

## L'idratazione del solfotrialluminato tetracalcico

Negli ultimi anni è stato introdotto in commercio, sia pure in scala limitata, un nuovo tipo di cemento espansivo nel quale il componente attivo è un solfoalluminato di calcio anidro. Il composto di formula  $C_4A_3\bar{S}$ \* si ottiene per cottura, a circa 1300°C, di miscele di calcare, allumina e gesso; esso è otticamente isotropo con simmetria cubica a corpo centrato; l'indice di rifrazione è 1,57 ed il peso specifico è 2,61 g/cm<sup>3</sup>. I dati della letteratura sul processo di idratazione del solfoalluminato sono piuttosto scarsi e per alcuni aspetti contrastanti.

Fukuda e Yamada [1] hanno studiato l'idratazione sia in pasta che in sospensione in un mulino di porcellana. In quest'ultimo caso, la reazione è eseguita con un rapporto acqua/solido di 10, ed è completa in 24 ore; secondo gli

Autori, dopo 6 ore scompaiono i riflessi di diffrazione ai raggi X del  $C_4A_3\bar{S}$  ed appaiono quelli di un nuovo composto idratato avente la composizione  $C_4A_3\bar{S}\cdot 20H_2O$ . Halstead e Moore [2] hanno invece trovato che il solfoalluminato anidro di calcio si idrolizza con formazione di un prodotto nel quale predominano gli alluminati di calcio idrati.

Mehta e Klein [3], infine, hanno studiato l'idratazione di paste contenenti  $C_4A_3\bar{S}$ , CaO e CaSO<sub>4</sub> con rapporto acqua/solido di 0,4 ed hanno trovato che il prodotto di reazione è costituito da ettringite e monosolfoalluminato con riflesso principale a 9,54 Å al quale hanno attribuito 18 molecole di H<sub>2</sub>O. Questo ultimo composto si forma prevalentemente quando il rapporto molare CaO/SO<sub>3</sub> è compreso tra 4 e 6 circa, mentre quello Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>3</sub> eguaglia o supera 1. Nelle paste contenenti un grande

eccesso di Ca(OH)<sub>2</sub>, il solido idratato è in prevalenza costituito da  $C_4A_3\bar{S}\cdot 12H_2O$  (d=8,93 Å). Gli Autori non hanno individuato in alcun campione la presenza di alluminati di calcio idrati.

Nella presente nota si riportano i risultati riguardanti l'idratazione del solfoalluminato in differenti condizioni sperimentali: le prove sono state eseguite in agitazione ed in riposo variando il rapporto acqua/solido, le quantità di idrossido di calcio e quelle di gesso aggiunte al  $C_4A_3\bar{S}$ .

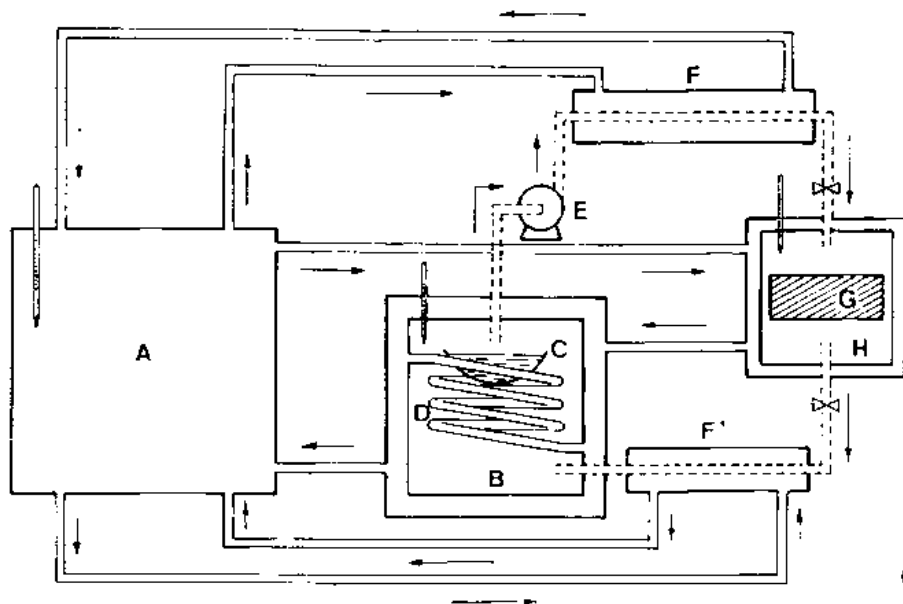
### Materiali impiegati e metodi sperimentali

Il  $C_4A_3\bar{S}$  è preparato macinando in sospensione alcoolica carbonato di calcio, allumina e gesso e cuocendo la miscela essiccata secondo le modalità già descritte in una nota precedente [4].

Il composto è idratato sia con acqua, sia in presenza di idrossido di calcio o di gesso, sia con

\* C=CaO; A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\bar{S}$ =SO<sub>3</sub>.

gesso e idrossido di calcio. In ogni serie di prove il rapporto acqua/solido è fatto variare entro un intervallo molto ampio: da una pasta con rapporto di 0,5 fino ad una sospensione molto diluita con rapporto di 1000, con valori intermedi di 100 e di 5. Tutti i campioni sono idratati a 25° C e, per quelli con fase acquosa in eccesso, sono eseguite due serie di prove: in agitazione ed in riposo. Per le prime è utilizzato un termostato ad acqua, con escursione della temperatura di  $\pm 0,1^\circ$  C, munito di portacampione rotante. Le paste ed i campioni in riposo sono egualmente termostatati in bagno di acqua per l'intera durata dell'esperienza. Tutte le preparazioni, comprese le paste, sono tenute in contenitori di polietilene. Allo scopo di evitare il contatto della CO<sub>2</sub> atmosferica, le operazioni di mescolamento dei singoli componenti, di filtrazione del prodotto idratato, di riempimento del portacampioni della camera a raggi X con i solidi umidi, sono eseguite in « glove-box » in atmosfera di azoto. Per l'analisi ai raggi X è impiegata una camera con finestra di berillio di 2 x 14 cm, munita di una doppia parete nella cui intercapedine circola acqua proveniente da un termostato a  $25 \pm 0,1^\circ$  C. L'interno della camera è collegato con un recipiente « climatizzante » anch'esso provvisto di intercapedine e termostato alla stessa temperatura della camera (fig. 1). Nel recipiente « climatizzante » è alloggiato un contenitore che può essere riempito con una soluzione salina satura o con un disidratante solido; il contenitore è circondato da un serpentino percorso dal liquido termostatico. La camera a raggi X ed il recipiente « climatizzante » sono collegati con due tubi concentrici nella cui intercapedine passa l'acqua del termostato. Nell'intero dispositivo viene fatto



Schema dell'apparecchiatura utilizzata per l'analisi ai raggi X. A: termostato. B: recipiente climatizzante. C: contenitore della soluzione o del solido a tensione di vapore nota. D: serpentino; E: pompa per il ciclo dell'azoto; F e F': tubi concentrici termostati; G: finestra di berillio; H: camera a raggi X.

TABELLA 1\*:  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3 + H_2O$

Prova No	Tempo (ore)	acqua solido	Fasi solide osservate ai raggi X (senza agitazione)	Fasi solide osservate ai raggi X (con agitazione)	Composizione fase liquida (in agitazione)		
					CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/l)	CaSO <sub>4</sub>
1	6	1000	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄		210	320	50
2	24	1000	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; M 9,6 Å; E	E	205	300	40
3	72	1000	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; M 9,6 Å; E	E	205	240	31
4	240	1000	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; M 9,6 Å; E	E	195	180	24
5	6	100	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄		273	189	20
6	24	100	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; M 9,6 Å; E	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; E; M 9,6 Å;	273	180	13
7	72	100	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; M 9,6 Å; E		270	169	13
8	240	100	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; M 9,6 Å; E	M 9,6 Å; E	266	169	7
9	6	5	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄		282	172	—
10	24	5	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; M 9,6 Å	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; E; M 9,6 Å;	297	182	—
11	72	5	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; M 9,6 Å; E	E; M 9,6 Å	288	170	—
12	240	5	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; M 9,6 Å; E	M 9,6 Å	280	160	—
13	6	0,5	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄				
14	24	0,5	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; M 9,6 Å; E				
15	72	0,5	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; M 9,6 Å				
16	240	0,5	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄; M 9,6 Å				

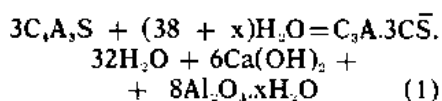
\* Per brevità si sono adottati i seguenti simboli:  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3 = C_4A_3S̄$ ;  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 18H_2O$  (d = 9,54 Å) = M 9,6 Å;  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O = E$

circolare azoto umidificato al grado di umidità prestabilito.

#### Risultati sperimentali e discussione

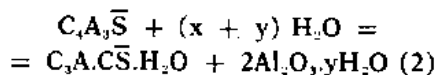
##### a) Idratazione del $C_3A_3\bar{S}$ con acqua

I risultati delle diverse serie di prove sono riassunti in tabella 1. Nei preparati ottenuti in agitazione con rapporto acqua/solido di 1000, per tutti i tempi di reazione sperimentati, l'ettringite è la sola fase solida quaternaria presente, mentre con i mezzi di indagine qui impiegati non è stato possibile individuare alluminati idrati. Come si deduce dal bilancio di materia, la formazione di ettringite deve essere accompagnata da quella dell'allumina idrata e perciò la stechiometria della reazione può essere così indicata:



Le concentrazioni dei tre componenti nella fase acquosa sono consistenti con lo schema di reazione proposta: il rapporto molare tra il solfoalluminato anidro messo a reagire (1g) ed il CaO presente, dopo 10 giorni di reazione, in 1 litro di soluzione (195 mg) è circa 0,5; inoltre il rapporto molare CaO/CaSO<sub>4</sub> nella fase solida, calcolato dalle concentrazioni degli ioni Ca<sup>+2</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> nella soluzione acquosa, è circa 1.

Nelle prove con rapporto acqua/solido di 100 ed in agitazione sono presenti, dopo dieci giorni di reazione, l'ettringite, il monosolfoalluminato con  $d=9,6\text{\AA}$  e l'allumina idrata dedotta dal bilancio di materia. Oltre alla reazione (1) decorre anche la (2) che può essere così indicata:



L'esame della composizione della soluzione, dopo dieci giorni di idratazione, mostra che i valori del-

la concentrazione in CaO ed in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono leggermente superiori a quelli calcolati da Jones, nel suo lavoro sul sistema quaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O [5], per l'invariante R dove coesistono "C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>CS. 12H<sub>2</sub>O" ettringite e gelo d'allumina come corpi di fondo. Diminuendo ulteriormente il rapporto acqua/solido, aumenta la quantità di monosolfoalluminato presente e diminuisce quella dell'ettringite i cui riflessi, però, dopo dieci giorni non sono più osservabili. Per quanto concerne la composizione della soluzione di contatto, non è stato possibile determinare il contenuto di CaSO<sub>4</sub> a causa della modesta concentrazione dello ione SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e della limitata quantità di liquido che, per questo tipo di prove, era disponibile per l'analisi.

Dai risultati ora esposti, appare evidente che la composizione della fase liquida, come anche la natura del corpo di fondo, dipende, tra l'altro, dal rapporto acqua/solido adottato. Nei campioni con rapporto di 1000, il monosolfoalluminato idrato non può formarsi accanto all'allumina ed all'ettringite, come invece avviene negli altri casi, poiché questi composti possono coesistere in equilibrio solo con una soluzione relativamente ricca in ioni Ca<sup>+2</sup> e Al<sup>+3</sup> e povera in ioni SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (punto R); in queste preparazioni, dato il grande volume di acqua presente, una notevole frazione del CaO proveniente da 1 g di C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>S passa nella soluzione, e perciò la quantità di calce rimanente non è sufficiente per la formazione di solidi con rapporto molare complessivo CaO/CaSO<sub>4</sub> superiore a 1 come si richiede se accanto all'allumina ed all'ettringite deve coesistere il monosolfoalluminato idrato.

Nelle prove con rapporto acqua/solido di 100, la quantità di calce che passa in soluzione, perché si stabilisca l'equilibrio tra la fase liquida e le tre fasi solide su

menzionate, è circa 10 volte minore rispetto a quella che si scioglie nelle prove con rapporto acqua/solido di 1000. La frazione di CaO residua, disponibile per la formazione delle fasi solide, è quindi tale che il rapporto molare CaO/CaSO<sub>4</sub> è compreso tra 1 e 3 ma più vicino al secondo valore. Pertanto dopo dieci giorni di agitazione, oltre all'allumina idrata, sono presenti, come corpo di fondo, l'ettringite ed il monosolfoalluminato idrato con netta prevalenza di quest'ultimo. Diminuendo ulteriormente il rapporto acqua/solido, la quantità di CaO che passa in soluzione è ancora minore e, sulla base di quanto detto in precedenza, aumenta la quantità di monosolfoalluminato mentre quella di ettringite diminuisce a tal punto che i riflessi di questa fase non sono più osservabili con i raggi X.

Dall'esame dei risultati esposti si può concludere che esiste un rapporto acqua/solfoalluminato anidro al di sopra del quale la soluzione acquosa coesiste con l'allumina idrata e l'ettringite ed al di sotto del quale i corpi di fondo sono il monosolfoalluminato, l'ettringite e l'allumina idrata. In nessun caso è invece osservata la formazione di alluminati idrati di calcio come hanno riportato Halstead e Moore [2]. Per quanto concerne l'esistenza del composto C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>S.20H<sub>2</sub>O, trovato da Fukuda e Yamada, occorre tener conto che questi Autori, prima di esaminare i campioni ai raggi X, li hanno lavati con alcool etilico assoluto e li hanno essiccati a 40° C; è probabile, quindi, che i prodotti di idratazione abbiano subito, in realtà, un trattamento capace di trasformare il monosolfoalluminato, con  $d=9,6\text{\AA}$  nella forma meno idratata ( $d=8,92\text{\AA}$ ), come dimostrano i valori dei riflessi ai raggi X sostanzialmente coincidenti con quelli del C<sub>3</sub>A<sub>3</sub>CS.12H<sub>2</sub>O. Il numero di molecole di H<sub>2</sub>O combinata

è stato calcolato dagli Autori citati dal valore della perdita a fuoco del campione essiccato a 40° C e partendo dal presupposto che una sola fase solida fosse presente nel corpo di fondo. Poiché in realtà è presente anche il gelo di  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ , tutta l'acqua trattenuta dall'allumina idratata a 40° C è stata attribuita al  $C_4A_3S \cdot 20H_2O$ . D'altra parte, se il prodotto idratato conservasse lo stesso rapporto molare degli ossidi presenti nel solfoalluminato anidro, ne conseguirebbe che un identico rapporto dovrebbe essere riscontrato per la concentrazione dei tre componenti in soluzione. I dati riportati in tabella 1 forniscono invece, un'ulteriore prova contro le conclusioni di Fukuda e Yamada.

Nelle prove eseguite senza agitazione e nelle paste, la velocità d'idratazione è molto minore come dimostra la presenza di solfoalluminato anidro dopo 10 giorni di reazione.

#### b) Idratazione del $C_4A_3S$ in presenza di calce

A miscele solide formate da parti eguali di  $C_4A_3S$  e  $Ca(OH)_2$  sono aggiunte quantità variabili di soluzioni sature di calce. La quantità di  $Ca(OH)_2$  nella miscela è fissata, in modo che alla fine dell'idratazione del solfoalluminato rimanga idrossido di calcio non combinato. In tal modo l'idratazione avviene in soluzione satura di calce, cioè in condizioni simili a quelle che si verificano durante l'idratazione del  $C_4A_3S$  quando questo è aggiunto ad un clinker di tipo Portland. Inoltre i riflessi del  $Ca(OH)_2$  nel corpo di fondo sono stati utilizzati come standard interno per correggere la posizione dei riflessi delle altre fasi.

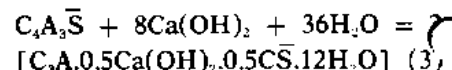
I risultati dell'analisi ai raggi X indicano che, dopo dieci giorni di idratazione con agitazione e per qualunque rapporto acqua/solido, sono presenti il  $Ca(OH)_2$ , un com-

posto con  $d=10,6\text{\AA}$  ed uno con  $d=8,8\text{\AA}$  (tabella 2). Nello spettro dei solidi condizionati in un ambiente con umidità relativa dell'80 per cento, mediante l'apparecchiatura schematizzata in fig. 1, scompare il riflesso principale a  $10,6\text{\AA}$  e ne appare uno con  $d=7,9\text{\AA}$ ; disidratando ulteriormente con una corrente di azoto essiccato su  $CaCl_2$ , si nota un'ulteriore contrazione della distanza reticolare che passa a  $7,4\text{\AA}$ . Poiché ai riflessi  $7,9$  e  $7,4\text{\AA}$  corrispondono rispettivamente i composti  $C_4A_3S \cdot 13H_2O$  e  $C_4A_3S \cdot 11H_2O$  si è dedotto che il riflesso principale a  $10,6\text{\AA}$  appartiene al  $C_4A_3S \cdot 19H_2O$ .

Il riflesso con  $d=8,8\text{\AA}$ , che non subisce alcuna variazione per essiccamento del campione con azoto disidratato su  $CaCl_2$ , è stato attribuito, in base ai risultati di Roberts [10], al termine estremo di una soluzione solida limitata tra

$C_4A_3S \cdot 19H_2O$  e  $C_4A_3S \cdot 12H_2O$  ( $d=8,9\text{\AA}$ ). Secondo quest'Autore il  $C_4A_3S \cdot 19H_2O$ , con  $d=10,6\text{\AA}$ , perde l'acqua tra gli strati reticolari, cosicché la soluzione solida avviene in realtà tra il  $C_4A_3S \cdot 13H_2O$ , con  $d=7,9\text{\AA}$ , ed il monosolfoalluminato idrato e la composizione del termine finale è di  $C_4A_3S \cdot 0,5Ca(OH)_2 \cdot 0,5CS \cdot 12H_2O$  ( $d=8,8\text{\AA}$ ).

Nell'assunto che la soluzione solida abbia la composizione riportata da Roberts, la stechiometria della reazione di idratazione del solfoalluminato, in presenza di idrossido di calcio, può essere così rappresentata:



La velocità con la quale il  $C_4A_3S$  si idrata in presenza di  $Ca(OH)_2$  è risultata maggiore rispetto a quella di tutte le altre serie di prove.

TABELLA 2\*.  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3 + Ca(OH)_2 + H_2O$

Prova No	Tempo (ore)	acqua solido	Fasi solide osservate ai raggi X (senza agitazione)	Fasi solide osservate ai raggi X (con agitazione)	Composizione fase liquida (in agitazione)		
					CaO	$Al_2O_3$ (mg/l)	$CaSO_4$
17	6	1000	$C_4A_3S$ ; CH; SS; $C_4AH_{19}$	$C_4A_3S$ ; CH; SS; $C_4AH_{19}$	1180	—	—
18	24	1000	$C_4A_3S$ ; CH; SS; $C_4AH_{19}$	CH; SS; $C_4AH_{19}$	1170	—	—
19	72	1000	CH; SS; $C_4AH_{19}$	CH; SS; $C_4AH_{19}$	1160	2,0	2,0
20	240	1000	CH; SS; $C_4AH_{19}$	CH; SS; $C_4AH_{19}$	1160	2,5	2,0
21	6	100	$C_4A_3S$ ; CH; SS; $C_4AH_{19}$	$C_4A_3S$ ; CH; SS; $C_4AH_{19}$	1170	—	—
22	24	100	$C_4A_3S$ ; CH; SS; $C_4AH_{19}$	CH; SS; $C_4AH_{19}$	1180	—	—
23	72	100	CH; SS; $C_4AH_{19}$	CH; SS; $C_4AH_{19}$	1165	2,0	2,0
24	240	100	CH; SS; $C_4AH_{19}$	CH; SS; $C_4AH_{19}$	1160	2,0	2,0
25	6	5	$C_4A_3S$ ; CH; SS; $C_4AH_{19}$	$C_4A_3S$ ; CH; SS; $C_4AH_{19}$	1200	—	—
26	24	5	$C_4A_3S$ ; CH; SS; $C_4AH_{19}$	CH; SS; $C_4AH_{19}$	1210	—	—
27	72	5	CH; SS; $C_4AH_{19}$	CH; SS; $C_4AH_{19}$	1180	—	—
28	240	5	CH; SS; $C_4AH_{19}$	CH; SS; $C_4AH_{19}$	1177	—	—
29	6	0,5	$C_4A_3S$ ; CH				
30	24	0,5	$C_4A_3S$ ; CH; SS; $C_4AH_{19}$				
31	72	0,5	$C_4A_3S$ ; CH; SS; $C_4AH_{19}$				
32	240	0,5	CH; SS; $C_4AH_{19}$				

\* Per brevità si sono adottati i seguenti simboli:  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3 = C_4A_3S$   
 $Ca(OH)_2 = CH$   
 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot \frac{1}{2} Ca(OH)_2 \cdot \frac{1}{2} CaSO_4 \cdot 12H_2O = SS$   
 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O = C_4AH_{19}$   
 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O = C_4AH_{13}$

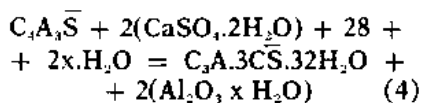
Nelle prove in agitazione il solfo-alluminato anidro scompare in un periodo compreso tra 6 e 24 ore indipendentemente dal rapporto acqua/solido, mentre nelle prove in riposo la scomparsa si verifica dopo tre giorni di reazione. Nelle paste i riflessi del  $C_4A_3\bar{S}$  scompaiono dopo dieci giorni di reazione ed a questa stagionatura l'alluminato tetracalcico idrato è nella forma  $C_4A_3\bar{S} \cdot 13H_2O$  analogamente a quanto si verifica nell'idratazione in pasta dell'alluminato tricalcico.

c) Idratazione del  $C_4A_3\bar{S}$  in presenza di gesso

Miscele costituite dal 20% di  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  e dall'80% di  $C_4A_3\bar{S}$  sono fatte reagire in presenza di una soluzione satura di gesso.

Nelle prove con rapporto acqua/solido di 1000, la quantità di sol-

fato di calcio presente nella miscela solida e nella soluzione di contatto è tale che il rapporto molare  $CaSO_4/C_4A_3\bar{S}$  è circa 12,5. Dopo 1 giorno di agitazione, le fasi solide presenti sono l'ettringite, identificata con i raggi X, e l'allumina idrata dedotta dal bilancio di materia (tabella 3). La reazione d'idratazione può essere così rappresentata:



Il solfato di calcio in eccesso rispetto alla stechiometria della (4) si trova tutto nella fase liquida (6ª colonna tabella 3).

Nelle prove con rapporto acqua/solido di 100, il rapporto molare  $CaSO_4/C_4A_3\bar{S}$  è circa 2,1 e quindi la quantità totale di solfato di cal-

cio è in leggero eccesso stechiometrico rispetto alla reazione (4).

In realtà dopo 1 giorno di idratazione in agitazione, accanto all'ettringite è presente anche il monosolfoalluminato ( $d=8,9\text{\AA}$ ) la cui quantità però diminuisce fortemente con il procedere della reazione: l'elevata concentrazione dello ione  $SO_4^{2-}$  rende, infatti, instabile questo composto che viene progressivamente trasformato in ettringite come si può dedurre sia dalla variazione delle intensità dei riflessi ai raggi X che dalla forte diminuzione della concentrazione di  $CaSO_4$  nella soluzione di contatto. Dopo 10 giorni di reazione in agitazione, tuttavia, la quantità dello ione  $SO_4^{2-}$  nella fase liquida è ancora relativamente elevata perché si possa parlare di equilibrio, tra la soluzione acquosa ed i solidi idratati prodotti corrispondenti al punto invariante R del citato lavoro di Jones.

Nelle prove con rapporto acqua/solido di 5, il  $CaSO_4$  totale nella sospensione è stechiometricamente in difetto rispetto alla (4) e quindi oltre a questa reazione decorre anche la (2) con formazione di monosolfoalluminato ( $d=8,9\text{\AA}$ ) come si deduce dall'esame dell'analisi ai raggi X. In questa serie di prove in agitazione, a differenza di quelle condotte su sospensioni più diluite, la scomparsa del  $C_4A_3\bar{S}$  procede con velocità minore mentre la quantità di monosolfoalluminato ( $d=8,9\text{\AA}$ ) aumenta con il progredire della reazione. Dal confronto della concentrazione di  $Al_2O_3$  in soluzione determinata sperimentalmente con quella corrispondente al punto invariante R, si può dedurre che l'equilibrio tra le diverse fasi non è stato raggiunto dopo dieci giorni di agitazione.

Nelle prove in riposo e nelle paste, alla fine del massimo tempo qui sperimentato, il corpo di fon-

TABELLA 3\*:  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3 + CaSO_4 \cdot H_2O + H_2O$

Prova N°	Tempo (ore)	acqua solido	Fasi solide osservate ai raggi X (senza agitazione)	Fasi solide osservate ai raggi X (con agitazione)	Composizione fase liquida (in agitazione)		
					CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/l)	CaSO <sub>4</sub>
33	6	1000	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; E; M		153	325	2380
34	24	1000	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; E; M	E; $C_4A_3\bar{S}$	102	97	2110
35	72	1000	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; E; M	E	22	35	1960
36	240	1000	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; E; M	E	25	37	1960
37	6	100	$C_4A_3\bar{S}$ ; E		353	210	1430
38	24	100	$C_4A_3\bar{S}$ ; E; M	E; M; $C_4A_3\bar{S}$	291	153	825
39	72	100	$C_4A_3\bar{S}$ ; E; M	E; M	227	134	520
40	240	100	$C_4A_3\bar{S}$ ; E; M	E; M	222	124	382
41	6	5	$C_4A_3\bar{S}$ ; E		423	612	—
42	24	5	$C_4A_3\bar{S}$ ; E	$C_4A_3\bar{S}$ ; E; M			
43	72	5	$C_4A_3\bar{S}$ ; E; M				
44	240	5	$C_4A_3\bar{S}$ ; E; M	E; M	330	263	—
45	6	0,5	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; E				
46	24	0,5	$C_4A_3\bar{S}$ ; E; M				
47	72	0,5	$C_4A_3\bar{S}$ ; E; M				
48	240	0,5	$C_4A_3\bar{S}$ ; E; M				

\* Per brevità si sono adottati i seguenti simboli:  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3 = C_4A_3\bar{S}$   
 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O = M$   
 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O = E$   
 $Al_2O_3 \cdot H_2O = A$   
 $CaSO_4 \cdot 2H_2O = G$

do contiene oltre a ettringite e monosolfoalluminato ( $d = 8,9 \text{ \AA}$ ) anche solfoalluminato anidro: la presenza di questo ultimo mette in evidenza che la velocità d'idratazione del  $C_4A_3\bar{S}$  con gesso è minore di quella con idrossido di calcio.

Inoltre nei preparati con rapporto acqua/solido di 1000 e nelle paste, oltre ai solidi menzionati, si è riscontrata la presenza di gesso.

d) *Idratazione del  $C_4A_3\bar{S}$  in presenza di idrossido di calcio e di gesso*

Il solfoalluminato anidro è stato mescolato con il 20% di  $Ca(OH)_2$  ed il 60% di  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  ed il rapporto in peso  $Ca(OH)_2/C_4A_3\bar{S}$  scelto secondo il criterio illustrato nel paragrafo b), è uguale a 1.

La quantità di gesso aggiunta è tale che il rapporto molare  $CaSO_4/Al_2O_3$  nella miscela solida è superiore a 3, cosicché sia possibile convertire tutta l'allumina del solfoalluminato anidro in ettringite. I tre componenti sono presenti nei seguenti rapporti molar:  $C_4A_3\bar{S}: CaSO_4 \cdot 2H_2O: Ca(OH)_2 = 1:8,2:10,6$ .

Al miscuglio dei solidi sono state aggiunte quantità variabili di soluzioni sature di calce e gesso.

Dopo dieci giorni di agitazione, per qualunque rapporto acqua/solido, sono presenti nel corpo di fondo: l'ettringite, l'idrossido di calcio ed il gesso. Questi ultimi si trovano infatti in eccesso stechiometrico rispetto alla reazione (5).

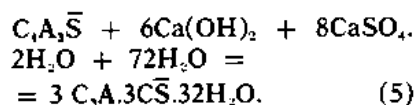


TABELLA 4\*:  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3 + Ca(OH)_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + H_2O$

Prova N°	Tempo (ore)	acqua solido	Fasi solide osservate ai raggi X (senza agitazione)	Fasi solide osservate ai raggi X (con agitazione)	Composizione fase liquida (in agitazione)		
					CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/l)	CaSO <sub>4</sub>
49	6	1000	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C; E		1110	3	1680
50	24	1000	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C; E	E; C; G	1105	5	1665
51	72	1000	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C; E		1110	4	1670
52	240	1000	G; C; E; M	E; C; G	1110	3	1665
53	6	100	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C; E		1100	4	1680
54	24	100	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C; E	E; C; G	1110	3	1675
55	72	100	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C; E; M		1105	4	1670
56	240	100	G; C; E	E; C; G	1110	4	1670
57	6	5	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C				
58	24	5	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C	E; C; G; $C_4A_3\bar{S}$			
59	72	5	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C; M				
60	240	5	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C; E; M	E; C; G	1105		1660
61	6	0,5	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C;				
62	24	0,5	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C; E				
63	72	0,5	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; E; M				
64	240	0,5	$C_4A_3\bar{S}$ ; G; C; E; M				

\* Per brevità si sono adottati i seguenti simboli:  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3 = C_4A_3\bar{S}$   
 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O = E$   
 $Ca(OH)_2 = C$   
 $CaSO_4 \cdot 2H_2O = G$   
 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 12H_2O = M$

Le composizioni delle soluzioni di contatto riportate in tabella 4, confermano il raggiungimento dell'equilibrio invariante (rappresentato dal punto F nel lavoro di Jones) nel quale coesistono gesso, idrossido di calcio ed ettringite accanto alla soluzione acquosa.

Nelle prove senza agitazione, comprese le paste, la velocità con la quale il  $C_4A_3\bar{S}$  scompare, diminuisce con il rapporto acqua/solido ed in taluni casi si osserva oltre alle fasi solide menzionate anche il monosolfoalluminato.

La velocità di reazione del  $C_4A_3\bar{S}$  nella serie di prove qui discusse risulta intermedia tra la velocità d'idratazione del composto in presenza di gesso e quella in presenza di idrossido di calcio.

Conclusioni

I prodotti d'idratazione del solfoalluminato anidro dipendono dalla composizione del sistema  $C_4A_3\bar{S} - Ca(OH)_2 - CaSO_4 \cdot 2H_2O - H_2O$ .

Iidratando il  $C_4A_3\bar{S}$  con acqua il corpo di fondo è costituito da ettringite ed allumina idrata oppure da monosolfoalluminato ( $d=9,6 \text{ \AA}$ ), ettringite ed allumina idrata in funzione del rapporto acqua/solido.

In presenza di idrossido di calcio come corpo di fondo, i prodotti d'idratazione sono il  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $19H_2O$  ed una fase solida quaternaria la cui composizione è probabilmente  $C_4A_3\bar{S} \cdot 0,5Ca(OH)_2 \cdot 0,5CS \cdot 12H_2O$  ( $d=8,8 \text{ \AA}$ ).

Iidratando miscele di solfoalluminato anidro e gesso si formano ettringite ed allumina idrata o monosolfoalluminato ( $d=8,9 \text{ \AA}$ ), ettringite ed allumina idrata in dipendenza del rapporto molare  $CaSO_4/C_4A_3\bar{S}$ .

Il prodotto di idratazione in presenza di gesso e idrossido di calcio come corpo di fondo è costituito da ettringite e la velocità di reazione risulta intermedia tra

quelle osservate in presenza di solo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e di solo  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Pertanto appare accertato che la maggiore velocità di idratazione del solfoalluminato anidro si realizza quando esso reagisce in soluzione satura di calcio.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] N. FUKUDA e M. YAMADA: Review of the Seventh General Meeting held in Tokyo, may 1963, 43-46. Japan Cement Engineering Association.
- [2] P. E. HALSTEAD e A. E. MOORE: J. Appl. Chem. 12, 413 (1962).
- [3] P. K. MEHTA e A. KLEIN: Symposium on structure of Portland cement paste and concrete, Highway Research Board, Washington 328 (1966).
- [4] R. TURRIZIANI e F. MASSAZZA: Annali di Chimica 56, 1172 (1966).
- [5] F. E. JONES: J. Phys. Chem. 48, 311 (1944).

• L'idratazione del  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  è studiata alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$  e le prove sono eseguite in agitazione ed in riposo variando il rapporto acqua/solido. Il composto è idratato sia con acqua, sia in presenza di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oppure di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sia con gesso e idrossido di calcio. Alla scadenza del tempo prestabilito, le paste sono macinate e le sospensioni sono filtrate al di fuori del contatto dell'aria; sui solidi è eseguita l'analisi ai raggi X in una camera climatizzata e con atmosfera di  $\text{N}_2$ . Nell'idratazione in acqua ed in agitazione, il corpo di fondo è costituito da ettringite ed allumina idrata oppure da ettringite, allumina idrata e monosolfoalluminato ( $d = 9,6\text{\AA}$ ) in dipendenza del rapporto acqua/solido. In presenza di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  come corpo di fondo, i prodotti di reazione in agitazione sono il  $\text{C}_2\text{A},19\text{H}_2\text{O}$  ed il termine di una soluzione solida limitata la cui probabile composizione è  $\text{C}_2\text{A},0,5\text{CaO},0,5\text{CS},12\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 8,8\text{\AA}$ ). Per aggiunta di gesso il  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  si idrata con formazione di ettringite ed allumina idrata, o monosolfoalluminato ( $d = 8,9\text{\AA}$ ), ettringite ed allumina idrata in funzione del rapporto molare  $\text{CaSO}_4/\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$ . La velocità d'idratazione del  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  in presenza di gesso è minore di quella con idrossido di calcio. In presenza di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  come corpo di fondo, il prodotto d'idratazione è l'ettringite e la velocità di reazione è minore di quella osservata nelle prove con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ma è superiore a quella delle prove con  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

• On a étudié l'hydratation du  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  à  $25^\circ\text{C}$  et les essais sont faits en agitation et en repos en changeant le rapport eau/solide. Le composé a été hydraté soit avec de l'eau et du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou bien du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , soit avec de l'eau, du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . A la fin du temps préétabli, les pâtes sont broyées et les suspensions filtrées à l'abri de l'air; les solides ont été analysés aux rayons X dans une chambre climatisée et remplie de  $\text{N}_2$ . Par hydratation en eau et en agitation le produit de réaction est constitué par du  $\text{C}_2\text{A},3\text{CaSO}_4,32\text{H}_2\text{O}$ , de l'alumine hydratée ou bien du  $\text{C}_2\text{A},3\text{CaSO}_4,32\text{H}_2\text{O}$ , de l'alumine hydratée et du  $\text{C}_2\text{A},\text{CaSO}_4, x\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 9,6\text{\AA}$ ) en dépendance du rapport eau/solide. Avec du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , comme corps de fonds, les produits de réaction en agitation sont le  $\text{C}_2\text{A},19\text{H}_2\text{O}$  et le terme d'une solution solide limitée dont la composition probable est  $\text{C}_2\text{A},0,5\text{CaO},0,5\text{CaO},12\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 8,8\text{\AA}$ ). En ajoutant du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  au  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  et à l'eau le produit de réaction est constitué par du  $\text{C}_2\text{A},\text{CaSO}_4,32\text{H}_2\text{O}$ , de l'alumine hydratée ou bien du  $\text{C}_2\text{A},\text{CaSO}_4,12\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 8,9\text{\AA}$ ), de l'alumine hydratée et du  $\text{C}_2\text{A},3\text{CaSO}_4,32\text{H}_2\text{O}$  en fonction du rapport molaire  $\text{CaSO}_4/\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$ . La vitesse d'hydratation du  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  en présence du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est moins grande que celle en présence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . A la présence de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  comme corps de fond, le produit d'hydratation est le  $\text{C}_2\text{A},3\text{CaSO}_4,32\text{H}_2\text{O}$  et la vitesse de réaction est plus petite par rapport à celle observée dans les essais avec du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; mais elle est supérieure à celle des essais avec du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

• The hydration of  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  is studied at  $25^\circ\text{C}$  and experimental runs are performed at rest and under mechanical stirring, varying the ratio water/solid. The compound is hydrated with only water, with water but also in the presence of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and/or  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . At the end of a prefixed time, the pastes are milled and the suspensions filtered in a  $\text{CO}_2$  free atmosphere by X-ray diffraction in an ambient of pure nitrogen. In the hydration of  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  with water and under stirring there is formation of ettringite and alumina hydrated or ettringite, alumina hydrated and monosulphate ( $d = 9,6\text{\AA}$ ) depending on the ratio water/solid. In the presence of solid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , the reaction products, obtained under stirring are  $\text{C}_2\text{A},19\text{H}_2\text{O}$  and a quaternary phase the composition of which is probably  $\text{C}_2\text{A},0,5\text{CaO},0,5\text{CS},12\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 8,8\text{\AA}$ ). By adding of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , the  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  is hydrated to give ettringite and alumina hydrated or monosulphate ( $d = 8,9\text{\AA}$ ), ettringite and alumina depending on molar ratio  $\text{CaSO}_4/\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$ . The hydration rate of  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  in the presence of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is lower than that in the presence of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . When we have solid  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , the hydration product is ettringite and the hydration rate is lower than that observed in those runs in the presence of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  only, but it is higher than that of those runs performed with  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

• Wir haben die Hydratation des  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  bei  $25^\circ\text{C}$  studiert und Versuche mit verschiedene Verhältnisse Wasser/Festkörper bei Schütteln oder in Stillstand ausgeführt. Die Verbindung wurde mit Wasser und in Anwesenheit entweder von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder Gips und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hydratisiert. Nach den vorherbestimmtenzeitraum wurden die Paste gemahlen, und die Suspensionen mit Luftausschluss filtriert; die Festkörper wurden mit Röntgenstrahlen mit eine Klimatisierte Kamera in  $\text{N}_2$  Atmosphäre untersucht. Bei der Hydratation mit Wasser und Schütteln besteht der Bodenkörper entweder aus Ettringit und Aluminiumhydroxid oder Ettringit, Aluminiumhydroxid und Monosulfoaluminat ( $d = 9,6\text{\AA}$ ), dessen Zusammensetzung von der Verhältnis  $\text{H}_2\text{O}/\text{Festkörper}$  abhängig ist. Mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper besteht Reaktionsprodukt aus  $\text{C}_2\text{A},19\text{H}_2\text{O}$  und eine Festlösung deren wahrscheinliche Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{A},0,5\text{CaO},0,5\text{CS},12\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 8,8\text{\AA}$ ) ist. Bei Gipszusatz hydratisiert/sich  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  unter Bildung entweder von Ettringit und Aluminiumhydroxid oder Monosulfoaluminat ( $d = 8,9\text{\AA}$ ), Ettringit und Aluminiumhydroxid in Abhängigkeit von  $\text{CaSO}_4/\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  Molverhältnis. Die Hydratationsgeschwindigkeit des  $\text{C}_2\text{A},\bar{\text{S}}$  mit Gips geringer ist als die mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Mit  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper, besteht das Hydratationsprodukt aus Ettringit und ist die Reaktionsgeschwindigkeit geringer als diejenige die man in Versuche mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  beobachtet, aber grösser als die in Versuche mit  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## Documentazione

### Le nuove norme sui cementi (provini in malta plastica): confronto con quelle attuali (provini in malta battuta)

A partire dal 17 Luglio 1969 andranno in vigore le nuove norme sui requisiti di accettazione e le modalità di prova dei cementi, approvate con D.M. 3 Giugno 1968 e pubblicate nella Gazzetta Ufficiale n. 180 del 17 Luglio 1968 (il testo integrale è stato anche pubblicato come supplemento al n. 7 - Luglio 1968 - della Rivista «L'Industria Italiana del Cemento»), in sostituzione delle norme attuali del D.M. 14 Gennaio 1966.

Per conseguenza, dal 17 Luglio 1969 le attuali denominazioni di «Cemento 600» e «Cemento 730» saranno sostituite con quelle di «Cemento 325» e «Cemento 425».

Tuttavia, alla minore entità della cifra convenzionale non corrisponderà alcuna diminuzione delle caratteristiche qualitative e di impiego dei cementi, che saranno le stesse di quelle attuali. Inoltre con le nuove norme, che nel complesso risultano più severe delle attuali, la gamma dei cementi normalizzati si accrescerà di un prodotto di alta qualità, il «Cemento ad alta resistenza e rapido indurimento», chiamato «Cemento 525», il quale, già prodotto attualmente soprattutto per le esigenze della prefabbricazione, con la nuova normativa troverà il suo riconoscimento ufficiale.

La diminuzione delle cifre indicative dei cementi deriva soltanto dalla diversa metodologia di prova. È noto che ogni prova è convenzionale ed i risultati sono legati principalmente ai metodi fissati per la sua esecuzione. La nuova metodologia, elaborata ed accettata in sede internazionale (RILEM-CEMBUREAU-ISO) con il fattivo contributo italiano, rappresenta un passo in avanti nel campo normativo, un importante sforzo per adeguare la norma al progresso tecnologico del settore.

La nuova normativa risulta inoltre più razionale della precedente, poiché dà al costruttore risultati più significativi. Tutti noi sappiamo come risulti praticamente impossibile realizzare, con un cemento 600, un calcestruzzo di cantiere che presenti a 28 giorni una resistenza a compressione di 600 Kg/cm<sup>2</sup>. È più verosimile il valore di 325 corrispondente nella nuova normativa.

TABELLA 1 - CONFRONTO TRA IL CONFEZIONAMENTO, IL TIPO, NUMERO DEI PROVINI SECONDO LE NORME ATTUALI (D.M. 14/1/66) E SECONDO LE NUOVE NORME (D.M. 3/6/68)

Confezionamento provini		Norme attuali (D.M. 14/1/66) Malta battuta	Nuove norme (D.M. 3/6/68) Malta plastica
Confezionamento della malta normale	Granulometria della sabbia normale	Sabbia monogranulare: almeno il 90% compresa tra 0,80 e 1,25 mm e il 99% tra 0,63 e 1,60 mm	Sabbia a granulometria continua 0,08 a 2 mm con una granulometria fissata
	Dosaggio cemento (in peso)	1 parte cemento e 3 parti sabbia normale	1 parte cemento e 3 parti sabbia normale
	Rapporto A/C	≈ 0,30	0,50
Costipamento dei provini		Costipamento molto energico con 120 colpi di maglio da 2 Kg, cadente dall'altezza di 25 cm, per i provini a trazione, e 160 colpi di maglio da 3 Kg, cadente da 50 cm, per i provini a compressione	Solo assestato con tavola a se: confezionamento del vino su due assestati con scosse cicliche
Tipo dei provini	Prova a trazione	A forma di 8, con sezione minima di 5 cm <sup>2</sup>	—
	Prova a flessione	—	4 × 4 × 1
	Prova a compressione	Provini cubici di sezione 50 cm <sup>2</sup>	Vengono usati i semiprovini derivanti dalla rottura per flessione
Numero dei provini per scadenza	Prova a trazione	6	—
	Prova a flessione	—	3
	Prova a compressione	6	Vengono usati i provini derivanti dalla prova a flessione
	Numero totale dei provini	12	3

quelle osservate in presenza di solo  $\text{Ca(OH)}_2$  e di solo  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Pertanto appare accertato che la maggiore velocità di idratazione del solfoalluminato anidro si realizza quando esso reagisce in soluzione satura di calcio.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] N. FUKUDA e M. YAMADA: Review of the Seventh General Meeting held in Tokyo, may 1963, 43-46. Japan Cement Engineering Association.
- [2] P. E. HALSTEAD e A. E. MOORE: J. Appl. Chem. 12, 413 (1962).
- [3] P. K. MEHTA e A. KLEIN: Symposium on structure of Portland cement paste and concrete, Highway Research Board, Washington 328 (1966).
- [4] R. TURRIZIANI e F. MASSAZZA: Annali di Chimica 56, 1172 (1966).
- [5] F. E. JONES: J. Phys. Chem. 48, 311 (1944).

• L'idratazione del  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  è studiata alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$  e le prove sono eseguite in agitazione ed in riposo variando il rapporto acqua/solido. Il composto è idratato sia con acqua, sia in presenza di  $\text{Ca(OH)}_2$  oppure di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sia con gesso e idrossido di calcio. Alla scadenza del tempo prestabilito, le paste sono macinate e le sospensioni sono filtrate al di fuori del contatto dell'aria; sui solidi è eseguita l'analisi ai raggi X in una camera climatizzata e con atmosfera di  $\text{N}_2$ . Nell'idratazione in acqua ed in agitazione, il corpo di fondo è costituito da ettringite ed allumina idrata oppure da ettringite, allumina idrata e monosolfoalluminato ( $d = 9,6\text{\AA}$ ) in dipendenza del rapporto acqua/solido. In presenza di  $\text{Ca(OH)}_2$  come corpo di fondo, i prodotti di reazione in agitazione sono il  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  ed il termine di una soluzione solida limitata la cui probabile composizione è  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot 0,5\text{CS} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 8,8\text{\AA}$ ). Per aggiunta di gesso il  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  si idrata con formazione di ettringite ed allumina idrata, o monosolfoalluminato ( $d = 8,9\text{\AA}$ ), ettringite ed allumina idrata in funzione del rapporto molare  $\text{CaSO}_4/\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$ . La velocità d'idratazione del  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  in presenza di gesso è minore di quella con idrossido di calcio. In presenza di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  come corpo di fondo, il prodotto d'idratazione è l'ettringite e la velocità di reazione è minore di quella osservata nelle prove con  $\text{Ca(OH)}_2$ , ma è superiore a quella delle prove con  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

• On a étudié l'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  à  $25^\circ\text{C}$  et les essais sont faits en agitation et en repos en changeant le rapport eau/solide. Le composé a été hydraté soit avec de l'eau et du  $\text{Ca(OH)}_2$ , ou bien du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , soit avec de l'eau, du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{Ca(OH)}_2$ . A la fin du temps préétabli, les pâtes sont broyées et les suspensions filtrées à l'abri de l'air; les solides ont été analysés aux rayons X dans une chambre climatisée et remplie de  $\text{N}_2$ . Par hydratation en eau et en agitation le produit de réaction est constitué par du  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ , de l'alumine hydratée ou bien du  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot 0,5\text{CS} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , de l'alumine hydratée et du  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 9,6\text{\AA}$ ) en dépendance du rapport eau/solide. Avec du  $\text{Ca(OH)}_2$ , comme corps de fonds, les produits de réaction en agitation sont le  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  et le terme d'une solution solide limitée dont la composition probable est  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot 0,5\text{CS} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 8,8\text{\AA}$ ). En ajoutant du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  au  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  et à l'eau le produit de réaction est constitué par du  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ , de l'alumine hydratée ou bien du  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot 0,5\text{CS} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 8,9\text{\AA}$ ), de l'alumine hydratée et du  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  en fonction du rapport molaire  $\text{CaSO}_4/\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$ . La vitesse d'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  en présence du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est moins grande que celle en présence de  $\text{Ca(OH)}_2$ . A la présence de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca(OH)}_2$  comme corps de fond, le produit d'hydratation est le  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  et la vitesse de réaction est plus petite par rapport à celle observée dans les essais avec du  $\text{Ca(OH)}_2$ , mais elle est supérieure à celle des essais avec du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

• The hydration of  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  is studied at  $25^\circ\text{C}$  and experimental runs are performed at rest and under mechanical stirring, varying the ratio water/solid. The compound is hydrated with only water, with water but also in the presence of  $\text{Ca(OH)}_2$  and/or of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . At the end of a prefixed time, the pastes are milled and the suspensions filtered in a  $\text{CO}_2$  free atmosphere by X-ray diffraction in an ambient of pure nitrogen. In the hydration of  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  with water and under stirring there is formation of ettringite and alumina hydrated or ettringite, alumina hydrated and monosulphate ( $d = 9,6\text{\AA}$ ) depending on the ratio water/solid. In the presence of solid  $\text{Ca(OH)}_2$ , the reaction products, obtained under stirring are  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  and a quaternary phase the composition of which is probably  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot 0,5\text{CS} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 8,8\text{\AA}$ ). By adding of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , the  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  is hydrated to give ettringite and alumina hydrated or monosulphate ( $d = 8,9\text{\AA}$ ), ettringite and alumina depending on molar ratio  $\text{CaSO}_4/\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$ . The hydration rate of  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  in the presence of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is lower than that in the presence of  $\text{Ca(OH)}_2$ . When we have solid  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca(OH)}_2$ , the hydration product is ettringite and the hydration rate is lower than that observed in those runs in the presence of  $\text{Ca(OH)}_2$  only, but it is higher than that of those runs performed with  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

• Wir haben die Hydratation des  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  bei  $25^\circ\text{C}$  studiert und Versuche mit verschiedene Verhältnisse Wasser/Festkörper bei Schütteln oder in Stillstand ausgeführt. Die Verbindung wurde mit Wasser und in Anwesenheit entweder von  $\text{Ca(OH)}_2$  oder  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder Gips und  $\text{Ca(OH)}_2$  hydratisiert. Nach den vorherbestimmten Zeitraum wurden die Paste gemahlen, und die Sospensionen mit Luftausschluss filtriert; die Festkörper wurden mit Röntgenstrahlen mit eine Klimatisierte Kamera in  $\text{N}_2$  Atmosphäre untersucht. Bei der Hydratation mit Wasser und Schütteln besteht der Bodenkörper entweder aus Ettringit und Aluminiumhydroxid oder Ettringit, Aluminiumhydroxid und Monosulfoaluminat ( $d = 9,6\text{\AA}$ ), dessen Zusammensetzung von der Verhältnis  $\text{H}_2\text{O}/\text{Festkörper}$  abhängig ist. Mit  $\text{Ca(OH)}_2$  als Bodenkörper besteht Reaktionsprodukt aus  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  und eine Festlösung deren wahrscheinliche Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot 0,5\text{CS} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 8,8\text{\AA}$ ) ist. Bei Gipszusatz hydratisiert/sich  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  unter Bildung entweder von Ettringit und Aluminiumhydroxid oder Monosulfoaluminat ( $d = 8,9\text{\AA}$ ), Ettringit und Aluminiumhydroxid in Abhängigkeit von  $\text{CaSO}_4/\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  Molverhältnis. Die Hydratationsgeschwindigkeit des  $\text{C}_3\text{A}_2\bar{\text{S}}$  mit Gips geringer ist als die mit  $\text{Ca(OH)}_2$ . Mit  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  als Bodenkörper, besteht das Hydratationsprodukt aus Ettringit und ist die Reaktionsgeschwindigkeit geringer als diejenige die man in Versuche mit  $\text{Ca(OH)}_2$  beobachtet, aber grösser als die in Versuche mit  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .