

**16. Mario COLLEPARDI (\*) e Luigi MASSIDA (\*\*) — L'idratazione in pasta del silicato tricalcico in presenza di solventi organici.**

**Riassunto.** — Si è studiata l'influenza dell'aggiunta degli alcoli miscibili con l'acqua e del diossano sul processo d'idratazione in pasta del silicato tricalcico.

L'effetto ritardante dell'aggiunta viene interpretato come la risultante di una duplice azione del composto organico: 1) questo fa diminuire la solubilità del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nella soluzione e ritarda quindi la trasformazione dell'idrosilicato più ricco in calce e meno poroso, depositato sul silicato anidro, nell'idrosilicato più povero in calce e più poroso; 2) le molecole del composto organico competono con quelle di  $\text{H}_2\text{O}$  nell'essere adsorbite dal prodotto idratato e ne riducono la superficie libera esposta all'azione dell'acqua.

**Summary.** — Object of the research was the influence of water-miscible alcohol and dioxane on paste hydration of tricalcic silicate.

The retarding effect of the addition was interpreted as the result of a double action of the organic compound: 1) the latter produces a decrease in the solubility of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the solution thus slowing down the transformation of the lime-richer and less porous hydrosilicate, deposited on the anhydrous silicate, into the lime-poorer and more porous hydrosilicate; 2) the molecules of the organic compound compete with the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules for being adsorbed on the hydrated product thus reducing its free surface exposed to the action of water.

La reazione di idratazione del silicato tricalcico può essere così schematizzata:



Secondo un meccanismo accettato nelle sue linee essenziali, da numerosi ricercatori (<sup>1-4</sup>) il rapporto molare  $\text{CaO}/\text{SiO}_2(y)$  del-

(\*) Roma. — Istituto di Chimica Industriale ed Applicata dell'Università - Facoltà di Ingegneria.

(\*\*) Cagliari. — Istituto di Chimica Applicata e Metallurgia dell'Università - Facoltà di Ingegneria.

Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

(<sup>1</sup>) D. L. KANTRO, S. BRUNAUER e C. H. WEISE, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1804 (1962).

(<sup>2</sup>) H. N. STEIN e J. M. STEVELS, *J. Appl. Chem.*, **14**, 338 (1964).

(<sup>3</sup>) R. KONDO e M. DAIMON, *J. Am. Cer. Soc.*, **52**, 503 (1969).

(<sup>4</sup>) M. COLLEPARDI, G. ROSSI e M. C. SPIGA, L'idratazione del silicato tricalcico in presenza di elettroliti, questo Volume, pag. 137.

l'idrosilicato di calcio diminuisce nel tempo da un valore massimo di 3 a un minimo di circa 1,5.

Durante l'idratazione in pasta (rapporto in peso  $H_2O/3CaO.SiO_2 \approx 0,5$ ) si forma inizialmente un idrosilicato con rapporto molare  $CaO/SiO_2$  prossimo a 3 che, rivestendo il silicato anidro, rallenta il processo d'idratazione a causa della sua scarsa porosità.

Il rallentamento ha una durata di qualche ora e praticamente termina quando dall'idrosilicato con  $y \approx 3$  si formano i « nuclei » di un prodotto meno ricco in calce ( $y = 2 \div 1,5$ ) e più poroso. Il passaggio dal primo al secondo idrosilicato avviene mediante diffusione degli ioni  $Ca^{+2}$  ed  $OH^-$  dall'interno verso l'esterno della pellicola, e dalle caratteristiche cinetiche di questa trasformazione dipende la velocità d'idratazione nelle successive 8-10 ore. Per quanto detto, la velocità di reazione aumenta progressivamente perchè l'acqua diffonde attraverso una pellicola che diventa nel complesso più porosa.

Al termine del periodo di accelerazione il prodotto idratato è costituito, oltre che dal  $Ca(OH)_2$ , dall'idrosilicato con  $y = 2 \div 1,5$ . Da questo momento l'idratazione procede con una velocità che diminuisce gradualmente nel tempo, a causa del progressivo aumento di spessore di prodotto idratato attraverso il quale l'acqua deve diffondere prima di raggiungere il silicato anidro.

Osservazioni al microscopio elettronico mostrano che, l'idrosilicato, inizialmente di forma laminare, assume quasi completamente un aspetto fibroso nel giro di qualche giorno d'idratazione. Secondo Brunauer<sup>(5)</sup> le fibre sono in realtà dei tubetti ottenuti per arrotolamento delle lamine, analogamente a quanto osservato nella struttura delle particelle di halloisite<sup>(6)</sup>. La trasformazione delle lamine in tubetti è confermata dalla brusca diminuzione di area superficiale specifica, determinata mediante adsorbimento di  $N_2$ , che si verifica nello stesso periodo in cui avviene l'arrotolamento<sup>(7)</sup>. Successivamente lo sviluppo superficiale del prodotto idratato diminuisce più lentamente senza che al microscopio elettronico siano osservabili ulteriori trasformazioni morfologiche<sup>(8-9)</sup>: il fenomeno è attribuito

<sup>(5)</sup> S. BRUNAUER, Development Laboratories of the Portland Cement Association, Research Department Bulletin 138.

<sup>(6)</sup> W. EITEL, Silicate Science, Academic Press, New York-London, vol. I, (1964).

<sup>(7)</sup> M. COLLEPARDI, G. ROSSI e G. USAI, Ind. It. Cemento, 38, 657 (1968).

<sup>(8)</sup> M. COLLEPARDI, G. ROSSI e M. C. SPIGA, Rendic. Accademia Nazionale dei XL, Serie IV, vol. XVIII, nov. (1968).

<sup>(9)</sup> M. COLLEPARDI, L. MASSIDDA e G. USAI, La cinetica e il meccanismo d'invecchiamento del gelo tobermoritico (in corso di pubblicazione su Il Cemento).

all'invecchiamento dell'idrosilicato e consiste probabilmente nella condensazione di gruppi Si-OH sulla superficie delle particelle<sup>(9-10)</sup>.

L'obiettivo del presente lavoro è lo studio dell'idratazione del silicato tricalcico in presenza di alcuni solventi organici miscibili con l'acqua. La ricerca, i cui risultati sono riportati in questa nota, riguarda l'idratazione in pasta: essa ha lo scopo di studiare l'influenza della composizione della fase liquida sulla velocità d'idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , e di confermare, con dati ottenuti in condizioni sperimentali diverse, il meccanismo ipotizzato sopra riportato.

## PARTE SPERIMENTALE

a) *Materiali*. — Il silicato tricalcico preparato secondo le modalità precedentemente descritte<sup>(1)</sup>, presenta un contenuto di CaO libero dello 0,30%. Esso è macinato fino ad un'area superficiale specifica di  $3000\text{ cm}^2/\text{g}$  e viene quindi mescolato per 2 min. con acqua o con soluzioni acquose di composti organici (alcool metilico, etilico, normal propilico, iso-propilico e p-diossano, tutti puri per analisi). Il rapporto in peso  $\text{H}_2\text{O}/3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  è sempre 0,50.

b) *Metodi*. — Ad un tempo prefissato, le paste, idratate in termostato a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , sono macinate in presenza di alcool etilico assoluto per arrestare l'idratazione. Le sospensioni sono filtrate ed evacuate, mediante pompa a diffusione a  $25^\circ\text{C}$ , fino ad ottenere un vuoto di  $10^{-6}\text{ mm Hg}$ . Sui campioni sono quindi determinati il per cento di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libero, per estrazione con solvente<sup>(11)</sup>, e di silicato idratato per analisi ai raggi X del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  non combinato<sup>(12)</sup>. Questi valori sono poi riferiti a un grammo di campione anidro mediante la determinazione della perdita a fuoco. Su alcune paste sono inoltre eseguite le isoterme di adsorbimento e sono quindi calcolate l'area superficiale e la distribuzione dimensionale dei pori per grammo di prodotto idratato<sup>(7)</sup>. Gli stessi campioni, dispersi in alcool etilico, sono osservati infine al microscopio elettronico Philips EM 100.

Nelle soluzioni acquose impiegate per l'idratazione del silicato è determinata la solubilità del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $25^\circ\text{C}$ , dosando sia il calcio che l'alcalinità dopo aver filtrato le sospensioni mantenute in agitazione per due settimane in termostato rotante.

<sup>(9)</sup> A. RIO, A. CELANI e A. SAINI, *Il Cemento*, 1, 17 (1970).

<sup>(11)</sup> E. E. PRESSLER, S. BRUNAUER, D. L. KANTRO e C. H. WEISE, *Anal. Chem.*, 33, 877 (1971).

<sup>(12)</sup> L. E. COPELAND e R. H. BRAGG, *Anal. Chem.*, 30, 196 (1958).

## RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

Nella fig. 1 sono riportati i valori delle frazioni di silicato idratato in funzione del tempo. In queste prove, nelle soluzioni acquose la frazione molare dell'acqua è sempre fissata eguale a 0,75. Le paste sono idratate per un tempo compreso tra 14 e 800 ore. Durante la stagionatura sperimentata, la frazione di silicato idratato con acqua pura risulta sempre maggiore di quella che si ottiene con le soluzioni idroalcoliche o con la soluzione acquosa di diossano. L'aggiunta di un composto organico provoca un aumento del periodo di induzione ed un abbassamento della velocità di reazione sia nel periodo di accelerazione, come si può dedurre dalla minore pendenza delle curve in corrispondenza del flesso, sia nel periodo di decadimento come testimonia la diminuzione della pendenza delle curve dopo il flesso. L'effetto ritardante provocato dall'aggiunta del composto organico è massimo per il diossano e minimo per gli alcoli propilici, con un comportamento intermedio per l'alcool etilico e metilico.

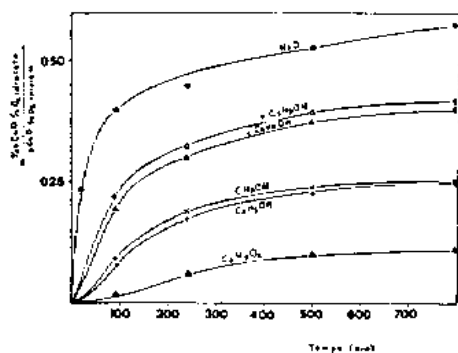


FIG. 1. - Silicato tricalcico idratato in funzione del tempo

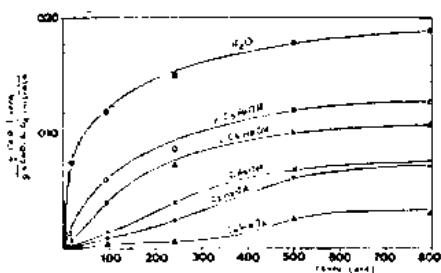


FIG. 2. - Calce d'idrolisi in funzione del tempo

I dati riportati nella fig. 2, concernenti le frazioni di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  d'idrolisi presente negli stessi campioni idratati alle diverse stagionature, confermano qualitativamente l'andamento osservato per il silicato idratato. Nei valori della calce d'idrolisi esiste, tuttavia, una maggiore differenza tra i due campioni idratati con gli alcoli propilici, così come tra quelli ottenuti in presenza di alcool metilico ed etilico. Ciò è dovuto al diverso rapporto molare  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  dell'idrosilicato ottenuto con le diverse soluzioni, come mostrano i dati riportati nella tabella I: si osserva, in ogni caso, una graduale diminuzione del suddetto rapporto all'aumentare del grado di idratazione.

TABELLA I.

RAPPORTI MOLARI CaO/SiO<sub>2</sub> NELL'IDROSILICATO DI CALCIO

Tempo (ore)	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
15	1,76	2,85	2,90	2,40	2,70	2,95
90	1,77	2,28	2,55	1,86	2,10	2,70
240	1,66	2,05	2,40	1,76	1,98	2,37
500	1,64	1,84	1,96	1,77	1,90	2,02
800	1,60	1,80	1,86	1,74	1,87	1,96

TABELLA II.

AREA SUPERFICIALE SPECIFICA DELL'IDROSILICATO  
DOPO 4 GIORNI D'IDRATAZIONE  
(m<sup>2</sup>/g.C<sub>3</sub>S idr.)

	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	57	614	343	254	108	104
Scum (m <sup>2</sup> /g)	50	570	313	201	97	93
Vcum (cm <sup>3</sup> /g)	0,07	0,66	0,33	0,21	0,10	0,09
r (Å)	42,5	43,8	32,9	34,0	36,6	37,0

S<sub>BET</sub> : area superficiale specifica determinata secondo il metodo B.E.T.  
 Scum : area superficiale specifica determinata dalla distribuzione dei pori  
 Vcum : volume cumulativo dei pori presenti nel prodotto idratato  
 r : raggio medio dei pori

TABELLA III.

SOLUBILITÀ DELLA CALCE (ESPRESSA IN G DI CaO PER LITRO DI SOLUZIONE)  
A 25°C IN ACQUA ED IN SOLUZIONI ACQUOSE DI SOLVENTI ORGANICI  
(FRAZIONE MOLARE DEL COMPOSTO ORGANICO = 0,25)

H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
1,20	0,80	0,17	0,15	0,09	0,18

Nelle figg. 3 e 4 sono mostrate le velocità medie di reazione entro le prime 14 ore in funzione della composizione delle soluzioni acquose contenenti rispettivamente alcool etilico e diossano. Si può osservare che, per entrambi i composti organici, la velocità d'idratazione, diminuisce esponenzialmente all'aumentare della frazione molare del composto organico.

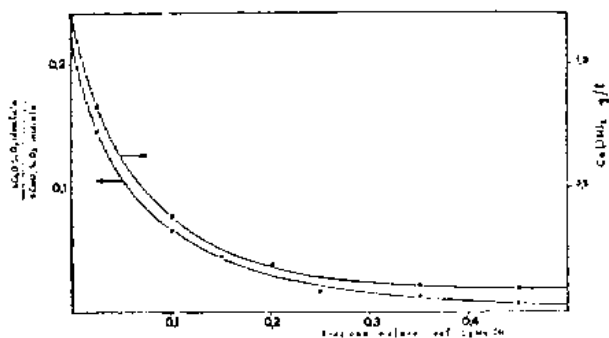


FIG. 3. - Silicato tricalcico idratato a 14<sup>h</sup> e solubilità della calce in funzione della composizione della soluzione acquosa di C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

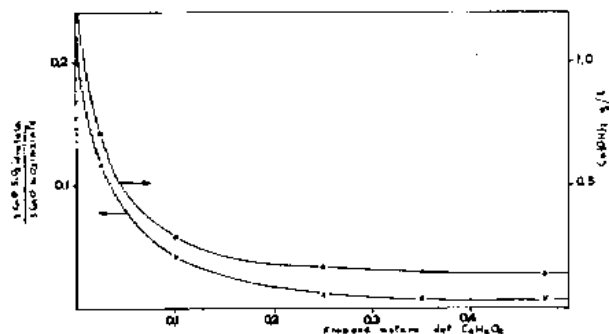


FIG. 4. - Silicato tricalcico idratato a 14<sup>h</sup> e solubilità della calce in funzione della composizione della soluzione acquosa di C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

I risultati riguardanti le caratteristiche superficiali dei solidi idratati sono riassunti nella tabella III. I dati indicano che l'aggiunta di un alcool (frazione molare = 0,25) provoca la formazione di prodotti idratati aventi un maggiore sviluppo superficiale, con un effetto tanto più forte quanto più piccolo è il gruppo alchilico dell'alcool. Dopo 4 giorni di idratazione l'area superficiale specifica del prodotto idratato con sola acqua è 57 m<sup>2</sup>/g, mentre i corrispondenti valori con diossano, alcool metilico, etilico e propilico sono rispettivamente 614,

343, 254 e 108 m<sup>2</sup>/g. Un analogo andamento si riscontra per i volumi totali di N<sub>2</sub> assorbito. Questi risultati sono confermati dalle funzioni di distribuzione dimensionale dei pori riportate nei grafici della fig. 5.

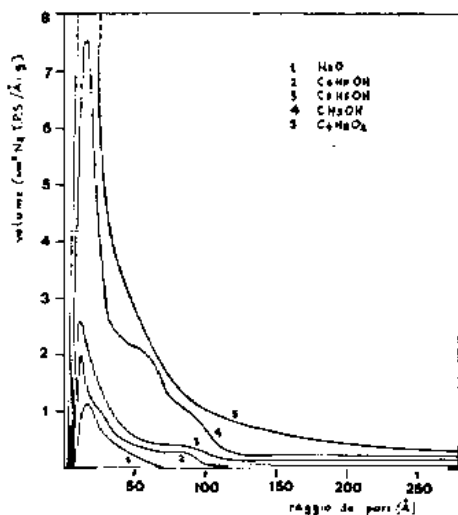


FIG.: 5 - Funzione di distribuzione dimensionale del raggio dei pori nella frazione idratata di silicato tricalcico (tempo=96<sup>h</sup>; frazione molare dei composti organici = 0,25)

7) ed etilico (fig. 8) ed è praticamente assente in quelli ottenuti con diossano ed alcool metilico (fig. 9). Per aggiunta di un alcool, quindi,

Il volume corrispondente ad una determinata classe di pori risulta molto maggiore dei campioni idratati con CH<sub>3</sub>OH, che non in quelli ottenuti con H<sub>2</sub>O pura, mentre un andamento intermedio presentano gli alcoli propilici ed etilico.

Le osservazioni al microscopio elettronico (fig. da 6 a 9) mettono in evidenza la sostanziale differenza della morfologia dei prodotti idratati con acqua e con soluzioni dei solventi organici. La percentuale di idrosilicato di calcio a struttura fibrosa, che è elevatissima nei campioni preparati con sola acqua (fig. 6), diminuisce fortemente in quelli idratati in presenza degli alcoli propilici (fig.



FIG. 6. - Fotografia al microscopio elettronico del campione idratato a 96<sup>h</sup> con sola acqua

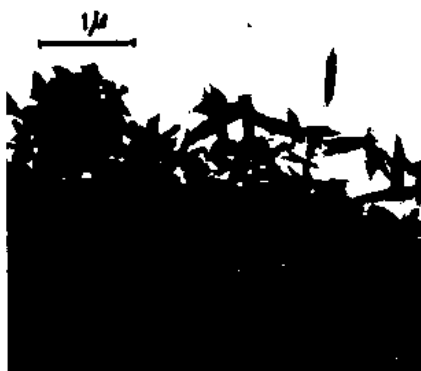


FIG. 7. - Fotografia al microscopio elettronico del campione idratato a 96<sup>h</sup> con alcool-n-propilico

le lamine sono più stabili; esse presentano cioè una tendenza all'arrotolamento in tubetti tanto minore quanto più piccolo è il gruppo alchilico dell'alcool. In presenza di questo, inoltre, anche nei casi in cui la suddetta trasformazione avviene quantitativamente in mi-



FIG. 8. - Fotografia al microscopio elettronico del campione idratato a 96<sup>h</sup> con alcool etilico



FIG. 9. - Fotografia al microscopio elettronico del campione idratato a 96<sup>h</sup> con alcool metilico

sura apprezzabile, come nei campioni idratati con soluzioni di alcool propilico ed etilico, la dimensione dei tubetti è molto maggiore. In altre parole in presenza di un alcool, l'arrotolamento, anche quando avviene, risulta qualitativamente diverso e non provoca la formazione delle fibre sottilissime osservabili nei campioni idratati con sola acqua.

La natura cristallina della calce d'idrolisi non varia apprezzabilmente se l'idratazione è condotta in presenza di alcool: sia nei campioni idratati con sola acqua, sia in quelli ottenuti con le soluzioni idroalcooliche, le intensità dei riflessi ai raggi X relativi al  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aumentano proporzionalmente con l'aumentare dell'idrossido determinato con il metodo proposto da Pressler e collaboratori<sup>(1)</sup>. Le osservazioni al microscopio elettronico confermano la presenza di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  cristallina (fig. 10), anche nei campioni idratati con la soluzione di alcool n-propilico dove la solubilità della calce è relativamente bassa.



FIG. 10. - Fotografia al microscopio elettronico del campione idratato a 96<sup>h</sup> con alcool etilico: cristalli di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



## INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI

L'andamento nel tempo del rapporto molare  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  dell'idrosilicato ottenuto in presenza dei diversi solventi organici mostra la dipendenza della velocità di idratazione (fig. 1) dalla velocità di trasformazione dell'idrosilicato più ricco in quello più povero in calce (tabella I). L'aggiunta di un solvente organico provoca un aumento del periodo di induzione tanto maggiore quanto più a lungo si mantiene elevato il rapporto molare  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  dell'idrosilicato.

Per spiegare l'effetto ritardante esercitato dai solventi organici qui sperimentati sull'idratazione del  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , si può ammettere l'intervento di due fattori.

Il primo riguarda la solubilità del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nella soluzione impiegata per l'idratazione. Una diminuzione dell'azione « dilavante » sulla calce da parte della fase liquida in contatto con le particelle di silicato, ha un effetto negativo sulla velocità di trasformazione dell'idrosilicato poco poroso ad elevato rapporto molare  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  in quello meno ricco in calce e più poroso. Ciò provoca un aumento del periodo di induzione ed una diminuzione della velocità di idratazione nel periodo di accelerazione. La solubilità del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in acqua è maggiore che nelle soluzioni idroalcoliche (tabella III), e la diminuzione è più forte quanto più grande è il gruppo alchilico, mentre il diossano presenta un comportamento praticamente identico a quello dell'alcool etilico. Tra i due isomeri dell'alcool propilico, quello a catena normale discioglie più calce di quello ramificato.

Il secondo fattore è rappresentato dall'adsorbimento competitivo sulla superficie del prodotto idratato delle molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  e di quelle organiche. Queste ultime sono tanto più intensamente adsorbite quanto più corta è la catena alchilica e quanto maggiori sono la forza ed il numero dei legami idrogeno che si stabiliscono tra i gruppi OH presenti sulla superficie del prodotto idratato e le molecole dei composti organici. Nella serie degli alcoli, la forza del legame idrogeno, dovuto al gruppo funzionale ossidrilico, diminuisce con l'aumentare del numero degli atomi di carbonio a causa della repulsione esercitata dal metile e dai metileni sugli elettroni di legame nell'ossidrilico. Nell'alcool isopropilico questo effetto è leggermente maggiore che non nell'alcool normal-propilico, a causa dei due gruppi metilici ramificati. Per quanto concerne il diossano, occorre tener presente che ogni molecola di questo composto è in grado di formare due legami idrogeno con i gruppi OH dell'idrosilicato, mediante i due atomi di ossigeno in posizione para. In conseguenza dell'adsorbimento delle molecole organiche, la trasformazione morfo-

logica da lamine in tubetti, osservata nei campioni idratati con sola acqua, risulta ostacolata. Maggiore è la quantità di composto organico adsorbito, minore sarà la tendenza all'arrotolamento delle lamine in tubetti (fig. 6-9), e maggiore sarà quindi lo sviluppo superficiale dei prodotti idratati (tabella III e fig. 5). I valori di area superficiale specifica riportati in tabella III diminuiscono secondo la serie:



ed indicano la tendenza del composto organico ad essere adsorbito sulla superficie dell'idrosilicato di calcio idrato. La tendenza delle molecole organiche ad essere adsorbite sarà quindi inversamente proporzionale alla superficie specifica determinata per adsorbimento dell'azoto. Nella figura 11 sono riportati i reciproci di quest'ultima grandezza in funzione del tipo di composto organico: i valori aumentano dal metilico all'isopropilico nella serie degli alcoli mentre il diossano presenta il valore minimo a causa del maggior numero di legami idrogeno.

Sulla base di quanto sopra esposto si può concludere che, per interpretare l'effetto dell'aggiunta dei composti sperimentati nel presente lavoro, occorre tener conto

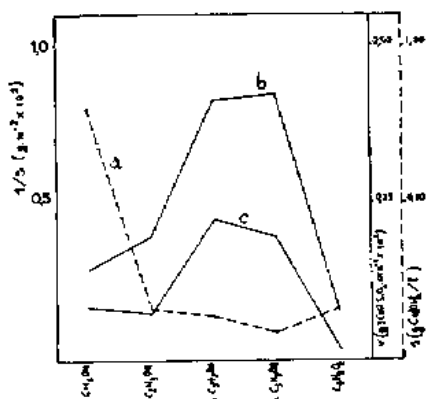


FIG. 11. - Solubilità  $s$  del  $Ca(OH)_2$  nelle soluzioni acquose (a); reciproco  $1/S$  dell'area superficiale specifica B.E.T. (b); velocità media di reazione  $v$  nelle prime 100 ore in funzione del tipo di composto organico aggiunto (c)

sia della diminuzione della solubilità del  $Ca(OH)_2$  nella fase liquida, sia dell'ostacolo frapposto dalle molecole organiche adsorbite alla diffusione dell'acqua verso il silicato anidro e degli ioni  $Ca^{2+}$  e  $OH^-$  verso la fase liquida. Passando dall'alcool metilico all'isopropilico, attraverso l'etilico e il normal propilico, diminuisce la solubilità del  $Ca(OH)_2$  nelle corrispondenti soluzioni idroalcoliche (curva a fig. 11), ma diminuisce anche la tendenza delle corrispondenti molecole ad essere adsorbite (fig. 11 b). L'influenza esercitata da ciascun alcool sulla velocità d'idratazione (curva c fig. 11) sarà la risultante dei due effetti sopra menzionati,

cosicché l'azione ritardante è minima per l'alcool normal propilico e massima per l'alcool etilico.

Il diossano diminuisce la velocità d'idratazione del silicato tricalcico più energicamente dell'alcool etilico, sebbene le soluzioni acquose dei composti presentino praticamente la stessa solubilità nei confronti del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Il diverso comportamento è attribuibile al maggior numero di legami idrogeno che si possono stabilire tra le molecole del diossano e i gruppi OH del prodotto idratato.

La velocità d'idratazione del silicato diminuisce inoltre con l'aumentare della frazione molare del composto organico nella soluzione non linearmente, come ci si potrebbe aspettare se questo si comportasse da inerte, ma esponenzialmente (fig. 3 e 4). Ciò è dovuto al fatto che, con l'aumento della concentrazione dell'alcool o del diossano nella fase liquida, diminuisce non solo la solubilità del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in soluzione, ma anche la frazione di superficie non ricoperta esposta all'azione dell'acqua.

### CONCLUSIONI

I risultati di questo lavoro confermano che, anche in soluzioni acquose di solventi organici, la velocità di trasformazione dell'idrosilicato meno poroso ed a più elevato rapporto  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  in quello più poroso e meno ricco in  $\text{CaO}$  influenza sia la durata del periodo d'induzione, sia la velocità di reazione nel periodo di accelerazione (?).

Viene confermata, inoltre, l'ipotesi che la diminuzione di area superficiale specifica osservata durante i primi giorni di idratazione è dovuta alla trasformazione morfologica delle lamine di idrosilicato in un prodotto a struttura fibrosa (?).

Gli Autori ringraziano vivamente il Prof. Renato Turriziani per l'utile discussione del lavoro.

Gli Autori desiderano ringraziare vivamente l'ing. Giovanni Rossi per le osservazioni al microscopio elettronico, effettuate presso il Centro di Microscopia Elettronica dell'Università di Cagliari, la sig.na M. Caterina Spiga per l'esecuzione delle analisi quantitative ai raggi X e delle analisi chimiche, ed il dr. Giorgio Usai per la determinazione delle isoterme di adsorbimento di azoto.

Ricevuto il 28 dicembre 1970.

Accettato per la pubblicazione il 23 febbraio 1971.