

SANTARELLI L.

Impiego del microscopio metallografico nello studio di materiali non metallici.

La comunicazione che presento a questo Convegno tratta dell'impiego, nello studio di alcuni materiali non metallici, del microscopio per riflessione, fino a pochi anni or sono impiegato esclusivamente in metallografia.

Il merito dell'applicazione di questo apparecchio in un campo diverso da quello della metallografia spetta al prof. Tavasci del Politecnico di Milano, che nel 1934 pubblicava una interessante memoria (1) sulla struttura dei clinker di cemento portland, nel cui studio veniva applicato per la prima volta, in modo razionale, il microscopio metallografico, che dette risultati magnifici, permettendo di studiare la struttura di alcuni costituenti che non si erano potuti identificare col microscopio polarizzatore, fino allora usato per queste ricerche. In questo primo studio il Tavasci, partendo da prodotti di sintesi, fissa i vari reattivi da usarsi per mettere in evidenza i due costituenti principali già identificati nei clinker di cemento portland per mezzo del microscopio polarizzatore e cioè l'alite, costituita essenzialmente da silicato tricalcico, e la belite (silicato bicalcico), oltre agli elementi costitutivi della massa magmatica (celite) e cioè l'alluminato tricalcico e l'allumino-ferrite di calcio, noto sotto il nome di brownmillerite. Fissati in tal modo i prin-

(1) B. TAVASCI, «Giornale di chimica industriale ed applicata», novembre 1934.

cipali reattivi speciali, il Tavasci passò alla identificazione dei vari costituenti nei clinker di cemento.

Il vantaggio principale che il microscopio per riflessione presenta in questo campo rispetto al microscopio polarizzatore, che era stato usato fin da Le Chatelier (1887) e dal Törneboms (1897) è quello di permettere di adottare elevati ingrandimenti pur mantenendo nettissime immagini, senza incorrere nel pericolo di sovrapposizione di cristalli, ciò che facilmente si verifica nelle sezioni sottili di clinker, nelle quali i cristalli dei vari costituenti, per le loro minime dimensioni che raggiungono per alcuni di essi i 2 μ , molto spesso si sovrappongono nello spessore della lamina.

Con questo metodo di indagine, il Tavasci ha potuto dimostrare per via microscopica la presenza nella celite dell'alluminato tricalcico, riconosciuto allora soltanto per via röntgenografica, e portare un notevole contributo alla identificazione di varie forme di belite in rapporto alle forme allotropiche del silicato bicalcico. Dopo questo primo esempio, così probatorio, di questa applicazione, il microscopio metallografico ha avuto sempre più vasto impiego nello studio dei cementi e di altri prodotti nel campo dei silicati, in tutti quei prodotti cioè nei quali, data la struttura molto minuta, si ha un notevole vantaggio nella osservazione per riflessione, che permette di ottenere con forti ingrandimenti una elevata nitidezza.

Nel campo dei cementi si può dire che questo metodo microscopico di indagine è ormai universalmente adottato, come risulta infatti dalla relazione presentata dal Bogue del National Bureau of Standard al Convegno dei Chimici del cemento a Stoccolma nel 1938 (1), nella quale il relatore illustrò, oltre ai lavori del Tavasci, quelli dell'Insley (2), che estende il campo di ricerca ai costituenti minori, con particolare riguardo alla magnesia identificabile sotto forma di periclasio ed alla massa interstiziale, nella quale distingue i due costituenti già identificati dal Tavasci (alluminato

(1) « Proc. of the Symposium of the Ch. of Cem. », Stockholm, 1938.

(2) INSLEY, « Nat. Bureau of St. J. Res. », R. P., 917, 1936; INSLEY e MAC MURDIE, « Bureau of St. J. Res. », R. P. 1074, 1938.

tricalcico e brownmillerite) ed i composti degli alcali, fin allora non ben identificati. In queste prime ricerche l'utilità del microscopio metallografico appare ben netta permettendo di risolvere questioni molto dibattute, per merito della elevatissima nettezza delle osservazioni, che possono essere spinte fino ad ingrandimenti di 1000 diametri senza ridurre la nitidezza della immagine. Ricordo fra gli altri importanti lavori eseguiti dal Tavasci con l'ausilio di questo importante apparecchio la revisione dei sistemi $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ (1), $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (2), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3), revisione che ha portato a importanti modifiche ai sistemi precedentemente studiati.

Dai Laboratori scientifici delle Università e degli Istituti sperimentali statali questo metodo ha preso ben presto piede anche nei Laboratori industriali, segno chiaro questo della riconosciuta utilità della sua applicazione ai problemi pratici inerenti alla tecnica. Una applicazione di questo controllo nel campo industriale è stata eseguita recentemente nel Laboratorio Centrale della « Italcementi », dove da poco più di un anno è stato adottato il microscopio metallografico nei lavori di ricerca e di controllo. Lo studio cui mi riferisco tratta della variazione apportata dal trattamento termico alla struttura dei clinker di cemento idraulico normale.

I trattamenti termici sperimentati consistevano in una ricottura alla temperatura di 1500° seguita da raffreddamento lentissimo fino alla temperatura di formazione della fase liquida e permanenza a questa temperatura per varie ore, in modo da permettere al magma di porsi in completo equilibrio col solido preesistente, formato in quantità preponderante da alite. Questo trattamento termico, atto a riportare alla struttura di equilibrio clinker che nella cottura industriale hanno subito un raffreddamento troppo rapido, è stato eseguito in parallelo al trattamento opposto, cioè alla tempera in acqua, che dovrebbe portare ad una struttura molto diversa da quella che compete al completo equilibrio

- (1) B. TAVASCI, « Annali di Chimica Applicata », vol. 26, fasc. 7.
- (2) B. TAVASCI, « La Chimica e l'Industria », luglio 1935.
- (3) B. TAVASCI, « La Chimica e l'Industria », luglio 1936.

cristallino, dando luogo alla formazione di notevole quantità di vetro.

Senza entrare in troppi particolari, che esorbitano dalla brevità di questa comunicazione, accennerò soltanto che queste variazioni nella struttura dei clinker sono previste dallo studio teorico, sviluppato molto acutamente in una trattazione del Lea (1), che, in base allo studio del sistema $\text{CaO}-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, prevede per i clinker temprati o che hanno subito un raffreddamento rapido una maggiore quantità di alite di quella competente alla struttura di equilibrio. Per effetto della ricottura una parte dei cristalli di alite dovrebbe scomparire in seguito ad una reazione secondaria con la fase liquida, che riporterebbe la struttura all'equilibrio previsto in base allo studio chimico-fisico del sistema.

Un controllo sistematico su vari clinker industriali mi ha permesso di verificare in modo chiarissimo lo svolgersi della reazione secondaria fra magma ed alite, controllando la variazione nella struttura di questa e della massa fondamentale di seconda consolidazione.

Ho potuto seguire l'effetto della reazione secondaria, prevista teoricamente da Lea, con l'attacco di cristalli prismatici di alite, per mezzo del magma circostante, in clinker che avevano subito industrialmente un rapido raffreddamento e, sottoposti successivamente in laboratorio al trattamento termico, cui ho già accennato.

L'effetto dell'attacco è stato molto netto: si è potuta osservare la netta corrosione dei cristalli primari di alite, con formazione sui bordi ed anche nell'interno di belite secondaria, in forma di granuli molto frastagliati, indizio della elevata viscosità della fase liquida in seno alla quale si sono formati. D'altro lato la massa fondamentale di seconda consolidazione ha subito anch'essa una variazione netta, con l'apparire a lato della brownmillerite di grosse masse cristalline prismatiche, colorate dall'attacco con acido nitrico e con acqua, identificate, in seguito a confronto con prodotti di sintesi, come alluminato tricalcico.

(1) F. M. LEA, « Cem. e Cem. Man. », febbraio 1935.

Nei prodotti temprati i cristalli di alite appaiono invece in forma prismatica od esagonale, a contorni ben netti, immersi in una massa fondamentale costituita essenzialmente da fase vetrosa, che si colora con l'attacco con acqua distillata.

Le microfotografie 1 e 2, eseguite su provini attaccati con acido nitrico all'1 % in alcool isoamilico, mettono in evidenza la struttura di un clinker industriale che ha subito un raffreddamento molto rapido, come si deduce dalla eccedenza dei cristalli prismatici di alite sulla quantità calcolabile in base all'analisi, che porterebbe al valore del 45 %. Interessante, per mettere in rilievo la maggior nitidezza della microfotografia ottenuta per riflessione, è il confronto con la figura 3, nella quale è riprodotta la microfotografia per trasparenza a nicol paralleli di una sezione ricavata dallo stesso materiale.

Il trattamento termico su questo clinker ha determinato una netta variazione nella struttura, come si nota dalla fotografia 4 eseguita a 150 ingrandimenti e dalla fotografia 5 ($\times 600$) su preparati ricavati da prodotto trattato termicamente. Si osservino infatti i cristalli di alite — originariamente a contorni prismatici ben netti — corrosi dal magma circostante con separazione di granuli rotondeggianti di belite secondaria e formazione, in seno alla massa magmatica, di masse cristalline, che risultano essere alluminato tricalcico, la cui identità è stata controllata in preparati di prodotti sintetici del sistema binario: brownmillerite-alluminato tricalcico (figura 6). Nella microfotografia 7, eseguita sullo stesso clinker attaccato con soluzione acquosa di borace, è messo in evidenza l'attacco dei cristalli di alite e si notano anche cristallini di periclasio.

Un secondo clinker, anch'esso di normale produzione industriale, presenta una struttura sensibilmente diversa dal precedente: si nota infatti un inizio di reazione secondaria fra i cristalli di alite ed il magma, con formazione di granuli di belite secondaria, ciò che sta ad indicare che questo clinker ha subito un raffreddamento nettamente più lento. Si osservi la microfotografia 8, nella quale appare un grosso cristallo di alite parzialmente corrosivo, con formazione ai suoi bordi

di granuli di belite. In altri preparati dello stesso clinker ho osservato una formazione caratteristica di belite che merita di essere illustrata. Si osservi a tale scopo la microfotografia 9 a 250 ingrandimenti, nella quale appaiono cristalli prismatici aghiformi di belite, che tendono a riunirsi in ammassi rotondeggianti, nella forma cioè nella quale siamo soliti vedere la belite. Questa formazione si vede ancora meglio nella fotografia 10 a 700 ingrandimenti.

Questa osservazione dimostrerebbe che i granuli di belite sono dovuti a formazione polisintetica da cristalli elementari prismatici, la cui traccia di geminazione permane in molti granuli sotto forma di strie.

Lo studio di cui ho dato un cenno è stato applicato a vari clinker industriali ed ha permesso di iniziare un controllo importantissimo agli effetti della fabbricazione, perchè permette di verificare l'effetto non trascurabile che la velocità di raffreddamento ha sulla struttura del clinker, che porta anche a variazioni sensibili nelle caratteristiche idrauliche del prodotto e, come hanno messo in evidenza recentemente Tavasci e Cereseto (1) su « Chimica e Industria », anche sulla sua macinabilità.

Si vede che si possono applicare allo studio dei cementi con successo gli stessi metodi seguiti per i materiali metallici, che hanno contribuito in modo notevole allo sviluppo della metallurgia. Sono metodi che si basano sulla morfologia dei vari costituenti, ma hanno il grande ausilio delle reazioni microchimiche che si provocano con l'impiego di adatti reattivi, che permettono di ottenere distinzioni ben nette.

Sempre nel campo dei cementi altra possibilità di impiego si apre al microscopio metallografico e precisamente quello dello studio delle materie prime ed in special modo delle marne e dei calcari marnosi. Da alcune prime prove iniziate nel laboratorio « Italcementi » risulta che si possono eseguire buone osservazioni a forti ingrandimenti su calcari compatti mediante l'impiego di adatti reagenti: acido acetico per mettere in evidenza la calcite, acido fluoridrico per il quarzo e

(1) TAVASCI e CERESETO, « La Chimica e l'Industria », marzo 1941.

per le sostanze argillose che si distinguono per successiva colorazione con adatti pigmenti.

Le figure 11 e 12 riproducono la struttura di un calcare silicioso, con la calcite messa in evidenza dall'attacco con acido acetico 1 : 20 (figura 9 a 500 ingrandimenti) e con il quarzo colorato dall'acido fluoridrico 1 : 20 (figura 10 a 250 ingrandimenti).

L'esame microscopico delle marne e dei calcari ha una particolare importanza tecnica per determinare la distribuzione e le dimensioni dei vari costituenti nelle materie prime, fattori questi che hanno notevole importanza agli effetti della attitudine alla cottura.

Sono problemi questi che interessano un vasto campo della industria dei silicati, che va dai cementi ai refrattari, alle ceramiche, problemi che, se studiati con metodo, con l'ausilio dei migliori mezzi di indagine a disposizione del tecnico, possono portare un notevole contributo al miglioramento della produzione. Mi è sembrato quindi che avesse qualche interesse segnalare in una rapida rassegna quanto si è già ottenuto con l'applicazione del microscopio per riflessione in questo vasto campo, nel quale si sono avuti risultati brillanti, che incoraggiano ad estenderne razionalmente l'impiego, al lato del microscopio polarizzatore, nello studio di altri materiali artificiali o naturali che, per la loro struttura minuta o per la loro opacità, mal si prestano ad una facile osservazione col microscopio per trasparenza.

Bergamo - Lab. Chimico Centrale della S. A. « Italcementi ».

TAVOLA I.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

- Fig. 1. - Clinker industriale - attacco con acido nitrico (150 X).
- Fig. 2. - Clinker industriale - attacco con acido nitrico (150 X).
- Fig. 3. - Clinker industriale - microfotografia con microscopio mineralogico, nicol paralleli (84 X).
- Fig. 4. - Clinker sottoposto a trattamento termico - attacco con acido nitrico (150 X).
- Fig. 5. - Clinker sottoposto a trattamento termico - attacco con acido nitrico (600 X).
- Fig. 6. - Prodotto di sintesi (alluminato tricalcico + brownmillerite) attacco con H_2O . (250 X).



Fig. 1

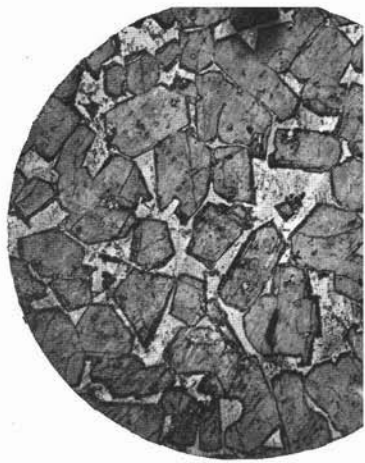


Fig. 2

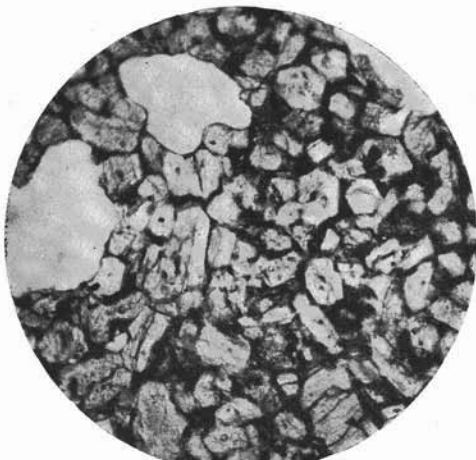


Fig. 3

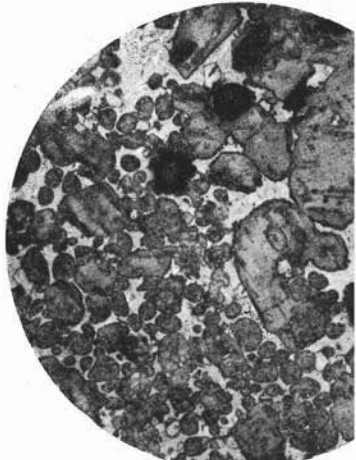


Fig. 4

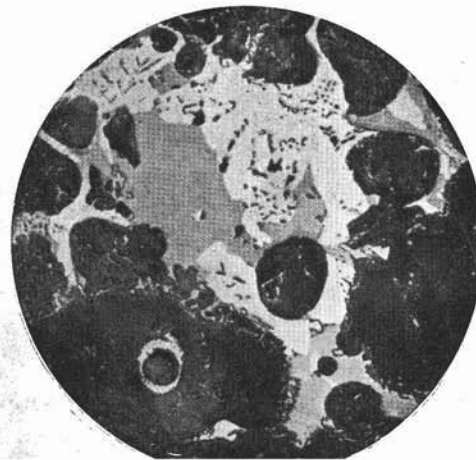


TAVOLA II.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA II

- Fig. 7. - Clinker sottoposto a trattamento termico. Cristalli corrosi di alite e cristalli di periclasio. Attacco con borace (150 X).
- Fig. 8. - Grosso cristallo di alite corrosivo, in clinker industriale - attacco con acido nitrico (400 X).
- Fig. 9. - Formazione di granuli di belite in clinker industriale - attacco con acido nitrico (250 X).
- Fig. 10. - Formazione di granuli di belite in clinker industriale (700 X).
- Fig. 11. - Calcare silicioso - cristalli di calcite - attacco con acido acetico 1 : 20 - (500 X).
- Fig. 12. - Calcare silicioso - masse di quarzo - attacco con HF 1 : 20. (250 X).

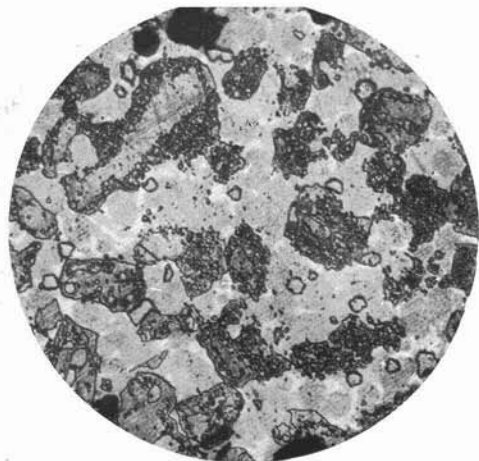


Fig. 7



Fig. 8

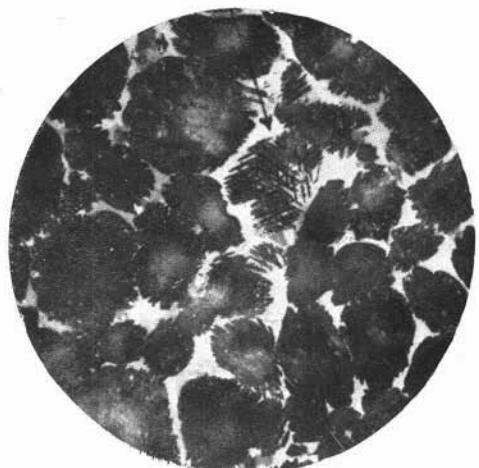


Fig. 9



Fig. 10

