

*Dr. Adriano Celani  
Dr. Mario Collepari  
Prof. Dr. Arturo Rio*

## **L'influenza del gesso e del cloruro di calcio sulla idratazione del silicato tricalcio**

*Estratto da "L'Industria Italiana del Cemento", - Anno XXXVI - Luglio 1966  
Spedizione in abbonamento postale - Gruppo III*

# L'influenza del gesso e del cloruro di calcio sulla idratazione del silicato tricalcico

*Dr. Adriano Celani  
Dr. Mario Collepari  
Prof. Dr. Arturo Rio*

E' noto che il gesso è normalmente aggiunto al clinker di cemento portland allo scopo di regolarne la presa in modo da evitare, con la formazione di solfoalluminati idratati di calcio, la presa rapida provocata dalla idratazione dell'alluminato tricalcico.

Il cloruro di calcio, invece, viene talvolta aggiunto allo scopo di ottenere elevate resistenze meccaniche del calcestruzzo sin dalle prime stagionature, soprattutto quando la temperatura è molto bassa; a differenza dell'azione del gesso, non è ancora del tutto conosciuto il meccanismo dell'azione accelerante esercitata dal  $\text{CaCl}_2$  sul processo di idratazione del cemento portland.

Lo scopo di questo lavoro è di indagare sull'azione diretta del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e del  $\text{CaCl}_2$  sull'idratazione del silicato tricalcico, per ora indipendentemente dal ruolo svolto da questi due composti nei confronti dell'alluminato tricalcico e della fase ferrica, presenti nel clinker di cemento portland; pertanto è stata studiata l'idratazione del  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  come composto puro in presenza ed in assenza di gesso e di cloruro di calcio.

L'azione del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e del  $\text{CaCl}_2$  sull'idratazione del  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  è stata indagata esaminandone gli effetti da tre punti di vista:

a) effetto dell'aggiunta del gesso e del cloruro di calcio sulle resistenze meccaniche di provini confezionati in malta tipo Rilem-Cembureau;

b) effetto delle stesse aggiunte sulla velocità di idratazione del  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  [1] [2] presente in paste preparate con lo stesso rapporto acqua/solido = 0,5 adottato nelle prove di resistenza meccanica, allo scopo di accertare se esista o meno, e in che misura, un andamento parallelo tra il decorso delle

resistenze meccaniche ed il processo di idratazione del silicato tricalcico;

c) effetto dell'aggiunta del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e del  $\text{CaCl}_2$  sulla composizione della fase liquida in contatto con il  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . In questa serie di prove ovviamente il rapporto acqua/solido è stato notevolmente aumentato, rispetto a quello normalmente adottato nelle condizioni di impiego del cemento portland, allo scopo di indagare sull'andamento del fenomeno della soprassaturazione in calce della soluzione [1] [2] per un tempo ragionevolmente lungo.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

### 1 — Influenza dell'aggiunta del gesso

Circa l'influenza del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sul processo di idratazione del  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  non esistono in letteratura molti dati e questi sono talvolta tra loro contrastanti.

Copeland e Kantro [7] affermano che il gesso, entro determinati limiti, oltre ad incrementare le resistenze meccaniche delle paste preparate con lo stesso clinker e con quantità crescenti di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , è anche un « acceleratore » per il  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  puro.

Kurczyk e Schwiete [4] affermano che aggiungendo gesso fino al 4% in peso al solo  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  non si influisce sulla cinetica di idratazione del silicato tricalcico; aggiungono inoltre di aver trovato che « la capacità di cristallizzazione dei prodotti di idratazione aghiformi (fase di tipo tobermoritico) viene diminuita dall'aggiunta di gesso ».

Ward [5] invece trova che solo alla fine di un anno non si può osservare alcuna differenza tra le

quantità dei prodotti di idratazione ottenuti con e senza aggiunta di gesso.

I nostri risultati sperimentali delle prove di resistenza meccanica del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  eseguite su provini confezionati in malta tipo Rilem-Cembureau con e senza aggiunta di  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  indicano chiaramente (fig. 1) che la presenza di gesso incrementa, sia pure di poco, il valore delle resistenze meccaniche: l'aumento osservato dopo un giorno di idratazione si conserva praticamente immutato fino alla stagionatura di 28 giorni.

Per quanto concerne la velocità di idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , essa è stata determinata valutando [1] l'idrossido di calcio formatosi secondo la (1):  
$$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

Dai risultati, riportati in fig. 2, deduciamo che l'aggiunta di gesso, relativamente alle stagionature inferiori a un giorno, ha un modesto effetto catalitico sul processo di idratazione del silicato tricalcico. Nelle successive stagionature invece l'andamento della reazione (1) non risulta affatto modificato dalla presenza del  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Anche le prove relative all'esame della fase liquida in contatto con paste di silicato tricalcico rivelano, per quanto riguarda l'andamento della soprassaturazione (fig. 3), che non esiste una sostanziale differenza tra l'idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  in assenza ed in presenza di gesso.

Dal confronto dei dati relativi all'andamento delle resistenze meccaniche (fig. 1) da una parte e quelli concernenti il processo di idratazione (fig. 2) e la soprassaturazione (fig. 3) dall'altra, risulta evidente che l'incremento delle proprietà meccaniche dei prodotti idratati del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  in presenza di  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  non è assolutamente giustificabile dall'andamento dell'idratazione del silicato tricalcico in presenza di gesso. La mancanza di parallelismo tra il decorso delle resistenze meccaniche e la cinetica della reazione (1) potrebbe spiegarsi ammettendo che il solfato di calcio provochi la formazione di un prodotto idratato strutturalmente diverso da quello ottenibile in assenza di gesso, tale da giustificare l'incremento delle resistenze meccaniche senza peraltro modificare sostanzialmente la velocità di formazione del prodotto finale.

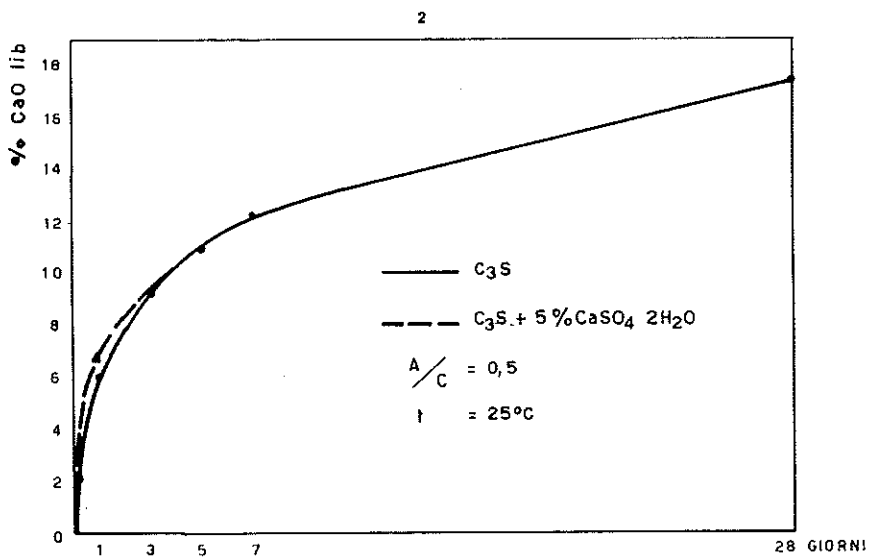
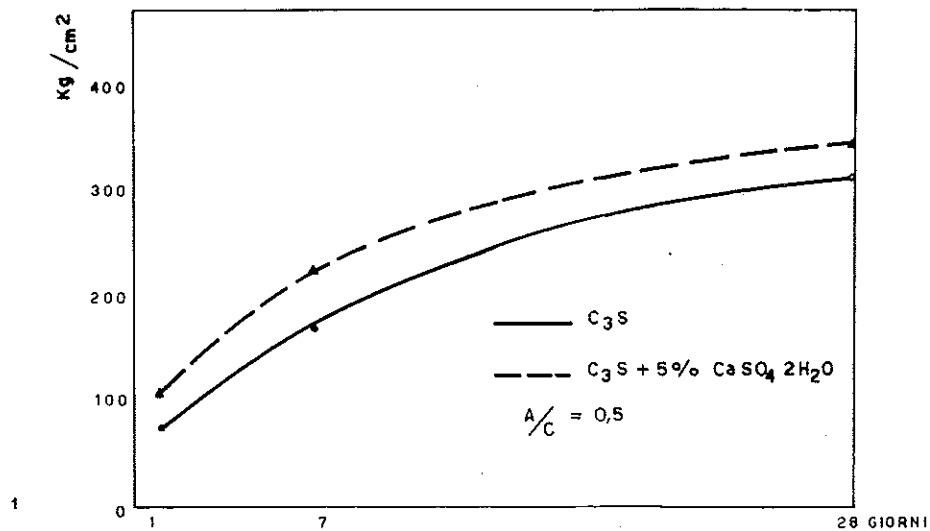
Questa ipotesi è in accordo con i risultati delle prove di Kalousek [6] che ha studiato la distribuzione della  $\text{SO}_3$ , proveniente dal gesso, nelle varie fasi solide che si formano nel processo di idratazione del silicato tricalcico nel cemento portland. Oltre alla formazione dell'ettringite e del monosolfato di calcio, l'Autore ha potuto con certezza identificare la presenza di un'altra fase nella cui

composizione è compresa parte della  $\text{SO}_3$  (« missing  $\text{SO}_3$ ») proveniente dal  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Questa fase, denominata dall'autore « fase X », è costituita dai prodotti di idratazione del silicato tricalcico nel cui reticolo vengono incluse parte della  $\text{SO}_3$  e dell' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , per sostituzione degli ioni  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Kalousek trova che l'inclusione della  $\text{SO}_3$  e dell' $\text{Al}_2\text{O}_3$  è competitiva e che la quantità di  $\text{SO}_3$ , in assenza di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nella « fase X », non è inferiore al 5%.

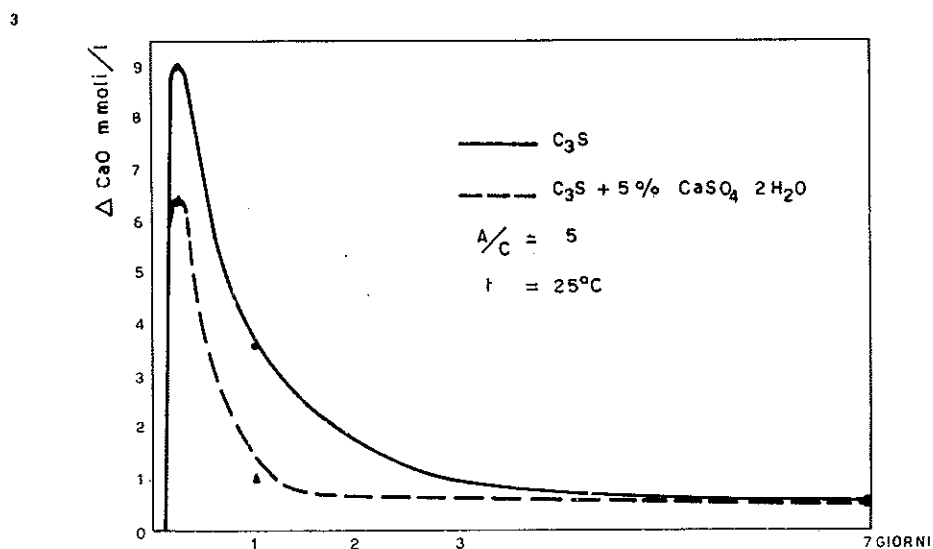
Allo scopo di confermare se effettivamente una parte dell' $\text{SO}_3$ , aggiunto sotto forma di gesso, rimane incluso nel reticolo tobermoritico sotto forma di soluzione solida sostituzionale o interstiziale, sono state eseguite delle prove di estrazione con solvente che fosse in grado di estrarre selettivamente o almeno preferenzialmente l' $\text{SO}_3$  presente come  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nelle paste indurite di  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Un campione di  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , con un'aggiunta di gesso pari al 4% di  $\text{SO}_3$  riferita ad un grammo di campione calcinato, è stato idratato nelle stesse condizioni adottate da Kalousek in una delle sue prove (acqua/solido = 0,5; ciclo di stagionatura di 3 ore a  $24^\circ\text{C}$ , di 1 ora a  $46^\circ\text{C}$  e di 15 ore a  $54^\circ\text{C}$ ). Il campione è stato macinato sotto acetone in un mortaio e passato al setaccio di 4.900 maglie/cm<sup>2</sup>.

Una certa quantità di questo campione, essiccato in stufa a  $100^\circ\text{C}$  in corrente d'aria esente da  $\text{CO}_2$ , è stata agitata per 1 minuto con una soluzione di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nella misura di 100 cc per ogni grammo di campione. Dopo aver filtrato e lavato per quattro volte il residuo con altri 200 cc di soluzione della stessa soluzione per ogni grammo di campione, questo è stato di nuovo essiccato in stufa nelle condizioni già dette. Su una prima frazione di questo campione è stata determinata la  $\text{SO}_3$  presente non solubilizzata dalla soluzione saturata di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , esprimendo il valore in percento rispetto al materiale calcinato. La seconda frazione del campione è stata trattata di nuovo con la soluzione di calce con le stesse modalità già descritte. Il trattamento è stato ripetuto per altre tre volte determinando sempre la quantità di  $\text{SO}_3$  non solubilizzata dall'estrazione.

Le stesse prove sono state ripetute su un campione di  $\text{CaO}$ , mescolato con la stessa quantità di gesso presente inizialmente nel campione di  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ : una pasta di  $\text{CaO}$ , gesso ed acqua è stata toposta per 48 ore ad una corrente di  $\text{CO}_2$ ; durante il giorno, circa ogni ora, la pasta veniva macinata per sottoporla ad un processo più rapido di idratazione. Le prove di estrazione della  $\text{SO}_3$  dalle paste sono servite per avere un'idea circa la quantità di gesso che, in queste condizioni, rimane insolubilizzata dalla soluzione non perché inter-



1 - Andamento delle resistenze a compressione nel tempo; 2 - Andamento della calce libera nel tempo, alla temperatura di 25°C; 3 - Andamento della soprassaturazione in calce nel tempo alla temperatura di 25°C.



gano fenomeni di soluzioni solide ma perché essa rimane meccanicamente inglobata nel legante.

I risultati delle due serie di prove sono riportati in tabella 1.

Dopo la prima estrazione circa tutta la  $SO_3$  presente nelle prove del CaO è stata solubilizzata, mentre nelle paste di  $3CaO \cdot SiO_2$  circa la metà della  $SO_3$  rimane indisciolta: se questo tipo di  $SO_3$  si attribuisce all' $SO_4$  che rimane incluso nel reticolo tobermoritico, troveremmo allora un valore quasi coincidente con la « missing »  $SO_3$  (50%) determinata da Kalousek su entrambi i tipi di cemento nelle stesse condizioni di maturazione delle paste.

Nelle successive estrazioni troviamo che solo il 15% della  $SO_3$  ancora presente viene estratta dalla soluzione satura di calce. Questo fatto potrebbe far pensare appunto ad una diversa capacità estrattiva della soluzione nei confronti della  $SO_3$  presente come gesso, che verrebbe quasi totalmente eliminata dopo la prima estrazione, e di quella presente sotto forma di soluzione solida sostituzionale o interstiziale, che verrebbe solubilizzata nelle successive estrazioni con una velocità notevolmente ridotta. Ciò è confermato dalle prove eseguite sulle paste di CaO: in questo caso la percentuale di  $SO_3$  solubilizzata nelle diverse estrazioni è sempre dello stesso ordine di grandezza (circa 95%) appunto perché la  $SO_3$  è presente nella pasta sempre sotto forma di  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .

In base ai risultati di queste prove si potrebbe quindi concludere che diverso è il meccanismo di azione del gesso sull'idratazione del silicato tricalcico quando è presente nel cemento [1] e quando invece è considerato come composto puro. In quest'ultimo caso l'azione del  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  non si esplicherebbe in una modificazione della cinetica di idra-

tazione del  $3CaO \cdot SiO_2$ , ma solamente in una modifica della struttura dei prodotti idrati.

## 2 — Influenza dell'aggiunta del cloruro di calcio

E. Candlot [8] per primo studiò l'influenza dell'aggiunta del cloruro di calcio sulla idratazione del cemento. L'aumento delle resistenze meccaniche delle paste cementizie in presenza di  $CaCl_2$  si basò secondo Candlot, sul fatto che la solubilità della calce in soluzione è incrementata dalla presenza del cloruro di calcio in seguito alla formazione di ossicloruro di calcio. K. Koyanagi [9] ritiene che  $Ca(OH)_2$  ed il  $CaCl_2$  reagiscano per formare un sale doppio che cristallizza e si separa dalla soluzione poco dopo l'impasto del cemento: con questo processo l'idratazione del silicato tricalcico verrebbe accelerata dalla eliminazione continua della calce di idrolisi.

Secondo H. Kühl [10] il  $CaCl_2$  si legherebbe con il  $C_3A$  per formare il  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$  ed in questo sale sarebbe dovuto l'incremento delle resistenze meccaniche.

Kurczyk e Schwiete [4] in un lavoro sull'idratazione dei silicati di calcio in presenza di  $CaCl_2$  osservano che per aggiunte crescenti di cloruro di calcio l'idratazione del  $3CaO \cdot SiO_2$  aumenta parzialmente, mentre la calce libera e le resistenze meccaniche mostrano un massimo in corrispondenza del 2% in peso di  $CaCl_2$  rispetto al  $3CaO \cdot SiO_2$ . La spiegazione che questi Autori danno circa questo complesso fenomeno è la seguente: la presenza di quantità crescenti di  $CaCl_2$  favorisce l'idratazione del  $3CaO \cdot SiO_2$  in quanto il  $CaCl_2$  idrolizzandosi rende l'ambiente meno alcalino ed il sistema  $3CaO \cdot SiO_2$  si compensa la minore alcalinità con una maggiore idratazione. Per quanto riguarda l'influenza del cloruro di calcio sulle resistenze meccaniche, Kur-

TABELLA

Prove di estrazione della  $SO_3$  da paste di  $3CaO \cdot SiO_2$  idratato e di CaO carbonatato con soluzione satura di calce

Estrazione da paste di $3CaO \cdot SiO_2$ idratato					
	Inizio prova	Dopo la 1ª estraz.	Dopo la 2ª estraz.	Dopo la 3ª estraz.	Dopo la 4ª estraz.
% $SO_3$ totale presente	4,65	2,11	1,76	1,50	1,29
% $SO_3$ solubilizzata		54,6	16,5	14,8	14,0
Estrazione da paste di CaO carbonatato					
% $SO_3$ totale presente	4,65	0,20	0,02	assente	assente
% $SO_3$ solubilizzata		95,6	90,0	100	

e Schwiete affermano che per aggiunte di  $\text{CaCl}_2$  comprese tra lo zero ed il 2%, la soluzione di contatto con i composti idratati diventa sempre meno alcalina, e poiché l'ambiente meno alcalino ha un effetto dannoso sulla capacità di cristallizzazione dei prodotti tobermoritici, questi si formerebbero in cristalli sempre più piccoli e si raggiungerebbero conseguentemente resistenze sempre più elevate; per aggiunta di  $\text{CaCl}_2$  superiore al 2%, il sistema supererebbe il limite inferiore di pH di stabilità per la fase tobermoritica e si formerebbero idrosilicati più ricchi in calcio che non la fase tobermoritica: ciò provocherebbe un abbassamento delle resistenze meccaniche e parallelamente un contenuto minore di calce libera.

In un recente lavoro Rosemberg [3] afferma che il cloruro di calcio non reagisce chimicamente con il  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , ma sembra agire come un vero e proprio catalizzatore nei riguardi della idratazione del silicato tricalcico. Per mezzo della microscopia elettronica Rosemberg trova che in presenza di  $\text{CaCl}_2$  i prodotti di idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  cristallizzerebbero rapidamente in cristalli fibrosi laddove Kurczyk e Schwiete [4] trovano che in presenza di  $\text{CaCl}_2$  « i noti prodotti di idratazione aghiformi sono passati ad una forma sferolitica ».

Dall'esame della letteratura circa l'influenza del  $\text{CaCl}_2$  sull'andamento delle resistenze meccaniche del cemento portland, si possono prendere in considerazione tre ipotesi:

1) Influenza del  $\text{CaCl}_2$  mediante la formazione di un composto, tra il cloruro di calcio ed un altro componente presente nelle paste cementizie ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  oppure  $4\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  oppure  $\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), che modifichi in qualche nodo l'idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

2) Modificazione della struttura dei prodotti tobermoritici.

3) Effetto catalitico del  $\text{CaCl}_2$  sulla reazione tra il  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  e l' $\text{H}_2\text{O}$  con conseguente incremento delle resistenze meccaniche alle prime stagionature.

Possiamo senz'altro escludere la prima ipotesi; infatti nelle nostre prove si è rilevato l'incremento delle resistenze meccaniche delle paste di  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  in assenza di  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ : si deve pertanto escludere che la formazione di  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  sia responsabile dell'effetto dell'aggiunta del  $\text{CaCl}_2$ . Per quanto concerne la formazione degli ossicloruri di calcio si può osservare nel diagramma in fig. 4, da noi ricavato in base ai dati di Schreinmakers e Figge [11], che per la formazione del  $4\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  è necessario che nella fase liquida la concentrazione del  $\text{CaCl}_2$  sia superiore a 180 g per kg di soluzione;

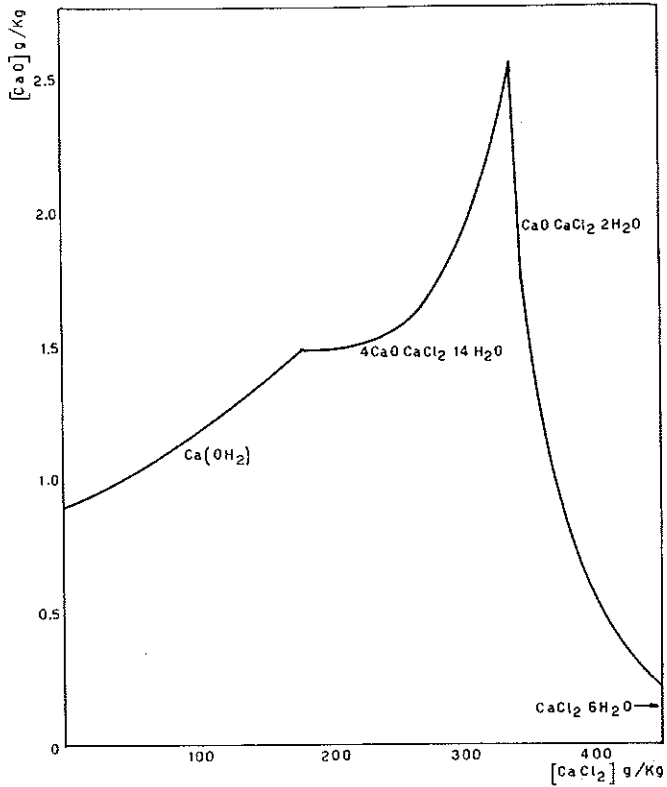
per la stabilità del  $\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  il limite inferiore della concentrazione in  $\text{CaCl}_2$  è invece di 315 g per kg di soluzione.

Ora la concentrazione iniziale in  $\text{CaCl}_2$  nella fase liquida di una pasta al 2% in cloruro di calcio, preparata con un rapporto liquido/solido = 0,5 è di 40 g/l; anche se tutto il  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  presente si idratasse per formare il  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , l'acqua non combinata rimarrebbe in quantità tale che la concentrazione sarebbe nettamente inferiore al valore minimo perché il  $4\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sia stabile.

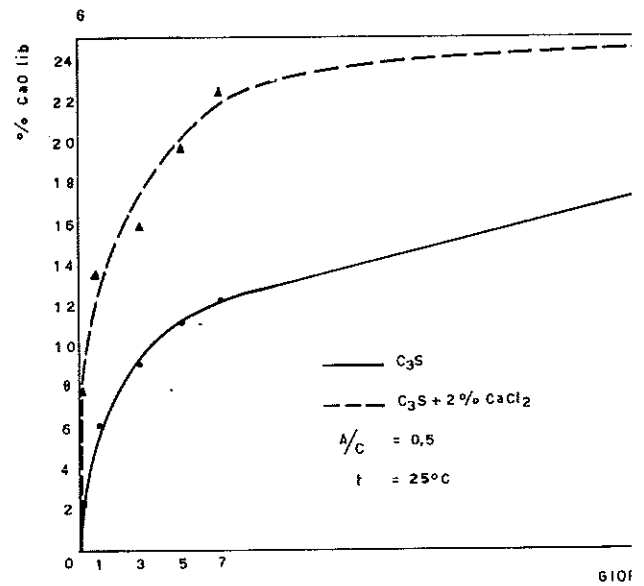
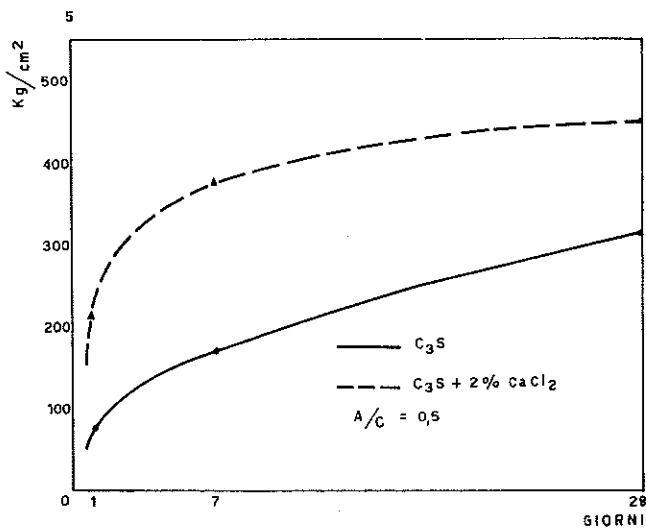
Tuttavia occorre tener presente che una parte dell'acqua, pur non essendo chimicamente legata, potrebbe non essere disponibile, in quanto fisicamente fissata dai geli tobermoritici: pertanto si potrebbe pensare che la formazione del  $4\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sarebbe comunque possibile.

Per questo motivo abbiamo preparato sia il  $4\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  che il  $\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ed i rispettivi spettri di diffrazione ai raggi X sono stati confrontati con quelli relativi alle paste di  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  a diverse stagionature, in presenza di  $\text{CaCl}_2$  al 2%. Le analisi röntgenografiche hanno escluso la possibilità di formazione degli ossicloruri nelle paste di  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  confermando così i risultati di altri Autori [4] che per questa indagine si servirono della diffrazione elettronica.

Per quanto riguarda la seconda ipotesi, sostenuta in particolare da Kurczyk e Schwiete, l'incremento delle resistenze meccaniche alle prime stagionature in presenza di  $\text{CaCl}_2$  sarebbe causato dalla formazione di un prodotto tobermoritico più ricco in calcio e meno cristallino; resta tuttavia da spiegare come l'incremento delle resistenze meccaniche, ottenuto alle prime stagionature, vada diminuendo nel tempo, a meno che non si ammetta che le composizioni dei prodotti tobermoritici ottenuti in presenza ed in assenza di  $\text{CaCl}_2$  vadano uniformandosi alle lunghe stagionature. A noi sembra che, pur non potendosi escludere l'effetto del cloruro di calcio sulla composizione dei prodotti idratati, l'azione del  $\text{CaCl}_2$  sul decorso delle resistenze meccaniche vada interpretata come una vera e propria catalisi esercitata nei confronti della reazione d'idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . I dati sperimentali relativi alle resistenze meccaniche (fig. 5) ed al processo di idratazione (fig. 6) ci sembrano supportare validamente questa ipotesi. Infatti nelle prime 48 ore, nelle quali si esplica l'incremento delle resistenze meccaniche in presenza di  $\text{CaCl}_2$ , si osserva anche un forte aumento della velocità di idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ; la concordanza dei due fenomeni persiste nelle successive stagionature quando il tasso di incremento delle resistenze meccaniche diminuisce notevolmente in presenza



4 - Diagramma di equilibrio del sistema  $\text{CaCl}_2\text{-CaO-H}_2\text{O}$  alla temperatura di 25°C; 5 - Andamento delle resistenze a compressione nel tempo; 6 - Andamento della calce libera nel tempo a 25°C



di  $\text{CaCl}_2$  e parallelamente la velocità di reazione subisce un forte rallentamento.

Allo scopo di indagare sul meccanismo di catalisi del  $\text{CaCl}_2$  sull'idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , abbiamo determinato la velocità di reazione in presenza ed in assenza del cloruro di calcio a diverse temperature. Le velocità di reazioni, che avvengono in sistemi omogenei, sono generalmente proporzionali ad una funzione della composizione  $f(c)$  del sistema che può essere facilmente ricavata:

$$v = K \cdot f(c) \quad (2)$$

La costante di proporzionalità  $K$ , detta costante di velocità o velocità specifica, è una funzione della temperatura: facendo uso dell'equazione di Arrhenius, dall'andamento della costante di velocità in funzione della temperatura si può ricavare l'energia di attivazione relativa alla reazione in esame:  $\ln K = -E/RT$ . Nelle reazioni eterogenee come è quella che riguarda il silicato tricalcico e l'acqua, la cinetica è talmente complessa che la relazione tra la velocità di reazione e la funzione della composizione  $f(c)$  è estremamente difficile o addirittura impossibile da ricavare: tuttavia si può calcolare un'energia di attivazione « apparente » diagrammando il logaritmo della velocità di reazione in funzione dell'inverso della temperatura assoluta, purché tutte le misure di velocità di reazione siano fatte in corrispondenza di un determinato grado di idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  arbitrariamente scelto [7]. In questo modo, assicurandosi la costanza della composizione del sistema e ammettendo che la  $f(c)$  sia indipendente dalla temperatura, anche la  $f(c)$  assume valori eguali, se pur ignoti, per tutte le misure di velocità. Naturalmente i dati dell'energia di attivazione così calcolati in base alla velocità di reazione, anziché in base alla costante di velocità, non hanno valore assoluto giacché non si conosce appunto il valore di  $f(c)$ . Per questo motivo si parla di energia di attivazione « apparente » ed i dati ottenuti possono essere confrontati tra loro solo per ricavarne considerazioni qualitative.

I risultati di queste misure, determinati nell'intervallo di tempo compreso tra l'inizio della reazione e le 24 ore in modo da avere sempre lo stesso grado di idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , sono riportati nei grafici della fig. 7: si ottengono in tal modo due rette, la pendenza delle quali rimane immutata. Ciò significa che il  $\text{CaCl}_2$  non fa variare l'energia di attivazione e non modifica il meccanismo di reazione dell'idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  pur incrementandone notevolmente la velocità.

Una spiegazione di questo risultato deve probabilmente risiedere nell'influenza esercitata dal  $\text{CaCl}_2$  sulla superficie dei prodotti esposti all'azione del-

l'acqua: solo in questo modo si può spiegare l'incremento della velocità di idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  in presenza di cloruro di calcio senza che l'energia di attivazione ed il meccanismo della reazione ne siano modificati. Per questo motivo abbiamo determinato la superficie specifica di due campioni di  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  idratati con e senza  $\text{CaCl}_2$  a stagionature diverse, in modo che avessero circa lo stesso grado di idratazione. La misura della superficie specifica è stata eseguita con un Sorptmeter Perkin-Elmer dopo avere essiccato i campioni per 2 ore a  $105^\circ\text{C}$  in corrente di elio ed adoperando l'azoto come gas adsorbente.

In tabella 2 si vede chiaramente che i due campioni, pur essendo stati idratati nella stessa misura, hanno dato luogo a due prodotti nettamente diversi per quanto riguarda la superficie specifica: questa differenza non può che attribuirsi ad un maggiore stato di suddivisione dei prodotti tobermoritici ottenuti in presenza di  $\text{CaCl}_2$ .

Questi risultati sono confermati dall'osservazione al microscopio elettronico fatta da Kurczyk e Schwiete [4] i quali, pur se danno una diversa spiegazione del fenomeno, notarono che in presenza di  $\text{CaCl}_2$  i prodotti di idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  si presentano in forma di cristalli notevolmente più piccoli. Anche i risultati delle prove di soprassaturazione confermano una tale ipotesi: per l'esecuzione di queste misure in presenza di  $\text{CaCl}_2$  si è adoperata una soluzione acquosa contenente 50 g/l di  $\text{CaCl}_2$  molto simile a quella che si stabilisce all'inizio delle condizioni reali d'impiego per una pasta di  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  con un rapporto acqua/solido = 0,5 e con un'aggiunta di  $\text{CaCl}_2$  pari al 2% in peso del silicato tricalcico.

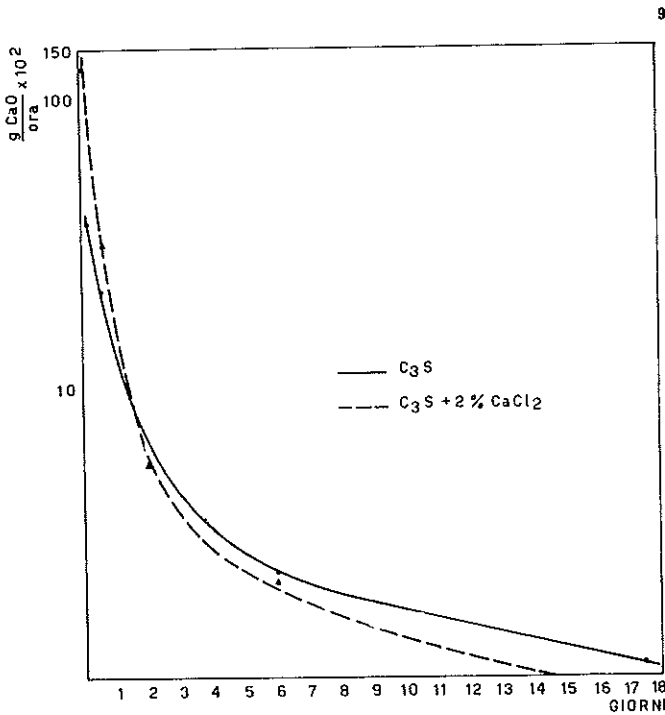
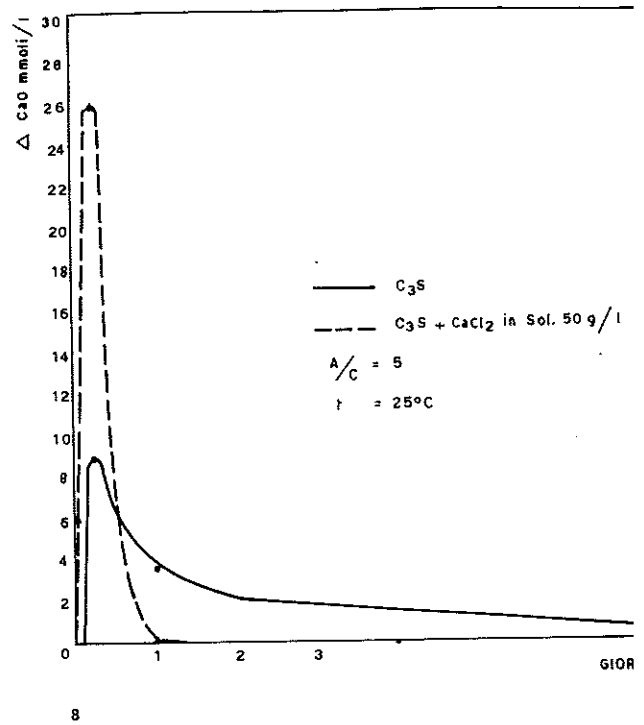
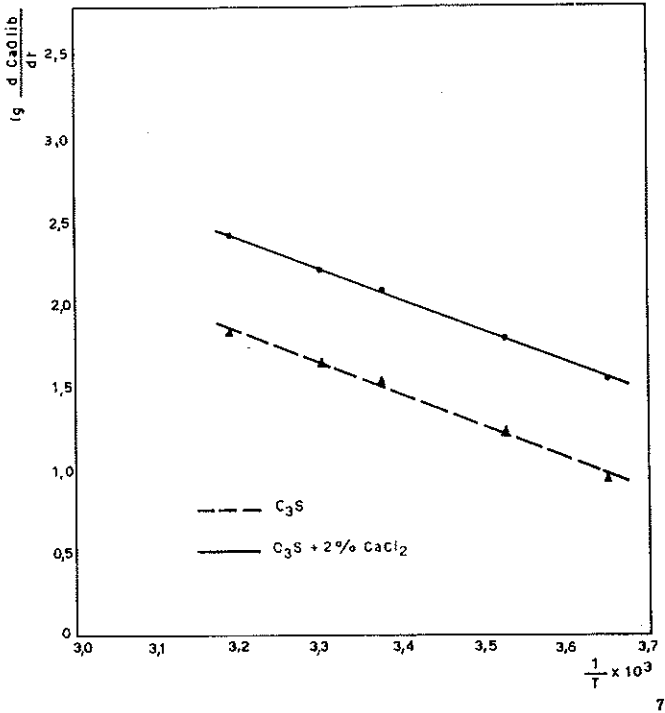
TABELLA 2

Misure di superficie specifica di campioni idratati a tempi diversi ma allo stesso grado di idratazione. (Per le modalità di esecuzione vedasi il testo)

Campione iniziale	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + 2\% \text{CaCl}_2$	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
Tempo di idrat.	8 ore	3 giorni
CaO libero	9,00 %	9,05 %
p.a.f.	12,7	12,8
Superf. specifica	78,92 $\text{m}^2/\text{g}$	15,22 $\text{m}^2/\text{g}$

Dai risultati di queste prove, riportati nei grafici della fig. 8, si deduce che, in presenza di  $\text{CaCl}_2$ , l'entità della soprassaturazione in calce, calcolata rispetto alla solubilità di equilibrio in presenza di cloruro di calcio (fig. 4) è notevolmente incrementata: que-





7 - Andamento del logaritmo della velocità di idratazione in funzione dell'inverso della temperatura assoluta; 8 - Andamento della soprassaturazione in calce tempo a 25 °C; 9 - Andamento della velocità di idratazione (in scala logaritmica per comodità) in funzione del tempo di reazione.

sto fatto potrebbe essere l'indice di una maggiore suddivisione dei prodotti di idratazione formatisi in seguito all'idratazione.

Queste osservazioni sono in perfetto accordo con i risultati sperimentali relativi al decorso delle resistenze meccaniche ed alla velocità di idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Infatti se si ammette che la presenza del  $\text{CaCl}_2$  aumenta la superficie dei prodotti esposti all'idratazione (per un qualche motivo ancora ignoto sul quale sarebbe necessario indagare in un secondo tempo) ne consegue che esistono tre ordini di motivi interdipendenti per l'incremento della velocità di reazione e quindi delle resistenze meccaniche del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  alle prime stagionature:

a) la superficie esposta all'azione dell'acqua aumenta;

b) a parità di grado di idratazione, lo spessore dei prodotti idratati, potendosi questi distribuire su una superficie maggiore, diminuisce favorendo il processo di diffusione dell'acqua attraverso i geli tobermoritici;

c) le resistenze meccaniche delle paste idratate aumentano in conseguenza dell'incremento della quantità dei geli tobermoritici e della diminuzione delle dimensioni dei cristalli dei prodotti idratati.

Quando però, ad una determinata stagionatura, il grado di idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  in presenza di  $\text{CaCl}_2$  raggiunge un valore di tale entità che anche lo spessore dei geli ne risulta incrementato rispetto a quello che si stabilisce in assenza di cloruro di calcio, allora l'idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  in presenza di  $\text{CaCl}_2$  aumenta con un ritmo minore; questo andamento è chiaramente illustrato in tabella 3 e nei grafici della fig. 9.

Per un tempo compreso tra zero e 2 giorni circa, la velocità di idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  è maggiore

quando è presente il  $\text{CaCl}_2$  (e ciò avviene per i motivi a) e b) precedentemente esposti); raggiunta però la stagionatura di circa 2 giorni, i prodotti tobermoritici formatisi in presenza di  $\text{CaCl}_2$  sono circa due volte in peso di quelli ottenuti in assenza di cloruro di calcio. Pertanto, nonostante la maggiore estensione superficiale, lo strato del gelo che ricopre i granuli anidri risulta talmente spesso che l'idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  procede con un ritmo minore di quello riscontrato in assenza di  $\text{CaCl}_2$ . Ciò provoca naturalmente che la differenza delle resistenze meccaniche del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  con e senza  $\text{CaCl}_2$  vada nel tempo diminuendo, come provano i dati sperimentali da noi ottenuti e quelli della letteratura relativa a questo argomento.

Naturalmente alle lunghissime stagionature, se il processo di idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  termina in seguito alla formazione di uno strato sufficientemente spesso e impermeabile, si potranno ancora riscontrare delle differenze tra i valori delle resistenze meccaniche del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  idratato in presenza ed in assenza di cloruro di calcio.

Allo stato attuale delle nostre conoscenze possiamo concludere che almeno due sono i fattori che si possono prendere in esame per giustificare l'influenza del cloruro di calcio sul decorso dell'idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ : uno riguarda la modificazione, dal punto di vista chimico, degli idrosilicati di calcio prodotti in presenza di  $\text{CaCl}_2$ ; l'altro si riferisce all'influenza esercitata da quest'ultimo sulla superficie dei geli tobermoritici. A questo riguardo ci sembra opportuno sottolineare la necessità di una approfondita indagine relativa allo studio dell'influenza del  $\text{CaCl}_2$  sui fenomeni che riguardano l'interfaccia solido-liquido del sistema  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

TABELLA 3

Andamento delle velocità di idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  nel tempo in presenza ed in assenza di  $\text{CaCl}_2$

Tempo	Idratazione del $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$		Idratazione del $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + 2\% \text{CaCl}_2$	
	Velocità di idratazione $\frac{\text{g CaO}}{\text{ora}} \cdot 100$	Grado di idratazione % CaO libero	Velocità di idratazione $\frac{\text{g CaO}}{\text{ora}} \cdot 100$	Grado di idratazione % CaO libero
3 ore	35,4	1,3	127,9	4,3
15 ore	21,8	4,2	31,2	12,0
2 giorni	6,3	8,1	5,4	15,9
6 giorni	2,3	11,8	2,2	20,4
17,5 giorni	1,1	14,8	0,7	24,0

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. RIO, A. CELANI, M. COLLEPARDI: *L'Ind. Ital. Cemento*, 5, pag. 275 (1965).
- [2] R. TURRIZIANI, A. RIO, M. COLLEPARDI: *L'Ind. Ital. Cemento*, 10, pag. 635 (1965).
- [3] A. M. ROSEMBERG: *J. Amer. Concr. Inst.*, 10, pag. 1261 (1964).
- [4] H. G. KURCZYK, H. E. SCHWIETE: *Tonind. Zeitung*, 84, n. 24, pag. 585 (1960).
- [5] G. WARD: *Res. Reports P.C.A.F. April 1944: riferimento citato da R. H. BOGUE in « The Chemistry of Portland Cement »*, pag. 646, New York (1955).
- [6] G. L. KALOUSEK: *Materials Research and Standards*, Vol. 5, June, pag. 292 (1965).
- [7] L. E. COPELAND, D. L. KANTRO: *The Chemistry of Cements*, Edit. H.F.W. Taylor, pag. 313, Vol. I, New York e Londra (1964).
- [8] E. CANDLOT: *Zement mit Schneller Bindezeit Mon. In Belge*, 13, (1886), 182.
- [9] K. KOYANAGI: *Das Abbinden und Erhärten des Portlandzementes Zement*, 23, (1934), pag. 705.
- [10] H. KÜHL: *Zement Chemie*, Vol. III, pag. 339, Ediz. 1964.
- [11] SCHREINMAKERS, FIGGE: *Chem. Weekband*, 8, 686 (1911).

E' stata studiata l'influenza del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e del  $\text{CaCl}_2$  sulla cinetica di reazione della idratazione del silicato tricalcico e sul decorso delle resistenze meccaniche.

L'aggiunta del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mentre non ha praticamente influenza sulla velocità del processo di idratazione, incrementa invece le resistenze meccaniche del silicato tricalcico di una quantità che si mantiene costante a tutte le stagionature. Risulterebbe pertanto che diverso è il meccanismo di azione del gesso sulla idratazione del silicato tricalcico quando questo è presente nel cemento e quando è preso in esame come composto puro: in quest'ultimo caso l'azione del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  si esplicherebbe solamente in una modifica della struttura dei prodotti tobermoritici.

La presenza del  $\text{CaCl}_2$  incide invece positivamente sia sull'andamento delle resistenze meccaniche che sulla velocità di reazione del silicato tricalcico senza che l'energia di attivazione della stessa reazione ne sia minimamente modificata. L'effetto potrebbe essere attribuito alla diversa dimensione dei geli, come si può constatare dalle misure di superficie specifica eseguite con e senza  $\text{CaCl}_2$  a parità di grado di idratazione.

On a étudié l'influence du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{CaCl}_2$  sur la cinétique de réaction de l'hydratation du silicate tricalcique et sur le cours des résistances mécaniques.

L'addition du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  n'a pas pratiquement influencé la vitesse du procès d'hydratation, tandis que les résistances mécaniques du silicate tricalcique augment d'une quantité constante pour tous les temps d'hydratation. Par conséquent le mécanisme de l'action du gypse sur l'hydratation du silicate tricalcique serait différent lorsque celui-ci est présent dans le ciment et lorsque il est considéré comme composant pur. Dans ce cas l'action du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  s'expliquerait seulement dans une modification de la structure des produits de tobermorite.

La présence du  $\text{CaCl}_2$  a une incidence positive soit sur le cours des résistances mécaniques soit sur la vitesse de réaction du silicate tricalcique, tandis que l'énergie d'activation de la même réaction n'est pas modifiée. On pourrait attribuer l'effet à la diverse dimension des gels, comme l'on peut constater par les mesures de surface spécifique effectuées avec et sans le  $\text{CaCl}_2$  à égal degré d'hydratation.

The effect of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCl}_2$  on the kinetics of reaction of tricalcium silicate hydration and on the mechanical strengths development has been studied.

Though the addition of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  does not practically affect the rate of the hydration process, it increases the tricalcium silicate mechanical strengths of a quantity that is constant for every aging. It would therefore result that different is the mechanism of the gypsum effect on the tricalcium silicate hydration when this is present in the cement and when it is investigated as a pure compound. In this latter case the effect of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  results only in a modification of the tobermoritic products' structure.

On the contrary the presence of  $\text{CaCl}_2$  has a positive influence both on the course of mechanical strengths and on the reaction rate of tricalcium silicate without modifying the activation energy of the reaction itself. This effect may be probably attributed to the different dimension of gels as it appears from the determination of specific surface carried out with or without  $\text{CaCl}_2$  at the same hydration degree.

Man hat den Einfluss des  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2$  auf die Reaktionskinetik der Hydratation des Tricalciumsilikats und auf den Verlauf der mechanischen Festigkeiten untersucht.

Während eine Zusatz von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  keine merkliche Wirkung auf die Geschwindigkeit des Hydratationsprozesses ausübt, steigert sie dagegen die mechanischen Festigkeit des Tricalciumsilikats von einer Menge, die sich bei jeder beliebigen Lagerung konstant hält. Daraus würde es hervorgehen, dass der Mechanismus der Wirkung des Gipses auf die Hydratation des Tricalciumsilikats verschieden ist, wenn dieser sich im Zement findet und wenn er als reines Verbindung untersucht wird: bei dem letzten Falle würde die Wirkung des  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in einer Veränderung der Struktur der tobermoritischen Produkte bestehen.

Die Anwesenheit des  $\text{CaCl}_2$  wirkt dagegen positiv, sowohl auf den Verlauf der mechanischen Festigkeiten, wie auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Tricalciumsilikats ohne dass die Aktivationsenergie der Reaktion selbst verändert wird. Solche Einwirkung könnte dazu zurückgeführt werden, dass die Gelen verschiedene Ausmessung haben, wie man durch Messungen mit oder ohne  $\text{CaCl}_2$  demselben Hydratationsgrad bestätigen kann.