

Una pasta di cemento Portland, idratata in autoclave nelle condizioni di tempo e di temperatura tipiche della pratica industriale possiede, rispetto alla pasta stagionata per 28 giorni ad umido, minore resistenza meccanica, ritiro notevolmente inferiore, migliore resistenza chimica all'attacco dei solfati. La resistenza a compressione diminuisce anche del 30-40% mentre il primo ritiro, misurato essiccando dalla saturazione al secco atmosferico di 25°C e UR = 50%, è compreso tra il 15 e il 25% cioè tra  $1/8$  ed  $1/4$ . Se nella stesse condizioni si idrata una miscela di cemento e di silice, quest'ultima a finezza di cemento, in proporzioni tali che il rapporto  $(CaO/SiO_2)_{tot.}$  sia intorno a 0,8-1, la resistenza meccanica ed il ritiro aumentano, la resistenza chimica ai solfati è nettamente migliorata. La resistenza a compressione diventa pressochè uguale a quella raggiunta dalla pasta di solo cemento a 28 giorni di stagionatura umida ed il primo ritiro si porta ad  $1/2$ . L'aggiunta effettiva di silice per la massima resistenza dipende dal grado di suddivisione, dai parametri del ciclo e dal tipo di cemento. E' un caso sfortunato che all'aumento di resistenza meccanica debba essere sacrificata una parte consistente della diminuzione di ritiro.

L'effetto della silice non può che essere in relazione con la diversa costituzione della pasta idratata cioè con le modifiche che il processo di idratazione del clinker subisce in seguito alla reazione tra la silice e l'idrossido di calcio di idrolisi. E' noto che nella idratazione dei silicati anidri  $C_3S$  e  $C_2S$  in autoclave si forma il silicato idrato  $\alpha-C_2SH$  che nel caso del  $C_2S$  costituisce il solo prodotto cristallino idrato. Quando il processo avviene in presenza di silice e la composizione della miscela è tale che il rapporto  $(CaO/SiO_2)_{tot.}$  è intorno a 0,8, la fase idrata prevalente è il silicato cristallino  $C_5S_6H_5$ , cioè la tobermorite. Vi è concordanza di opinioni nell'attribuire alla presenza di  $\alpha-C_2SH$  il basso ritiro e la modesta resistenza meccanica delle paste di cemento idratate in autoclave e nell'associare alla formazione di tobermorite, e quindi alla diminuzione o scomparsa di  $\alpha-C_2SH$ , l'aumento di resistenza meccanica e di ritiro che si osserva per le paste di cemento e silice. Circa la resistenza chimica alcuni hanno suggerito che nel caso delle paste di solo cemento l'effetto sia da collegare alla formazione di idrogranati, la cui velocità di reazione con i solfati è alquanto lenta, mentre per le paste di cemento e silice si suppone intervenga anche l'effetto della scomparsa pressochè totale dell'idrossido di calcio libero giustificando così l'ul-

8° Congresso Internazionale del Manufatto del Cemento

Gerardo CHIOCCHIO, Mario COLLEPARI e Renato TURRIZIANI

ASPETTI DELLA STAGIONATURA CON VAPORE SOTTO PRESSIONE

teriore miglioramento ( 1, 2 ).

Appare perciò di interesse accertare se esiste la possibilità di ricavare criteri, in termini di costituzione del clinker, del rapporto cemento-silice e dei parametri di stagionatura atti a raggiungere un soddisfacente compromesso tra caratteristiche di resistenza meccanica e di ritiro o meglio ancora verificare se è possibile ottenere l'aumento di resistenza senza sacrificare molto la diminuzione di ritiro.

E' evidente che disporre di tale correlazione significa aver stabilito una specifica del cemento destinato alla produzione del calcestruzzo da stagionare in autoclave e questo è un obiettivo sul quale di frequente si ritrovano richiami in letteratura.

Per i motivi esposti ed in considerazione delle conoscenze acquisite circa la chimica e la struttura dei silicati idrati, delle possibilità offerte dagli attuali metodi d'indagine, dai raggi X all'analisi termica, si è ritenuto utile lo studio sistematico delle relazioni che intercorrono tra costituzione del clinker, stagionatura preliminare a temperatura ambiente e prodotti di idratazione in autoclave. I risultati discussi nel seguito si riferiscono alla idratazione dei singoli costituenti mineralogici, di loro miscele artificiali, con o senza aggiunta di silice quarzosa.

### 1) Idratazione dei silicati $C_3S$ e $\beta-C_2S$

Dopo una stagionatura preliminare a 25°C variabile tra 0 e 16 ore, le paste (a/c = 0.5) sono state trattate a vapore sotto pressione per 8 ore a 175°C. I dettagli delle operazioni, come anche dei metodi analitici impiegati, sono descritti in appendice.

In Fig. 1 sono riportate, in funzione della durata della prestagionatura a temperatura ambiente, le intensità dei riflessi ai raggi X relativi alle fasi del trattamento del  $C_3S$  in autoclave. I prodotti ottenuti sono il silicato tricalcico idrato ( $C_3SH_{1.5}$ ), l'alfa silicato bicalcico idrato ( $\alpha-C_2SH$ ), oltre all'idrossido di calcio (CH) ed il gelo idrosilicatico (C-S-H) che si ottengono anche a temperatura ambiente.

I risultati mostrano che all'aumentare della prestagionatura diminuisce la quantità di  $C_3S$  che reagisce alla fine del trattamento a vapore, e l'effetto è particolarmente evidente con prestagionature superiori a 4 ore. I risultati qui riportati confermano quelli ottenuti (3, 4) con trattamenti a vapore diversi

per durata (5-15-24 ore) e temperatura (130-160-190°C). Per un'interpretazione di questi risultati è necessario tener conto della diversa struttura morfologica dei prodotti ottenuti a temperatura ambiente, durante la prestagionatura, o ad alta temperatura, durante il trattamento in autoclave. Quando il  $C_3S$  reagisce con l'acqua a temperatura ambiente, accanto al CH, si forma il C-S-H sotto forma di una pellicola coerente che riveste i granuli di silicato anidro come mostra la microfotografia al microscopio elettronico a scansione della Fig. 2. La resistenza offerta dalla pellicola alla diffusione dell'acqua, durante il successivo trattamento a vapore, sarà tanto maggiore quanto più spessa e meno porosa è la pellicola stessa. Lo spessore della pellicola aumenta con il grado di idratazione del  $C_3S$  e quindi con la durata della prestagionatura, soprattutto dopo il periodo di induzione (2-3 ore). La porosità della pellicola ottenuta a temperatura ambiente, d'altra parte, diminuisce piuttosto sensibilmente dopo circa 4 ore di idratazione a causa di trasformazioni morfologiche e di un processo di addensamento dei prodotti idratati (5). Quando invece, il  $C_3S$  non è sottoposto ad alcuna prestagionatura, o ad una prestagionatura molto breve, esso può reagire direttamente con il vapore ad alta temperatura, producendo cristalli ben formati, piuttosto incoerenti, distanti dai granuli di  $C_3S$  anidro, e che non formano una pellicola ricoprente il substrato anidro, come è mostrato nella microfotografia della Fig. 3. Ciò spiega, per esempio, perché il  $C_3S$  del campione autoclavato per 8 ore senza prestagionatura, si sia idratato di più del  $C_3S$  del campione autoclavato per 8 ore dopo una prestagionatura di 16 ore, sebbene il secondo campione sia stato in contatto con l'acqua per un tempo più lungo.

La durata della prestagionatura influenza non solo il grado di idratazione del  $C_3S$  alla fine del trattamento a vapore, ma anche le quantità relative dei prodotti ottenuti. All'aumentare della prestagionatura, il CH ottenuto in autoclave prima diminuisce e poi aumenta. Anche il CSH presenta un lieve minimo in corrispondenza della prestagionatura di 4 ore. Ancora più marcata appare l'influenza della prestagionatura sulla quantità dei silicati idrati cristallini. All'aumentare della durata della prestagionatura, l' $\alpha-C_2SH$  diminuisce, mentre il  $C_3SH_{1.5}$  presenta un massimo molto pronunciato in corrispondenza di 4 ore. Ciò fa ritenere che i due silicati idrati cristallini si formino attraverso diversi meccanismi di reazione. L' $\alpha-C_2SH$  potrebbe formarsi, per esempio, per reazione diretta del  $C_3S$  con l'acqua, cosicché all'aumentare della prestagionatura

tura diminuisce la quantità di  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH prodotto durante il trattamento a vapore, a causa dell'aumento di spessore della pellicola che ricopre il silicato anidro. La formazione del C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub>, invece, potrebbe iniziare per reazione del C-S-H con il CH ottenuti a temperatura ambiente. L'ipotesi sembra avvalorata dal fatto che il C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub> è massimo in corrispondenza di una prestagionatura di 4 ore, e ciò corrisponde al massimo sviluppo superficiale del C-S-H. In altre parole, il C-S-H ottenuto dopo qualche ora di idratazione a temperatura ambiente, presenta la massima reattività nei confronti del CH, e pertanto esistono le migliori condizioni per la formazione dei nuclei dei cristalli di C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub> e quindi per la rapida successiva produzione del silicato tricalcico idrato. L'interpretazione sopra riportata è confermata dall'osservazione di Buckle e Taylor (6) i quali hanno trovato che il C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub> può essere preparato trattando in autoclave miscele di CH e C-S-H, purché quest'ultimo sia stato preparato di fresco.

La quantità di CH ottenuta dipende da due fattori: dal per cento di C<sub>3</sub>S che reagisce e dal tipo di idrosilicato più o meno basico ottenuto. Così la quantità di CH sarà minima con una prestagionatura di 4 ore, se è massima la quantità del più basico idrosilicato (C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub>). Con prestagionature più lunghe, pur essendo minore la percentuale di C<sub>3</sub>S idratato alla fine del trattamento a vapore, la quantità di CH aumenta perché si formano in minor quantità i silicati idrati più basici, il C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub> e l' $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, mentre prevale il C-S-H che presenta un rapporto molare C/S compreso tra 1.5 e 2. Pertanto con tempi di prestagionatura molto lunghi, le differenze di composizione tra un prodotto autoclavato e un prodotto ottenuto a temperatura ambiente tendono praticamente ad annullarsi.

L'effetto della prestagionatura sull'idratazione in autoclave del  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (Fig.4) presenta forti somiglianze con quello osservato nell'idratazione del C<sub>3</sub>S. Anche per il  $\beta$ -C<sub>2</sub>S si osserva una influenza negativa della durata della prestagionatura sia sulla percentuale di silicato che ha reagito alla fine del trattamento in autoclave, sia sulla quantità di  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ottenuto. L'assenza di CH fa pensare che il C-S-H formatosi, la cui quantità è indipendente dalla prestagionatura, abbia un rapporto C/S di circa 2. Oltre al CH, risulta ovviamente assente il C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub> prodotto invece dalla idratazione del C<sub>3</sub>S.

2) Idratazione del C<sub>3</sub>S in presenza degli altri composti del cemento

L'idratazione della miscela di C<sub>3</sub>S (60%) e  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (40%) porta a risultati

intermedi a quelli ottenuti con i due silicati idrati separatamente (Fig.5). All'aumentare della prestagionatura, diminuiscono le quantità di entrambi i silicati che hanno reagito alla fine del trattamento a vapore, diminuisce anche l' $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ottenuto, mentre si osserva un massimo per il C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub> ed un minimo per il CH ed il C-S-H nei campioni prestagionati per 4 ore. È degno di nota che, a parità di prestagionatura, l'aggiunta di  $\beta$ -C<sub>2</sub>S fa diminuire il C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub> in favore dell' $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, e l'effetto è molto maggiore di quanto ci si potrebbe aspettare dall'aggiunta del 40% di  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Con l'analisi termogravimetrica, per esempio, si è trovato che nei campioni prestagionati per 2 ore, il C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub> passa da circa il 53% nel campione di C<sub>3</sub>S puro a solo il 10% nel campione di C<sub>3</sub>S e  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (7).

I risultati ottenuti per aggiunta del 20% di <sup>C<sub>3</sub>A</sup>  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (7) sono illustrati in Fig. 6. Le modifiche più significative provocate dalla presenza dell'alluminato sono: 1) un maggior grado di idratazione del C<sub>3</sub>S a parità di prestagionatura; 2) una minore dipendenza del grado di idratazione finale del C<sub>3</sub>S dalla durata della prestagionatura; 3) l'aumento di  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH a spese del C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub>; 4) La variazione della morfologia dei silicati idrati cristallini che da fibrosi (C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub>) o prismatici ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH) si trasformano in aggregati globulari (Fig.7); 5) la formazione dell'idrato cubico C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> pari a circa il 17-18% C<sub>3</sub>A. Poiché l'alluminato anidro è scomparso del tutto alla fine del trattamento in autoclave si può concludere che, nelle condizioni sperimentali adottate, una parte dell'allumina, pari al 2-3% del C<sub>3</sub>A, è stato incorporato nei silicati idrati provocandone probabilmente la variazione della struttura morfologica. L'inglobamento dell'allumina nei silicati idrati cristallini (C<sub>3</sub>SH<sub>1.5</sub> e  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH) è stato dimostrato mediante ripetuti trattamenti in autoclave di miscele C<sub>3</sub>S-C<sub>3</sub>A e  $\beta$ -C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>A fino a completa scomparsa di qualsiasi forma di alluminato anidro o idratato (8). L'introduzione di allumina nei silicati idrati prodotti in autoclave avviene più rapidamente nei cementi industriali che non in miscele sintetiche dei composti puri e ciò è stato attribuito al diverso stato fisico dell'alluminato del clinker rispetto al C<sub>3</sub>A policristallino preparato in laboratorio (9). Gli alluminati, anidri o idrati, vengono incorporati anche dai silicati anidri idrati ottenuti in autoclave in presenza di quarzo macinato (10). Tutti i risultati sopra discussi tendono a dimostrare che la resistenza ai solfati dei prodotti autoclavati, ottenuti con o senza aggiunta di quarzo macinato, è da attribuire secondo una nuova interpretazione all'assenza di qual

siasi forma di alluminati anidri o idrati in conseguenza del loro inglobamento da parte dei silicati idrati ottenuti in autoclave.

Se l'idratazione del  $C_3S$  e  $C_3A$  è eseguita in presenza del 5% di  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  viene favorito l'inglobamento dell'allumina nella struttura dei silicati idrati (7). Poichè anche il gesso scompare alla fine del trattamento in autoclave, nè è osservata la presenza di solfoalluminati idrati nè di solfati di calcio si deve concludere che anche lo ione  $SO_4^{2-}$  entra nel reticolo dei silicati idrati e che questo fatto favorisce anche l'ingresso dell' $Al^{3+}$ .

L'aggiunta di  $C_4AF$  (20%) al  $C_3S$  provoca modifiche piuttosto singolari (7) se paragonata con quelle osservate in presenza degli altri costituenti del cemento (Fig.8). Innanzitutto, sia la percentuale di  $C_3S$  idratato alla fine del trattamento a vapore, sia le qualità dei prodotti ottenuti in autoclave [ $\alpha-C_2SH$ , CH,  $C_3(A,F)S_xH_{6-2x}$  e C-S-H], non dipendono sostanzialmente dalla durata della prestagionatura. In secondo luogo risulta completamente assente il  $C_3SH_{1.5}$ , ed aumentano in generale le quantità degli altri prodotti di idratazione del  $C_3S$  ( $\alpha-C_2SH$ , CH, C-S-H). Inoltre, a differenza di quanto si verifica per il  $C_3A$ , una parte del  $C_4AF$  - circa la stessa quantità indipendentemente dalla prestagionatura - rimane non idratato alla fine del trattamento in autoclave. Infine, analogamente a quanto si verifica con il  $C_3A$ , i prodotti ottenuti appaiono sotto forma di globuli dal contorno irregolari di dimensione variabile tra 0.5 e 5  $\mu m$ .

In presenza di  $C_3A$  (10%) e  $C_4AF$  (10%) l'idratazione in autoclave del  $C_3S$  fornisce risultati molto simili a quelli ottenuti con il solo  $C_4AF$ . Il  $C_3SH_{1.5}$  scompare del tutto, mentre gli altri prodotti e la percentuale di  $C_3S$  idratato in autoclave non dipendono apprezzabilmente o affatto dalla durata della prestagionatura. (7).

L'aggiunta di gesso (5%) al sistema  $C_3S$  (76%) -  $C_3A$  (9,5%) -  $C_4AF$  (9,5%) (Fig.9) provoca un ritardo nell'idratazione del  $C_3S$  solo con tempi di prestagionatura molto lunghi (per es. 16 ore), con la conseguente riduzione di

$\alpha-C_2SH$ , CH e C-S-H, mentre il  $C_3SH_{1.5}$  non appare mai (7). In altre parole, l'aggiunta del gesso annulla in parte l'azione del  $C_3A$  e del  $C_4AF$ , in presenza dei quali il grado di idratazione del  $C_3S$  in autoclave non dipende apprezzabilmente dalla temperatura. Ciò è probabilmente da attribuire al fatto che il  $C_3A$  ed il  $C_4AF$ , in presenza di gesso, formano durante la prestagionatura solfoalluminati e solfoferriti idrati che rivestendo gli alluminati e gli al-

luminoferrati ostacolano l'interferenza di questi ultimi con il processo di idratazione del  $C_3S$ . Risultati simili sono stati ottenuti per aggiunta di gesso al sistema  $C_3S-C_4AF$ . Inoltre, poichè non è stata osservata alcuna forma di solfoferrito o solfoalluminato idrato, si deve concludere che anche gli ioni  $Fe^{3+}$ , al pari di quelli  $Al^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$ , possono essere incorporati nel reticolo dei silicati idrati ottenuti in autoclave (8, 9).

L'aggiunta di  $CaCl_2$  al  $C_3S$ , o alle miscele di questo con gli altri costituenti (11, 12) provoca notevoli variazioni: il  $CaCl_2$  impedisce completamente la formazione dei silicati idrati cristallini ( $\alpha-C_2SH$  e  $C_3SH_{1.5}$ ) nel caso del  $C_3S$  e riduce sensibilmente la quantità di  $\alpha-C_2SH$  per idratazione del  $\beta-C_2S$ . Il cloruro, inoltre, provoca una forte diminuzione della percentuale di  $C_3S$  che si idrata in autoclave, e ciò è probabilmente da ascrivere alla formazione di una più spessa pellicola di prodotto idratato durante la prestagionatura, per il noto effetto accelerante del  $CaCl_2$  sull'idratazione del  $C_3S$  a temperatura ambiente. In presenza di  $C_3A$  o  $C_4AF$ , infine, l'aggiunta di  $CaCl_2$  provoca la formazione di cloroalluminati o cloroferriti idrati  $C_3(A,F)CaCl_2 \cdot H_{10}$ , in quantità non dipendenti dalla durata della prestagionatura.

### 3) Idratazione dei silicati $C_3S$ e $\beta-C_2S$ in presenza di quarzo.

L'aggiunta di quarzo macinato al  $C_3S$  causa alcune sostanziali modifiche nell'idratazione, nel tipo e nelle quantità relative dei prodotti ottenuti in autoclave (13). Anche l'effetto della prestagionatura risulta modificato in presenza di silice. Per aggiunta di quarzo aumenta la percentuale di  $C_3S$  che si idrata alla fine del trattamento (Fig.10). L'effetto positivo del quarzo è più marcato nei campioni prestagionati a lungo, cosicchè l'influenza negativa della prestagionatura sul grado di idratazione del  $C_3S$  alla fine del trattamento a vapore risulta minore nelle miscele contenenti il quarzo (Fig.10). L'influenza del quarzo è probabilmente da ascrivere al fatto che la silice possa reagire con i prodotti formati durante la prestagionatura (C-S-H e CH) e favorire, quindi, la rimozione della pellicola che avvolge il silicato anidro.

Per aggiunta di quantità crescenti di quarzo (dal 33 al 60%) scompaiono progressivamente i composti più basici ottenuti per idratazione del  $C_3S$ , prima il CH ed il  $C_3SH_{1.5}$ , e quindi l' $\alpha-C_2SH$ . La quantità di tobermorite ( $C_5S_6H_5$ ) ottenuta aumenta con la percentuale di quarzo aggiunto nell'intervallo 33-60%, e risulta non dipendere molto dalla durata della prestagionatura. La Fig.11 illustra l'effetto della prestagionatura sulla quantità dei diversi composti ottenuti, in particolare, con la miscela  $C_3S$  (50%) e quarzo (41%), avente, cioè

un rapporto molare C/S = 0.83, e quindi uguale a quello della tobermorite cristallina  $C_5S_6H_5$ . In questo caso oltre agli effetti negativi della prestagionatura sull'idratazione in autoclave del  $C_3S$  e sulla quantità di  $\alpha-C_2SH$  ottenuto, si osserva che il CH ed il  $C_3SH_{1.5}$  non sono presenti, mentre le quantità di C-S-H e di  $C_5S_6H_5$  sono praticamente indipendenti dalla durata della stagionatura preliminare.

Il quarzo sembra essere più reattivo nei confronti dei prodotti ottenuti per idratazione del  $\beta-C_2S$  (14) che non verso quelli che si formano per idratazione del  $C_3S$ . Infatti nel sistema quarzo- $\beta-C_2S$ , al contrario di quanto avviene nel sistema quarzo- $C_3S$ , già con il rapporto molare C/S di 1,07 non si formano i composti relativamente basici (CH,  $C_3SH_{1.5}$  e  $\alpha-C_2SH$ ) e gli unici composti osservati sono la tobermorite  $C_5S_6H_5$  ed il C-S-H, oltre al quarzo ed silicato anidro che non hanno reagito. In Fig. 12 sono riportati i risultati ottenuti per il sistema quarzo (39%) -  $\beta.C_2S$  (61%) avente un rapporto molare C/S di 0.83. Anche in questo caso gli unici prodotti ottenuti sono il C-S-H ed il  $C_5S_6H_5$ , ed entrambi mostrano un lieve massimo in corrispondenza della prestagionatura di 4 ore. È degno di nota che, a parità di condizioni di prestagionatura, di trattamento in autoclave, di rapporto molare C/S, la quantità di tobermorite  $C_5S_6H_5$  è maggiore nel sistema quarzo -  $\beta.C_2S$  che non nel sistema quarzo -  $C_3S$ , e ciò sembra essere in accordo con la maggiore reattività del quarzo nei confronti del  $\beta.C_2S$ .

4) Idratazione del  $C_3S$  e del  $\beta.C_2S$  in presenza di quarzo e di altri costituenti del cemento.

Questa serie di prove è caratterizzata dal fatto che in tutte le miscele esaminate, le cui composizioni sono riportate in tabella 1, il rapporto molare C/S è mantenuto uguale a 0.83, così da consentire il confronto con i campioni discussi nel paragrafo precedente.

Per il campione contenente  $C_3S - \beta.C_2S-S$ , i risultati ottenuti (15) sono intermedi tra quelli concernenti il sistema S- $C_3S$  (Fig. 10) e quelli riguardanti il sistema S-  $\beta.C_2S$  (Fig. 12). In particolare, all'aumentare della prestagionatura diminuisce la percentuale complessiva dei due silicati anidri che reagiscono in autoclave, diminuisce la quantità di  $\alpha-C_2SH$  ottenuto nel trattamento a vapore, rimangono pressochè costanti le quantità di C-S-H e di CH ottenuti mentre non si osserva la formazione del  $C_3SH_{1.5}$ .

L'aggiunta di  $C_3A$  al sistema precedente (15) provoca un aumento di silicati

idratati alla fine del trattamento a vapore, ed una diminuzione della dipendenza del grado di idratazione dei silicati dalla durata della prestagionatura. L'effetto è analogo a quello già osservato del  $C_3A$  sull'idratazione a vapore del  $C_3S$  in assenza di quarzo (Fig.6). Le quantità di C-S-H, di  $C_5S_6H_5$  e dell'idrogranato  $C_3AS_xH_{6-2x}$  risultano pressochè indipendenti dalla prestagionatura.

L'aggiunta di  $C_4AF$  al sistema  $C_3S - \beta.C_2S-C_3A - S$  (15) provoca un'ulteriore diminuzione della dipendenza del grado di idratazione dei silicati dalla durata della prestagionatura. In generale la quantità dei composti osservati, compreso il  $C_4AF$  che non ha reagito, risultano pressochè indipendenti dalla prestagionatura. Si osserva soltanto una lieve diminuzione dell'  $\alpha-C_2SH$  all'aumentare della stagionatura preliminare.

In presenza di gesso (Fig.13), oltre che del  $C_3A$ ,  $C_4AF$  e quarzo, il grado di idratazione dei silicati diminuisce, sia pure di poco, all'aumentare della prestagionatura. Effetti analoghi provocati dall'aggiunta del gesso sono stati ottenuti anche nei sistemi  $C_3S-C_4AF$  e  $C_3S-C_3A-C_4AF$  (Fig. 9) entrambi privi di quarzo. È degno di nota, infine, che, anche per il sistema  $C_3S - \beta.C_2S - C_3A-C_4AF-S$ , durante l'idratazione in autoclave in presenza di gesso non si osserva formazione di forme idrate che contengono il solfato, L'aggiunta di gesso, inoltre, provoca una diminuzione della quantità di idrogranato  $C_3(A,F)_xH_{6-2x}$  cosicchè risulta confermata l'osservazione già fatta che l'introduzione dello  $SO_4^{2-}$  nel reticolo dei silicati idrati ottenuti in autoclave, favorisce anche l'ingresso degli ioni  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ .

Conclusioni

I dati riportati in questo lavoro hanno messo in evidenza che la composizione dei prodotti autoclavati dipende anche dalla composizione del legante e dalla stagionatura preliminare a temperatura ambiente. Occorre tener conto tuttavia che i risultati sono stati ottenuti con miscele artificiali dei costituenti mineralogici del clinker, e che ulteriori ricerche saranno effettuate sui leganti costituiti da clinker di laboratorio e industriali. Pertanto nei limiti delle condizioni sperimentali adottate nel presente lavoro le seguenti conclusioni possono essere tratte:

- 1) per tutti i sistemi esaminati la quantità di  $\alpha-C_2SH$  diminuisce all'aumentare della stagionatura preliminare;

- 2) in presenza di  $C_3A$ ,  $C_4AF$ , gesso e  $CaCl_2$  si verifica una diminuzione o addirittura una scomparsa del  $C_3SH_{1.5}$ ;
- 3) l'aggiunta di quarzo provoca una diminuzione e quindi la scomparsa dei composti più basici: primo il  $CH$ , quindi il  $C_3SH_{1.5}$  ed infine l' $\alpha$ - $C_2SH$ : l'effetto è più marcato nel sistema  $C_2S-S$  che non in quello  $C_3S-S$ .
- 4) La resistenza all'attacco solfatico dei calcestruzzi autoclavati deve essere messa in relazione con l'inglobamento dell' $Al^{3+}$  e del  $Fe^{3+}$  nella struttura dei silicati idrati, cosicché dopo il trattamento in autoclave non rimane alcuna fase suscettibile di essere trasformata in solfoalluminati per reazione con il solfato proveniente dall'ambiente.

#### Appendice

I singoli composti del clinker-  $C_3S$ ,  $\beta$ - $C_2S$ ,  $C_3A$  e  $C_4F$  - sono stati preparati per ripetute cotture di  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$  tutti puri per analisi. per la preparazione delle paste sono stati inoltre impiegati anche il gesso bidentrato e il quarzo puri per analisi. Le miscele solide sono state tutte macinate fino ad ottenere una finezza di  $3000 \text{ cm}^2/\mu$  (Blaine).

Ciascuna pasta (rapporto acqua/cemento = 0.5) è stata mescolata per 3 minuti e quindi conservata a  $25^\circ C$  per un tempo variabile tra 0 e 16 ore. Alla scadenza della prestagionatura i campioni sono stati inseriti in autoclave e riscaldati a  $175^\circ C$  in 30 min. Dopo un trattamento a vapore di 8 ore, l'autoclave è stata raffreddata a temperatura ambiente in circa 15 minuti. I campioni sono stati macinati sotto alcol etilico, lavati con etere, essiccati ad un vuoto di  $1 \text{ mm}$  di Hg ed infine macinati per 30 minuti in un mulino d'agata.

Tutti i campioni sono stati esaminati ai raggi X per la misura delle intensità dei seguenti picchi:  $1.549 \text{ \AA}$  per il  $C_3S$ ;  $2.189 \text{ \AA}$  per il  $\beta$ - $C_2S$ ;  $1.93 \text{ \AA}$  per il  $Ca(OH)_2$ ;  $2.41 \text{ \AA}$  per l' $\alpha$ - $C_2SH$ ;  $2.088 \text{ \AA}$  per il  $C_3SH$ ;  $4.26 \text{ \AA}$  per il quarzo (S);  $3.07 \text{ \AA}$  per la tobermorite ( $C_5S_2H_5$ );  $7.23 \text{ \AA}$  per il  $C_4AF$ ;  $5.13 \text{ \AA}$  per il  $C_3AH_6$  o  $C_2(A,F)H_6$ . La banda diffusa a  $8.5 \text{ \AA}$  è stata attribuita al gelo idrosilicatico C-S-H detto anche "gelo tobermoritico". Alcuni campioni sono stati anche analizzati con l'analisi termogravimetrica.

#### BIBLIOGRAFIA -

- 1) M. E. Schwiete e T. Iwai, Zement-Kalk-Gips 9, 379, (1964)
- 2) L. R. Blair e J. Che-Sun-Yang, The Fourth International Symposium on Chemistry of Cements, vol II, 849, Nat. Bur. Stand. Monograph 43, Washington (1960)
- 3) V. Alunno Rossetti, G. Chiocchio e M. Collepardi, Cement and Concrete Research 2, 665, (1973)
- 4) G. Chiocchio e M. Collepardi, Cement and Concrete Research, 4, 753, (1974)
- 5) M. Collepardi e B. Marchese, Cement and Concrete Research, 2, 57, (1972)
- 6) E.L. Ruckle e H.F.W. Taylor, Journal of Applied Chemistry, 9, 163, (1969)
- 7) G. Chiocchio e M. Collepardi, Cement and Concrete Research, 4, 441, (1974)
- 8) G. Chiocchio, M. Collepardi e R. Turriziani, "Substituted Hydrated Calcium Silicates Obtained in Autoclave Hydration," lavoro in corso di pubblicazione su Journal American of Ceramic Society
- 9) V. Alunno Rossetti, G. Chiocchio e M. Collepardi, Il Cemento, 70, 23, (1973)
- 10) G. Chiocchio, M. Collepardi e R. Turriziani, lavoro in corso
- 11) G. Chiocchio e M. Collepardi, Cement and Concrete Research 4, 861, (1974)
- 12) G. Chiocchio e M. Collepardi, Il Cemento 71, 57, (1974)
- 13) M. C. Berardi, G. Chiocchio e M. Collepardi, "The influence of precuring on the autoclave hydration of quartz-tricalcium silicate mixtures" lavoro in corso di pubblicazione su Cement and Concrete Research
- 14) M. C. Berardi, G. Chiocchio e M. Collepardi, lavoro in corso
- 15) M. C. Berardi, G. Chiocchio e M. Collepardi, lavoro in corso

- Fig. 1. Intensità dei riflessi ai raggi X in funzione del tempo di prestagionatura. Campione idratato:  $C_3S$ .
- Fig. 2. Microfotografia al microscopio elettronico a scansione del  $C_3S$  idratato a  $25^\circ C$  ( $\times 3000$ ).
- Fig. 3. Microfotografia al microscopio elettronico a scansione del  $C_3S$  idratato a  $190^\circ C$  ( $\times 3000$ ).
- Fig. 4. Intensità dei riflessi ai raggi X in funzione del tempo di prestagionatura. Campione idratato:  $C_2S$ .
- Fig. 5. Intensità dei riflessi ai raggi X in funzione del tempo di prestagionatura. Campione idratato: miscela di  $C_3S$  (60%) e  $C_2S$  (40%).
- Fig. 6. Intensità dei riflessi ai raggi X in funzione del tempo di prestagionatura. Campione idratato: miscela di  $C_3S$  (80%) e  $C_3A$  (20%).
- Fig. 7. Microfotografia al microscopio elettronico a scansione della miscela  $C_3S$  (80%) -  $C_3A$  (20%) idratata a  $175^\circ C$ .
- Fig. 8. Intensità dei riflessi ai raggi X in funzione del tempo di prestagionatura. Campione idratato: miscela di  $C_3S$  (80%) e  $C_4AF$  (20%).
- Fig. 9. Intensità dei riflessi ai raggi X in funzione del tempo di prestagionatura. Campione idratato:  $C_3S$  (76%),  $C_3A$  (9.5%),  $C_4AF$  (9.5%) e  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (5%).
- Fig. 10. Influenza dell'aggiunta di quarzo espressa come rapporto molare C/S sul grado di idratazione del  $C_3S$ .
- Fig. 11. Intensità dei riflessi ai raggi X in funzione del tempo di prestagionatura. Campione idratato: miscela di  $C_3S$  e quarzo con rapporto molare C/S = 0.83.
- Fig. 12. Intensità dei riflessi ai raggi X in funzione del tempo di prestagionatura. Campione idratato: miscela di  $C_2S$  e quarzo con rapporto molare C/S = 0.83.
- Fig. 13. Intensità dei riflessi ai raggi X in funzione del tempo di prestagionatura. Campione idratato: miscela contenente:  $C_3S$  (30%),  $C_2S$  (20%), quarzo (30%),  $C_3A$  (8%),  $C_4AF$  (8%) e gesso (4%).

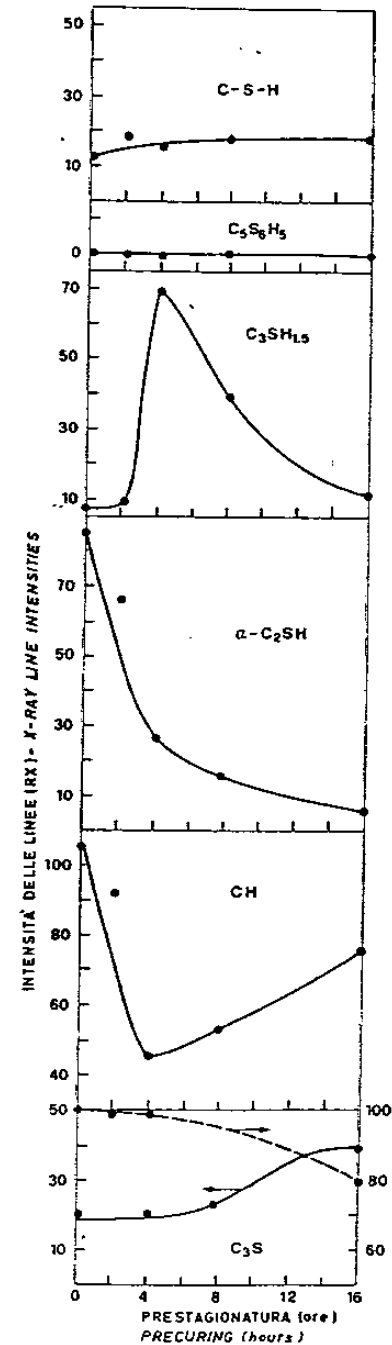
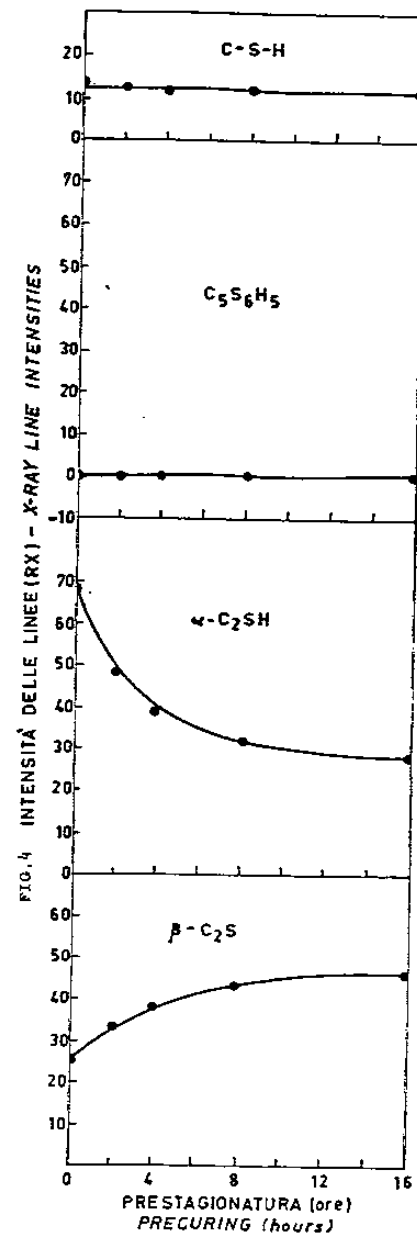




FIG. 2



Fig. 3



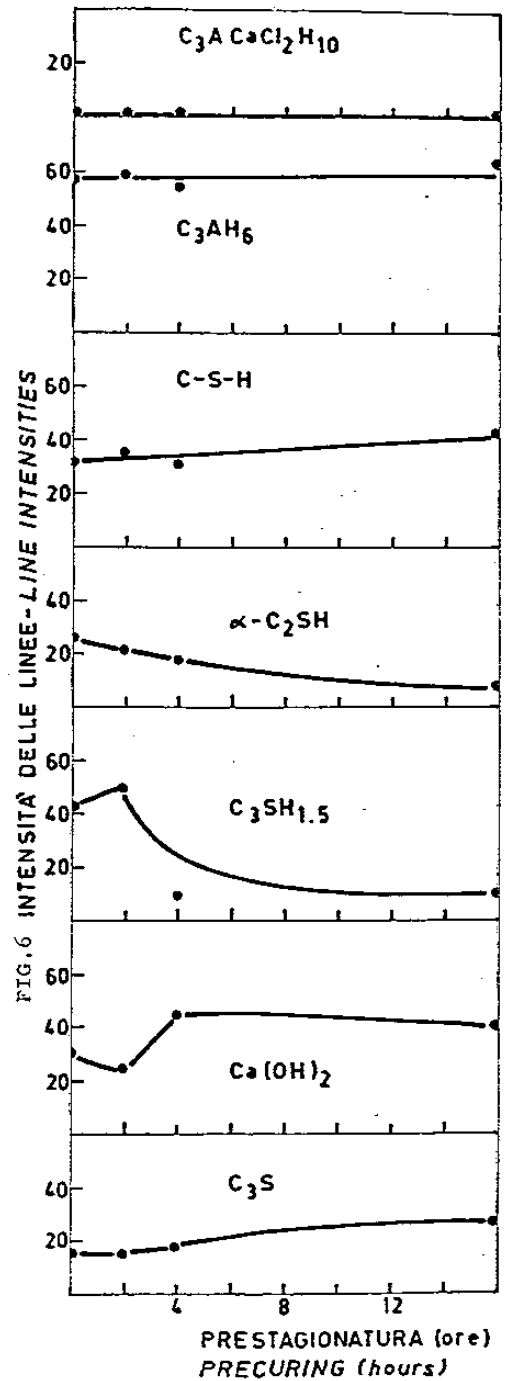
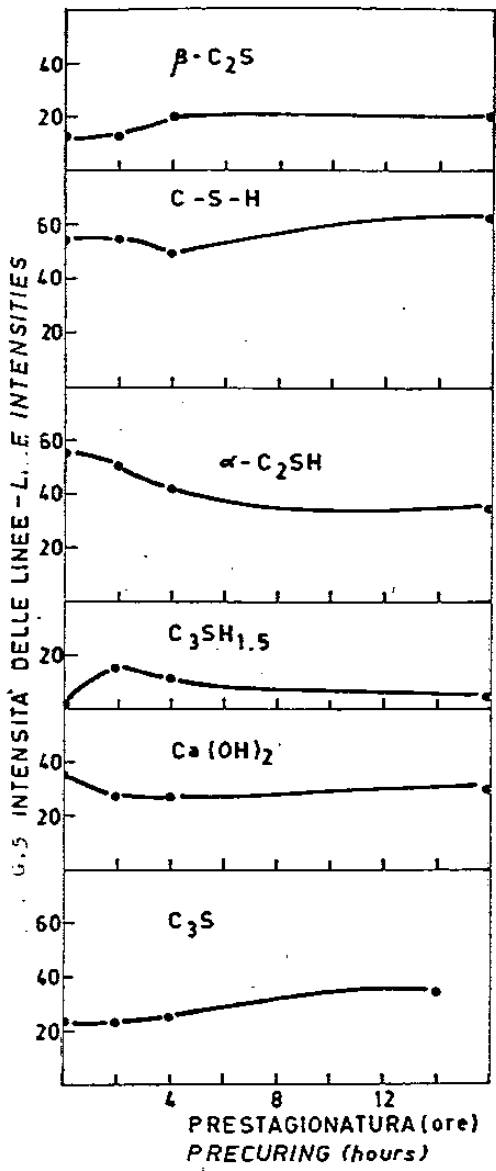
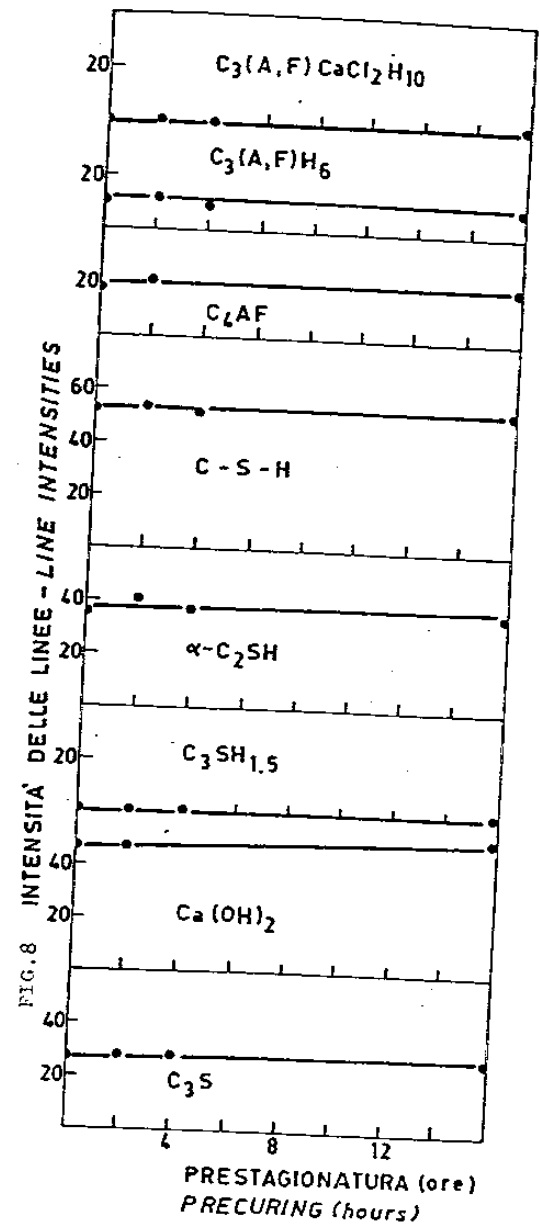
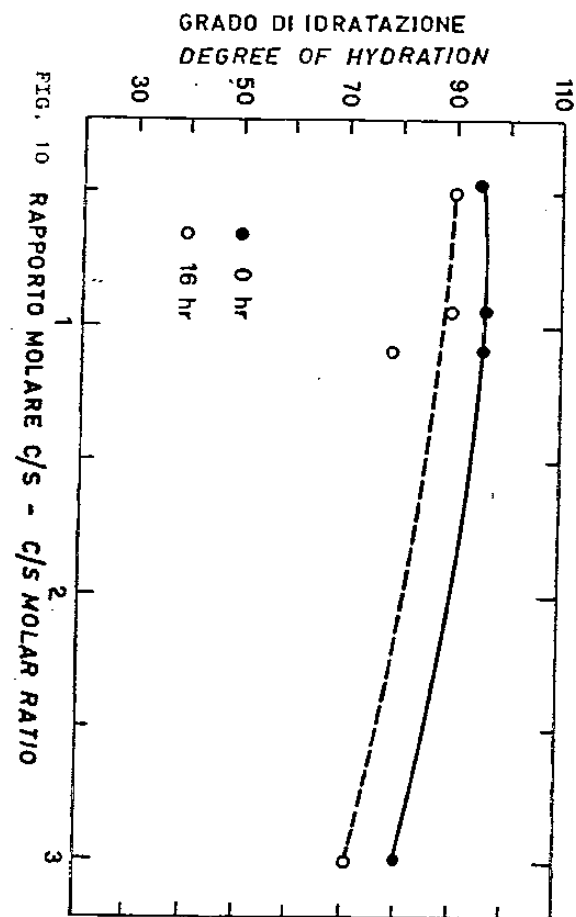
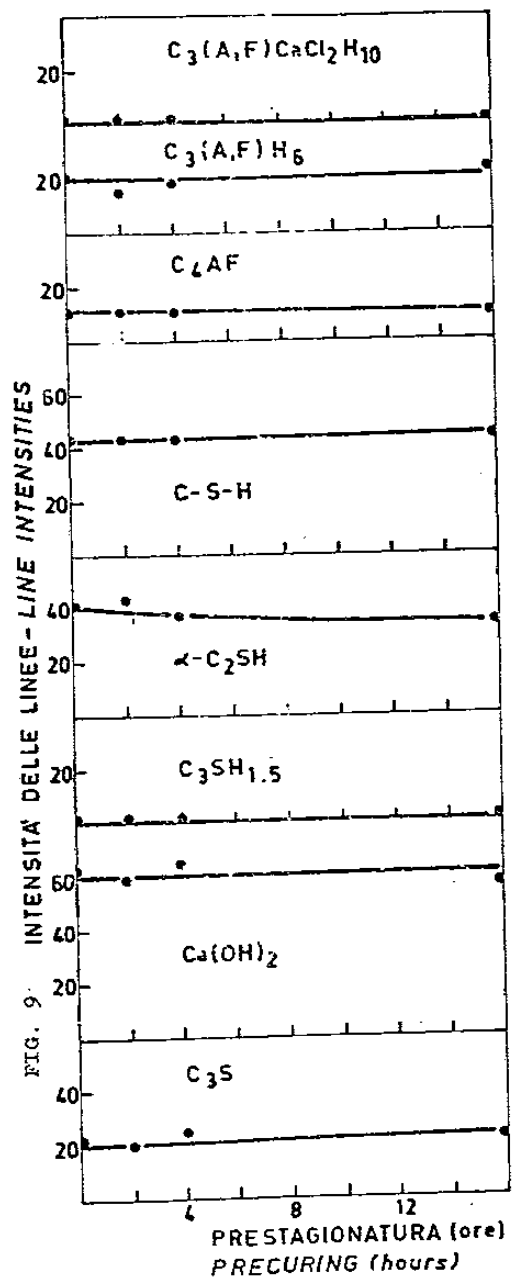
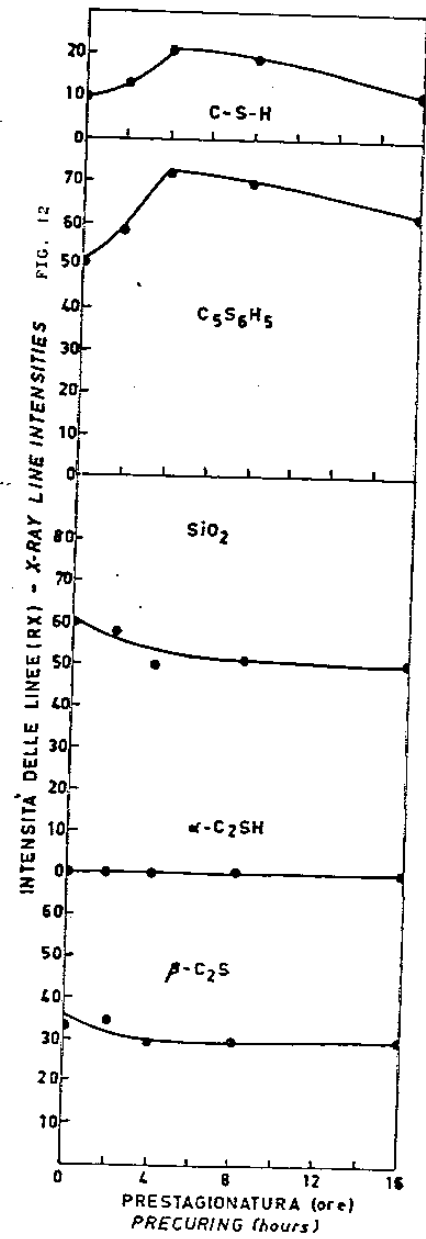
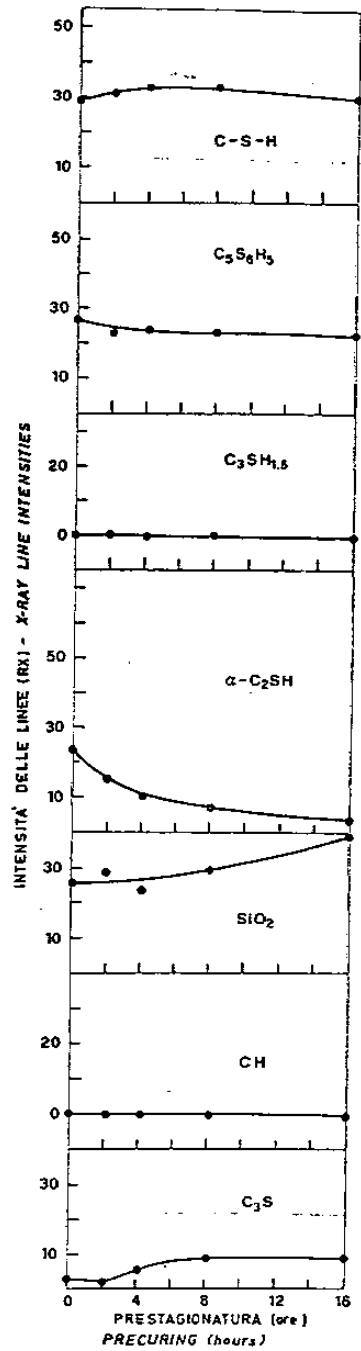


FIG. 7







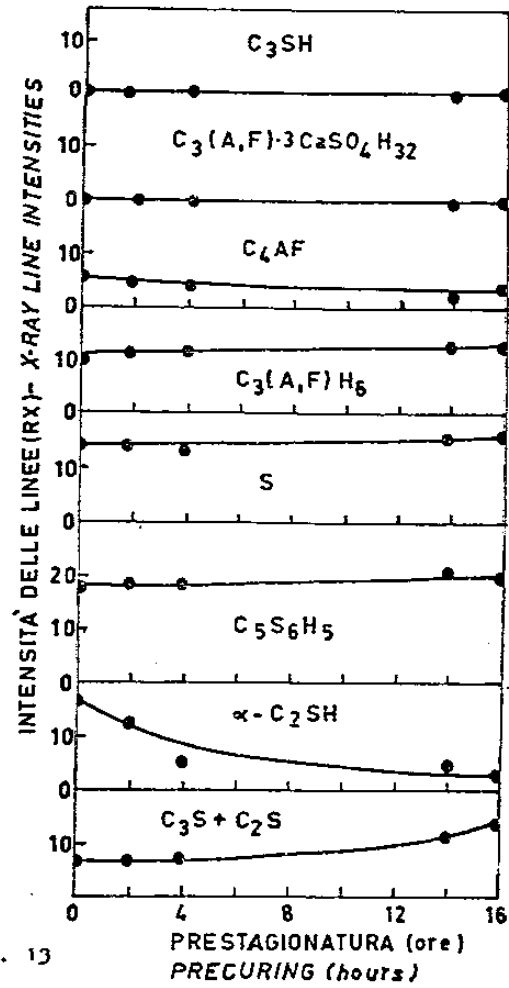


FIG. 13

Tabella 1

Composizione della miscela  
riguardante la Fig.13

C <sub>3</sub> S	30%
C <sub>2</sub> S	20%
C <sub>3</sub> A	8%
C <sub>4</sub> AF	8%
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4%
S	30%

Table 1

Composition of the mixture  
concerning Fig.13

C <sub>3</sub> S	30%
C <sub>2</sub> S	20%
C <sub>3</sub> A	8%
C <sub>4</sub> AF	8%
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4%
S	30%