

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ROSARIO AIELLO, RICCARDO SERSALE, GIUSEPPE  
FRIGIONE, VINCENZO AMICARELLI

**Sulla costituzione dei prodotti di neoformazione che  
si originano per contatto di vetri del sistema  
CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, con soluzione satura di calce**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.3, p. 423–429.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_40\\_3\\_423\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_3_423_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 vetri del sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  con soluzione satura di calce* (\*). Nota di ROSARIO AIELLO, RICCARDO SERSALE, GIUSEPPE FRIGIONE e VINCENZO AMICARELLI, presentata (\*\*) dal Corrisp. G. MALQUORI.

SUMMARY. — The authors have examined by electron microscopy and diffraction, as well by X-ray diffraction, the newly formed products which originate, at ordinary temperature and in the presence of excess lime solution, from a series of synthetic glasses with composition lying in the vicinity of the blast-furnace slag area of the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system and gradually leaving that area. The investigation, which is to be considered as an extension of previous researches, indicated the *calcium silicate hydrate*, the *tetracalcium aluminate hydrate* and the *gehlenite hydrate*, as the main products which originate under the action of lime solution, hydrated phases that are similar to those previously revealed by industrial and synthetic glasses with composition similar to that of the above mentioned blast-furnace slags. The investigation leads to the conclusion that within the limits of the examined compositions, the initial constitution of the glasses promotes only the predominance, the shortage, or sometime the disappearance, of some of the above mentioned hydrated phases.

In una precedente Nota (1) si è dato conto dei risultati ottenuti sottoponendo ad indagine in microscopia ed in diffrazione elettronica, nonché in diffrazione dei raggi X, i prodotti di neoformazione che si originano per idratazione — con eccesso di soluzione satura di calce — di alcuni campioni di scoria basica d'alto forno, granulata, nonché di qualche campione di vetro sintetico, la cui composizione, nel sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , giace nell'area delle predette scorie.

Nell'intento di approfondire le indagini intorno all'influenza della composizione chimica del vetro sulla costituzione dei relativi prodotti di neoformazione, abbiamo esteso l'esame, con le medesime tecniche e modalità operative, al riconoscimento delle fasi idrate che si originano a partire da vetri sintetici, la cui composizione, nel sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , giace in prossimità della predetta area delle scorie basiche e gradualmente da essa si allontana.

Dei risultati conseguiti e delle relative deduzioni diamo conto nel corso di questa Nota.

(\*) Istituto di Chimica Industriale dell'Università di Napoli. Istituto di Chimica Applicata dell'Università di Bari, febbraio 1966.

(\*\*) Nella seduta del 12 marzo 1966.

(1) R. SERSALE, P. GIORDANO ORSINI, R. AIELLO e G. FRIGIONE, *Sulla costituzione dei prodotti di neoformazione che si originano per contatto di scorie d'alto forno, temprate, con soluzione satura di calce*, « Rend. Acc. Naz. Lincei, Cl. Sc. fis., mat. e nat. », 38 (3), 369. (1965).

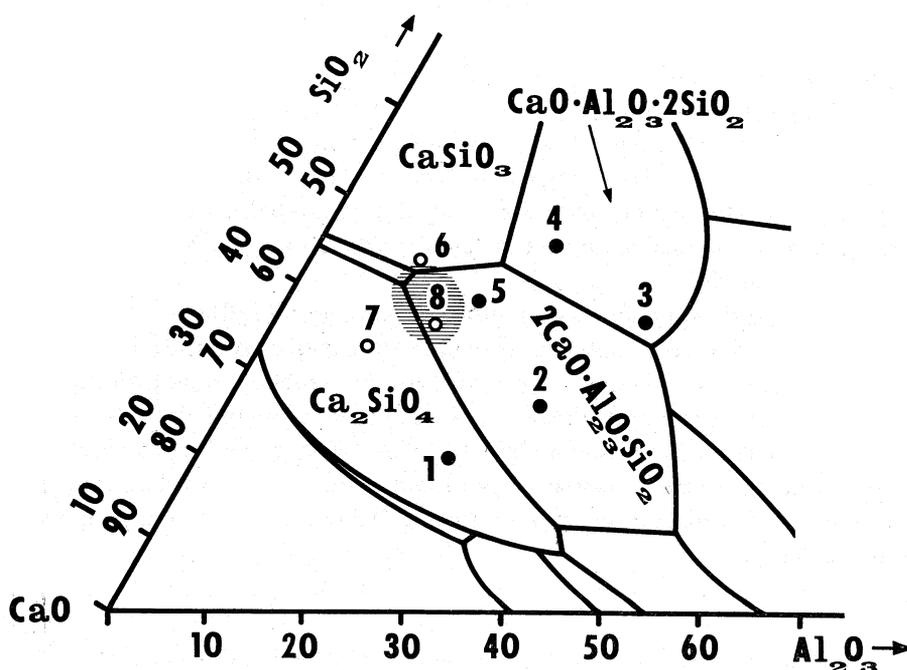
## PARTE SPERIMENTALE.

In Tabella I è riportata la composizione chimica dei vetri sintetici impiegati, mentre in fig. 1 i punti contraddistinti da cerchietto pieno ne individuano la relativa posizione nel diagramma di stato  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Si è ritenuto utile tratteggiare la zona delle scorie basiche (2) e riportare nel predetto diagramma anche la composizione chimica di alcuni dei campioni studiati nella precedente Nota (1) (cerchietto vuoto).

TABELLA I.

(percentuale sul secco a 105°C).

	n. 1	n. 2	n. 3	n. 4	n. 5
CaO . . . . .	56,0	43,4	27,6	32,0	43,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	25,4	31,2	37,4	24,1	19,3
SiO <sub>2</sub> . . . . .	18,6	25,4	35,0	43,9	37,5

Fig. 1. - Sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (parziale).

I numeri contraddistinti con cerchietto pieno individuano la posizione dei campioni in Tabella I; quelli contraddistinti da cerchietto vuoto si riferiscono ad alcuni dei campioni studiati in una precedente nota (1).

(2) F.M. LEA, *The chemistry of cement and concrete*, p. 185, London (1956).

Le curve cinetiche del processo di fissazione della calce a partire dai vetri sintetici in Tabella I – ottenute con le medesime modalità sperimentali descritte in un precedente lavoro <sup>(3)</sup> – sono riportate in fig. 2. Le quantità di calce fissabili da parte dei singoli campioni, fino a tempi di contatto sufficientemente lunghi fra vetro e soluzione satura di calce, risultano, come è prevedibile, inversamente proporzionali al contenuto iniziale di CaO del vetro tal quale (« calce interna »).

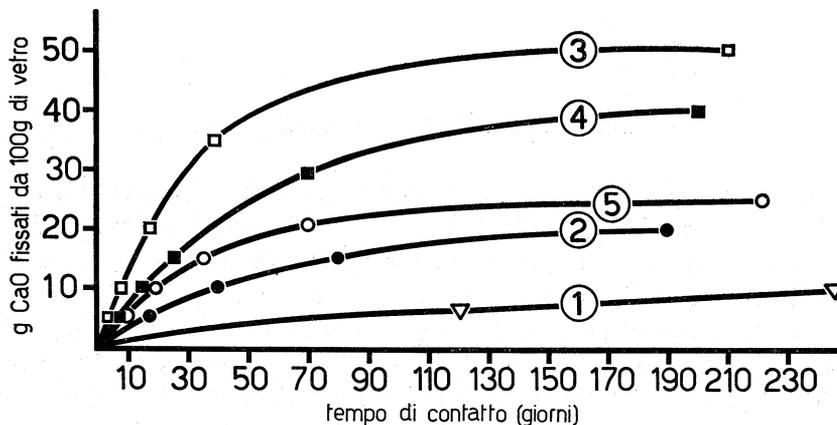


Fig. 2. - Andamento del processo di fissazione della calce da parte dei campioni in Tabella I.

mente lunghi fra vetro e soluzione satura di calce, risultano, come è prevedibile, inversamente proporzionali al contenuto iniziale di CaO del vetro tal quale (« calce interna »).

#### INDAGINI IN MICROSCOPIA ELETTRONICA.

I prodotti di neoformazione ottenuti a partire da tutti i campioni, esaminati dopo tempi di contatto vetro-soluzione satura di calce non superiori a 30 giorni, si presentano come in Tav. I e cioè: come cristalli laminari di *habitus* esagonale (micrografie n.ri 1, 3 e 4) e come masse fogliari o fibrose (micrografie n.ri 2, 3, 4).<sup>(4)</sup>

Le masse fogliari o fibrose sono da attribuire al silicato di calcio idrato di tipo tobermoritico <sup>(\*)</sup>, mentre i cristalli di *habitus* esagonale sono attribuibili sia all'alluminato tetracalcico idrato, sia alla gehlenite idrata <sup>(5)</sup>. Il rilevamento

(\*) I cristalli a sezione rombica sono costituiti da idrossido (o da carbonato) di calcio.

(3) R. SERSALE e 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., Napoli», III, 3, 9, 1 (1960).

(4) Å. GRÜDEMO, *The microstructure of cement gel phases*, «Transaction of the Royal Institute of Technology», n. 242, Stockholm (1965).

(5) R. SERSALE, P. GIORDANO ORSINI e R. AIELLO, *Analogie strutturali fra alluminato tetracalcico idrato e gehlenite idrata*, «Rend. Acc. Naz. Lincei; Cl. Sc. fis. mat. e nat.», 34, (3), 274 (1963).

del diagramma di diffrazione elettronica in « general area » (6) ha consentito di stabilire (Tav. II) che per i campioni n.ri 2, 3, 4 e 5 (cfr. Tabella I e fig. 1) le lamine esagonali sono alternativamente costituite di alluminato tetracalcico idrato, e di gehlenite idrata (Tav. II, diffrazione n. 2), mentre per il campione n. 1 i soli riflessi dell'alluminato tetracalcico idrato denunciano, come cristalli di *habitus* esagonale, la sola presenza di quest'ultima fase idrata (diffrazione n. 1, Tav. II).

#### INDAGINI ROENTGENOGRAFICHE.

In figura 3 riportiamo i diffrattogrammi ottenuti a partire dai corpi di fondo della reazione fra i campioni di partenza e la soluzione satura di calce, diffrattogrammi relativi al quantitativo massimo di calce che, nelle nostre condizioni sperimentali, risulta fissabile (cfr. fig. 2).

Sono altresì riportate le assegnazioni delle riflessioni principali, nonché l'indicazione delle loro intensità. Si riconoscono, a seconda dei campioni, i riflessi caratteristici di tutte o di alcune delle fasi idrate già individuate per via elettronica e cioè: il silicato di calcio idrato di tipo tobermoritico, l'alluminato tetracalcico idrato e la gehlenite idrata. Talvolta è presente invece il carboalluminato di calcio idrato, com'è posto in evidenza dallo spostamento della riflessione da  $7,9 \text{ \AA}$  per  $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ , a  $7,6 \text{ \AA}$  per  $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$  (7).

In Tabella II riassumiamo poi le deduzioni del complesso degli esami roentgenografici eseguiti durante il corso del processo di fissazione della calce, con l'indicazione delle intensità relative delle singole riflessioni, del quantitativo di calce fissato e del tempo richiesto per la rispettiva fissazione.

La Tabella II pone in luce che fra i prodotti di neoformazione ottenibili per reazione del campione n. 1 (cfr. Tabella I) con la soluzione satura di calce, manca la gehlenite idrata e pertanto le fasi idrate presenti sono soltanto due: la tobermorite e l'alluminato tetracalcico idrato. I campioni n.ri 2, 3, 4 e 5 originano: silicato di calcio idrato di tipo tobermoritico, alluminato tetracalcico idrato e gehlenite idrata. L'unica differenza di comportamento che distingue pertanto i predetti campioni n.ri 2, 3, 4 e 5 è, a seconda dei casi, il predominare, o talvolta la scomparsa, di qualcuna delle suddette fasi idrate.

L'insieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare che:

vetri sintetici, la cui composizione, nel diagramma di stato  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , giace nel dominio della gehlenite, - se mantenuti in contatto, in costante

(6) P. GIORDANO ORSINI e R. AIELLO, *Diffrazione elettronica di cristalli laminari. Discriminazione fra cristalli di alluminato tetracalcico idrato e di gehlenite idrata*, « Ric. Sc. », 35 (II-A), 35 (1965).

(7) W. DOSCH e H. ZUR STRASSEN, *Untersuchung von Tetracalciumaluminathydraten. I. Die verschiedenen Hydratstufen und der Einfluss von Kohlensäure*, « Zement-Kalk-Gips. », 5, 233 (1965).

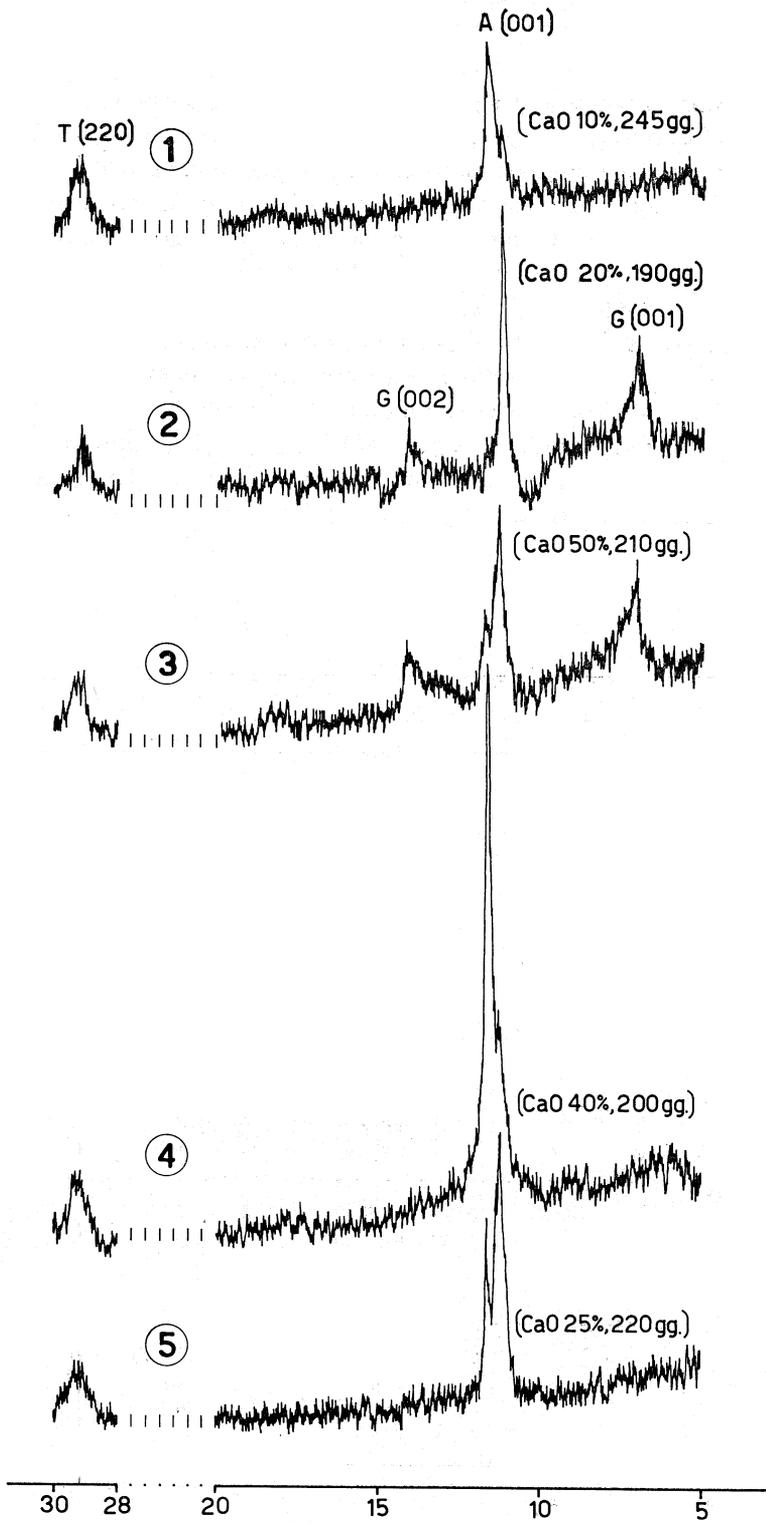


Fig. 3. - Rad. CuK $\alpha$ ; zona compresa tra 5 e  $20^\circ$  e tra  $28$  e  $30^\circ$   $2\theta$ .

A = alluminato tetracalcico idrato; G = gehlenite idrata; T = tobermorite. (I numeri in circoletto corrispondono a quelli dei campioni in Tabella I. Tra parentisi: gli indici cristallografici, il quantitativo di calce fissata ed il tempo di contatto in giorni).

agitazione, con soluzione permanentemente satura di calce, - originano, alla temperatura ordinaria, i seguenti composti di neoformazione: *silicato di calcio idrato* di tipo tobermoritico; *alluminato tetracalcico idrato* e *gehlenite idrata*. Per tempi di reazione sufficientemente lunghi (dell'ordine dei 120 giorni), la gehlenite idrata non è più individuabile fra i composti di neoformazione originatisi dalle composizioni meno ricche di allumina (fig. 1, n. 5). Probabilmente è presente, in via subordinata, anche un termine della serie degli idrogranati, come confermeremo, non appena le ricerche in corso lo consentiranno. Il comportamento di tali vetri è pertanto sostanzialmente simile a quello da noi riscontrato, a parità di modalità sperimentali, per campioni la cui composizione, riferita ai tre costituenti principali, giace nell'area delle scorie basiche (fig. 1, n. 8) del diagramma di stato  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , oppure, al limitare di tale area, nel campo di esistenza del silicato bicalcico (fig. 1, n. 7), od in quello del silicato monocalcico (fig. 1, n. 6) <sup>(1)</sup>;

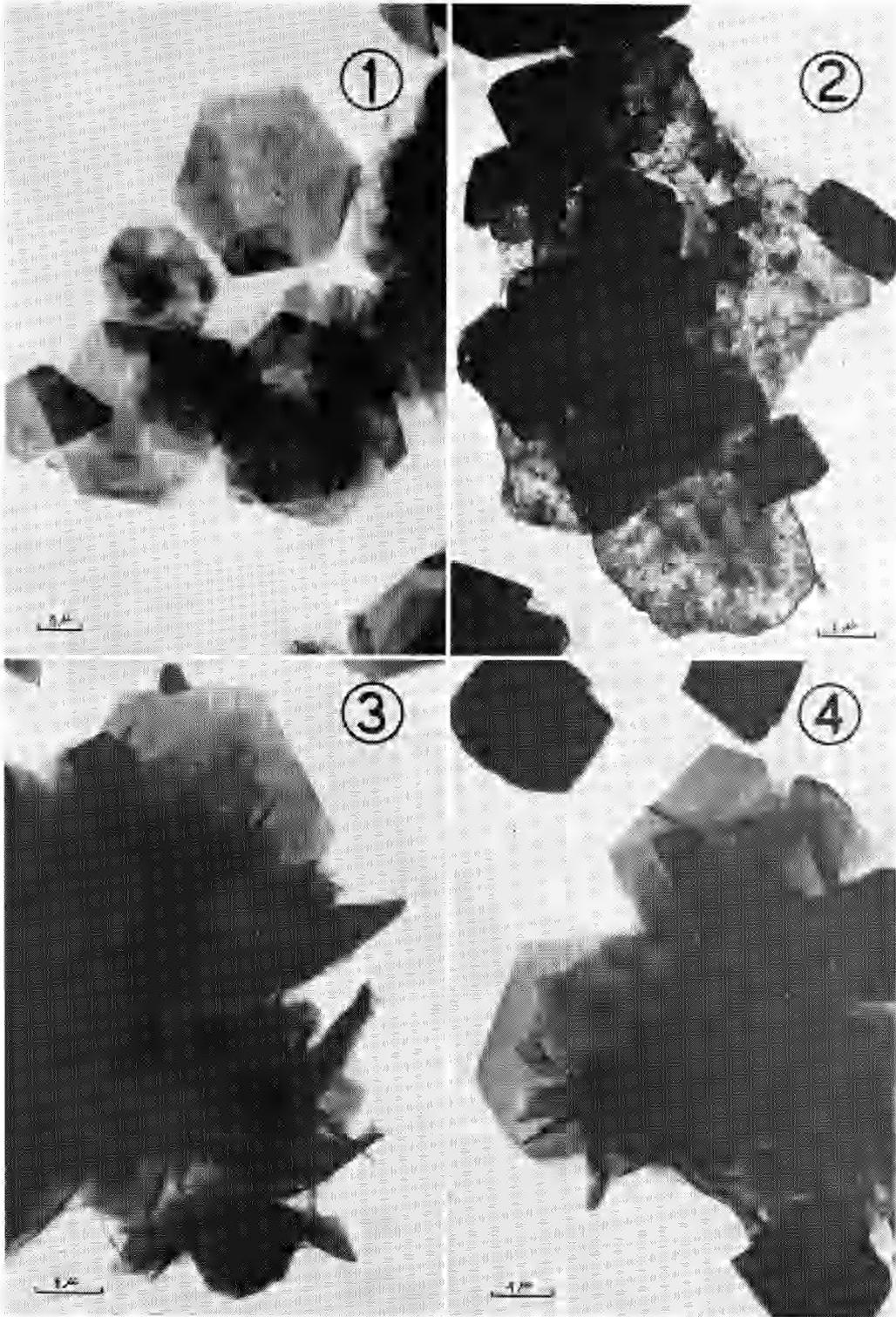
TABELLA II.

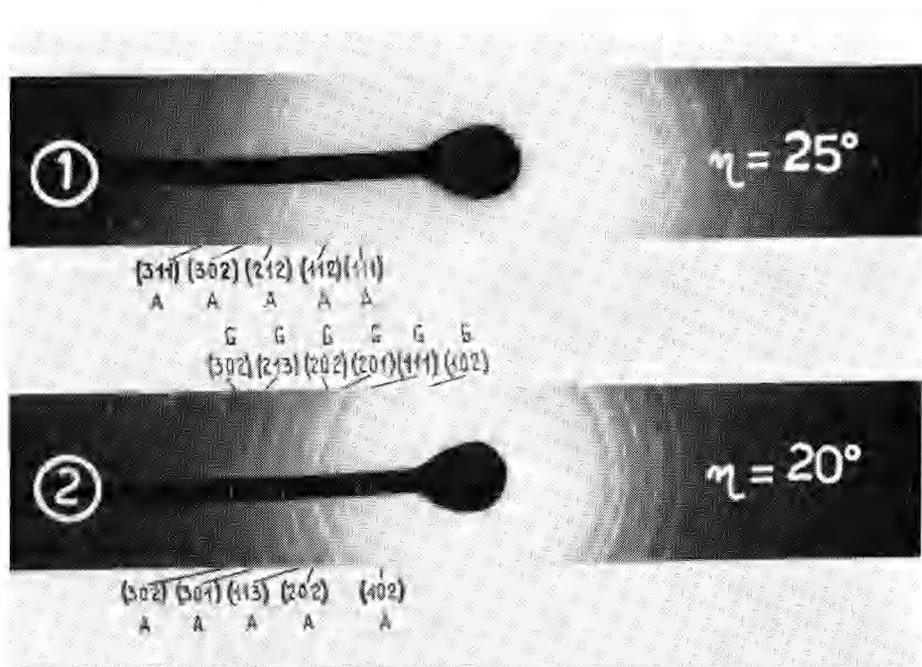
n. 1	n. 2	n. 3	n. 4	n. 5
6% 120 gg A forti T medi	5% 17 gg G forti A deboli	5% 3 gg G forti T deboli	5% 7 gg G medi A deboli T medi	5% 10 gg A medi G medi T medi
10% 245 gg A forti T medi	10% 40 gg G forti A medi T forti	10% 7 gg G forti A deboli T deboli	10% 14 gg A forti G medi T medi	10% 18 gg A medi G medi T medi
In ogni casella a sinistra in alto è riportato il quantitativo di calce fissato dal vetro ed a destra in alto il relativo tempo di contatto vetro/soluzione satura di calce.	15% 80 gg G forti A forti T medi	20% 17 gg G forti A deboli T deboli	15% 25 gg A forti G deboli T medi	15% 35 gg A forti G medi T medi
	20% 190 gg A forti G deboli T medi	35% 38 gg G forti A medi T medi	30% 70 gg A forti T medi	20% 70 gg A forti T medi
		50% 210 gg A forti G medi T medi	40% 200 gg A forti T medi	25% 220 gg A forti T medi

A = alluminato tetracalcico idrato

G = gehlenite idrata

T = silicato di calcio idrato di tipo tobermoritico.





nel dominio del silicato bicalcico, l'incremento del contenuto di allumina del vetro di partenza (fig. 1, n. 1), appare elemento favorevole alla neoformazione dell'alluminato tetracalcico idrato, in luogo di quella di gehlenite idrata;

vetri sintetici la cui composizione nel su ricordato diagramma giace nel campo dell'anortite, originano anch'essi, a seguito di idratazione con soluzione costantemente satura di calce, le stesse fasi. Per composizioni iniziali più ricche di allumina (fig. 1, n. 3) la gehlenite è riconoscibile, fra le fasi neoformate, anche a tempi di reazione assai prolungati (circa sette mesi).

Si conferma pertanto che, con le modalità sperimentali adottate, e cioè in presenza di eccesso di soluzione costantemente satura di calce, la costituzione iniziale del vetro, nell'ambito delle composizioni studiate, influenza sostanzialmente i rapporti fra le singole fasi di neoformazione, ma non la loro natura.

È da rilevare infine che, con riferimento al quantitativo di calce fissata ed a quello di costituzione dei vetri di partenza (calce « esterna » + calce « interna »<sup>(8)</sup>), i rispettivi contenuti di allumina<sup>(9)</sup> o di silice appaiono in eccesso rispetto a quelli stechiometricamente impegnabili nei su ricordati idrati. È pertanto in questa direzione che dovranno orientarsi le prossime indagini.

## SPIEGAZIONE DELLE TAVOLE I E II

### TAVOLA I.

*Micrografie elettroniche.*

- 1) Lamelle di *habitus* esagonale; 2) Aggregati tobermoritici; 3 e 4) Lamelle esagonali e formazioni tobermoritiche.

### TAVOLA II.

*Diffrazioni elettroniche in « general area ».*

- 1) Vetro n. 1, dopo 20 giorni di contatto con soluzione satura di calce.
- 2) Vetro n. 4, dopo 15 giorni di contatto con soluzione satura di calce.

A = alluminato tetracalcico idrato; G = gehlenite idrata.

(8) R. SERSALE, V. SABATELLI, G. FRIGIONE e R. AIELLO, *Azione combinata della calce e del solfato di calcio sulle loppe di alto forno temprate*, « Ind. Ital. Cemento », 35 (3), 150 (1965).

(9) H. G. SMOLCZYK, *Die Hydratationsprodukte hüttensandreicher Zemente*, « Zement-Kalk-Gips », 5, 238 (1965).