto, poi, non sarebbe agevolmente rilevabile col predetto mezzo d'indagine, stante il fatto che nelle paste esso risulta mal cristallizzato, al pari del silicato di calcio idrato.

(4) F. H. DÖRR, *Untersuchungen im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$* , Dissertation, Univ. Mainz (1956).

(5) C. H. SCHMITT, *Versuche zur Aufklärung der Erhärtung von Zementen; Untersuchungen in dem eisenhaltigen Systemen, gebildet aus den Komponenten CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , H_2O* , Dissertation, Univ. Mainz (1957).

(6) F. W. LOCHER, *Hydraulic properties and hydration of glasses of the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$* , « Fourth Int. Symp. Chem. Cements, Proceedings », I, 267, Washington (1962).

(7) Riteniamo utile a questo punto ricordare che secondo una nostra recente ricerca, espletata in condizioni assai diverse da quelle di Locher ⁽⁶⁾ e cioè in presenza di eccesso di fase liquida, l'idrogranato da noi ottenuto, per contatto alla temperatura ambiente di un vetro di composizione gehlenitica con soluzione costantemente satura di calce, ci risulta meno ricco di silice e di formula: $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}$, $4 \text{SiO}_2 \cdot 5$, $2 \text{H}_2\text{O}$ (cfr. G. MALQUORI, R. SERSALE, R. AIELLO, *Sul comportamento della gehlenite idrata in soluzione satura di idrossido di calcio*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XXXVI, fasc. I, Roma (1964)).

Smolczyk⁽⁸⁾ ha sottoposto ad analisi roentgenografica circa 100 paste di cemento d'alto forno a differente grado di stagionatura ed ha riscontrato soltanto per uno o due campioni la presenza, alle brevi stagionature, di un debolissimo picco, attribuibile alle gehlenite idrata. L'autore⁽⁸⁾ ha poi constatata la scomparsa del predetto picco, dopo 28 giorni di stagionatura.

Rossetti e Schippa⁽⁹⁾, a seguito dell'idratazione con soluzione satura di calce di vetri del sistema $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, hanno riscontrato, per qualche composizione iniziale simile a quella delle loppe d'alto forno e per tempi di contatto dell'ordine dei 40 giorni, i seguenti composti di neoformazione: silicato di calcio idrato, alluminato tetracalcico idrato e gehlenite idrata; non hanno invece rilevato presenza d'idrogranato.

TABELLA I.

(percentuale sul secco a 105° C)

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	32,23	33,52	29,94	28,57	32,11	41,42
Al ₂ O ₃ (+ TiO ₂)	14,27	13,82	15,43	16,18	10,73	11,49
Fe ₂ O ₃	1,87	1,52	1,64	5,12		
Mn ₃ O ₄	0,21	0,24	0,79	0,44		
CaO	41,63	42,70	41,31	36,29	57,40	47,22
MgO	5,17	5,20	6,51	7,91		
S _{tot}	0,86	0,80	1,24	1,39		
Na ₂ O	2,09	1,08	0,66	0,50		
K ₂ O	0,62	0,65	0,73	0,20		
H ₂ O ⁺	1,03	—	1,34	3,37		
	99,98	99,77	99,59	99,97	100,24	100,13

PARTE SPERIMENTALE.

Per l'espletamento delle indagini siamo partiti dai materiali di composizione riportata in tabella I. Si tratta di tre loppe d'alto forno, basiche, industriali (camp. nn. 1, 3 e 4), nonché di due vetri, preparati in laboratorio (camp.

(8) H. G. SMOLCZYK, Discussion to the: *Hydraulic properties and hydration of glasses of the system CaO—Al₂O₃—SiO₂*, « Fourth Int. Symp. Chem. Cements, Proceedings », I, 275, Washington (1962).

(9) A. V. ROSSETTI, G. SCHIPPA, *Reattività di vetri di composizione compresa fra C₂AS (gehlenite) e C₂MS₂ (akermanite)*, « Ric. Sc. », 34, 2 (1964).

5 e 6), con lo scopo di indagare sull'influenza esercitata dal rapporto CaO/SiO_2 nel prodotto di partenza, sulla natura dei solidi di neoformazione. Abbiamo altresì esteso l'indagine al campione n. 1 preventivamente fuso in forno Tammann e successivamente granulato in getto d'acqua dolce (campione n. 2), con lo scopo di disporre di un campione di loppa a più alto grado di vetrosità. Infatti, per fusione e successiva tempra del campione n. 1, si è ottenuto il campione n. 2 che presenta un grado di vetrosità dell'ordine del 99%, senza aver subito significative variazioni di composizione.

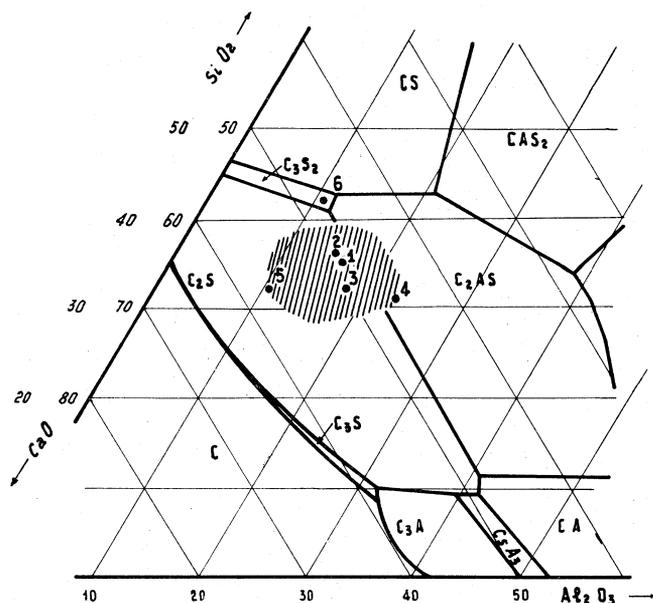


Fig. 1. - Composizione chimica dei campioni di cui alla Tabella I, riferita ai tre costituenti fondamentali.

La composizione dei campioni esaminati, riferita ai tre loro costituenti fondamentali, è poi indicata dai punti in nero che compaiono sul diagramma ternario $\text{SiO}_2\text{—CaO—Al}_2\text{O}_3$ (fig. 1).

I materiali di partenza di cui sopra sono stati polverizzati, staccati al vaglio di 10.000 maglie/cm², essiccati in stufa a 105°C e posti in contatto, in costante agitazione, con soluzione permanentemente satura d'idrossido di calcio, in due serie di bottiglie di polietilene: l'una da adoperarsi, dopo tempi di reazione relativamente brevi, per le osservazioni e le diffrazioni elettroniche, l'altra da impiegare, dopo tempi di reazione più prolungati e dopo opportuno recupero ed essiccazione del corpo di fondo, per le indagini roentgenografiche.

INDAGINI IN MICROSCOPIA ELETTRONICA.

I prodotti di neoformazione che ci è riuscito di porre in luce attraverso l'indagine al microscopio elettronico - a partire da tutti i campioni di cui alla Tabella I, preventivamente mantenuti in contatto con soluzione costan-

temente satura di calce – sono riportati in Tav. I e sostanzialmente si presentano: come cristalli di *habitus* esagonale e come masse fibrose od aghiformi.

I preparati sono stati allestiti con le medesime modalità descritte in precedenti lavori ⁽¹⁾, ⁽¹⁰⁾. All'atto dell'allestimento dei preparati, le soluzioni erano ancora sature di calce.

La micrografia n. 1 si riferisce al corpo di fondo ottenuto dal campione n. 3, mantenuto in contatto con soluzione satura di calce per un tempo di circa 10 giorni. Sono riconoscibili lamelle esagonali in via di formazione.

La micrografia n. 2 è stata ottenuta dal corpo di fondo relativo al campione n. 5, dopo reazione di circa 40 giorni con soluzione satura di calce. Sono visibili cristalli di *habitus* esagonale ben formati, nonché cristalli a sezione rombica costituiti da idrossido di calcio.

La micrografia n. 3 rappresenta il diagramma di diffrazione elettronica (« selected area » ⁽¹¹⁾) di uno dei cristalli in micrografia n. 2. Detto diagramma, come posto in luce in un precedente lavoro ⁽¹²⁾, può attribuirsi sia all'alluminato tetracalcico idrato, sia alla gehlenite idrata, stante la coincidenza delle distanze reticolari basali di entrambi i su indicati composti.

La micrografia n. 4 è stata ottenuta a partire dal corpo di fondo relativo al campione n. 5, dopo reazione di circa 80 giorni con soluzione permanentemente satura di calce. Sono visibili masse fibrose ed aghiformi di silicato di calcio idrato di tipo tobermoritico, nonché cristalli a sezione rombica.

La micrografia n. 5 riproduce lo stesso composto neoformato per reazione di 100 giorni circa dal campione n. 1 con soluzione permanentemente satura di calce.

La micrografia n. 6 rappresenta il diagramma di diffrazione elettronica (« selected area ») di dette masse. Gli anelli di diffrazione corrispondono ai riflessi relativi ai principali piani « prismatici » dei composti del gruppo della tobermorite ⁽¹³⁾.

A completamento delle indagini abbiamo rilevato, a partire dai medesimi corpi di fondo, anche i diagrammi di diffrazione elettronica in « general area » ⁽¹¹⁾.

(10) R. SERSALE, P. GIORDANO ORSINI, R. AIELLO, *Sulla costituzione dei prodotti di reazione di talune zeoliti e piroclastiti con soluzione satura di calce*, Nota I, *Microscopia elettronica dei cristalli di habitus esagonale*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », Cl. Sc. fis. mat. e nat., ser. VIII, vol. XXXIV, 537, Roma (1963).

(11) P. GIORDANO ORSINI, R. AIELLO, *Diffrazione elettronica di cristalli lamellari. Discriminazione fra cristalli di alluminato tetracalcico idrato e di gehlenite idrata*, « La Ric. Sc. », Roma (1965).

(12) R. SERSALE, P. GIORDANO ORSINI, R. AIELLO, *Analogie strutturali fra alluminato tetracalcico idrato e gehlenite idrata*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », Cl. Sc. fis. mat. e nat. ser. VIII, vol. XXXIV, fasc. 3, 274. Roma (1963).

(13) Å. GRUDEMÖ, *The microstructure of the hardened cement paste*, « Fourth Int. Symp. Chem. of Cements, Proceedings », I, 349, Washington (1962).

(14) H. ZUR STRASSEN, *Die Chemischen Reaktionen bei der Zementerhärtung*, « Zement-Kalk-Gips », II, 137 (1958).

TABELLA II.

Distanze reticolari ed assegnamenti rilevati dai diagrammi di diffrazione (« general area »).

(I numeri che distinguono ciascuna colonna corrispondono ai campioni in Tabella I).

1	2	3	4	5	6	Assegnamenti ed indici cristall.
$d(hkl)$	$d(hkl)$	$d(hkl)$	$d(hkl)$	$d(hkl)$	$d(hkl)$	
		3,89		3,89		G (102)
		3,06		3,06		A (102)
2,86		2,85	2,86		2,86	Pr (110)
2,79			2,79		2,79	G (111)
2,69			2,69		2,69	A (111)
2,59			2,60		2,59	G (112)
2,47	2,48	2,47	2,48	2,48	2,47	Pr (200)
2,36					2,36	A (201)
		2,31	2,32	2,31		A (112)
	2,09	2,09		2,09		A (202)
1,95	1,93	1,93		1,93		A (113)
	1,87	1,87		1,86		Pr (210)
1,64		1,64			1,64	G (301)
	1,62		1,62	1,62		A (301)
1,59		1,60	1,59	1,59		G (302)
	1,52	1,52	1,52	1,51		A (302)
	1,43	1,43	1,43	1,44		Pr (220)
	1,34	1,34				G (312)
	1,30	1,30				A (312)
	1,23			1,23		G (401)
	1,18			1,17		A (402)
	1,15			1,14		Pr (320)
			1,12			G (322)
	1,04			1,04		A (323)

G = riflessi relativi ai piani reticolari della gehlenite idrata;

A = riflessi relativi ai piani reticolari dell'alluminato tetraaluminico idrato;

Pr = riflessi relativi ai piani reticolari « prismatici », comuni ad A e G.

TABELLA III.

Distanze reticolari ed intensità relative desunte dai roentgenogrammi.

(I numeri in testa a ciascuna colonna corrispondono ai campioni di cui alla Tabella I).

1		2		3		4		5		6		Assegnamenti ed indici cristall.
Int. rel.	$d(hkl)$	Int. rel.	$d(hkl)$	Int. rel.	$d(hkl)$	Int. rel.	$d(hkl)$	Int. rel.	$d(hkl)$	Int. rel.	$d(hkl)$	
<i>m</i>	14,50	<i>m</i>	14,30	<i>m</i>	14,20	<i>md</i>	14,25			<i>d</i>	14,00	T (002)
<i>f</i>	7,83	<i>f(l)</i>	7,78	<i>f</i>	7,74	<i>f</i>	7,79	<i>md</i>	7,81	<i>f</i>	12,40	G (001)
<i>d(l)</i>	3,89	<i>d</i>	3,87	<i>m</i>	3,87	<i>d</i>	3,89		4,89	<i>d(l)</i>	7,78	A (001)
<i>dd(l)</i>	3,39	<i>dad(l)</i>	3,36	<i>d(l)</i>	3,37	<i>dd</i>	3,38	<i>dd(l)</i>	3,36	<i>d(l)</i>	6,32	G (002)
<i>f(l)</i>	3,04	<i>f(l)</i>	3,04	<i>f(l)</i>	3,04	<i>m(l)</i>	3,04	<i>m</i>	3,04	<i>f</i>		Pr (100)
<i>m</i>	2,86	<i>d</i>	2,87			<i>dd</i>	2,87		2,62	<i>m</i>		G (003)
<i>d</i>	2,63								2,29	<i>d(l)</i>	4,18	A (002)
<i>dd(l)</i>	2,47	<i>dd</i>	2,29	<i>d</i>	2,29	<i>dd</i>	2,30	<i>dd(l)</i>	2,29	<i>mf</i>	3,86	G (002)
<i>ddd(l)</i>	2,30			<i>d</i>	1,93			<i>dd</i>	1,92	<i>dd</i>	3,38	I (321)
<i>dd(l)</i>	1,93			<i>d</i>	1,83			<i>dd</i>	1,82	<i>dd</i>	3,04	I (220)
<i>dd(l)</i>	1,82			<i>d</i>	1,66			<i>dd</i>	1,82	<i>m(l)</i>	2,87	Pr (110)
										<i>m(l)</i>	2,61	Pr (200)
										<i>m(l)</i>	2,49	I (521)
										<i>m(l)</i>	2,29	T (040)
										<i>m(l)</i>	1,83	Pr (300)
										<i>m(l)</i>	1,66	

A = riflessi relativi ai piani reticolari dell'alluminato tetracalcico idrato;

G = riflessi relativi ai piani reticolari della gehlenite idrata;

Pr = riflessi relativi ai piani reticolari « prismatici » comuni ad A e G;

T = riflessi relativi ai piani reticolari del silicato di calcio idrato di tipo tobermoritico;

I = riflessi relativi ai piani reticolari di un termine della serie degli idrogenati (C₃AH₆-C₃AS₂);*f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *l* = larga; *dd* = debole.

Come è stato posto in luce in una precedente Nota ⁽¹¹⁾, il rilevamento dei diagrammi con tale tecnica consente di discriminare i riflessi relativi all'alluminato tetracalcico idrato, da quelli relativi alla gehlenite idrata, discriminazione che, ai tempi brevi di reazione (inferiori, cioè, ai 30 gg.), risulta assai più disagiata per via roentgenografica, stante il fatto che i suddetti prodotti di neoformazione ai tempi brevi di reazione sono mal cristallizzati ⁽⁶⁾.

In Tabella II sono riportate le distanze reticolari rilevate dai diagrammi su ricordati, nonché i relativi assegnamenti. Poiché dai diagrammi ottenuti a partire da ciascun campione preso in esame è stato possibile individuare i medesimi composti di neoformazione, in Tav. II (n. 1) riportiamo soltanto uno dei diagrammi rilevati e precisamente quello che si riferisce al corpo di fondo ottenuto dal campione n. 4, dopo circa 15 giorni di reazione con soluzione satura di calce.

Può constatarci dall'esame dei valori in Tabella II che a partire da ogni campione esaminato, fra i composti di neoformazione di *habitus* esagonale sono da annoverarsi sia l'alluminato tetracalcico idrato, sia la gehlenite idrata.

INDAGINI ROENTGENOGRAFICHE.

In Tabella III riportiamo le distanze reticolari, le intensità relative, nonché gli assegnamenti, desunti dai roentgenogrammi ottenuti a partire dai corpi di fondo relativi a tutti i campioni presi in esame, dopo reazione di circa 120 gg. con soluzione costantemente satura di calce. Trascorso tale periodo di tempo, le soluzioni di contatto, nelle condizioni sperimentali prescelte, non sono più sature di calce. I corrispondenti roentgenogrammi compaiono anche in Tav. II (nn. 2 e 3) e sono limitati ai campioni: n. 4 (industriale) e n. 6 (sintetico), rispettivamente.

L'esame della Tabella III consente di rilevare con sicurezza la presenza dei riflessi dell'alluminato tetracalcico idrato e del silicato di calcio idrato di tipo tobermoritico, in tutti i campioni. In un sol campione (n. 6) - che, rispetto agli altri, reca il più alto contenuto di silice - sono altresì presenti, accanto ai riflessi dello alluminato tetracalcico idrato, i riflessi, più intensi, della gehlenite idrata.

In tutti i diagrammi di diffrazione abbiamo altresì osservato la presenza di due riflessi, debolissimi, i quali potrebbero assegnarsi ad un termine della serie degli idrogranati, la cui composizione non può precisarsi soltanto in base alla presenza dei suddetti deboli riflessi. Com'è noto ⁽¹⁴⁾, infatti, si può risalire alla composizione dei rispettivi termini, nella serie degli idrogranati, in base alla variazione della costante reticolare.

L'indagine roentgenografica ripetuta, a partire dai campioni di provenienza: alto forno (nn. 1 e 4), mantenuti in contatto con soluzione satura di calce per più prolungate durate di tempo, dell'ordine dei 500 gg., ha consentito inoltre di confermare la presenza di alluminato tetracalcico idrato e di silicato di calcio idrato di tipo tobermoritico fra i prodotti di neoformazione.

TABELLA IV.

Campioni esaminati (vedi Tabella I)	Esame dopo tempi di contatto inferiori ai 30 gg. (*)				Esame dopo tempi di contatto dell'ordine dei 120 gg.				Esame dopo tempi di contatto dell'ordine dei 500 gg.			
	tobermorite	C ₄ AH ₁₃	C ₂ ASH ₈	idrogr-nato	tobermorite	C ₄ AH ₁₃	C ₂ ASH ₈	idrogr-nato	tobermorite	C ₄ AH ₁₃	C ₂ ASH ₈	idrogr-nato
1	n.d.	+	+	n.d.	+	+	—	(+)	+	—	—	—
2	n.d.	+	+	n.d.	+	+	—	(+)	/	/	/	/
3	n.d.	+	+	n.d.	+	+	—	(+)	/	/	/	/
4	n.d.	+	+	n.d.	+	+	—	(+)	+	—	—	—
5	n.d.	+	+	n.d.	+	+	—	(+)	/	/	/	/
6	n.d.	+	+	n.d.	+	+	++	(+)	/	/	/	/

n.d. = non determinato; + = presente; — = assente; (+) = presente in via subordinata; / = campione non esaminato.

(*) Tobermorite ed idrogranato non compaiono nella parte della tabella relativa alle osservazioni a tempi inferiori ai 30 gg., in quanto le osservazioni in microscopia elettronica ai tempi brevi di reazione furono limitate alla individuazione dei cristalli di *habitus* esagonale.

Ha consentito altresì di confermare l'assenza delle riflessioni della gehlenite idrata, come nei roentgenogrammi eseguiti dopo 120 gg. circa di contatto fra loppe e soluzione satura di calce, nonché di rilevare la scomparsa del riflesso a $2,30 \text{ \AA}$, riflesso attribuibile ad un termine della serie degli idrogranati, e presente negli spettrogrammi rilevati dopo 120 gg. circa di reazione.

* * *

In base alle indagini espletate ed ai relativi dati raccolti, i quali figurano nella tabella sinottica n. 4, si possono pertanto trarre le seguenti conclusioni: loppe basiche d'alto forno, contenenti tenori normali di silice, di calce e di allumina (camp. nn. 1, 2, 3 e 4 Tabella I) a seguito d'idratazione con soluzione costantemente satura di calce, originano - quali composti di neoformazione contenenti allumina, nelle nostre condizioni sperimentali e per tempi di contatto con la soluzione satura non superiori ai 30 gg., - alluminato tetracalcico idrato e gehlenite idrata.

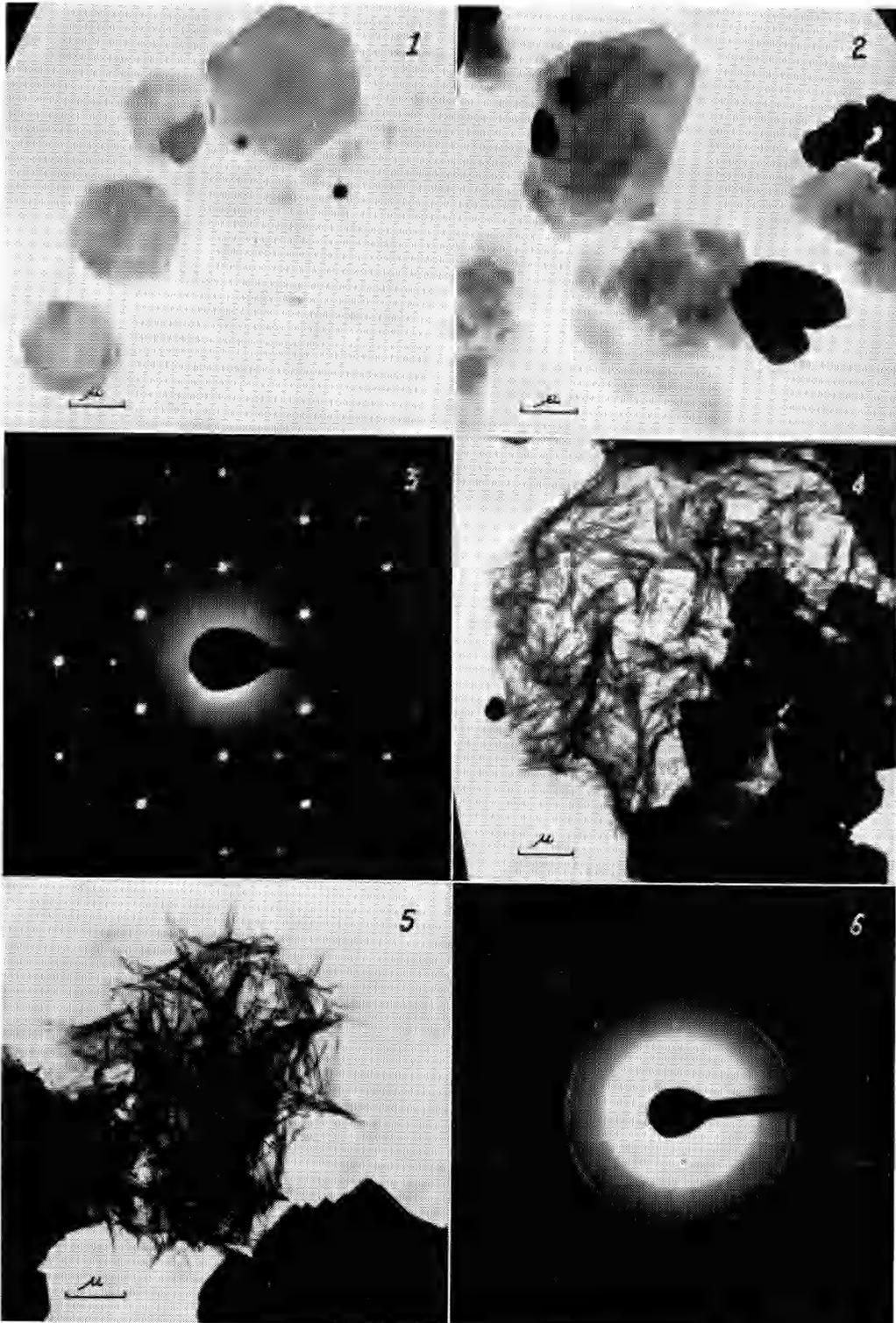
Con il progredire del tempo di contatto e con il conseguente incremento di calce fissata, per durate di tempo di contatto fra loppe e soluzione satura dell'ordine dei 120 gg., la gehlenite idrata scompare e deve pertanto ritenersi che l'intero contenuto iniziale di allumina della loppa risulti alla fine impegnata nell'alluminato tetracalcico idrato.

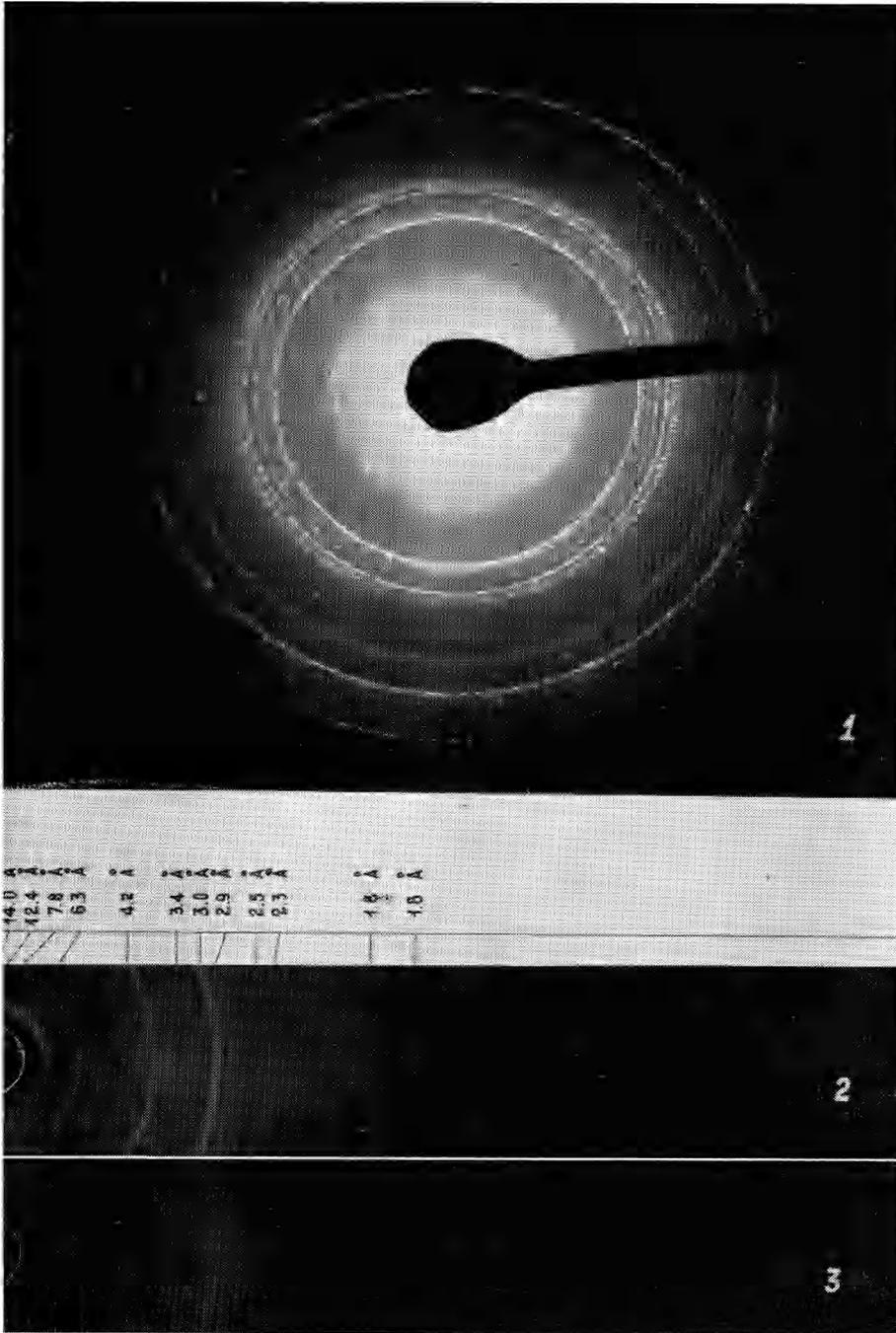
La silice di costituzione della loppa viene invece sostanzialmente impegnata nella formazione di silicato di calcio idrato di tipo tobermoritico. In via del tutto subordinata, e comunque in quantità assai scarse, in base alle risultanze dell'indagine roentgenografica espletata sui differenti corpi di fondo, si è creduto di poter individuare, fra i composti di neoformazione che si originano a seguito dell'idratazione in soluzione satura di calce dei vetri esaminati, anche la presenza di un termine della serie degli idrogranati, limitatamente a tempi piuttosto prolungati di contatto fra vetro e soluzione (dell'ordine dei 120 gg.).

L'aumento del contenuto iniziale di CaO del vetro di partenza (camp. n. 5, Tabella I) non sembra influenzare sostanzialmente la natura dei composti di neoformazione, né il loro rispettivo rapporto, come può rilevarsi dall'esame della Tabella IV, la quale mostra che i composti di neoformazione originatisi a partire da questo campione, risultano gli stessi di quelli neoformati dai campioni nn. 1, 2, 3 e 4 (Tabella I).

Al contrario, l'aumento del tenore di silice, a parità di contenuto d'allumina, sembra favorire la formazione di gehlenite idrata. Infatti, il tenore più elevato di silice del vetro n. 6, il suo contenuto necessariamente più basso di CaO, sono da ritenersi i principali responsabili del fatto che fra i composti di neoformazione contenenti allumina ⁽¹⁵⁾, che si originano per contatto di detto vetro con soluzione costantemente satura di calce, predomina la gehlenite

(15) Si tenga presente che un più elevato tenore di silice comporta un maggior impegno di calce per la formazione di tobermorite.





idrata e che essa si riveli stabile anche a tempi relativamente lunghi di contatto fra vetro e soluzione satura (dell'ordine dei 120 gg.), diversamente da quanto osservato per i campioni precedenti (cfr. Tabella IV).

Limitatamente, infine, alle loppe industriali nn. 1 e 4 ed a composti di neoformazione contenenti allumina, i più prolungati tempi di contatto fra vetro e soluzione satura di calce (dell'ordine dei 500 gg.) sembrano favorire l'alluminato tetracalcico idrato.

Pertanto i risultati fin qui ottenuti, — che non riteniamo definitivi, in quanto abbiamo in corso di sperimentazione una assai più vasta gamma di composizioni iniziali di vetro, — non si accordano con quelli ottenuti da Chatterji e Lahiri ⁽³⁾, né con quelli di Smolczyk ⁽⁸⁾, ma — sempre limitatamente ad alcune composizioni iniziali che si avvicinano a quelle dei campioni da noi esaminati (Tabella I), nonché ad osservazioni effettuate a tempi di contatto relativamente brevi (dell'ordine dei 30 gg.) fra vetro e soluzione satura di calce, — sembrano confermare i risultati di Rossetti e Schippa ⁽⁹⁾ e le deduzioni tratte da Locher ⁽⁶⁾.

RIASSUNTO. — Mediante indagine in microscopia elettronica, diffrazione elettronica e diffrazione dei raggi X, vengono identificati i prodotti di neoformazione che si originano a seguito di contatto, per differenti durate di tempo, di scorie d'alto forno, basiche, granulate, con soluzione costantemente satura di calce. Viene altresì estesa l'indagine a due vetri sintetici del sistema $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, di opportuna composizione.

Vien posto in luce che i prodotti di neoformazione che si originano per contatto di scorie d'alto forno di composizione normale, quali quelle che derivano dalla produzione di ghisa da affinazione, con soluzione costantemente satura di calce, risultano, per tempi di contatto non eccessivamente prolungati e nelle condizioni sperimentali adottate, *il silicato di calcio idrato di tipo tobermoritico, l'alluminato tetracalcio idrato e la gehlenite idrata*. Viene inoltre segnalato che, con tutta probabilità ed in via subordinata, fra i suddetti composti è altresì da annoverarsi un termine della serie degli *idrogranati*. Vien poi seguita l'evoluzione nel tempo dei prodotti di neoformazione e vengono infine avanzate alcune considerazioni in riguardo all'influenza della composizione iniziale del vetro sulla natura dei prodotti finali.

SPIEGAZIONE DELLE TAVOLE I E II

TAVOLA I.

Micrografie elettroniche dei prodotti di neoformazione per reazione con la calce.

- 1) camp. n. 3, ingr. 10.000 × ;
- 2) camp. n. 5, ingr. 10.000 × ;
- 3) Diagramma di diffrazione elettronica (« selected area ») dei cristalli esagonali in micrografie 1 e 2 ;
- 4) camp. n. 5, ingr. 10.000 × ;
- 5) camp. n. 1, ingr. 10.000 × ;
- 6) Diagramma di diffrazione elettronica (« selected area ») degli aggregati fibrosi in micrografie 4 e 5.

TAVOLA II.

- 1) Diagramma di diffrazione elettronica « general area » (camp. n. 4, dopo reazione con calce).
- 2 e 3) Debyeogrammi dei composti di neoformazione per reazione con calce dei campioni n. 4 e n. 6; (i numeri in nero indicano le distanze reticolari in Å relative ai vari riflessi).