
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

VINCENZO AMICARELLI, RICCARDO SERSALE, VITTORIO
SABATELLI

**Sull'idratazione di vetri del sistema
SiO₂-Al₂O₃-CaO. Influenza della composizione iniziale
sulla natura delle fasi idrate**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.5, p. 858–871.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_5_858_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. — *Sull'idratazione di vetri del sistema $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ (*)*.
Influenza della composizione iniziale sulla natura delle fasi idrate.
 Nota di VINCENZO AMICARELLI, RICCARDO SERSALE e VITTORIO
 SABATELLI, presentata (**) dal Corrisp. G. MALQUORI.

SUMMARY. — Following our researches on the transformation of synthetic glasses of the $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ ternary system, when baked at ordinary temperature with saturated lime solution, the Authors have studied the behaviour of some glasses rich in alumina and in lime, with the purpose of extending the investigations about the effects of the chemical composition on the nature of the newly formed products. With reference to the aluminabeating hydrated phases, it has been pointed out that the formation, at ordinary temperature, of members of grossularite-tricalcium aluminate hexahydrate series (*hydrogarnets*), requires compositions rich in alumina and in lime. It has been besides emphasized that for proper alumina (and silica) amount, *hydrogarnets* formation is promoted by the lime content of the starting glass, or by lime increase through fixation from the saturated solution. It has been moreover indicated that, at ordinary temperature, glasses of proper composition give rise to members of the hydrogarnets series by simple treatment with water. It has been after all shown that, within the limits of the examined compositions, the increase of silica in the starting glass promotes the formation of *gehlenite hydrate*, which, in the presence of lime, is unstable at ordinary temperature, too, and changes into members of hydrogarnets series solid solutions.

Questa ricerca si inserisce nel gruppo di quelle finora espletate ⁽¹⁾ con lo scopo d'individuare le fasi idrate che si originano per contatto con soluzione costantemente satura di calce, di vetri sintetici del sistema ternario $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$. Estende l'indagine al comportamento di composizioni ricche di allumina e di calce, e pertanto notevolmente diverse da quelle finora esaminate ⁽¹⁾, ed amplia le risultanze sperimentali intorno all'influenza della composizione chimica del vetro sulla natura dei prodotti di neoformazione.

* * *

Sono stati preparati sei campioni di vetro mediante cottura, fusione e successiva tempra in acqua, di apposito miscuglio di ossidi, con le solite modalità, descritte in un precedente lavoro ⁽²⁾.

(*) Lavoro svolto presso l'Istituto di Chimica Applicata dell'Università di Bari, nell'ambito del XII Gruppo di ricerca: « chimica-fisica applicata e fondamenti chimici delle tecnologie », del Comitato Nazionale per le Scienze Chimiche del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(**) Nella seduta del 14 maggio 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. », 37 [3], 369 (1965); R. AIELLO, R. SERSALE, G. FRIGIONE e V. AMICARELLI, *Sul comportamento di vetri del sistema $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ in contatto con soluzione satura d'idrossido di calcio*, « L'Ind. Ital. Cemento », II (1966).

(2) G. MALQUORI, R. SERSALE e R. AIELLO, *Sul comportamento della gehlenite idrata in soluzione satura d'idrossido di calcio*, « Rend. Acc. Naz. Lincei, Cl. Sc. fis., mat. e nat. »,

La composizione chimica dei singoli campioni, nonché i relativi rapporti molecolari, è riportata in Tabella I.

TABELLA I.

Camp. n°	Rapporto mol. SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : CaO nella miscela iniziale	ANALISI CHIMICA (sul secco a 105° C)			
		SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO%	Totale
1	1 : 1 : 1	27,35	47,40	25,05	99,80
2	0,2 : 1 : 2	4,89	45,65	49,40	99,94
3	0,4 : 1 : 2	10,01	45,43	44,53	99,97
4	0,6 : 1 : 2	13,80	41,23	44,83	99,86
5	0,6 : 1 : 3,5	10,70	30,82	58,40	99,92
6	0,4 : 1 : 3,5	6,69	32,15	61,20	100,04

Detta composizione è stata questa volta prescelta tenendo conto di quella delle fasi idrate, la cui possibilità di neoformazione, a seguito di processo d'idratazione, si desiderava verificare. A tale scopo è stato preparato un campione (n. 1, cfr. Tabella I) a composizione predisposta per la formazione, a seguito di fissazione di appropriata quantità di calce « esterna » ⁽³⁾, di gehlenite idrata (C₂ASH₈). Tre campioni (n.ri 2, 3 e 4) sono stati preparati a composizione predisposta per la formazione di termini della serie isomorfa grossularite-alluminato tricalcico esaidrato (C₃AS₃—C₃AH₆) (2), sempre previa fissazione di appropriata quantità di calce « esterna ». Due campioni (n.ri 5 e 6) sono stati preparati a composizione predisposta per la formazione di termini della serie degli idrogranati, anche senza fissazione di calce « esterna ».

I campioni, convenientemente macinati fino a passare al setaccio da 10.000 maglie/cm², sono stati mantenuti in contatto, in costante agitazione e alla temperatura ordinaria, con soluzioni sature di calce, contenenti differenti quantità di idrossido a corpo di fondo, seguendo, con le modalità riportate in una precedente Nota ⁽⁴⁾, il decorso del processo d'idratazione. In Tabella II

36 [1], 3 (1964); P. VITAGLIANO, V. AMICARELLI e R. SERSALE, *Sull'evoluzione della gehlenite idrata in soluzione satura di calce. Fasi ed habitus cristallino dei prodotti neoformati a 50° C*, « L'Ind. Ital. Cemento », 8, (1966).

(3) Intendiamo per calce « esterna » quella che viene fissata dal vetro, in contatto con la soluzione satura d'idrossido, durante il processo di trasformazione (cfr. R. SERSALE, V. SABATELLI, G. FRIGIONE e R. AIELLO, *Sul comportamento di vetri ad alto contenuto di SiO₂, Al₂O₃, CaO, verso soluzioni sature d'idrossido e di solfato di calcio*, « Ric. Sci. », 35 (II-A), 175 (1965).

(4) R. SERSALE e P. GIORDANO ORSINI, *Idratazione e trasformazione della loppa d'alto forno per contatto con soluzione satura d'idrossido di calcio*, « Atti Acc. Sc. fis. e mat., Napoli », 9 [3], 1 (1960).

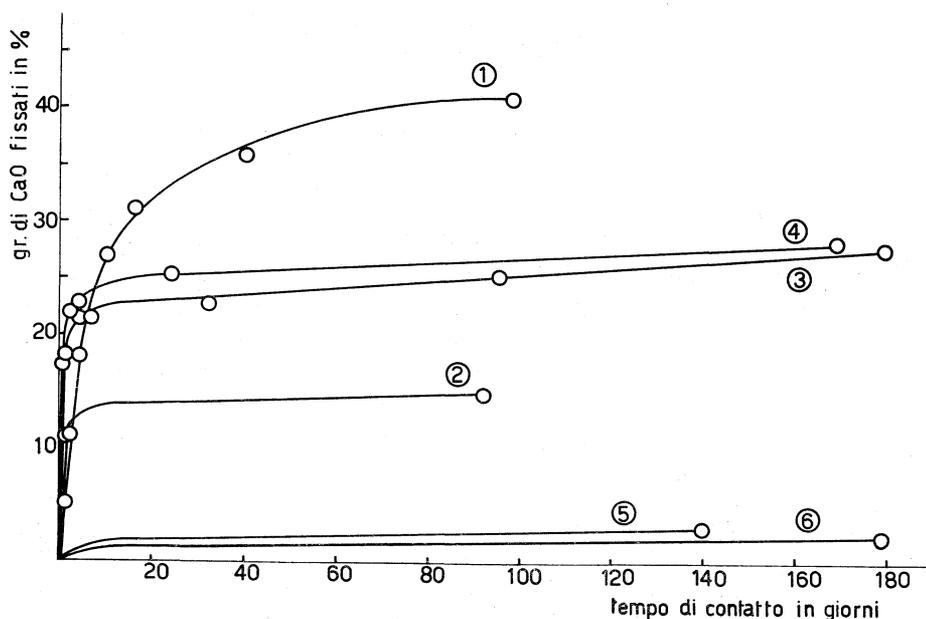


Fig. 1. - Curve cinetiche del processo di fissazione della calce, da parte dei campioni in Tabelle I e II.

sono riportati i dati desunti dalle determinazioni analitiche, nonché il tempo necessario, nelle condizioni sperimentali adottate (4), alla fissazione, da parte dei singoli campioni, delle rispettive quantità di CaO. In base ai dati della Tabella II è stato inoltre ricavato il grafico in fig. 1 che consente il rapido raffronto delle singole curve cinetiche del processo di fissazione della calce da parte dei diversi campioni.

TABELLA II.

Gr. di CaO fissati da 100 gr di vetro, in funzione del tempo (in giorni).

Camp. n°	CaO fissata	5,24	11,22	18,30	21,53	27,13	31,21	35,80
1	Giorni	1	2	4	6	10	16	40
	CaO fissata	8,39	11,0	14,91				
2	Giorni	<1	1	92				
	CaO fissata	8,10	13,18	18,25	21,55	22,96	25,50	28,10
3	Giorni	<1	<1	<1	4	32	95	179
	CaO fissata	8,52	13,23	17,83	21,92	22,86	25,41	28,40
4	Giorni	<1	<1	<1	2	4	24	169
	CaO fissata	3,18						
5	Giorni	141						
	CaO fissata	2,50						
6	Giorni	179						

A completamento dell'indagine non si è trascurato di rilevare altresì la evoluzione dei vetri in esame, allorché mantenuti in contatto, in costante agitazione ed alla temperatura ordinaria, con sola acqua.

INDAGINE ROENTGENOGRAFICA.

I corpi di fondo derivanti dalla reazione dei campioni di partenza con l'idrossido di calcio, debitamente separati dalla soluzione di contatto, non più satura, e convenientemente essiccati in ambiente privo di CO₂, sono stati sottoposti ad indagine roentgenografica.

Le figg. 2, 3 e 4 riportano i diffrattogrammi ottenuti in funzione del quantitativo di calce via via fissato, con gli assegnamenti delle riflessioni principali. La fig. 2 riguarda il campione n. 1 ed indica nelle gehlenite idrata (linee a: 12,44 Å, 4,16 Å, 2,87 Å, 2,49 Å) il prodotto principale di evoluzione del vetro iniziale (diffrattogrammi nr. 1 e 2). Con il crescere del tenore di calce fissata (diffrattogrammi 3 e 4) compaiono altresì, e s'intensificano, gruppi di linee attribuite a termini della serie degli idrogranati (C₃AS₃-C₃AH₆) (linee a: 5,04 Å, 2,76 Å, 2,26 Å, 2,01 Å) ed al silicato di calcio idrato di tipo tobermoritico (linee a: 3,09 Å, 2,76 Å, 1,81 Å) ⁽⁵⁾, ⁽²⁾.

La fig. 3 riguarda i campioni n.ri 2 e 3. Il diffrattogramma n. 5 si riferisce al vetro n. 2 mantenuto in contatto per venti giorni, in costante agitazione, con sola acqua. La concentrazione di calce del liquido di contatto, all'atto della separazione del solido, era: 3,7 mMoli/lit ⁽⁶⁾. Il diffrattogramma n. 5 indica in un termine della serie degli idrogranati (linee a: 5,10 Å, 2,80 Å, 2,28 Å, 2,03 Å) il prodotto principale dell'evoluzione del vetro iniziale. Sono riconoscibili altresì, in via subordinata, la gehlenite idrata (denunciata dalle linee a: 12,44 Å, 4,14 Å, 2,87 Å), nonché un po' di gibbsite (linee a: 4,81 Å, 2,21 Å ⁽⁷⁾).

Il diffrattogramma n. 6 si riferisce al medesimo vetro n. 2 dopo fissazione del 15% circa di CaO. Denuncia la sola presenza di linee attribuibili ad un termine della serie degli idrogranati, ad eccezione di qualche linea appartenente al carboalluminato. Nella stessa figura il diffrattogramma n. 7 si riferisce al vetro n. 3, dibattuto con sola acqua per venti giorni, sempre alla temperatura ordinaria. La concentrazione di calce della soluzione di contatto, all'atto della separazione del solido, era: 3,5 mMoli/lit. Il diffrattogramma n. 7 indica nella gehlenite idrata ed in un termine della serie degli idrogranati i principali prodotti dell'evoluzione del vetro di partenza. Sono riconoscibili altresì, in via subordinata, gruppi di linee attribuite alla gibbsite. I diffrattogrammi n.ri 8 e 9 si riferiscono al medesimo vetro n. 3, dopo

(5) H. F. W. TAYLOR, *The chemistry of cements*, II, 347. Academic Press, London (1964).

(6) La concentrazione di calce della soluzione satura a 20° C è: ~ 22 mMoli/lit.

(7) X-ray powder data file A.S.T.M., card. n. 7-324 (1962).

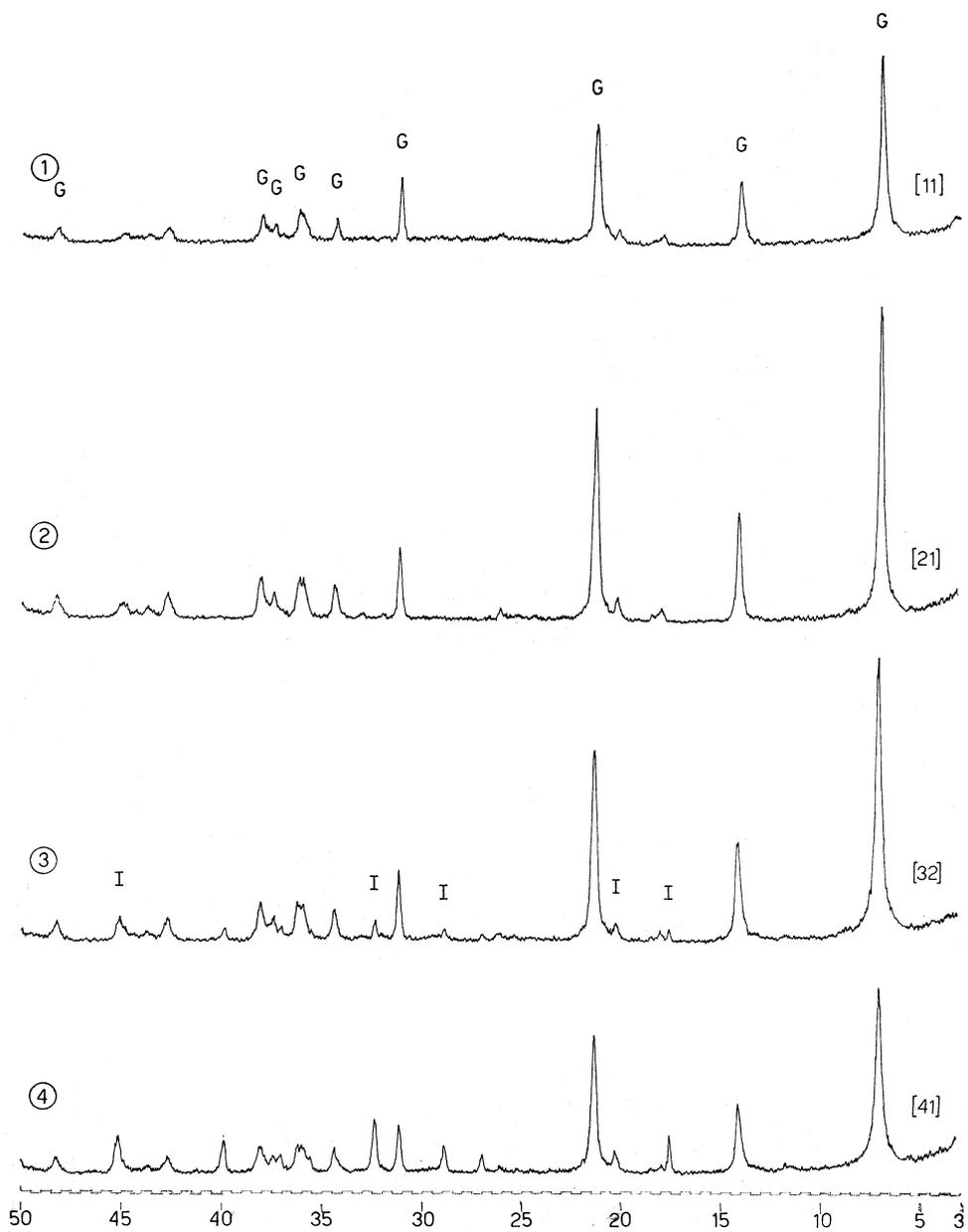


Fig. 2. - Rad. CuK α . Zona compresa fra 3 e 50° 2 θ .

(G: Gehlenite idrata; I: Idrogranato).

(Fra parentesi quadre, il quantitativo di calce fissato per contatto con la soluzione satura).

fissazione, rispettivamente, dell'8 e del 26% di CaO circa. Si nota che al crescere del tenore di calce fissata dal vetro di partenza, il prodotto di evoluzione è rappresentato da un idrogranato, con pressoché totale scomparsa delle righe estranee. La fig. 4 riguarda i campioni di vetro n.ri 4, 5 e 6. Il diffrattogramma n. 10 si riferisce al vetro n. 4, mantenuto in contatto con

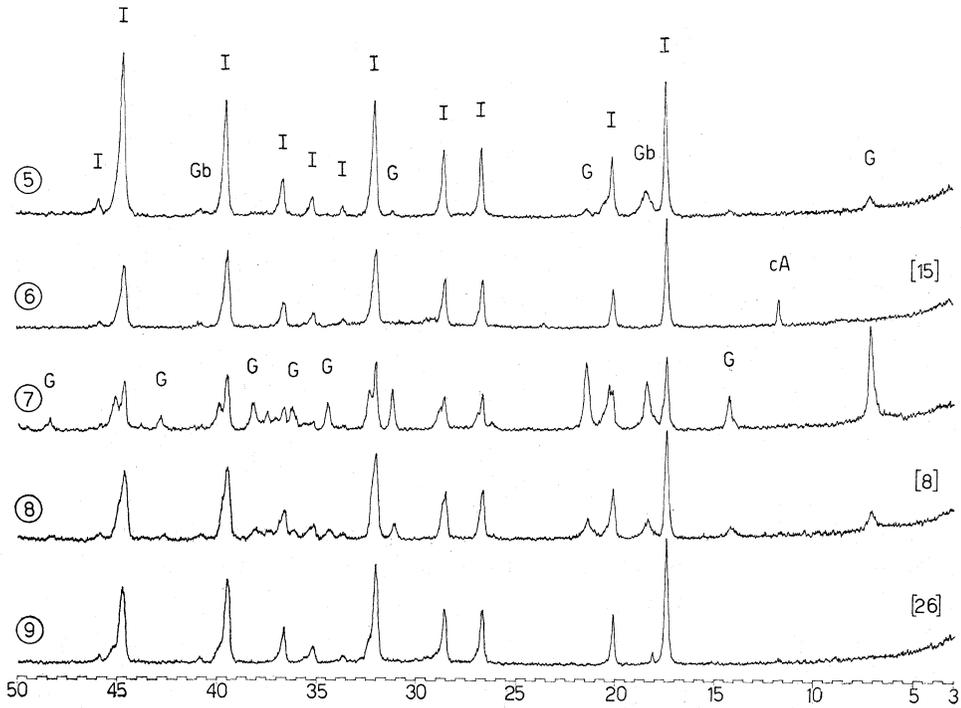


Fig. 3. - Rad. CuK α . Zona compresa fra 3 e 50° 2 θ .
(G: Gehlenite idrata; Gb: Gibbsite; I: Idrogranato).

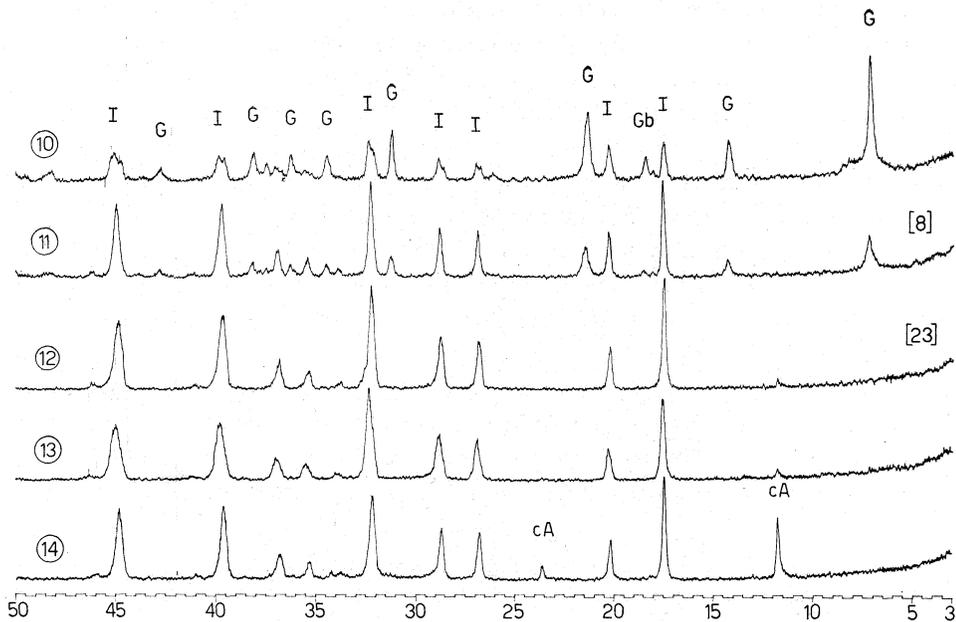


Fig. 4. - Rad. CuK α . Zona compresa fra 3 e 50° 2 θ .
(G: Gehlenite idrata; Gb: Gibbsite; I: Idrogranato; cA: Carboalluminato di calcio idrato).

sola acqua per venti giorni. La concentrazione di calce nel liquido di contatto all'atto della separazione del solido, era: 4,2 mMoli/lit. Il diffrattogramma indica nella gehlenite idrata ed in un termine della serie degli idrogranati i prodotti principali dell'evoluzione del materiale di partenza. Sono riconoscibili altresì linee attribuite alla gibbsite. Il diagramma n. 11 si riferisce al medesimo vetro n. 4, dopo fissazione dell'8% circa di CaO. Si nota l'indebolimento delle linee attribuite alla gehlenite idrata e l'intensificazione di quelle dell'idrogranato. Analoga considerazione consente il diffrattogramma n. 12, relativo al medesimo vetro dopo fissazione del 23% circa di CaO. Si noti la scomparsa delle righe estranee allo spettro dell'idrogranato. Il diffrattogramma n. 13 si riferisce al campione di vetro n. 5, dibattuto per venti giorni con sola acqua. La concentrazione di calce della soluzione di contatto, all'atto della separazione del solido era: 14,7 mMoli/lit. Il diffrattogramma indica nell'idrogranato il prodotto principale d'evoluzione del vetro ⁽⁸⁾. Il diffrattogramma n. 14 si riferisce al vetro n. 6 dibattuto con sola acqua per venti giorni. La concentrazione di calce della soluzione di contatto, all'atto della separazione del solido, era: 17,5 mMoli/lit. Il diffrattogramma indica anche questa volta nell'idrogranato il prodotto principale di evoluzione del vetro di partenza. Presente altresì un po' di carboalluminato di calcio idrato (linee a: 7,56 Å e 3,78 Å).

ANALISI TERMICA DIFFERENZIALE.

È stata eseguita mediante un apparecchio Deltatherm mod. D-2000, prodotto in U.S.A. dalla Technical Equipment Corp. ⁽⁹⁾. La fig. 5 riproduce i diagrammi relativi ai solidi neoformati a partire dal vetro n. 1, nei vari stadi del processo di trasformazione. In corrispondenza di ciascun diagramma DTA compare fra parentesi quadre, anche nelle successive figure, il quantitativo di calce « esterna » fissato. La fig. 5 riporta altresì i diagrammi relativi al vetro n. 1 tal quale (curva *a*) e dopo contatto con sola acqua per venti giorni (curva *b*), sempre alla temperatura ordinaria. Le curve *a* e *b*, che possono ritenersi praticamente simili, denunciano un unico picco esotermico, con massimo compreso fra 1000 e 1050°C, dovuto ad effetto di cristallizzazione del vetro. La curva *c* denuncia un primo effetto endotermico, che cresce al crescere del quantitativo di calce fissata, con massimo intorno a 200°C, seguito da un altro effetto endotermico, più debole e che, al contrario, si attenua con l'incremento di calce, con massimo a circa 225°C. Segue un altro effetto significativo, esotermico, con massimo compreso fra 900 e 950°C. Il primo effetto endotermico è addebitabile: all'acqua libera, al silicato di calcio idrato

(8) I vetri n.ri 5 e 6 fissano quantità molto modeste di CaO (cfr. fig. 1) e forniscono, dopo tale fissazione, uno spettrogramma del tutto simile a quello ottenuto a seguito del contatto con sola acqua.

(9) W. W. WENDLANDT, *Thermal methods of analysis*. Interscience Publis., p. 200. New York (1964).

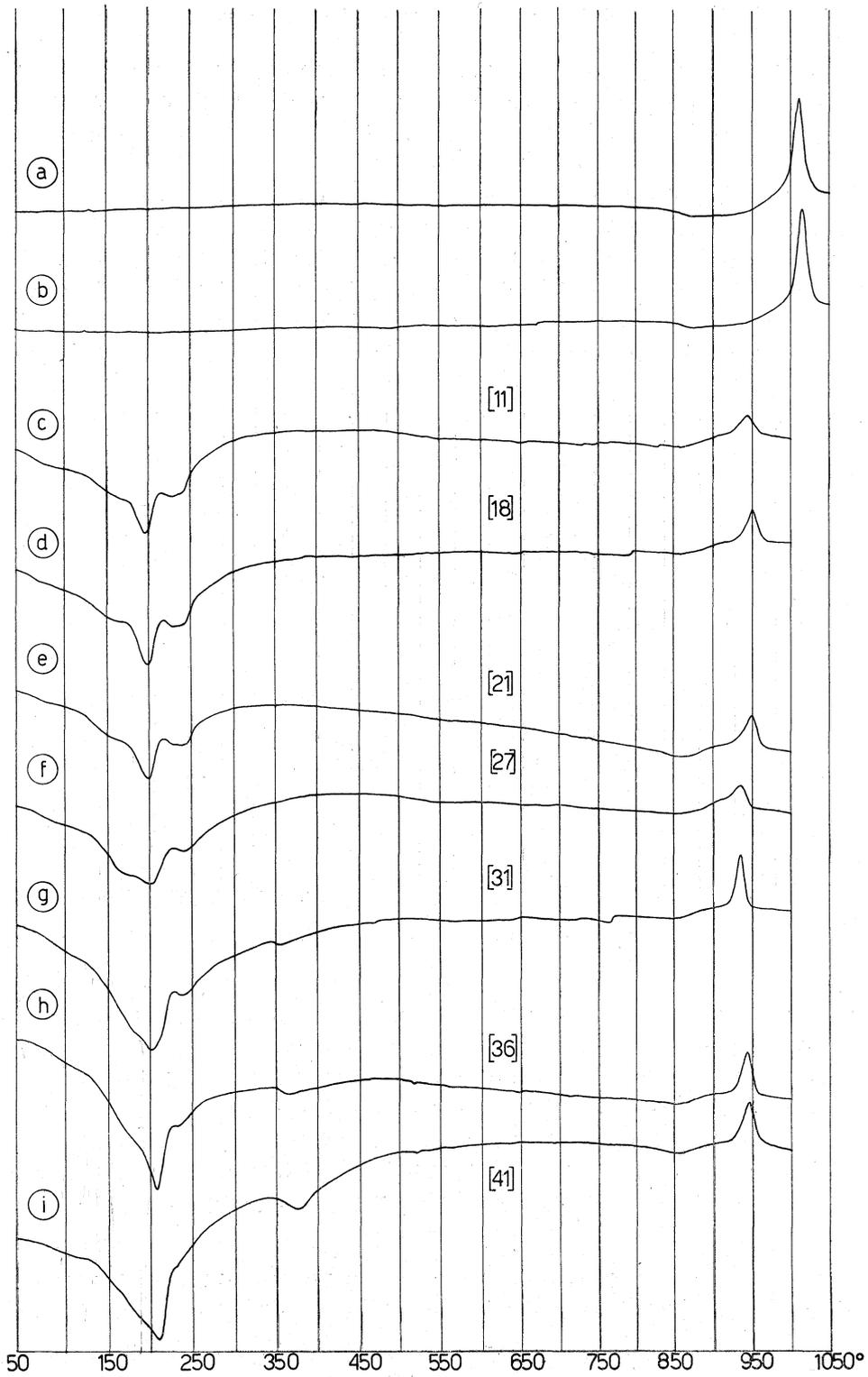


Fig. 5. - Diagrammi termo-differenziali.

(Fra parentesi quadre il quantitativo di calce fissato per contatto con la soluzione satura).

di tipo tobermoritico e, sostanzialmente, alla gehlenite idrata ⁽¹⁰⁾. Il secondo potrebbe attribuirsi all'alluminato tetracalcico idrato od al relativo carboaluminato. Il terzo, esotermico, ben riconoscibile in tutte le curve, è da addebitare alla cristallizzazione della gehlenite ⁽¹⁰⁾.

All'aumentare del quantitativo di calce fissata (curve *d, e, f, g, h, i*) si attenua, fin quasi a scomparire, l'effetto endotermico con massimo a circa 225°C; diviene più netto quello con massimo intorno a 200°C; compare, ed è assai ben riconoscibile nella curva *i*, l'effetto endotermico compreso fra 350 e 400°C, caratteristico dei termini della serie degli idrogranati ⁽¹¹⁾. La fig. 6 riguarda il campione di vetro n. 2. La curva *l* si riferisce al vetro

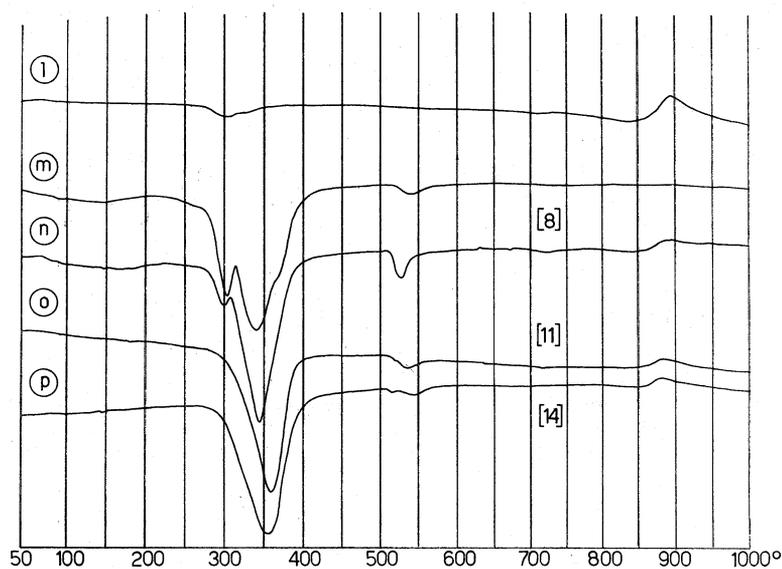


Fig. 6. - Diagrammi termo-differenziali.

tal quale e denuncia una debole inflessione con massimo a circa 300°C, nonché un effetto di cristallizzazione con massimo intorno a 900°C. La curva *m* si riferisce al medesimo vetro dibattuto per venti giorni con sola acqua. Sono riconoscibili, a parte una debole inflessione fra 100 e 200°C, tre effetti endotermici: il primo, con massimo intorno a 300°C, il secondo, ampio, con massimo a circa 340°C, il terzo, debole, con massimo fra 500 e 550°C, attribuibili, nell'ordine, al picco più forte delle gibbsite ⁽¹¹⁾, agli idrogranati,

(10) R. SERSALE, R. AIELLO e V. AMICARELLI, *Sulla natura delle fasi idrate presenti in paste ed in conglomerati cementizi, stagionati in differenti ambienti*, «La Ric. sci.» (in corso di stampa).

(11) V. S. RAMACHANDRAN, R. F. FELDMAN e P. J. SEREDA, *Application of differential thermal analysis in cement research*. N.R.C. Div. Building Res., paper n. 249. Ottawa (Canada); R. C. MACKENZIE, *Differential thermal analysis data index*, card. A-0373. Cleaver-Hume Press. London (1962).

alla calce. La curva *n*, che riguarda il vetro n. 2 dopo reazione con la calce, è abbastanza simile alla curva *m*; più attenuato l'effetto della gibbsite, più accentuati quelli degli idrogranati e della calce. Riconoscibile altresì un debole effetto esotermico con massimo fra 850 e 900°C, che potrebbe addebitarsi alla cristallizzazione del silicato di calcio ⁽¹⁰⁾ (cfr. mcr. elettr. n. 8, in Tav. II). Le curve *o* e *p* sono quelle caratteristiche di termini della serie degli idrogranati, ad eccezione degli effetti, deboli, della calce e del silicato di calcio idrato. La fig. 7 si riferisce al campione n. 3. La curva *q* denuncia l'effetto

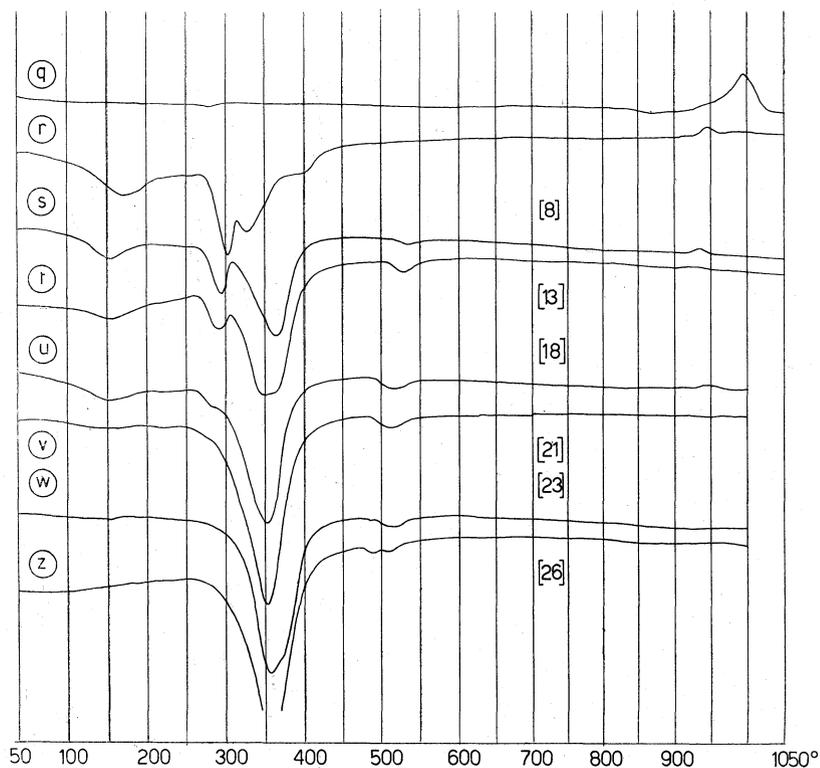


Fig. 7. - Diagrammi termo-differenziali.

di cristallizzazione del vetro tal quale. La curva *r*, relativa al medesimo vetro dibattuto con sola acqua per venti giorni, denuncia un primo effetto endotermico con massimo fra 150 e 200°C, seguito da due effetti con massimi a 300 e 325°C. Riconoscibile altresì un effetto endotermico, a 400°C, ed uno, esotermico e debole, con massimo fra 900 e 950°C. Il primo effetto endotermico è da attribuire ad acqua libera e, sostanzialmente, alla gehlenite idrata. L'effetto a 300°C, alla gibbsite; quello a 325°C, all'idrogranato; l'effetto esotermico: alla cristallizzazione della gehlenite. Di mano in mano che aumenta il titolo di calce fissata dal vetro iniziale, tendono a scomparire gli effetti relativi alla gehlenite idrata ed alla gibbsite. La curva diviene

praticamente quella dei termini della serie degli idrogranati (v, w, z), ad eccezione del debole effetto intorno a 500°C , dovuto alla calce. La fig. 8 si riferisce al campione n. 4. La curva a riproduce il comportamento all'analisi termica differenziale del vetro tal quale. La b , quello del vetro dibattuto, sempre alla temperatura ordinaria, con sola acqua per venti giorni. Sono riconoscibili effetti endotermici con massimi intorno a: $150, 190, 240, 290, 360^{\circ}\text{C}$ ed un effetto esotermico, con massimo fra 950 e 1000°C . Gli effetti endotermici sono attribuibili: al silicato di calcio idrato, alla gehlenite idrata, all'alluminato

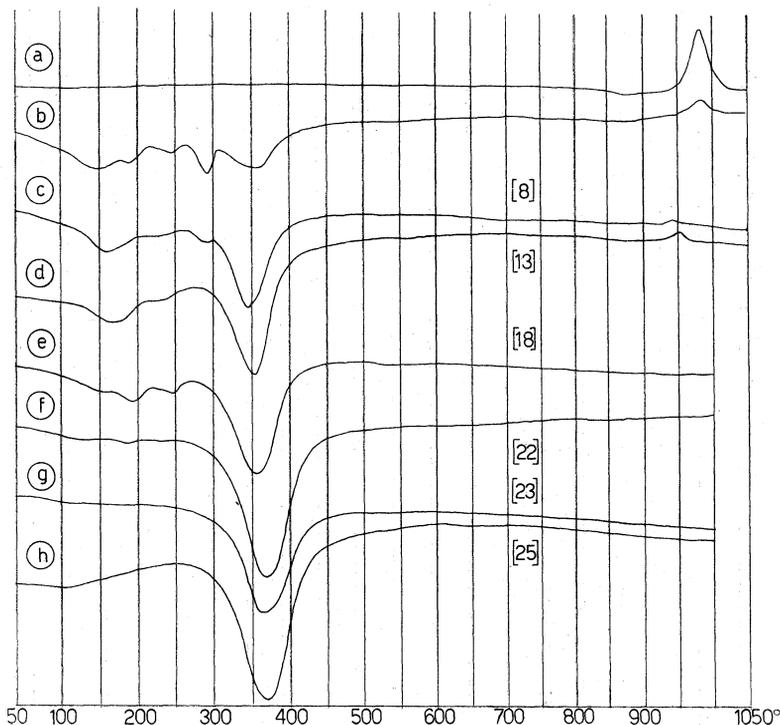


Fig. 8. - Diagrammi termo-differenziali.

tetracalcico idrato od al relativo carboalluminato, alla gibbsite, all'idrogranato. L'effetto esotermico, che scompare con il crescere del titolo di calce fissata, può attribuirsi alla frazione, non reagita, del vetro iniziale, od alla cristallizzazione della gehlenite. A mano a mano che cresce il titolo di calce fissata, si intensifica l'effetto caratteristico dei termini della serie degli idrogranati (curve g ed h), a spese di quelli relativi alle fasi idrate ora nominate. La fig. 9 si riferisce ai campioni n.ri 5 e 6. La curva i riproduce il comportamento all'esame DTA del vetro n. 5 tal quale. Si riconosce già l'effetto endotermico degli idrogranati, la cui formazione potrebbe attribuirsi all'incipiente processo d'idratazione del vetro, nel corso del rapido trattamento di tempra in acqua. La curva l riflette il comportamento del vetro dibattuto con sola acqua per venti giorni; la curva m , quello del prodotto che ha fissato quantità assai

modeste di CaO (3,18 %). Le curve *l* ed *m*, sono quelle caratteristiche di termini della serie degli idrogranati. La curva *n* si riferisce al vetro n. 6 tal quale. L'effetto endotermico fra 500 e 550° C potrebbe attribuirsi a modeste quantità

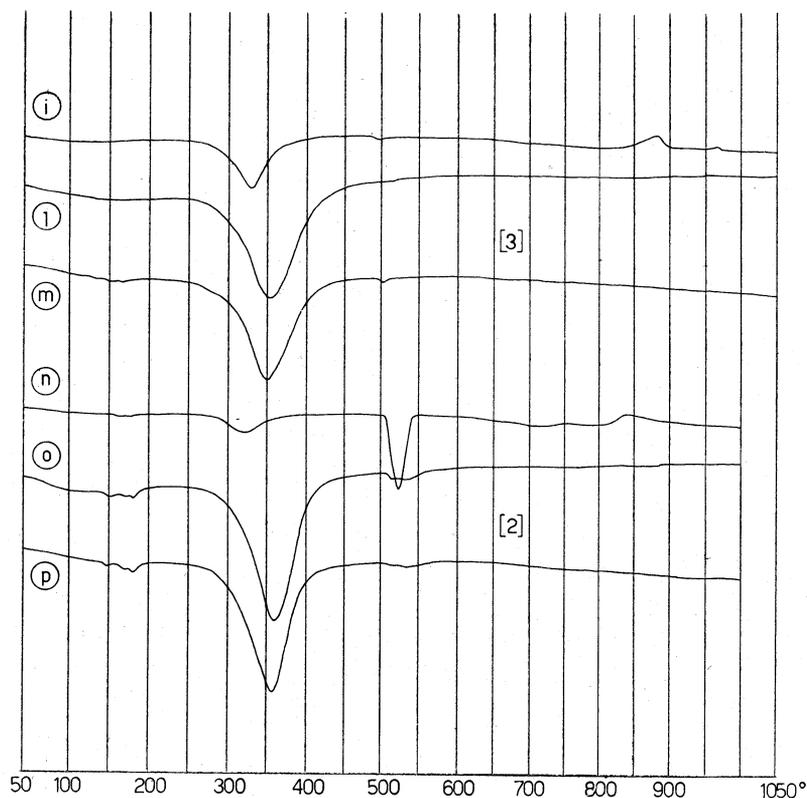


Fig. 9. - Diagrammi termo-differenziali.

di calce libera, idratatasi nel corso del processo di tempra. Le curve *o* e *p* sono quelle relative allo stesso vetro, dibattuto con sola acqua per venti giorni e dopo fissazione del 2,5 % di CaO, rispettivamente. A parte debolissimi effetti endotermici a bassa temperatura, le curve sono quelle caratteristiche degli idrogranati.

ANALISI MICROSCOPICA.

I prodotti d'idratazione di alcuni dei campioni di vetri in esame, dibattuti con sola acqua, compaiono in Tav. I ⁽¹²⁾. La micrografia n. 1 si riferisce al vetro n. 2, dopo un'ora di contatto, sempre alla temperatura ordinaria, con sola acqua. Sono evidentissimi i cristalli di *habitus* esagonale che possono

(12) I preparati sono stati allestiti con le modalità descritte in precedenti lavori ⁽⁴⁾.

attribuirsi alla gehlenite idrata, all'alluminato tetracalcico idrato ⁽¹³⁾ od al relativo carboalluminato, e che, in base ai dati desunti per via roentgenografica, sono da assegnare alla gehlenite idrata. Si riconoscono altresì, in via subordinata, cristalli a sezione rombica, costituiti da idrossido o da carbonato di calcio ⁽⁴⁾. La micrografia n. 2 si riferisce al medesimo vetro, dopo contatto con sola acqua per venti giorni. Si osservano cristalli monometrici, costituiti da termini della serie degli idrogranati ⁽¹⁴⁾. La micrografia n. 3 si riferisce al medesimo vetro, dopo contatto, sempre alla temperatura ordinaria, con sola acqua per tre ore. Si riconoscono: il silicato di calcio idrato di tipo tobermoritico, in masse fogliari accartocciate ⁽¹⁵⁾, accanto alle lamelle esagonali già osservate in micrografia n. 1, attribuite a gehlenite idrata. La micrografia n. 4 si riferisce al campione n. 5 dopo contatto con sola acqua per un giorno. Nettissimi cristalli di *habitus* esagonale, già osservati anche in micrografia n. 1, attribuibili, sempre in base ai dati dell'indagine roentgenografica, principalmente al carboalluminato di calcio idrato. Riconoscibile altresì, e non riportato, il silicato di calcio idrato. La micrografia n. 5 si riferisce allo stesso vetro n. 5, dopo contatto alla temperatura ordinaria per 120 giorni. Si vedono i cristalli monometrici, costituiti da termini della serie degli idrogranati. La micrografia n. 6 si riferisce al campione n. 6 dopo contatto con sola acqua per quattro giorni. Chiaramente riconoscibili le lamelle esagonali (carboalluminato) ed i cristalli monometrici (idrogranati). La Tav. II riporta le osservazioni in microscopia elettronica sui corpi di fondo ottenuti per reazione dei vetri in esame con soluzione satura di calce. La micrografia n. 7 riguarda il campione n. 1, dopo contatto di 13 giorni con soluzione satura di calce ⁽¹⁶⁾. Il quantitativo di calce fissato dal vetro iniziale è di circa il 30%. Si riconoscono lamelle esagonali, masse fogliari accartocciate, cristalli monometrici, assegnabili, nell'ordine, alla gehlenite idrata, alla tobermorite, agli idrogranati.

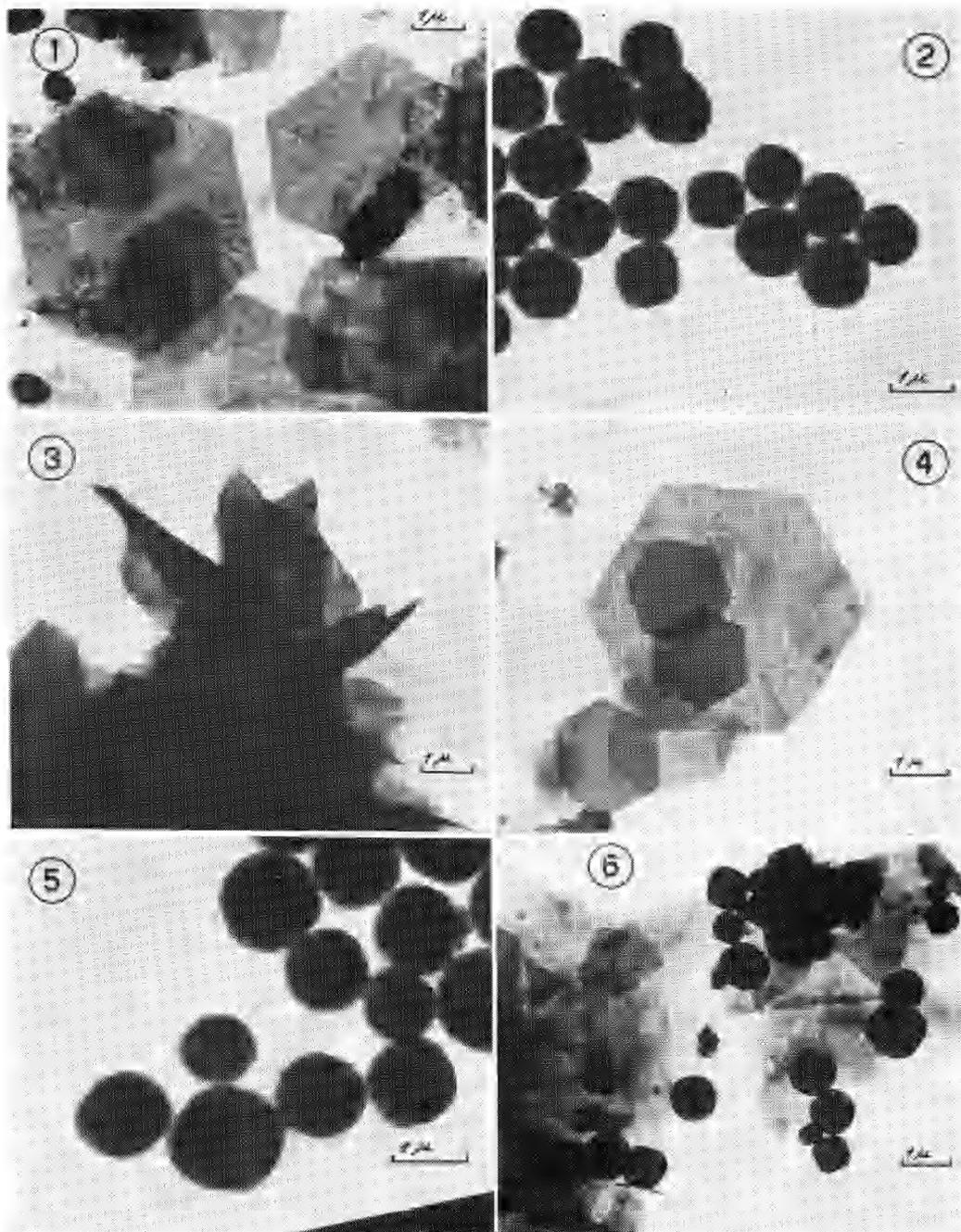
La micrografia n. 8 si riferisce al vetro n. 2 dopo reazione con soluzione satura di calce per tre ore e mezzo (esagoni: gehlenite idrata o carboalluminato) e per 30 giorni (masse gelatinose di silicato di calcio idrato). La micrografia n. 9 riguarda lo stesso vetro dopo reazione con la calce per 120 giorni. Nettissimi cristalli monometrici costituiti da idrogranati. La micrografia n. 10 si riferisce al campione di vetro n. 3 dopo contatto di due giorni con la soluzione satura. La calce fissata è dell'ordine del 20%. Si osservano cristalli monometrici e, sullo sfondo, i brandelli residui di lamelle esagonali costituite da gehlenite idrata. La micrografia n. 11 si riferisce al campione n. 4, dopo

(13) 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).

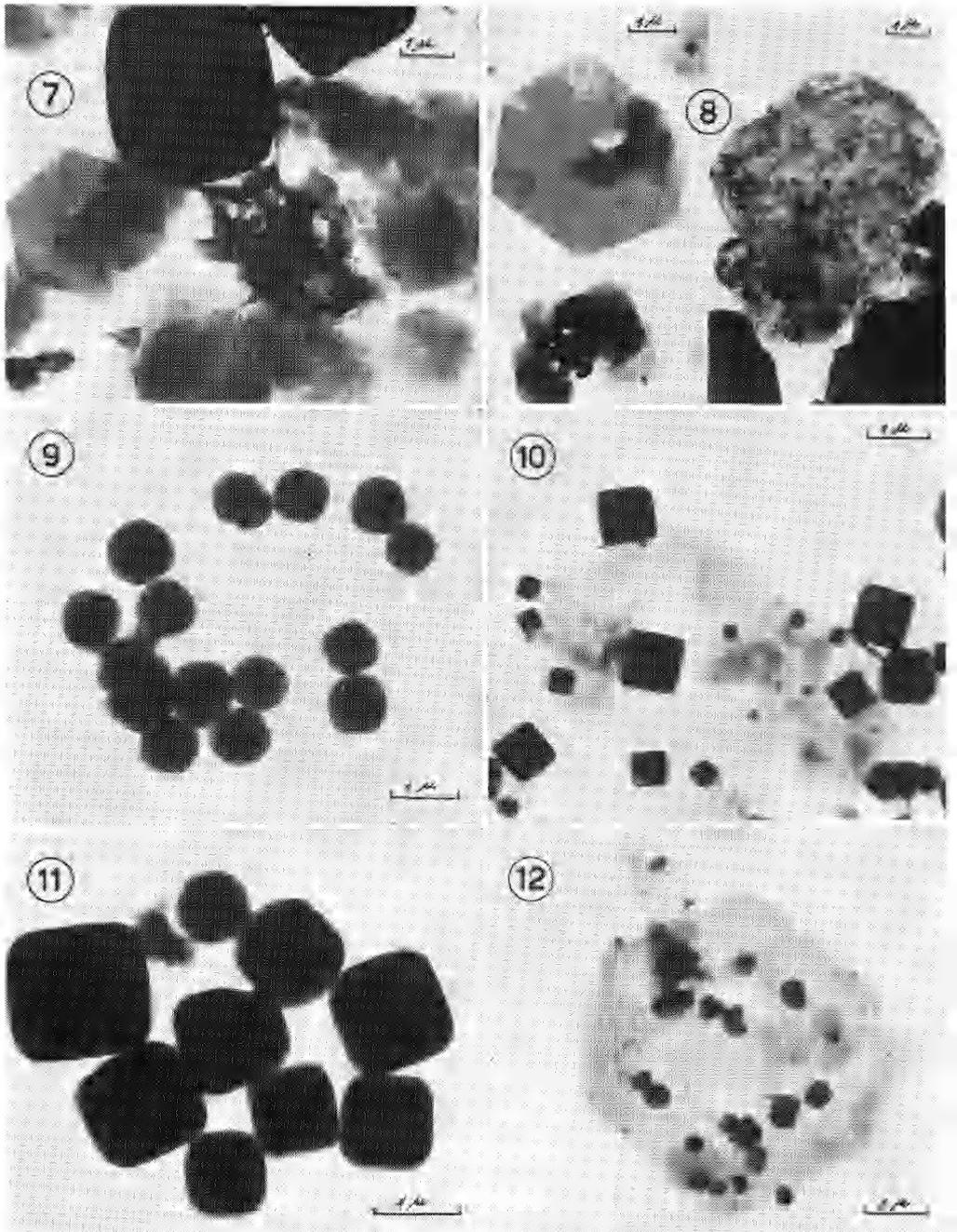
(14) P. VITAGLIANO, V. AMICARELLI e R. SERSALE, loc. cit. a nota ⁽²⁾.

(15) Å. GRUDEMÖ, *The microstructure of cement gel phases*, « Trans. Royal Inst. Techn. » n. 242. Stockolm (1965).

(16) L'allestimento dei preparati viene effettuato quando le soluzioni di contatto sono divenute insature.



Micrografie elettroniche.



Micrografie elettroniche.

contatto di 14 giorni con la soluzione satura. La calce fissata dal vetro iniziale è dell'ordine del 20%. Netti cristalli monometrici. La micrografia n. 12 si riferisce al campione n. 5 dopo contatto di 10 giorni con la soluzione satura. Già riconoscibili i cristalli monometrici e le lamelle esagonali in parte riman-giate, costituite dal carboalluminato.

CONCLUSIONI.

L'insieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare che, con riferimento alle possibilità di formazione di composti contenenti allumina, la neoformazione di termini della serie degli idrogranati - quali prodotti principali di evoluzione di vetri del sistema ternario SiO₂-Al₂O₃-CaO a seguito di contatto alla temperatura ordinaria, con soluzione satura di calce - richiede composizioni iniziali ricche di allumina ⁽¹⁷⁾ e di calce.

Per appropriato contenuto di allumina (e di silice) la suddetta formazione di idrogranati risulta favorita dall'aumento della calce di costituzione del vetro (o di quella « esterna », fissabile dalla soluzione satura ⁽²⁾).

L'incremento di silice, con conseguente spostamento verso composizioni a contenuto medio di silice e di allumina, favorisce la formazione di gehlenite idrata. Detta formazione è tanto più favorita, quanto più la composizione iniziale del vetro si approssima a quella della gehlenite ⁽¹⁸⁾.

Per le composizioni studiate, ricche di allumina e di calce, l'alluminato tetracalcico idrato (od il relativo carboalluminato), se presenti fra i prodotti della trasformazione del vetro di partenza, lo sono come fasi secondarie. Tale constatazione si accorda con l'osservazione ⁽¹⁸⁾ che la formazione di alluminato tetracalcico idrato risulta favorita a partire da vetri ricchi di calce, ma poveri di allumina.

Ringraziamento. - Ci è gradito ringraziare il dott. R. Aiello, dell'Istituto di Chimica Industriale dell'Università di Napoli, per la sua collaborazione alle indagini in microscopia elettronica.

(17) H. ZUR STRASSEN, *Die chemischen Reaktionen bei der Zementerhärtung*, « Zement-Kalk-Gips », 4, 137 (1958).

(18) F. W. LOCHER, *Hydraulic properties and hydration of glasses of the system CaO-Al₂O₃-SiO₂*, « Proc. Fourth Int. Symp. Chem. Cement », I, 267. Washington (1960).