

L'idratazione in pasta ed in mulino a sfere del silicato tricalcico in presenza di cloruro di calcio

Dott. Mario Collepari
Dott. Giulio Rossi
Dott. Giorgio Usai

Alla temperatura ambiente, i prodotti di idratazione del silicato tricalcico in pasta sono l'idrossido di calcio ed un silicato di calcio idrato poco cristallizzato identificato come « gelo tobermoritico ». Gli stessi prodotti si formano anche quando la reazione avviene operando con eccesso di acqua, con o senza agitazione. Brunauer e collaboratori [1] e Kanro e collaboratori [2] hanno trovato che, se l'idratazione è eseguita in un mulino a sfere, la macinazione alla quale sono sottoposti i solidi presenti nella sospensione ha un effetto marcato sull'andamento della reazione: in luogo del gelo tobermoritico si forma il silicato idrato $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ noto con il nome di afwillite. Il composto possiede una struttura cristallina nettamente diversa da quella del gelo e a differenza di questo, è ben cristallizzato.

Per l'idratazione in pasta, Kanro e collaboratori [3] hanno proposto un meccanismo nel quale si distinguono tre stadi: a) formazione di un primo idrato ad elevato rapporto molare CaO/SiO_2 ; b) conversione di questo in un secondo idrosilicato a più basso contenuto in calce; c) trasformazione di questo nel prodotto stabile costituito dal « gelo tobermoritico ». L'ipotesi di Kanro è stata successivamente sviluppata da Stein e collaboratori [4] [5] [6] i quali hanno studiato l'influenza di varie sostanze (silice amorfa, quarzo, calce, ecc.) sulla reazione d'idratazione del C_3S ($\text{C} = \text{CaO}$; $\text{S} = \text{SiO}_2$) in pasta. I risultati fino ad ora pubblicati possono essere interpretati sulla base del meccanismo su indicato.

Nell'idratazione del C_3S in mulino a sfere inizialmente si forma un silicato idrato molto poco cristallino e soltanto dopo un periodo di alcune ore si osserva la comparsa dell'afwillite [2]. Secondo Kanro e collaboratori [2] l'idratazione in mulino è governata dal processo di rimozione dei prodotti idratati intorno ai granuli di C_3S in seguito all'urto con le sfere.

Nella presente nota si riportano i risultati delle prove di idratazione del silicato tricalcico, in presenza di cloruro di calcio, durante le prime ore di reazione, eseguita in pasta ed in mulino a sfere.

Materiali impiegati e metodi sperimentali

Il silicato tricalcico è preparato cuocendo ripetutamente a 1600°C per 50 ore complessive carbonato di calcio e quarzo precedentemente macinati e mescolati in mulino a sfere. Nel prodotto finale il contenuto dell'ossido di calcio non combinato è 0,3% in peso. Il silicato così ottenuto è macinato in mulino fino ad avere un'area superficiale specifica di $2.000 \text{ cm}^2/\text{g}$, determinata secondo Blaine.

Nelle prove in pasta 2 g del composto sono mescolati per 2 minuti con 1 cm^3 di acqua o di una soluzione acquosa contenente rispettivamente 40, 80 oppure 120 g/l di CaCl_2 . Poiché il rapporto acqua/solido è in ogni caso 0,5, la quantità di sale presente è pari a 2%, 4% oppure 6% in peso rispetto al C_3S iniziale. Le paste sono racchiuse in contenitori di plastica che, dopo essere stati accuratamente sigillati, sono immersi in un termostato ad acqua mantenuto a $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$. La preparazione dei campioni è eseguita in glove-box in atmosfera di azoto depurato dall'eventuale presenza di anidride carbonica. Alla stagionatura stabilita, le paste sono macinate in ambiente esente da anidride carbonica e lavate con alcool etilico assoluto, quindi i campioni così ottenuti sono essiccati sotto vuoto a 10^{-5} torr. Ogni campione è suddiviso in 4 parti che sono utilizzate per determinare: a) il contenuto di idrossido di calcio; b) il contenuto di C_3S non idratato; c) la perdita a fuoco; d) l'isoterma di adsorbimento di azoto.

L'idrossido di calcio è dosato per estrazione con solvente organico secondo il metodo T.V.M. [7]. Al valore così determinato, espresso come CaO , è sot-

tratto il valore della calce libera inizialmente contenuta nel C_2S anidro.

Il contenuto di silicato tricalcico è determinato per via diffrattometrica ai raggi X (radiazione $K\alpha$ del Cu filtrata con Ni). Come standard interno è usato l'idrossido di magnesio [8] aggiunto nella misura di 10% in peso. L'omogeneizzazione della miscela è effettuata in mulino in sospensione benzenica; il solvente è eliminato per degasazione alla pompa. Per l'analisi sono scelti i riflessi di $d = 2,38 \text{ \AA}$ per l'idrossido di magnesio e $d = 2,18 \text{ \AA}$ per il silicato tricalcico.

La perdita a fuoco è misurata alla temperatura di 1.000°C e dal valore ottenuto si calcola il peso di CaO e di C_2S non idratato riferito a 1 g di C_2S iniziale.

Le isoterme di adsorbimento sono determinate con un apparecchio della Soc. Aminco a registrazione automatica. Prima della misura i campioni sono nuovamente degasati, a temperatura ambiente, fino ad una pressione di 10^{-4} torr. Dalle isoterme di adsorbimento di N_2 (99,99%) si è poi calcolata l'area superficiale specifica BET (S_{BET}), la funzione di distribuzione dei pori secondo Cranston e Inkley [9] e da quest'ultima il valore dell'area superficiale cumulativa (S_{CUM})*.

Nell'idratazione in mulino a sfere è usato un rapporto acqua/solido di 10 e la temperatura è di $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Nelle prove con cloruro di calcio le concentrazioni del sale nella fase liquida sono identiche a quelle delle soluzioni usate per la confezione dei diversi campioni di pasta. Sui campioni idratati sono eseguite le determinazioni precedentemente descritte.

Risultati sperimentali

Nelle figg. 1 e 2 è mostrato l'andamento nel tempo del grado di idratazione del silicato tricalcico (g C_2S idratato/g C_2S iniziale) rispettivamente per i campioni idratati in pasta e per quelli idratati nel mulino a sfere. Nelle tabelle 1 e 2 sono riportati i contenuti di calce libera, di silicato tricalcico non idratato, i valori del rapporto CaO/SiO_2 nel prodotto idratato e quelli delle aree superficiali specifiche. Questi ultimi sono riferiti sia al campione tal quale che alla frazione idratata di C_2S ; il secondo valore è ottenuto dividendo il primo per il grado di idratazione.

Le curve della fig. 1 hanno un andamento simile a quello trovato da Kawada e Nemoto [10] (fig. 13 D del loro lavoro): inizialmente il silicato tricalcico reagisce con l'acqua in misura proporzionale al contenuto di cloruro di calcio, ma dopo circa 10 ore il grado di idratazione presenta un massimo per le paste contenenti il 2% di $CaCl_2$.

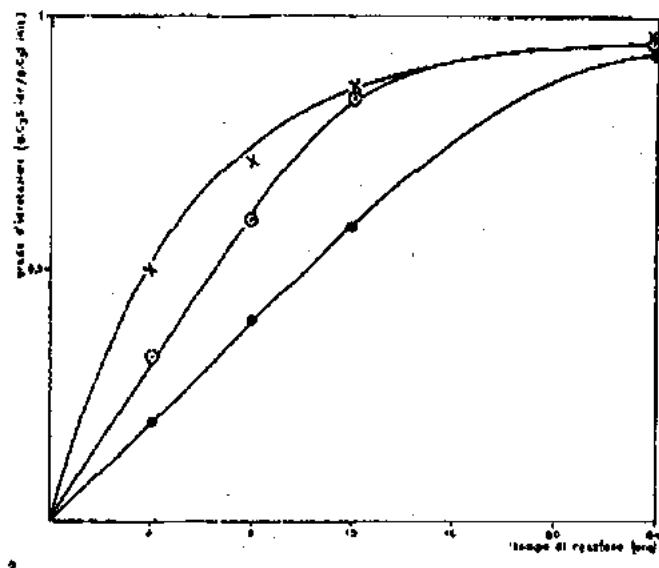
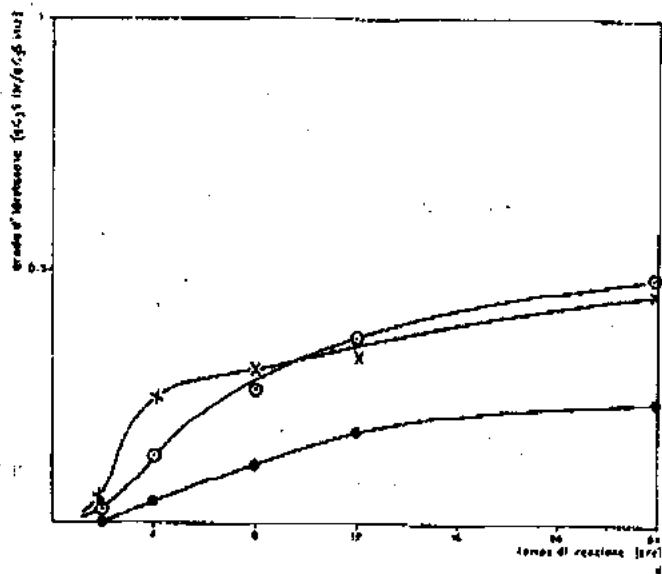
Dalle curve della fig. 2, che si riferiscono all'idratazione in mulino, appare, analogamente al caso precedente, che il grado di idratazione nelle prime ore è funzione della concentrazione di cloruro di calcio nella soluzione di contatto, ma con il progredire del tempo le differenze vanno via via attenuandosi e, contrariamente ai risultati ottenuti per le paste, non si osserva alcuna intersezione tra le curve.

I valori del rapporto molare CaO/SiO_2 dell'idrosilicato di calcio diminuiscono con il progredire della reazione sia che il C_2S si idrati in pasta (3ª colonna della tab. 1) sia che l'idratazione avvenga in

TABELLA 1

Composizione chimica ed area superficiale specifica dei campioni idratati in pasta

Tempo (ore)	% $CaCl_2$ sul C_2S iniz.	C_2S anidro / C_2S iniziale	CaO libero / C_2S iniziale	CaO/SiO_2 nel gelo	S_{BET} (m^2/g) solido	S_{BET} (m^2/g) fraz. idrat.	S_{CUM} (m^2/g) solido	S_{CUM} (m^2/g) fraz. idrat.
2	0	99,5						
2	2	98,0						
2	4	97,0						
4	0	95,0	0,3	2,8	6	120	6	120
4	2	86,5	3,7	1,9	31	229	29	215
4	4	75,0	5,2	2,2	46	184	49	196
8	0	88,0						
8	2	72,0						
8	4	69,5						
12	0	82,0	5,3	1,8	13	72	13	72
12	2	63,0	9,6	1,9	76	209	70	190
12	4	66,0	6,4	2,0	69	201	63	185
12	6	68,0			49	153		
24	0	72,0	7,0	1,8	12	48	11	44
24	2	50,0	14,0	1,9	98	196	109	218
24	4	56,0	11,0	2,0	72	169	77	175



1 - Andamento del grado d'idratazione del C₃S in funzione del tempo nei campioni idratati in pasta; 2 - Andamento del grado d'idratazione del C₃S in funzione del tempo nei campioni idratati in mulino a sfera.

Legenda

- 0 % CaCl₂
- ⊙ 2 % CaCl₂
- X 4 % CaCl₂

mulino (3' colonna della tab. 2). Tuttavia mentre nel primo caso, a parità di grado d'idratazione, il rapporto aumenta con il tenore di cloruro di calcio, nel secondo il suo valore è indipendente dalla concentrazione del sale nella fase liquida.

Nei campioni in pasta ed in assenza di cloruro di calcio, l'area superficiale specifica BET (6' colonna della tab. 1) in funzione del tempo dapprima aumenta, quindi decresce. Se i valori trovati sono però riferiti soltanto alla frazione idratata (7' colonna della tab. 1) essi diminuiscono progressivamente con la stagionatura ed a 24 ore la diminuzione, calcolata in percentuale rispetto all'area misurata per il campione idratato 4 ore, è all'incirca del 60%.

TABELLA 2

Composizione chimica ed area superficiale specifica dei campioni idratati in mulino

Tempo (ore)	Concentrazione soluzione g CaCl ₂ /l	C ₃ S anidro	CaO libero	CaO	S _{BET} (m ² /g) solido	S _{BET} (m ² /g) fraz. idrat.	S _{CUM} (m ² /g) solido	S _{CUM} (m ² /g) fraz. idrat.
		C ₃ S iniziale	CaO iniziale	SiO ₂ nel gelo				
4	0	79,0	5,5	1,9	15	71	15	71
4	40	67,0	9,1	1,9	50	151	60	182
4	80	50,0	14,7	1,8	99	198	100	200
8	0	60,0						
8	40	39,5						
8	80	29,0						
12	0	42,0	20,0	1,6	36	67	40	68
12	40	16,0	30,2	1,6	220	262	224	267
12	80	15,0	28,5	1,6	221	260	221	260
24	0	8,0	31,0	1,6	31	38	34	41
24	40	6,0	34,7	1,5	251	265	257	273
24	80	5,0	35,4	1,5	255	270	256	269
240	80	0,0			269	279		
12*	40	47,0			91	213		
12*	80	42,5			90	216		

(*) Questi campioni sono stati idratati in mulino con un rapporto acqua/solido di 0,5.

Per gli stessi campioni idratati in presenza di cloruro di calcio, l'area superficiale specifica riferita alla pasta è invece una funzione crescente del grado di idratazione, mentre quella calcolata per la frazione idratata diminuisce con la stagionatura, ma, contrariamente a quanto avviene in assenza di cloruro, le differenze sono molto piccole: i campioni stagionati per 24 ore hanno un'area superficiale minore del 10% rispetto al campione stagionato per 4 ore.

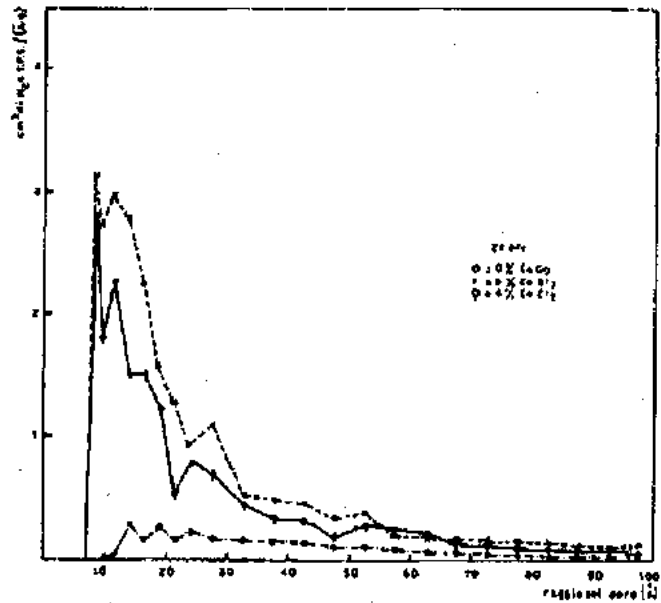
Nell'idratazione in mulino a sfere, i risultati ottenuti in assenza di cloruro di calcio sono del tutto simili a quelli osservati per i corrispondenti campioni idratati in pasta (6° e 7° colonna tab. 2).

In presenza di cloruro di calcio, l'andamento nel tempo del valore dell'area superficiale specifica è identico, nel complesso, sia riferendo la misura al corpo di fondo che alla sola frazione idratata: inizialmente l'area aumenta, quindi, con il progredire dell'idratazione, rimane pressoché costante.

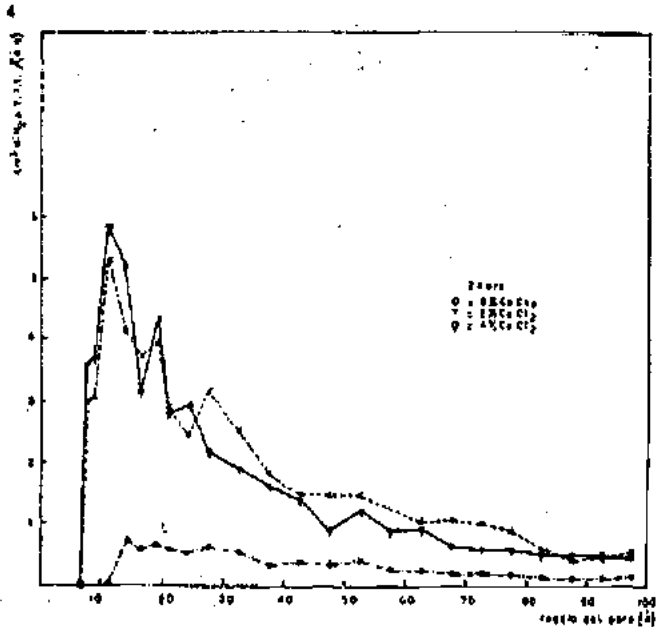
A parità del tempo di reazione, sia nelle prove in pasta che in quelle in mulino, la frazione idratata possiede un'area superficiale specifica maggiore quando l'idratazione è avvenuta in presenza di cloruro di calcio; tuttavia, nelle prove in pasta il massimo incremento si osserva per i campioni contenenti il 2% di cloruro di calcio (7° colonna della tabella 1), mentre nelle prove in mulino l'aumento della concentrazione del sale da 40 a 80 g/l non sembra avere un'influenza sul parametro in discussione (7° colonna della tab. 2), anche quando la sospensione sottoposta a macinazione possiede un rapporto acqua/solido notevolmente più basso (14° e 15° riga della Tab. 2).

Le aree superficiali specifiche cumulative (8° e 9° colonna delle tab. 1 e 2), come anche le funzioni di distribuzione dei pori nei campioni idratati, confermano l'andamento dei risultati delle superfici calcolate con il metodo BET. Nelle figg. 3 e 4 sono riportate le curve di distribuzione dimensionale dei pori, limitatamente ai campioni idratati per 24 ore rispettivamente in pasta ed in mulino; dai due grafici si osserva che per effetto dell'aggiunta del cloruro, il massimo della curva si sposta da circa 20 Å a circa 10 Å per i campioni in pasta e da circa 20 Å a circa 12 Å per i campioni ottenuti in mulino. Questo fenomeno si verifica con eguale evidenza anche per i tempi di reazione di 4 e di 12 ore.

L'analisi ai raggi X ha permesso di constatare la presenza di afwillite soltanto nei campioni idratati per almeno 8 ore in mulino a sfere e in assenza di cloruro di calcio. In seguito alla presenza del sale nella sospensione idratata in mulino, l'afwillite non appare tra i prodotti di idratazione nemmeno dopo 240 ore di reazione. In tutti i campioni, indipenden-



3 - Funzione di distribuzione dimensionale dei pori nella pasta di C₂S;
4 - Funzione di distribuzione dimensionale dei pori nei campioni di C₂S idratati in mulino a sfere.



temente dal metodo di idratazione, non è stato possibile individuare la presenza delle righe con $d = 3,07 \text{ \AA}$, $2,8 \text{ \AA}$, $1,8 \text{ \AA}$ caratteristiche del « gelo tobermoritico » a causa della presenza del C₂S anidro; fa eccezione il campione idratato in mulino per 240 ore per il quale si è osservato solo un riflesso debole e diffuso a circa $3,1 \text{ \AA}$. Nei prodotti idratati in mulino ed in presenza di cloruro di calcio le righe del Ca(OH)₂ appaiono notevolmente più deboli delle corrispondenti righe osservate nei campioni ottenuti in assenza del sale, sebbene le quantità di Ca(OH)₂

determinate per estrazione con il solvente organico secondo il metodo T.V.M. risultino maggiori.

Discussione

1. In letteratura [3] sono riportate misure di superficie specifica di paste di C_2S , idratate alle brevi stagionature, eseguite per adsorbimento isoterma di molecole di acqua. I valori sono nettamente superiori a quelli ottenuti mediante adsorbimento di azoto e la discordanza viene attribuita [11] alle diverse dimensioni delle due molecole di adsorbato. Analogamente a quanto è stato osservato nelle esperienze qui esposte, anche nel caso delle misure di area superficiale specifica da isoterme di adsorbimento di acqua si verifica, nelle prime 24 ore, una diminuzione. Però il decremento è notevolmente inferiore a quello osservato per le isoterme di adsorbimento di azoto: infatti, nel periodo di idratazione compreso tra 4 e 24 ore, il valore dell'area superficiale specifica della frazione idratata di C_2S passa da circa 450 a circa 400 m^2/g se si utilizza l'acqua come adsorbato; mentre il valore dello stesso parametro diminuisce da circa 120 a circa 50 m^2/g se si adopera l'azoto come gas adsorbito.

La diminuzione dell'area superficiale che si verifica alle brevi stagionature è attribuita alla trasformazione del gelo idrosilicatico con basso rapporto molare CaO/SiO_2 , nel « gelo tobermoritico » finale. La osservazione al microscopio elettronico [6] ha mostrato che il processo suddetto è accompagnato da variazioni morfologiche per le quali si passa da una struttura a foglietti sottili ad una struttura fibrosa. In effetti, secondo alcuni Autori [12], le fibre si formerebbero per arrotolamento dei foglietti e la vera trasformazione consisterebbe in un aumento degli strati reticolari tobermoritici che costituiscono i foglietti stessi. In altre parole, mentre il gelo con basso rapporto molare CaO/SiO_2 sarebbe costituito in prevalenza da elementi formati da 1 o 2 strati reticolari tobermoritici, nel gelo a struttura fibrosa predominerebbero elementi costituiti da 2 e 3 strati reticolari. La trasformazione, a causa dell'aumentato numero degli strati reticolari costituenti le fibre, comporta una diminuzione della superficie esposta e quindi una minore quantità di acqua adsorbita. Questa ipotesi non appare altrettanto valida per l'adsorbimento di azoto, in quanto, come è stato già detto, la diminuzione di area superficiale specifica in seguito alla trasformazione è di entità di molto superiore. In questo caso, gli scriventi ritengono più probabile che l'effetto sia dovuto all'arrotolamento dei foglietti, fenomeno questo che comporta un notevole grado di sovrapposizione delle superfici esposte. Pertanto, nell'assunto che le convoluzioni degli elementi fibrosi siano inaccessibili alle molecole di

azoto, la quantità di gas adsorbita può risultare notevolmente inferiore a quella misurata prima della trasformazione del gelo.

Quando l'idratazione in pasta del C_2S avviene in presenza di cloruro di calcio il decremento dell'area superficiale specifica in funzione del tempo è molto piccolo, cosicché sulla base delle considerazioni precedenti è da supporre che in presenza di cloruro di calcio la trasformazione dell'idrosilicato intermedio nel gelo con struttura fibrosa sia, nelle prime ore di stagionatura, impedita. D'altra parte la tendenza del cloruro a stabilizzare gli idrosilicati meno cristallini è convalidata dalle prove in mulino nelle quali, come è stato riportato, non si osserva la formazione di afwillite nemmeno dopo 240 ore di idratazione.

Al fine di verificare l'ipotesi suesposta, circa una possibile relazione tra trasformazioni morfologiche e variazioni di superficie, è stato iniziato, in collaborazione con l'Istituto di Chimica Applicata della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Napoli, uno studio al microscopio elettronico dei prodotti d'idratazione del C_2S sia nelle condizioni qui esaminate che alle lunghe stagionature. I risultati di queste prove saranno oggetto di una successiva nota; per il momento si può anticipare che alle stagionature di 60 giorni si osservano differenze morfologiche spiccate tra le paste idrate con e senza il cloruro.

Il modesto decremento di area superficiale specifica della frazione idratata osservato nelle paste di C_2S contenenti cloruro di calcio può probabilmente essere attribuito ad un invecchiamento del gelo.

Il passaggio dal 2% al 4% di $CaCl_2$, appare, ai fini dei vari parametri presi in esame, di importanza critica. A parità del grado di idratazione si osserva una diminuzione della superficie specifica ed un aumento del rapporto CaO/SiO_2 del gelo idrosilicatico. Il minore grado di suddivisione e la diminuita quantità di calce estraibile appaiono in accordo con l'ipotesi di Gard e collaboratori [13] secondo la quale la calce è in grado di legare i cristalliti di tobermorite, spiegando così la variabilità del rapporto calce/silice di questo idrosilicato di calcio.

Della stessa opinione è anche Brunauer [12], il quale, per spiegare la diminuzione dell'area superficiale specifica calcolata dall'isoterma di assorbimento di acqua con l'aumentare del rapporto CaO/SiO_2 del « gelo tobermoritico », ammette che la calce sia in grado di legare gli strati reticolari di tobermorite all'interno di un cristallo.

È probabile che il minor grado di suddivisione dei prodotti idratati con il 4% di cloruro sia responsabile dell'intersezione mostrata nel diagramma della fig. 1 per il tempo di 10 ore: a questa stagionatura, nei campioni contenenti il 2% di sale la maggiore dispersione delle particelle idratate potrebbe favo-

rire la penetrazione dell'acqua attraverso lo strato idratato e quindi una maggiore velocità d'idratazione.

2. I dati analitici del rapporto CaO/SiO₂, mostrano che l'effetto della macinazione sulla idratazione del C₃S con o senza cloruro di calcio è tale da determinare un andamento del processo del tutto diverso. A differenza di quanto avviene nelle prove in pasta, il rapporto CaO/SiO₂, dopo le prime ore di idratazione scende a valori che poco si discostano da 1,5, cosicché la macinazione sembra favorire la formazione di un gelo i cui cristalliti sono incapaci di interagire con l'idrossido di calcio. In assenza di cloruro di calcio, questo tipo di gelo si trasforma nel tempo in una struttura cristallina stabile con tetraedri isolati di (SiO₂) nel reticolo e di modesto sviluppo superficiale.

Il cloruro di calcio, contrariamente a quanto avviene nelle prove in pasta, non appare modificare la composizione del gelo come è indicato dal rapporto CaO/SiO₂. Esso agisce nel senso di stabilizzare l'idrosilicato intermedio, forse per l'elevato tenore in ioni Ca²⁺ della fase liquida, e di impedire almeno entro le prime 240 ore la trasformazione ad afwillite.

Alla suddetta stagionatura, nel diffrattogramma appare soltanto un riflesso molto debole e diffuso con $d = 3,1 \text{ \AA}$ che è caratteristico dell'idrosilicato molto poco cristallino che, secondo Kantro e collaboratori [2] si trasforma successivamente nell'afwillite. La trasformazione è accompagnata da una notevole diminuzione di superficie specifica come dimostrano i dati riportati nella tabella 2.

Conclusioni

I risultati riportati mostrano come il cloruro di calcio accelera la velocità di idratazione del C₃S sia in pasta che in mulino, dando luogo a prodotti che possiedono un'elevata superficie specifica.

Nelle prove in pasta, dopo circa 10 ore di reazione, durante le quali il grado di idratazione au-

menta con il contenuto di sale, si osserva un'intersezione delle curve di idratazione del C₃S contenente il 2% ed il 4% di CaCl₂. Il fenomeno può essere attribuito al minor grado di suddivisione delle particelle idratate con il 4% di sale. Mentre nelle paste prive di cloruro di calcio si osserva una sensibile diminuzione dell'area superficiale specifica della frazione idratata attribuita alla trasformazione del gelo laminare in quello a struttura fibrosa; nei campioni contenenti il cloruro invece, il decremento è di entità modesta ed è probabile che esso sia dovuto all'invecchiamento del gelo anziché alla formazione di un idrosilicato con struttura fibrosa.

Nelle prove di idratazione in mulino non si riscontra alcuna intersezione tra le curve di idratazione, e la frazione del C₃S idratato è tanto maggiore quanto più elevata è la concentrazione di CaCl₂ nelle soluzioni di contatto. Contrariamente a quanto riscontrato nelle prove in pasta, l'area superficiale specifica non diminuisce, a parità del grado di idratazione, se la concentrazione della soluzione passa da 40 g/l a 80 g/l del sale in esame. In seguito alla presenza del sale nelle sospensioni idratate in mulino, si osserva che l'afwillite non si forma nemmeno dopo 240 ore di reazione, mentre aumenta notevolmente la differenza tra la quantità di CaO libero dosato per estrazione con solvente organico secondo il metodo T.V.M. e quella determinabile per diffrazione dei raggi X.

Pertanto, in entrambi i metodi di idratazione si osserva che, almeno entro i tempi di reazione qui sperimentati, l'aggiunta del sale impedisce la formazione dell'idrosilicato finale ottenuto in assenza di cloruro di calcio: il « gelo tobermoritico » a struttura fibrosa nelle prove in pasta e l'afwillite in quelle in mulino.

Istituto di Chimica Applicata e Metallurgia - Facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari - Cagliari 13.9.1968.

* Gli Autori ringraziano vivamente la dr. G. Bellu che si è occupata personalmente dell'impostazione del programma e dell'esecuzione dei calcoli presso il Centro di Calcolo Elettronico dell'Università di Cagliari.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. BRUNAUER, D.L. KANTRO e L.E. COPELAND: *J. Phys. Chem.*, **60**, 112 (1956).
- [2] D.L. KANTRO, S. BRUNAUER e C.H. WEISS: *J. Colloid Sci.*, **14**, 363 (1959).
- [3] a) D.L. KANTRO, S. BRUNAUER, C.H. WEISS: *J. Phys. Chem.*, **66**, 1804 (1962).
b) H.F.W. TAYLOR: "The Chemistry of Cements I", 287 (1964) (London and New York: Academic Press).
- [4] H.N. STEIN e J.M. STEVLS: *J. Appl. Chem.*, **14**, 338 (1964).
- [5] J.G.M. DE JONG, H.N. STEIN e J.M. STEVLS: *J. Appl. Chem.*, **17**, 246 (1967).
- [6] J.G.M. DE JONG: "The interaction of tricalcium silicate and tricalcium aluminate during their hydration" (1968) (Technische Hogeschool Eindhoven).
- [7] E.E. PRESSLER, S. BRUNAUER, D.L. KANTRO e C.H. WEISS: *Anal. Chem.*, **33**, 877 (1961).
- [8] L.E. COPELAND e R.H. BRAGG: *Anal. Chem.*, **30**, 196 (1958).
- [9] R.W. CRANSTON e F.H. INKLEY: *Advances in Catalysis*, **9**, 143 (1957).
- [10] N. KAWADA e A. NEMOTO: *Zement-Kalk-Gips*, **20**, 65 (1967).
- [11] R.S.H. MIKHAIL e S.A. SELIM: *Symposium on structure of portland cement paste and concrete*, 123, Highway Research Board (1966).
- [12] S. BRUNAUER: *Research Development laboratories of the Portland Cement Association, Research Department Bulletin* 138.
- [13] J.A. GARD, J.W. HOWISON e H.F.W. TAYLOR: *Mag. of Concrete Research*, **11**, 151 (1959).

• E stata studiata l'influenza del CaCl_2 sull'idratazione del C₃S in pasta ed in mulino a sfere alla temperatura di 25 °C. Nelle prove in pasta il grado di idratazione del C₃S aumenta, nelle prime ore, con il contenuto del sale. Successivamente si osserva un'intersezione tra le curve di idratazione del C₃S contenente il 2 e il 4% di CaCl_2 ; l'effetto può essere attribuito al minor grado di suddivisione delle particelle idratate con il 4% di sale, come dimostrano i risultati dell'area superficiale specifica calcolata dall'adsorbimento isoterma di N₂. Durante l'idratazione in pasta del C₃S privo di CaCl_2 , si osserva una sensibile diminuzione di area superficiale specifica della frazione idratata, che può essere messa in relazione con la trasformazione del gelo idrosilicatico a struttura laminare in quello a struttura fibrosa. La presenza di CaCl_2 provoca un netto aumento di superficie specifica; inoltre, essa subisce una lenta diminuzione col procedere dell'idratazione, probabilmente a causa dell'invecchiamento del gelo. Per effetto della macinazione, la velocità di idratazione del C₃S con o senza CaCl_2 è notevolmente incrementata. A parità di tempo di reazione, la frazione di C₃S idratato aumenta con la concentrazione del sale senza che si osservi alcuna intersezione tra le curve di idratazione. La diminuzione di area superficiale specifica nei campioni idratati in mulino a sfere senza CaCl_2 è accompagnata dalla comparsa di afwillite ben cristallizzata. La presenza di CaCl_2 , invece, oltre ad impedire la formazione di questo composto, provoca un aumento dello sviluppo superficiale, che, dopo circa dodici ore di idratazione, rimane costante.

• On a étudié l'influence du CaCl_2 sur l'hydratation du silicate tricalcique à 25 °C. Les réactions d'hydratation ont été conduites en utilisant deux différentes méthodes: hydratation en pâte et dans un broyeur à boulets. Les réactions d'hydratation en pâte ont montré que, dans les premières heures, la quantité de C₃S hydraté augmente avec le contenu de CaCl_2 ; ensuite on observe une intersection des courbes d'hydratation du C₃S qui contient 2% et 4% de chlorure de calcium. Ce phénomène peut être attribué à la différence de dispersion des particules, comme est indiqué par les mesures de surface spécifique calculée en utilisant des isothermes d'adsorption d'azote. Si le C₃S ne contient pas de CaCl_2 , la surface spécifique de la partie hydratée des pâtes diminue à mesure que la réaction avance, probablement parce qu'une structure lamellaire se transforme en une structure fibreuse. Si, au contraire, le CaCl_2 est présent, la surface spécifique croît immédiatement et montre ensuite une faible diminution, peut être à cause du vieillissement du gel. La vitesse d'hydratation dans le broyeur à boulets est beaucoup plus élevée pour tous les échantillons, avec ou sans CaCl_2 ; le pourcentage de C₃S hydraté est proportionnel à la quantité de CaCl_2 présente et il n'y a pas d'intersection de courbes. En absence de CaCl_2 , à mesure que l'hydratation augmente, on peut remarquer la formation d'un produit très bien cristallisé, l'afwillite, et, au même temps, une sensible diminution de surface spécifique. L'afwillite ne se forme pas, au contraire, en présence de CaCl_2 et la haute surface spécifique obtenue, en ce cas-là, se maintient constante.

• The influence of CaCl_2 on the hydration of C₃S at 25 °C has been studied. The hydration reactions have been carried out in two different ways: paste hydration and ball mill hydration. In the hydration of the pastes, in the first hours, the amount of C₃S hydrated is proportional to the CaCl_2 content; later on an intersection of the curves of C₃S containing 2% and 4% of calcium chloride is observed. This could be ascribed to a different degree of dispersion of the particles, as shown by measurements of specific surface area calculated with nitrogen adsorption. If CaCl_2 is absent, the surface areas of the hydrated fractions of C₃S decrease with time, probably because a morphological change from a plate-like structure to a fibrous structure takes place. The presence of CaCl_2 produces a sharp increase in surface area; furthermore, as the reaction goes on, a slight drop in surface area is observed, probably due to the aging process of the gel. The ball milling produces a faster hydration of the samples of C₃S, with or without calcium chloride. At a given time, the amount of C₃S hydrated increases with CaCl_2 content; no intersection of the curves is noted. In the samples without CaCl_2 , the reaction product is a well crystallized form of afwillite, whose formation is accompanied by a parallel drop in surface area. Calcium chloride, on the contrary, prevents the formation of afwillite; the surface area is increased and does not show any subsequent drop.

• Die Aufgabe dieser Arbeit war es der Einfluss von Calciumchlorid auf den Hydratationsvorgang der C₃S-paste und der in Kugelmühle gemahlene C₃S bei 25 °C zu verfolgen. Der Hydratationsgrad des C₃S-paste, nimmt zuerst mit dem Calciumchloridgehalt zu; man kann dann beobachten, dass die Hydratationskurve des C₃S mit 2% Calciumchlorid, die des C₃S mit 4% Calciumchlorid schneidet; was kann dadurch erklärt werden, dass der der hydratisierte Teilchen mit 4% Calciumchlorid Feinheitsgrad geringer ist, wie die aus N₂-Sorption isotherme berechnete Spezifischeoberfläche zeigt. Bei der Hydratation des C₃S-paste ohne Calciumchlorid, kann man eine des Hydratisierteanteil erhebliche Spezifischeoberflächerniedrigung beobachten, was mit dem tafel-in faserförmige Hydrosilikatgel Umwandlung verbunden werden kann; in Anwesenheit von CaCl_2 die Spezifischeoberfläche ist sehr hoch, und die geringe Abnahme mit der Zeit kann man dagegen auf die Gelalterung zurückzuführen. Die Hydratationsgeschwindigkeit des C₃S mit und ohne Calciumchlorid nimmt mit Mahlung erheblich zu. Bei gleicher Hydratationszeit, der C₃S-hydratisierteanteil nimmt mit dem Salzgehalt zu, ohne dass man ein Durchschneiden der Hydratationskurven beobachten kann. Bei gemahlene Proben ohne Calciumchlorid ist die Spezifischeoberflächerniedrigung, mit dem der gut kristallisierte Afwillite Erscheinen verbunden. In Gegenwart von Calciumchlorid wird dagegen die Aufwillitebildung behindert und keine Änderung in dem der Spezifischeoberfläche hoch wert beobachtet werden kann.