

H. E. SCHWIETE

SULLA REATTIVITA' DEI SILICATI  
IN FASE SOLIDA

Le ricerche sulle « reazioni allo stato solido » costituiscono un campo di studio che rispetto alle altre discipline, come la chimica e la fisica, per esempio, è da considerare una scienza molto giovane; e le ragioni sono essenzialmente le seguenti:

1) L'epoca relativamente recente delle indagini sulla costituzione dei solidi e sulle relazioni fra struttura e caratteristiche della materia cristallina.

2) Le difficoltà sperimentali che s'incontrano nel seguire l'andamento delle reazioni fra fasi solide che rendono sempre più necessario sostituire metodi d'indagini puramente chimici con moderni metodi fisici.

3) Non ultima causa quella contenuta nella frase secolare di Aristotele: « *Corpora non agunt nisi fluida* ».

Ed è proprio l'autorità di Aristotele che sembra abbia fatalmente influito sullo sviluppo di questo nuovo ramo della Scienza, cosicchè autori come il Cobb, per esempio, già nel 1910, per interpretare alcune reazioni tra carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), solfato di calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) e silice ( $\text{SiO}_2$ ), ricorse ad ipotesi audaci ammettendo l'esistenza di una « pellicola quasi vaporosa » che circonda i diversi componenti del sistema. Espressione questa che va intesa nel senso che sono soprattutto le sostanze allo stato liquido quelle che determinano le reazioni. Ancora più grande il merito degli scienziati che, dalle prime ricerche di Hüttig del 1912, nonostante forti opposizioni, si sono occupati della fenomenologia e della sistematica delle reazioni allo stato solido; ma accanto ad Hüttig sia però consentito citare anche Tammann e Fricke ai quali sono da aggiungere i nomi più rappresentativi di coloro che, dopo la classica esperienza del Laue (1912), si sono dedicati a ricerche fisico-cristallografiche ed i nomi degli studiosi che, con i loro lavori, hanno dato un

contributo decisivo alla teoria delle strutture cristalline come Volynier, Stranski, Frenkel, Wagner, Schottky e Jost.

Se ci occupiamo dei principi che sono alla base delle *reazioni allo stato solido*, non possiamo fare a meno di riferirci alla costituzione ed al tipo di legame relativi alle sostanze che partecipano alla reazione, perchè i due dati sono importanti oltre che per la stabilità delle sostanze:

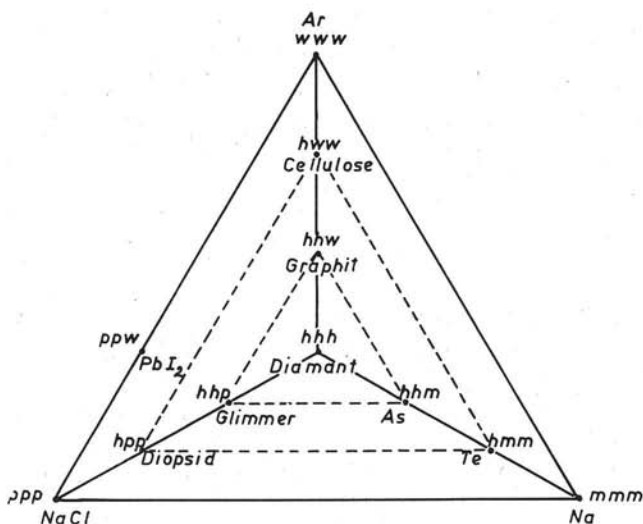


Fig. 1: Legame a forma di tetraedro

che entrano in reazione, anche per altre proprietà specifiche come, ad esempio, la diffusione nei reticoli cristallini.

Il ramo della scienza che può darci informazioni su queste proprietà è la cristallografia ed, in modo particolare, la cristallochimica e la cristallografia. Fortunatamente oggi siamo in possesso di una sistematica ben sviluppata delle strutture cristalline che ci rende possibile stabilire rapporti fra la costituzione e le altre proprietà della materia cristallina, come pure ci è possibile, nei casi più importanti, addivenire ad una classificazione dei cristalli rispetto al meccanismo di legame, per modo che si è potuto sempre più riconoscere che le strutture a legami

misti sono di gran lunga più diffuse di quelle che — cum grano salis — presentano un unico tipo di legame. A tale riguardo a me sembra particolarmente chiara la rappresentazione fatta da Jones dei legami a forma di tetraedro i cui vertici rappresentano i tipi eteropolare, omeopolare, metallico e di Van der Waals (fig. 1).

Se però, trattando delle reazioni allo stato solido, ci preoccupiamo meno del « come » cioè del meccanismo e molto di più del « perchè »

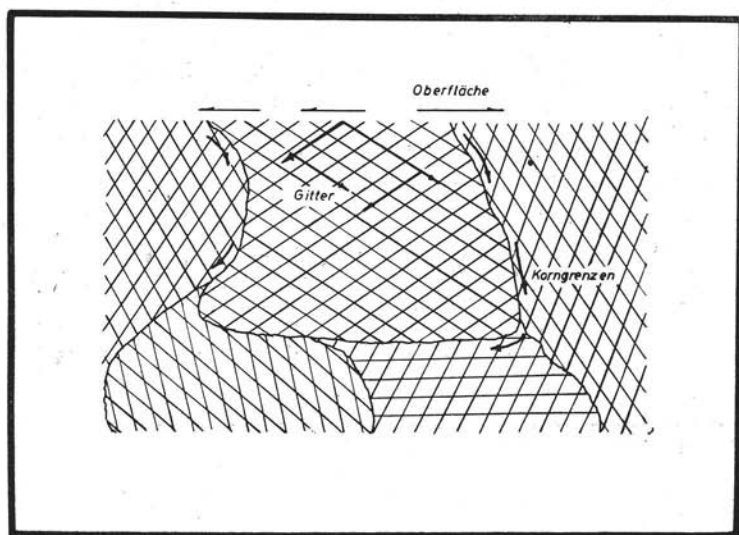


Fig. 2: Schema dei fenomeni di diffusione (1).

cioè dei presupposti, allora bisogna tener presente due fatti fondamentali:

- 1) che non esistono in natura reticoli cristallini ideali,
- 2) che i materiali cristallini (aggregati cristallini-N.D.T.) sono costituiti da particelle separate fra loro da *superfici limiti*, volendo con ciò indicare non solo le superfici di contatto dei singoli granuli, ma anche le loro superfici libere.

Sebbene il meccanismo di molte reazioni allo stato solido non sia del tutto chiarito o sia ancora controverso, tuttavia è ben noto il fenomeno della sostituzione nei reticoli cristallini come la diffusione e la migrazione di ioni o di elettroni in cristalli a reticolo ionico.

Le forze che intervengono in questi fenomeni sono le stesse che agiscono nelle altre reazioni cioè le differenze di potenziale termodinamico che il sistema cerca di compensare avvicinandosi all'equilibrio termodinamico. Tale compensazione, come si è detto, si raggiunge con fenomeni di diffusione attraverso il reticolo o le superfici limiti, dovendo in questo secondo caso distinguere la diffusione sulle superfici di contatto da quella sulle superfici libere dei granuli (fig. 2). A tale riguardo ci soffermeremo in primo luogo sulle « *superfici limiti* ».

Mentre nell'interno del cristallo ogni elemento del reticolo è regolarmente circondato da altri che ad esso sono più vicini e le sue forze di legame sono pertanto saturate in tutte le direzioni, nel caso, per esempio, di un atomo A, avente coordinazione ottaedrica, il quale si trovi sulla superficie libera di un cristallo esiste un legame non compensato (fig. 3). La formula di coordinazione A ( $A_6$ ) in questo caso dovrebbe quindi essere espressa con A ( $A_5$ ) o, più esattamente, siccome esiste una direzione di legame asimmetrico, A ( $A_4$ ) A.

A causa dell'instabilità di una tale configurazione, questi atomi delle « *superfici limiti* » hanno un'energia libera maggiore di quella degli atomi interni, il sistema cioè non si trova in equilibrio per cui,

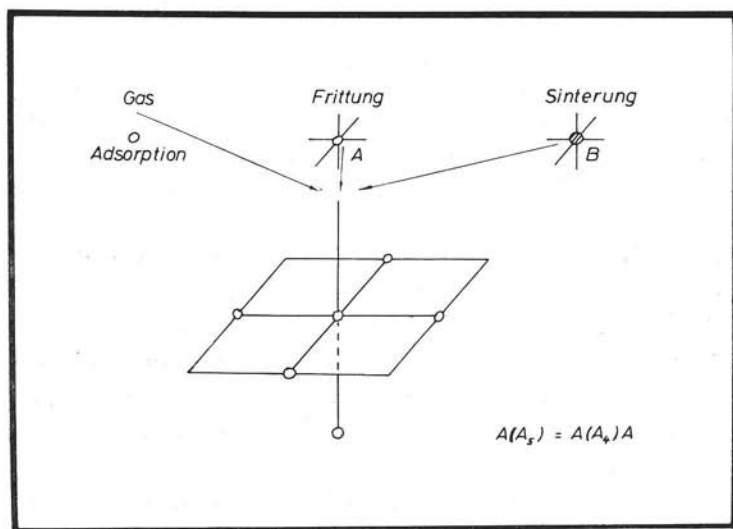


Fig. 3: Saturazione di un atomo di superficie mediante adsorbimento, frittung o sinterizzazione

attraverso a una reazione, tende ad uno stato di minima energia libera. Tale reazione può consistere nell'adsorbimento di un atomo della fase gassosa circostante; ma può anche accadere che l'elemento mancante si trovi già nella stessa fase solida per cui, con la fusione, un granello può andare a coagularsi con un altro dello stesso materiale; questo processo è detto « *frittung* ». Vi è però anche la possibilità che si abbia il concrescimento fra particelle a chimismo diverso; una tale reazione denominata *sinterizzazione* è diffusa soprattutto nei processi ceramici e in quelli dei materiali refrattari.

Un altro modo per ridurre al minimo l'energia libera di una « superficie limite » è lo « *screening* » degli ioni, meccanismo trattato specialmente nei lavori del Weyl. Lo *screening* si produce con la polarizzazione degli ioni che si trovano sulle « superfici limiti » oppure con uno spostamento dei cationi dalle superfici esterne a quelle interne del cristallo, mentre gli anioni seguono uno spostamento contrario, cosicchè i loro involucri elettronici finiscono per rappresentare praticamente la superficie limite.

Infine bisogna tener presente — e ciò si riallaccia al problema dei difetti reticolari — che anche le superfici limiti di un cristallo sono da considerare sedi di imperfezione, perciò anche da questo punto di vista esse esercitano la loro influenza sull'architettura dell'ambiente che delimitano. Questa influenza che nei cristalli ionici, per esempio, si manifesta con la contrazione delle distanze, è di grande importanza nel caso che le dimensioni dei cristalli siano molto piccole e confrontabili con quelle delle zone difettose.

Non si può prevedere quali delle su indicate possibilità si realizzeranno in un cristallo per raggiungere una riduzione dell'energia libera. I fattori determinanti sono l'energia reticolare, la temperatura, il rapporto fra cationi ed anioni della superficie limite ed il rapporto fra le grandezze degli ioni.

L'influenza dei difetti reticolari sull'andamento delle reazioni allo stato solido di cui si è parlato innanzi, è quindi dovuta all'aumento dell'energia libera che essi originano.

Prendiamo ora in considerazione anzitutto i *difetti reversibili* cioè le perturbazioni dovute a difetti di periodicità. In un reticolo cristallino, ad alta temperatura, parte dei nodi può risultare non occupata da atomi ed alcuni atomi possono trovarsi in posizioni intermedie fra quelle compatibili con la periodicità; i due casi possono realizzarsi insieme o separatamente.

La formazione di questi difetti può essere spiegata con la diffusione dall'interno del cristallo verso l'esterno e viceversa.

Le cause di questi difetti reversibili sono oggi oggetto di ricerche molto avanzate e teoricamente ben fondate. L'applicazione pratica di queste ricerche si ritrova nella fabbricazione dei transistor, dei semiconduttori e così via.

Non meno importanti, sebbene non così ben noti e studiati, sono i *difetti irreversibili* dei cristalli. Ad essi bisogna dedicare oggi particolare attenzione in considerazione anche della reattività dei silicati.

A questo tipo appartengono le trasformazioni cristallografiche, le inclusioni reticolari di sostanze estranee, l'influenza esercitata dalle azioni meccaniche, dall'accrescimento dei cristalli ecc.; in altre parole tutti i fenomeni, vari e complessi, che si possono indicare come stato intermedio dal punto di vista cinematico e come stato attivo dal punto di vista termodinamico.

#### *Esempi*

Dopo aver illustrate in succinto le basi che regolano le reazioni allo stato solido, mi soffermerò adesso più diffusamente su alcune ricerche che abbiamo svolte, specialmente nel campo dei silicati, e che illustrano il decorso delle reazioni.

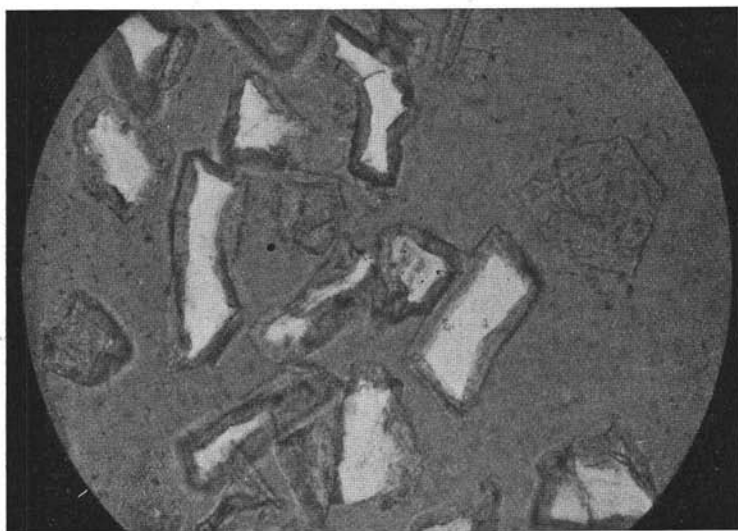


Fig. 4: Micrografia di granuli di quarzo lucidati ( $< 5 \mu$ ), parzialmente trasformati in superficie in cristobalite ( $^{\beta}$ ).

Consideriamo anzitutto il sistema a un componente:  $\text{SiO}_2$  che ci fornisce esempi particolarmente istruttivi sull'influenza della superficie limite. La trasformazione di fase da quarzo a cristobalite, come appare dalla figura 4, ha inizio sulla superficie limite del granulo dove si presenta una zona di cristobalite chiaramente visibile, mentre il nucleo è formato ancora da quarzo non trasformato. Si tratta di granuli di cristalli di rocca del diametro di  $5 \mu$ ; la temperatura della

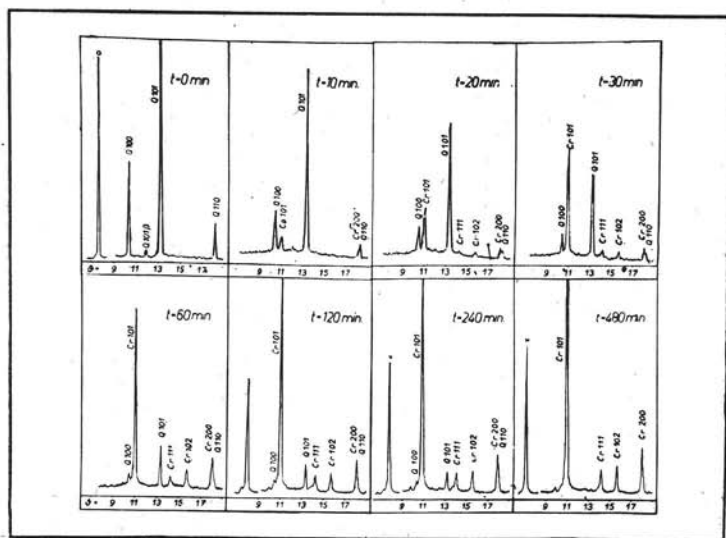


Fig. 5: Osservazione roentgenografica della trasformazione quarzo-cristobalite in funzione del tempo (temperatura:  $1500^\circ\text{C}$ , grandezza granulometrica  $< 5 \mu$ ) (3).

reazione raggiungeva i  $1500^\circ\text{C}$ . Il decorso della trasformazione a questa temperatura può essere agevolmente seguito mediante l'osservazione roentgenografica. I diagrammi della figura 5 mostrano chiaramente la diminuzione del quarzo e l'aumento della cristobalite in funzione del tempo a  $1500^\circ\text{C}$ . Si rileva che all'inizio della reazione risulta un notevole aumento del « fondo », attribuibile, secondo le ricerche di Flörke sui monocristalli, alla formazione di una cristobalite con disposizione imperfetta monodimensionale, la quale con l'aumentare della temperatura tende a un ordine maggiore. Questa osservazione ha anche con-

seguenze pratiche, dato che il prodotto con disposizione imperfetta che si forma in un secondo tempo è relativamente instabile, tanto che presenta ad esempio nei mattoni di silice una più ridotta resistenza contro l'attacco delle loppe. Proprio nel caso di questo materiale refrattario per il quale si tende ad avere durante il processo di preparazione una trasformazione del quarzo il più possibile buona e completa per impedire tardive variazioni di volume, sono di grande importanza le dimen-

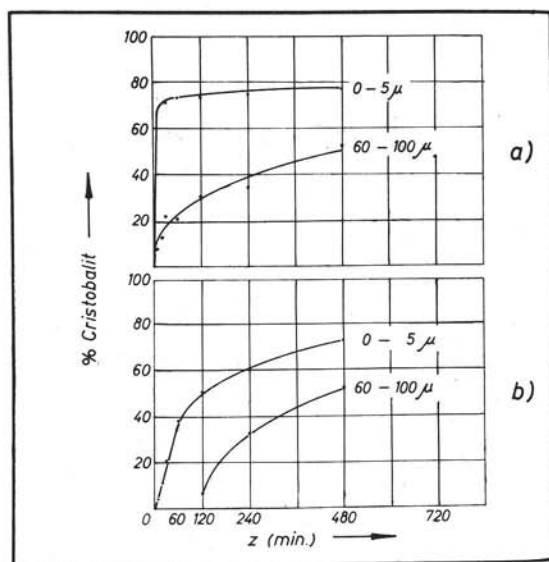


Fig. 6: Trasformazione di quarzite terziaria (a) e cristallo di rocca (b) ( $< 5 \mu$ ; temperatura =  $1500^\circ$ ) (°).

sioni granulometriche del prodotto di partenza. Le figure 6a e 6b mostrano rispettivamente l'andamento della trasformazione in cristobalite in funzione del tempo di cristalli di rocca aventi differente granulometria e di quarzite terziaria. Quest'ultimo è un minerale con notevole quantità di impurezze. La maggior velocità di trasformazione di questo minerale non è da attribuire soltanto alla formazione dell'eutectico favorita da mineralizzatori e fondenti, ma anche alla accentuazione di un disordine reversibile che notoriamente porta ad una diminuzione della stabilità. Sottoponendo le frazioni a un processo di macinazione risulta



dalle analisi chimiche delle singole frazioni (tabella I) che le impurezze aumentano nelle classi granulometriche più piccole. Il riscontrato abbassamento dei punti di fusione (cono Seger) è senz'altro da attribuire alla formazione dell'eutectico a basso punto di fusione, mentre l'aumento dell'attitudine alla trasformazione si deve invece in primo luogo

	1) Bergkristall					2) Findlingsquarzit						3) Felsquarzit					
	Anlieferung	0-5 μ	5-20 μ	20-60 μ	60-100 μ	Anlieferung	0-5 μ	5-10 μ	10-20 μ	20-60 μ	60-100 μ	Anlieferung	0-5 μ	5-10 μ	10-20 μ	20-60 μ	60-100 μ
Gluhverl.	0,14	1,00	0,62	0,15	0,12	0,51	1,35	0,90	0,44	0,32	0,21	0,56	3,33	1,82	0,93	0,37	0,34
SiO <sub>2</sub>	99,93	98,85	99,10	99,69	99,94	98,15	94,58	96,65	99,07	98,64	99,14	96,24	85,99	93,38	97,05	94,72	98,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,05	0,05	0,03	0,02	0,68	0,72	0,43	0,34	0,26	0,05	2,15	8,14	3,63	1,33	0,59	0,82
TiO <sub>2</sub>	-	Sp	Sp	Sp	0,025	0,53	1,64	0,93	0,63	0,38	0,34	0,26	0,27	0,24	0,22	0,17	0,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,10	0,20	0,03	0,025	0,19	1,00	0,74	0,34	0,26	0,19	0,31	0,61	0,39	0,19	0,11	0,17
CaO	Sp	0,03	Sp	Sp	Sp	0,18	0,57	0,32	0,17	0,10	0,03	0,04	0,03	0,025	0,025	0,02	0,02
MgO	Sp	0,03	0,025	0,01	Sp	0,17	0,07	0,06	0,08	0,07	0,05	0,18	0,27	0,15	0,07	0,035	0,035
Na <sub>2</sub> O	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	Sp	0,015	0,025	0,013	Sp	Sp	0,01
K <sub>2</sub> O	-	Sp	Sp	Sp	Sp	0,02	0,11	0,07	0,04	0,02	0,01	0,56	2,14	1,01	0,34	0,15	0,26
Summe der Fremdoxyde	Sp	0,21	0,275	0,07	0,07	1,59	4,14	2,58	1,62	1,10	0,67	3,915	11,685	5,258	2,175	1,075	1,655
Schmelzkt. in SK (°C)	>36	34/35	34/35	35	35/36	34/35	31	31/32	34	34/35	35	34/35	20	28	30/31	34/35	34/35
		(1790)	(1760)	(1760)	(1770)	(1760)	(1690)	(1700)	(1750)	(1760)	(1770)	(1760)	(1530)	(1630)	(1680)	(1760)	(1760)

Tabella 1: Analisi chimica di differenti frazioni delle materie prime contenenti SiO<sub>2</sub> (\*).

mettere in relazione con l'aumento della superficie limite, con la presenza di corpi estranei ed eventualmente anche con la creazione di stati attivi in seguito a sollecitazioni meccaniche.

Analoghe osservazioni relative all'influenza di atomi estranei sono state da noi effettuate durante l'esame di soluzioni solide di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nella mullite (3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub>). L'instabilità di questi cristalli misti incorporati si è dimostrata in modo particolare mediante lo studio del loro comportamento rispetto ai vetri tecnici. Si

è dimostrato chiaramente, come prova anche la tabella II, che la mullite a composizione ideale presenta la maggior resistenza verso l'attacco del vetro a 1250° C. Questa constatazione è importante per la fabbricazione di blocchi silico-alluminosi impiegati per la costruzione di crogioli per la fusione del vetro.

Mullit- zus	Glaszus.%					Reaktionsdauer					
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	4 Stdn.		16 Stdn.		68 Stdn.	
						Mull. zerst %	Kor. entst %	Mull. zerst %	Kor. entst %	Mull. zerst %	Kor. entst %
3:2	23,9				76,1	22		23		38	5
	33,0				67,0	54	17				
		38,6			61,4	8	—*)				
	15,0		15,0		70,0	26	5				
	15,0		15,0	6,0	64,0	44	14				
2:1	23,9				76,1	52	22	54	20		
	33,0				67,0	77	37	94	45		
		38,6			61,4	71	37	78	44		
	15,0		15,0		70,0	48	21	60	26		
	15,0		15,0	6,0	64,0	62	24	61	32		
3:2 +1,5Ti BeO	23,9				76,1	32	3	36	6	36	6
	33,0				67,0	77	28			77	28
		38,6			61,4	69	33				
	15,0		15,0		70,0	31	12				
	15,0		15,0	6,0	64,0	44	14				
3:2 +1TiTiO <sub>2</sub> +3,5Ti Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,9				76,1	46	16				
	33,0				67,0	100	29				
		38,6			61,4	100	35				
	15,0		15,0		70,0	42	15				
	15,0		15,0	6,0	64,0	42	13				

\*) Leucitbildung

Tabella 2: Dissociazione di mulliti a composizione differente mediante fusione di vetri tecnici (\*)

Nello stesso sistema  $Al_2O_3-SiO_2$  le trasformazioni delle fasi di composizione  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  (sillimanite, andalusite, distene) sono reazioni allo stato solido particolarmente importanti per la tecnica dei refrattari. A questo proposito, ricordiamo per quel che riguarda il metodo di studio, che gli effetti dell'assorbimento dell'ultra rosso, studiati recentemente da Tarte e da noi, permettono di seguire bene l'andamento della reazione. Come appare dal confronto dei diagrammi riportati nella figura 7 la diffusibilità degli effetti di mullite può essere spiegata anzitutto qualitativamente e ammettendo un « disordine » che si

verifica durante la trasformazione del reticolo della sillimanite in quello relativamente analogo della mullite.

Fenomeni analoghi che ci portano alla medesima conclusione, e cioè che l'assorbimento dell'ultravioletto risponde in modo molto sensibile a perturbazioni del reticolo, sono stati provocati da Laves e Hafner per quel che riguarda la ripartizione Al/Si nei feldspati.

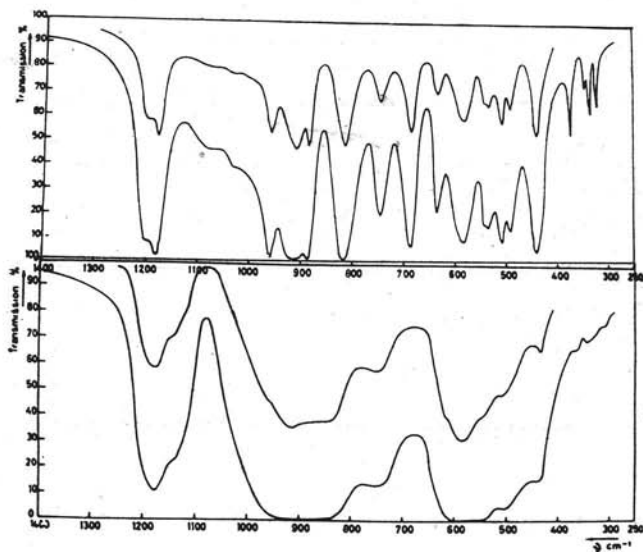


Fig. 7: Spettrogramma dell'ultravioletto della sillimanite (in alto) e della mullite (in basso) (5).

L'influenza che una attivazione meccanica può esercitare sull'andamento di reazioni allo stato solido viene dimostrata da quanto segue: in una acciaieria è stato osservato da lungo tempo che crogiuoli di dolomite, prodotti mediante costipazione molto intensa, avevano resistenza e durata maggiore. Questo comportamento è stato chiarito sperimentalmente da Naeser e Scholz con il fatto che la polvere di dolomite, pressata e costipata precedentemente più volte a temperatura ambiente, sinterizza a temperature sensibilmente più basse. Dalla figura 8, nella quale è riportata la correlazione tra la temperatura di sinte-

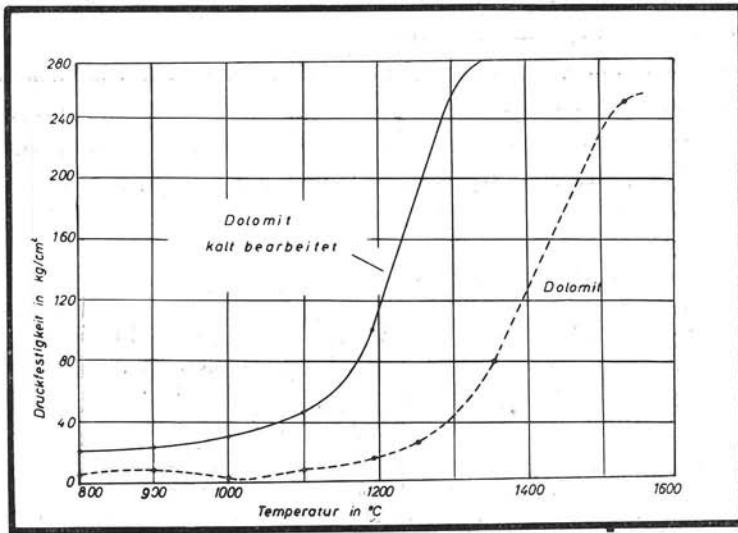


Fig. 8: Resistenze alla compressione di dolomiti non trattate e costipate (°).

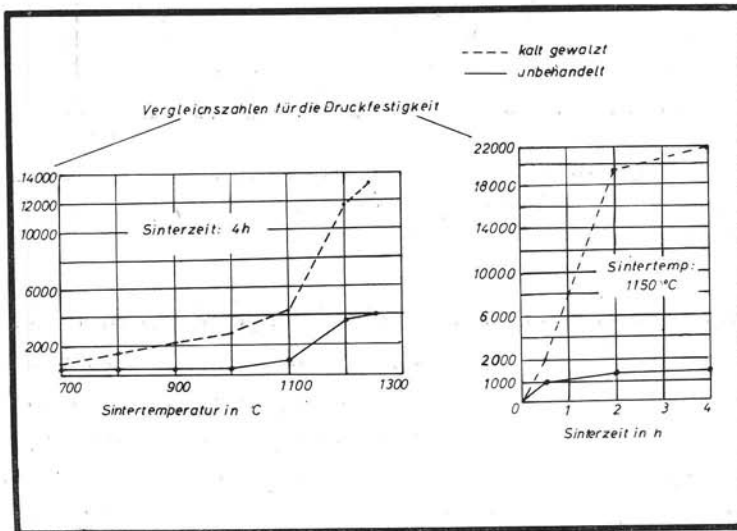


Fig. 9: Confronto tra la resistenza alla compressione di farine di quarzo non trattate e costipate (°).

rizzazione e la resistenza, si rileva che la temperatura di sinterizzazione, a causa di questa attivazione meccanica, viene abbassata di 100-150° C. Risultati del tutto analoghi hanno dato le prove fatte con farina di quarzo < 60 micron i cui risultati sono riportati nella figura 9.

Il noto fenomeno che i minerali argillosi in seguito all'azione meccanica diventano più reattivi, deve essere spiegato dall'azione simultanea dell'aumento della superficie e delle perturbazioni reticolari.

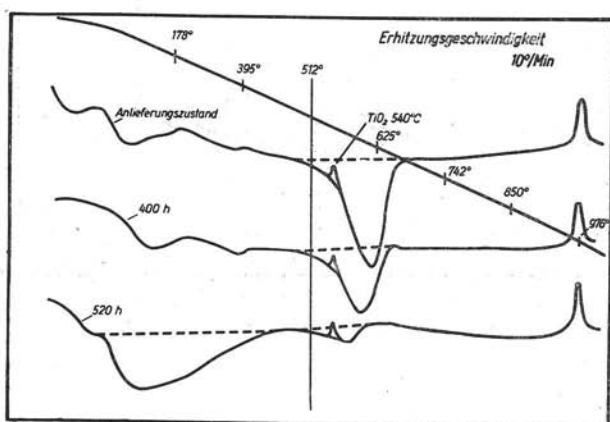


Fig. 10: curve ATD di caolinite (Niedertiefenbach); sopra: non trattata; centro: macinata per 400 h.; sotto: macinata per 520 h.

P. es. durante la macinazione della caolinite avvengono spostamenti dei singoli strati strutturali tra i quali, come è noto, agiscono forze di legame relativamente esigue, che determinano il passaggio ad un particolare stato strutturale, noto come « *Fireclay* ». Con l'ausilio dell'analisi termodifferenziale si può seguire questa trasformazione in funzione della durata di macinazione, mediante lo spostamento e la ampiezza degli effetti endotermici che corrispondono alla eliminazione dei gruppi strutturali OH del reticolo. In relazione a ciò si modificano anche altre proprietà, come per es. il potere di scambio cationico e la plasticità (fig. 10).

Le reazioni allo stato solido tra CaO e SiO<sub>2</sub> sono state esaminate molto diffusamente; a proposito citiamo i lavori di Dyckerhoff, Weyer, Nagai, Jander e Hofmann e Hild e Trömel.

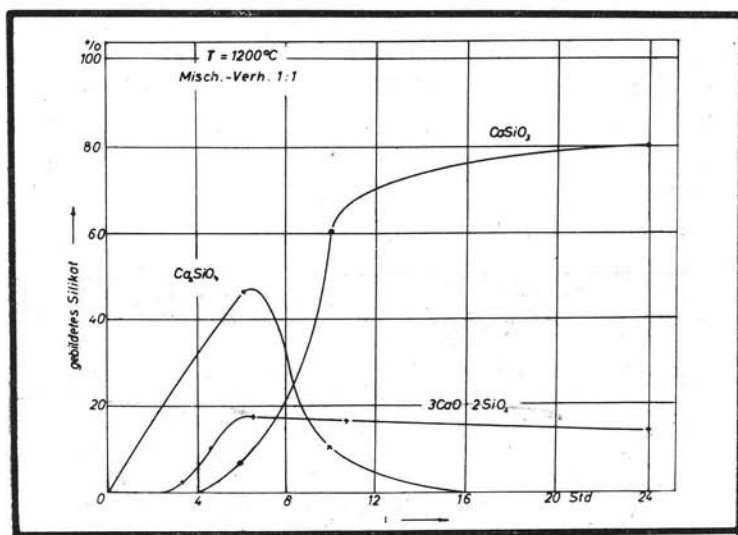


Fig. 11: reazione tra CaO e SiO<sub>2</sub> a 1200°C (°).

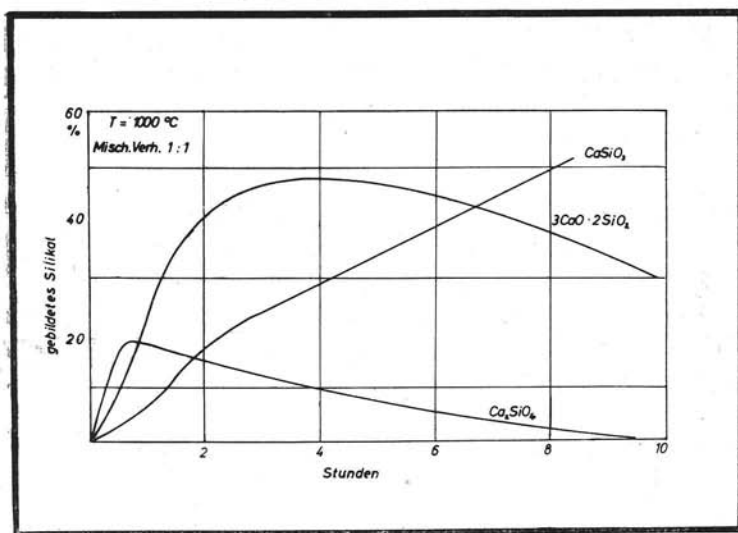


Fig. 12: reazione tra CaO e SiO<sub>2</sub> a 1000°C in presenza di vapore di H<sub>2</sub>O (°).

Da queste ricerche risulta in via generale:

1) Dalla reazione a 1000-1200° C fra CaO e SiO<sub>2</sub> si forma come prodotto primario la forma α' del Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

2) Con un rapporto di miscela di 1 : 1 delle sostanze di partenza, l'ortosilicato di formazione primaria nel corso della reazione diminuisce a vantaggio del metasilicato (wollastonite) come mostra la figura 11.

3) In presenza di vapor d'acqua la formazione di ortosilicato è d'importanza ridotta (figura 12); all'opposto aumenta notevolmente la formazione di 3CaO.2SiO<sub>2</sub> che dopo una più lunga durata di reazione diminuisce in favore della formazione di wollastonite.

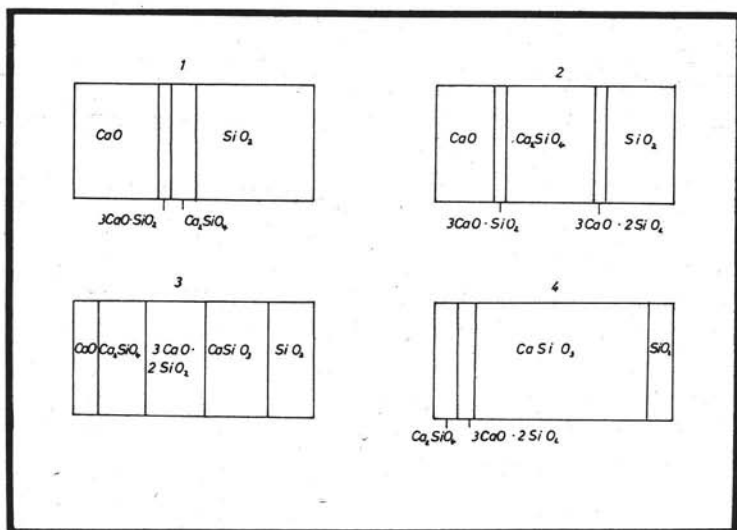


Fig. 13: Schema del decorso della reazione tra CaO e SiO<sub>2</sub> secondo Jander.

Nella figura 13 è riportato lo schema della reazione proposta da Jander in base a queste constatazioni. Alla superficie limite CaO-SiO<sub>2</sub> dapprima si forma uno strato sottile di ortosilicato che dovrebbe dar luogo ad un'ulteriore diffusione di CaO (cioè ioni Ca<sup>++</sup>) e provocare un'ulteriore formazione di ortosilicato (1). Questa diffusione deve aver luogo rapidamente al di sotto dei 1300° C in modo che nei punti di contatto si possano formare soltanto in quantità molto limitate sia il composto più basico 3CaO.SiO<sub>2</sub> che quello meno basico, 3CaO.2SiO<sub>2</sub> (2).

Quando la disponibilità di CaO viene a mancare, e ciò può avvenire quando si formano spessori più grossi degli strati di ortosilicato, viene a determinarsi al contatto fra  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{SiO}_2$  mancanza di calce libera, e si ha allora formazione di  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  e  $\text{CaSiO}_3$  (3). Quando si è consumata tutta la calce libera, si forma la wollastonite (4) a spese della CaO sottratta all'ortosilicato.

Anche se recenti lavori di De Keyser confermano questo schema di reazione, non è tuttavia possibile al giorno d'oggi esprimere un giudizio sicuro sul meccanismo della reazione stessa. Si sono fatti alcuni tentativi per stabilire una base teorica a questa ipotesi. Jander p. es. tenta di spiegare la facile formazione degli ortosilicati con il fatto che la struttura a catena dei metasilicati non si addice alla cinetica della reazione; Jagitsch in base a misure di emanazione su silice precipitata e addizionata con torio radioattivo, giunge alla conclusione che la formazione di silicato avviene in due fasi e cioè, dapprima per reazione di superficie e successivamente mediante trasporto di molecole di CaO lungo le superfici limiti dei granuli del silicato preformatosi.

A questo proposito citiamo anche i noti lavori di Jander e Wuhrer sulla formazione di silicati di magnesio, stronzio e bario come pure quelli di Jander e Petri sulla formazione di anortite e gehlenite.

Nonostante la imperfetta conoscenza dei meccanismi di reazione, sono state recentemente effettuate varie ricerche sull'andamento delle reazioni in sistemi molto complicati, una parte delle quali sono molto importanti anche dal punto di vista tecnico. Di queste ricerche ricordiamo quelle di Hedvall, Stegmüller e Stegmüller e Ney sulle reazioni della calce coi minerali delle argille e con le miche. Questi lavori presentano un interesse per la cottura di mattoni.

Su analoghi problemi sono stati orientati alcuni nostri lavori, effettuati come continuazione di quelli già citati di Dyckerhoff, Hedvall ecc. per chiarire i processi che hanno luogo durante la cottura del clinker. Allo scopo di avvicinarci il più possibile alle condizioni della pratica furono fatti reagire minerali delle argille ben definiti (caolinite, illite, montmorillonite) con rapporto 1 : 3 con carbonato di calcio puro. Le temperature di reazione furono di 900°, 1000°, 1100°, 1300° e 1450° C., le durate di reazione variavano da 30' a 24 ore. L'entità di reazione venne stabilita mediante la determinazione della calce libera secondo i noti metodi di Schlöpfer-Bukowski e di Franke, mediante trattamento rispettivamente con glicol etilenico, o con miscela di estere acetoacetico



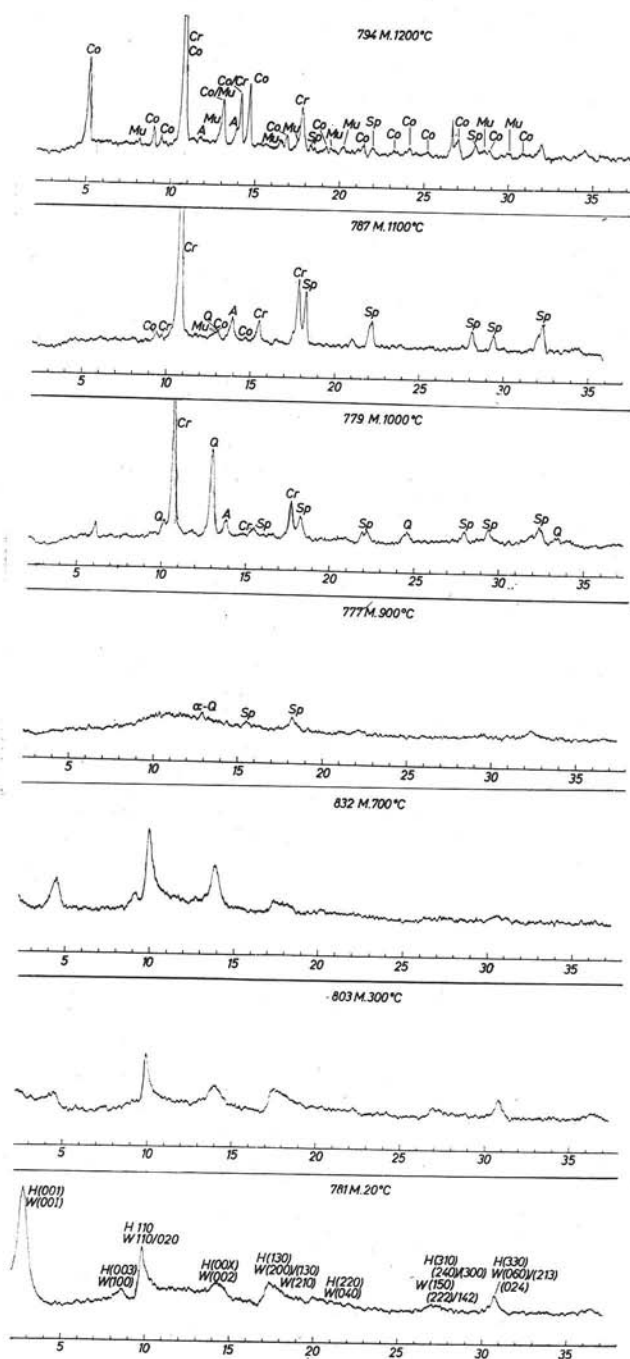


Fig. 14: Stadi di cottura montmorillonite di Moosburg (diagrammi Roentgen<sup>(8)</sup>).  
(in basso: identificazione secondo Hoffman (H) o Winkler (W)).

e alcool isobutilico. Per l'identificazione dei prodotti di reazione furono applicati metodi chimici, microscopici e röntgenografici.

Il decorso di queste reazioni, specialmente per quelle che hanno luogo a basse temperature, viene seguito essenzialmente in base a due

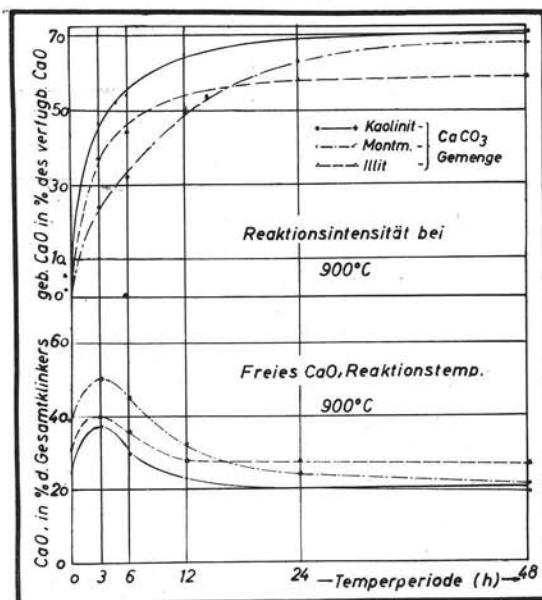


Fig. 15: Intensità delle reazioni tra caolinite, illite o montmorillonite e  $\text{CaCO}_3$  (rapporto di miscela 1 : 3) a  $900^\circ\text{C}$  ( $^\circ$ ).

fattori fondamentali, che, secondo la loro natura, possiamo ricollegare, per quanto detto sopra, a stati attivi:

1) la disidratazione dei materiali argillosi che ha luogo nella caolinite attorno a  $500^\circ$ , nella illite e montmorillonite a  $800^\circ$ , oppure a  $850^\circ \div 900^\circ\text{C}$ .

2) la dissociazione del carbonato di calcio.

L'allontanamento di tutti i gruppi strutturali OH dal reticolo dei minerali argillosi porta ad uno stato fisico che, a causa della progressiva scomparsa delle linee di interferenza röntgenografiche, viene spesso indicato come amorfo. I radiogrammi della fig. 14 che si riferiscono alla montmorillonite mostrano alle varie temperature dapprima l'eliminazione delle cosiddetta acqua interreticolare — come appare chiaramente dallo spostamento dell'interferenza di base — ed infine a 900° C la distruzione del reticolo. Al di sopra dei 1000° C si formano poi altre fasi come cristobalite, mullite, anortite, cordierite e spinello. La scomparsa delle interferenze Röntgen nel materiale disidratato non significa tuttavia l'esistenza di una distribuzione atomica completamente disordinata come recentemente è stato sostenuto da vari autori.

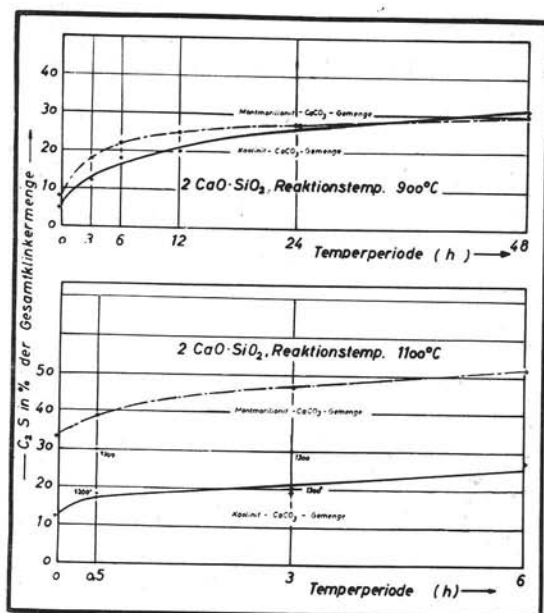


Fig. 16: Formazione di ortosilicato di Ca in miscele argilla-calce (1 : 3) a 900° e 1100°C (9).

Si deve piuttosto supporre che resti intatta una cosiddetta struttura residuale, composta in questo caso da campi di strati tetraedrici bidimensionali ordinati in se stessi ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ ), dove l'effetto del disordine è attribuibile essenzialmente alla perdita della periodicità nella terza dimensione. Questo stato per la caolinite è indicato notoriamente come « *metacaolino* », la cui instabilità e la conseguente alta reattività sono ben note,

Nelle figure 15 ÷ 20 riportiamo alcuni risultati delle nostre ricerche:

1) Fig. 15 - L'intensità della reazione, determinata in base alla quantità della calce legata a 900° C, mostra una più rapida reattività della caolinite, dovuta alla disidratazione anticipata di questo minerale; corrispondentemente si riduce anche la quantità di CaO ancora allo stato libero.

La constatazione che soltanto dopo circa 3 ore si raggiunge il mas-

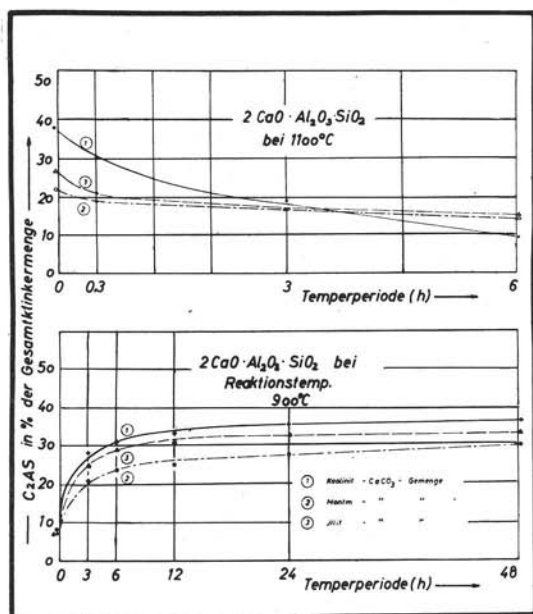


Fig. 17: Formazione (900°C) e decomposizione (1100°C) della gehlenite.

simo contenuto in CaO libera è dovuta al fatto che il carbonato di calcio fino a quel momento non era ancora del tutto dissociato.

2) Fig. 16 - Sempre alla temperatura di 900° C si verifica che la formazione di ortosilicato dalle miscele di caolinite + CaCO<sub>3</sub> e di montmorillonite + CaCO<sub>3</sub> è dello stesso ordine di grandezza. Soltanto a 1100° C si rilevano maggiori differenze poichè a questa temperatura si ha a disposizione per la reazione nelle miscele di montmorillonite una quantità di SiO<sub>2</sub> notevolmente maggiore.

3) La figura 17 mostra la formazione di gehlenite (2 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>), che a 1300° C diviene instabile decomponendosi con formazione di silicati e alluminati. La gehlenite pertanto si forma solo come fase intermedia.

4) Volendo tracciare lo schema delle reazioni che si svolgono nelle miscele di calce + caolinite, si avrebbe approssimativamente il quadro riportato nella fig. 18: dopo la decomposizione del CaCO<sub>3</sub> e dopo la disidratazione della caolinite hanno luogo le reazioni fra CaO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la formazione di ortosilicato di calcio, gehlenite e 12 CaO · 7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Questi due ultimi composti si decompongono sopra i 1100° C for-

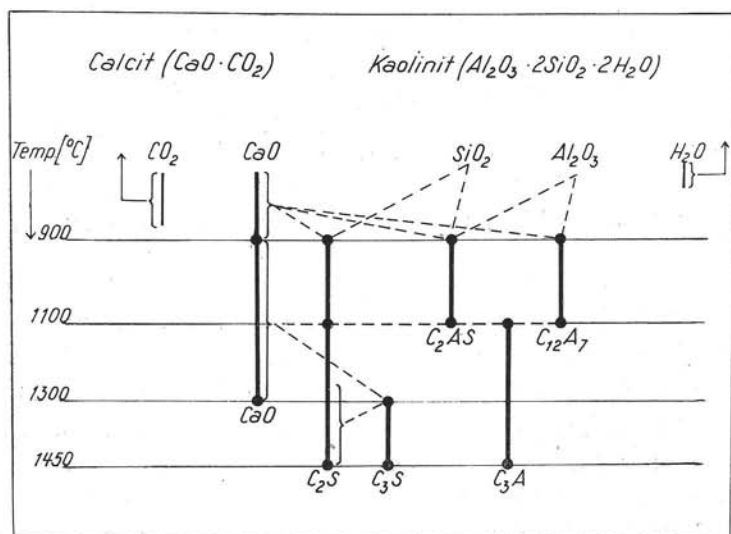


Fig. 18: schema del decorso delle reazioni tra calce e caolinite (3 : 1) (°).

mando  $C_3A$  e ancora ortosilicato e a partire da  $1300^\circ C$ , con il consumo della rimanente  $CaO$  libera a disposizione, si ha la formazione di silicato tricalcico.

Si illustra il tentativo di un controllo quantitativo di questo susse-

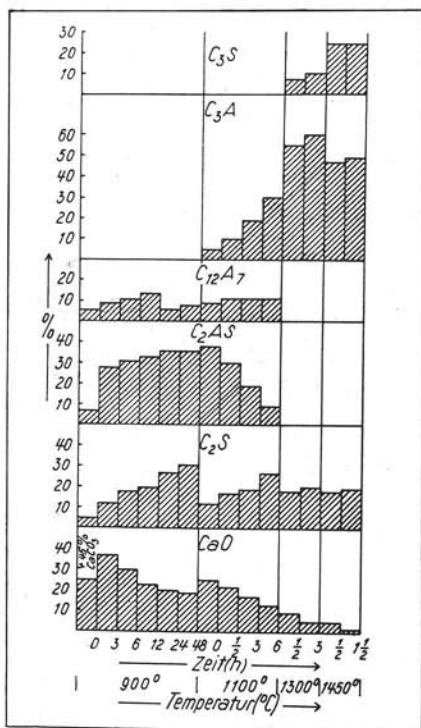


Fig. 19: andamento delle neoformazioni in miscele calce-caolinite (3 : 1) (°).

guirsi di reazioni nella figura 19. Si rileva che la gehlenite e il  $12 CaO - 7 Al_2O_3$  si presentano come fasi intermedie.

Rispetto ai prodotti di reazione delle miscele di illite con  $CaCO_3$  che sono schematizzati nella figura 20, risulta che nel caso della caolinite si forma una maggior quantità di alluminato tricalcico, attribuibile al più favorevole rapporto  $Al_2O_3/SiO_2$  in questo minerale argilloso.

Abbiamo tentato di formare analoghi schemi per le reazioni tra magnesite e calce e dolomite e calce. Anche se questi lavori non sono

ancora completati, siamo tuttavia in grado di fare una valutazione provvisoria:

1) Si nota che la reattività di MgO è notevolmente più ridotta di quella del CaO; come prodotti di reazione si hanno a 1450° C l'orto-

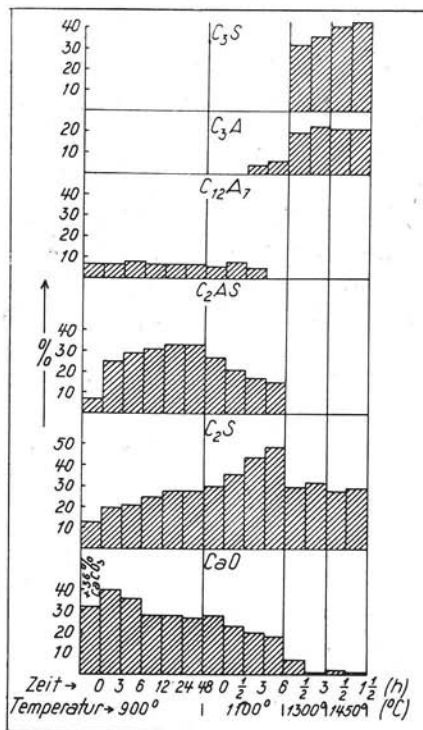


Fig. 20: andamento delle neoformazioni in miscele calce-illite (3:1) (%).

silicato di Mg e lo spinello; come fase intermedia fino a 1100° C la mulite, la cui formazione in questo caso è attribuibile evidentemente alla più ridotta reattività del MgO.

2) Per tutte queste reazioni inoltre sono state fatte osservazioni sul grado di sinterizzazione dei prodotti di reazione, che in gran parte dipende da un lato dal contenuto in alcali della illite e dall'altro dal contenuto in cationi legati per adsorbimento nella montmorillonite.

\* \* \*

Lo scopo di questa conferenza era semplicemente di fornire un cenno introduttivo nel campo delle reazioni allo stato solido. Spero di essere riuscito a dare con alcuni esempi un'idea della loro varietà ed importanza.

A questo punto potrebbero essere citati ancora numerosi altri interessanti studi come p. es. nel campo del vetro, in quello dell'attivazione delle calci o dei prodotti di sinterizzazione, come la sostituzione di parti metalliche nell'aeronautica moderna, dove vengono richieste particolari proprietà tecnologiche. La reazione allo stato solido per la fabbricazione di tutti questi prodotti assume un'importanza sempre maggiore.