



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

Dipartimento di Geoscienze

Direttore Prof.ssa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE
IN GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**CEMENTI CONTENENTI FUMI DI SILICE E
POLIMERI IBRIDI POSS:
CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETA'
FISICHE E MICROSTRUTTURALI**

Relatore: Dott.ssa Maria Chiara Dalconi

Correlatore: Dott. Michele Secco

Laureando: Antonio Lucchiari

ANNO ACCADEMICO 2012 / 2013

INDICE

ABSTRACT	1
RIASSUNTO	2
INTRODUZIONE	3
CAPITOLO 1: INTRODUZIONE AI MATERIALI	7
1.1: INTRODUZIONE AL CEMENTO E TERMINOLOGIA	7
1.1-1: IL CEMENTO PORTLAND	7
1.1-2: LE FASI DEL CLINKER	8
1.1-3: L' IDRATAZIONE DEL CEMENTO PORTLAND	10
1.1-4: MICROSTRUTTURE DELLE PASTE DI CEMENTO IDRATE	13
1.1-5: RELAZIONE TRA MICROSTRUTTURE E PROPRIETA' DELLE PASTE DI CEMENTO IDRATE	15
1.1-6: CLASSIFICAZIONE DELLE CAUSE DI DETERIORAMENTO	16
1.2: LA MICROSILICE (FUMI DI SILICE)	17
1.2-1: MECCANISMI ATTRAVERSO I QUALI LA MICROSILICE MODIFICA LE PASTE DI CEMENTO, LE MALTE E I CALCESTRUZZI	18
1.2-2: EFFETTI DELLA MICROSILICE SULLE PROPRIETA' DELLE PASTE, MALTE E CALCESTRUZZI INDURITI	19
1.3: POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES (POSS)	19
1.3-1: IDROLISI E CONDENSAZIONE NELLA PRODUZIONE DEI POSS	20
1.3-2: LE PROPRIETA' DEI POSS	20
RIFERIMENTI	22
CAPITOLO 2: LE TECNICHE ANALITICHE UTILIZZATE	23
2.1: LA DIFFRAZIONE DA POLVERI	23
2.1-1: IL DIFFRATTOMETRO DA POLVERI	23
2.1-2: IL METODO RIETVELD	24
2.1-3: ANALISI QUANTITATIVA	26
2.1-4: ANALISI QUANTITATIVA CON IL METODO RIETVELD	27
2.2: IL SEM	28
2.2-1: INTERAZIONE FASCIO-CAMPIONE	28

2.3: LA MICROTOMOGRAFIA A RAGGI-X (X- μ CT)	30
2.3-1: INTRODUZIONE AI PRINCIPI FISICI	30
2.3-2: RICOSTRUZIONE DELLE TOMOGRAFIE	31
2.4: LA DIFFRAZIONE LASER	32
2.5: LA BET	33
2.6: LA PICNOMETRIA AD ELIO	33
2.7: LE PROVE REOMETRICHE	35
RIFERIMENTI	38
CAPITOLO 3: CARATTERIZZAZIONE E PREPARAZIONE DEI MATERIALI UTILIZZATI	39
3.1: IL CEMENTO	39
3.1-1: CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICA	39
3.2: LA MICROSILICE	40
3.2-1: CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICA	40
3.2-2: CARATTERIZZAZIONE GRANULOMETRICA	41
3.2-3: DATO BET	42
3.3: IL TRISILANOLPHENYL POSS	42
3.4: PREPARAZIONE DEI MATERIALI E DELLE MISCELE	42
3.4-1: ATTIVAZIONE DELLA MICROSILICE	42
3.4-2: PREPARAZIONE DELLE MISCELE	44
RIFERIMENTI	45
CAPITOLO 4: DETTAGLI SPERIMENTALI UTILIZZATI E METODOLOGIE	47
4.1: DIFFRAZIONE DA POLVERI, METODOLOGIE E DETTAGLI SPERIMENTALI	47
4.1-1: TIPOLOGIE E METODOLOGIE DI ANALISI	47
4.2: SEM, METODOLOGIE E DETTAGLI SPERIMENTALI	49
4.2-1: ELABORAZIONE DELLE IMMAGINI E ANALISI QUANTITATIVA	49

4.3: MICROTOMOGRFIA A RAGGI X (X- μ CT), METODOLOGIE E DETTAGLI SPERIMENTALI	51
4.3-1: ELABORAZIONE DELLE IMMAGINI E ANALISI QUANTITATIVA	52
4.4: DIFFRAZIONE LASER, METODOLOGIA E DETTAGLI SPERIMENTALI	53
4.5: BET, METODOLOGIE E DETTAGLI SPERIMENTALI	54
4.6: PICNOMETRIA AD ELIO, METODOLOGIE E DETTAGLI SPERIMENTALI	54
4.7: PROVE REOMETRICHE, METODOLOGIE E DETTAGLI SPERIMENTALI	54
4.8: PROVE DI RESISTENZA MECCANICA A COMPRESSIONE, METODOLOGIA E DETTAGLI SPERIMENTALI	55
4.9: PROVE DI ASSORBIMENTO D'ACQUA, METODOLOGIA E DETTAGLI SPERIMENTALI	55
RIFERIMENTI	56
CAPITOLO 5: RISULTATI	57
5.1: COMPORTAMENTO DELLE PASTE DI CEMENTO E DELLE MALTE ENTRO LE PRIME 24 ORE	57
5.1-1: ANALISI DEL PROCESSO DI IDRATAZIONE DELLE PASTE DI CEMENTO IN SITU TRA 0 E 24 h CON TECNICHE DIFFRATTOMETRICHE	57
5.1-2: COMPORTAMENTO FISICO DELLE PASTE DI CEMENTO, PROVE REOMETRICHE A 10 E 30 MINUTI DALL'IDRATAZIONE	59
5.2: COMPORTAMENTO DELLE PASTE DI CEMENTO TRA 1 E 28 GIORNI	61
5.2-1: ANALISI DELL'ANDAMENTO DEL RAPPORTO CH/C ₃ S E SVILUPPO DI AMORFO NELLE PASTE DI CEMENTO A 1, 7, 28 GIORNI DALL'IDRATAZIONE CON TECNICHE DIFFRATTOMETRICHE	61
5.2-2: ANALISI MICROSTRUTTURALE A 28 GIORNI	65
5.2-2.1: ANALISI DELLA MACROPOROSITA' E DEL CLINKER NON REAGITO A 28 GIORNI NELLE PASTE DI CEMENTO CON LA MICRO- TOMOGRFIA A RAGGI X	65
5.2-2.2: ANALISI DELLA MACROPOROSITA' E DEL CLINKER NON REAGITO NELLE PASTE DI CEMENTO A 28 GIORNI CON IL SEM	72
5.2-2.3: ANALISI DELLA POROSITA' TOTALE, APERTA E CHIUSA NELLE PASTE DI CEMENTO A 28 GIORNI CON LA PICNOMETRIA AD ELIO	78
5.3: COMPORTAMENTO DELLE MALTE TRA 28 E 60 GIORNI	80

5.3-1: ANALISI DELLE PROPRIETA' FISICHE A 28 E 60 GIORNI DALL'IDRATAZIONE, RESISTENZA MECCANICA A COMPRESSIONE	80
5.3-2: ANALISI DELLE PROPRIETA' FISICHE A 60 GIORNI DALL'IDRATAZIONE, PROVE DI ASSORBIMENTO D'ACQUA	82
RIFERIMENTI	84
DISCUSSIONI	85
RIFERIMENTI	89
CONCLUSIONI	91

ABSTRACT

In this thesis have been characterized the physical and microstructural properties of cement modified with the addition of microsilica (silica fume), replacing the cement in percentages of 5, 10 and 15%, and organic-inorganic hybrid polymers (Phenyl-POSS) with percentages of coating of 10, 30 and 50%; with water/cement ratio 0.5. The materials used have been characterized before being used with X-ray diffraction techniques, with laser granulometry and BET for the microsilica (for the activation). The hydration process of cement pastes has been observed within the first 24 hours, and the trend of the ratio CH/C_3S after 1, 7 and 28 days. The microstructures at 28 days of hydration have been analyzed by SEM and with the X-ray microtomography by techniques of image analysis; the information obtained on the porosity have been implemented with the helium pycnometry. The physical properties observed in mortars were the rheometry (workability) within the first hour of hydration, the uniaxial compressive strength at 28 and 60 days and tests of water absorption at 60 days. The presence of microsilica, in case it has not been activated with the POSS, has the effect of reducing the percentage of portlandite at 28 days through the pozzolanic reaction, in function of the percentage of addition. The activation leads to a more consistent development of the pozzolanic reaction at 5% of replacement, but the trend is reversed at 10 and 15%. This for the lack of correspondence between theoretical particle size distribution (between 0.5 and 20 μm) and the real (even several tens of microns) with consequent inerting of the admixture for excess POSS. The viscosity increases with the increase of microsilica; the POSS acts as a dispersant improving the workability. The distribution of porosity (between 0.5 and 160 μm) undergoes an increase in percentage between 1 and 20-30 μm in the pastes with microsilica compared with those without microsilica, because of the tendency of the latter to agglomerate. The helium pycnometry has however pointed out a reduction of open and total porosity with the increase of the microsilica. A greater reduction of open porosity seems to be present with a 10% of coating. The development of compressive strength at 28 days is accelerated compared to mortars without silica fume, then at 60 days the differential thins. The microsilica reduces the ability of the mortars to absorb water at 60 days with a decrease of up to almost 50% with 15% replacement.

RIASSUNTO

In questa tesi sono state caratterizzate le proprietà fisiche e microstrutturali di cementi modificati con aggiunta di microsilice (silica fume), in sostituzione del cemento in percentuali del 5, 10 e 15%, e polimeri ibridi organici-inorganici (POSS-fenilico) con percentuali di ricoprimento del 10, 30 e 50%; con rapporto acqua/cemento 0.5. I materiali utilizzati sono stati caratterizzati prima di essere utilizzati con tecniche diffrattometriche a raggi-X, con granulometria laser e BET per la microsilice (per l'attivazione). E' stato osservato il processo di idratazione nelle paste di cemento entro le prime 24 ore e l'andamento del rapporto CH/C₃S dopo 1,7 e 28 giorni. Le microstrutture a 28 giorni dall'idratazione sono state analizzate al SEM e con la microtomografia a raggi X mediante tecniche di analisi d'immagine; le informazioni ricavate sulla porosità sono state implementate con la picnometria ad elio. Le proprietà fisiche osservate nelle malte sono state la reometria (lavorabilità) entro la prima ora dall'idratazione, la resistenza meccanica a compressione uniassiale a 28 e 60 giorni e le prove di assorbimento d'acqua a 60 giorni. La presenza di microsilice, nel caso in cui essa non sia stata attivata con i POSS, ha l'effetto di ridurre la percentuale di portlandite ai 28 giorni attraverso la reazione pozzolanica, in funzione della percentuale di addizione. L'attivazione porta ad un più consistente sviluppo della reazione pozzolanica al 5% di sostituzione; tuttavia l'andamento si inverte a 10 e 15%. Questo per la mancanza di corrispondenza tra distribuzione granulometrica teorica (tra 0.5 e 20 µm) e quella reale (anche diverse decine di micron) con conseguente inertizzazione della microsilice per eccesso di POSS. La viscosità incrementa con l'aumentare della microsilice; il POSS funge da disperdente migliorandone la lavorabilità. La distribuzione della porosità (tra 0.5 e 160 µm) subisce un incremento in percentuale tra 1 e 20-30 µm nelle paste con microsilice rispetto a quelle senza microsilice, a causa della tendenza di quest'ultima ad agglomerarsi. La picnometria ad elio ha tuttavia evidenziato una riduzione della porosità aperta e totale con l'incremento della microsilice. Una riduzione maggiore della porosità aperta sembra essere presente con il 10% di ricoprimento. Lo sviluppo di resistenza meccanica a compressione subisce un'accelerazione ai 28 giorni rispetto alle malte senza microsilice, poi a 60 giorni il differenziale si assottiglia. La microsilice riduce la capacità delle malte di assorbire acqua a 60 giorni con una diminuzione fino a quasi il 50% con il 15% di sostituzione.

INTRODUZIONE

La durabilità dei materiali da costruzione è un argomento di notevole importanza, non solo economica ma anche ecologica. Si stima infatti che nei paesi sviluppati al giorno d'oggi circa il 40% delle risorse impiegate nell'edilizia siano dedicate alla riparazione e al mantenimento di strutture già esistenti, mentre solo il 60% per la costruzione di nuove. La questione economica riguarda il costo per la manutenzione di una struttura, che è decisamente più elevato, in proporzione, rispetto a quello di una nuova costruzione. L'aspetto ecologico riguarda l'obiettivo di ridurre il consumo smisurato di materie prime e risorse naturali che non sono rinnovabili. L'utilizzo di materiali più duraturi nel tempo permetterebbe di invertire la tendenza e centrare entrambi gli obiettivi.

Nei solidi porosi come i materiali cementizi l'acqua è la causa di diversi processi fisici di degradazione e, veicolo per il trasporto di ioni aggressivi, può essere anche sorgente di processi chimici di deterioramento. I fenomeni fisico-chimici associati al trasporto dell'acqua sono controllati dalla permeabilità. Se la porosità, e la permeabilità di conseguenza, è bassa l'influenza dei fenomeni chimici resta confinata alla superficie del solido poroso, diversamente può estendersi all'interno del materiale: in quest'ultimo caso la durabilità del materiale diminuisce esponenzialmente. Il tasso di deterioramento dipende dalla concentrazione di ioni presenti nell'acqua e dalla composizione chimica del solido. Diversamente dalle rocce e dai minerali, i materiali cementizi sono essenzialmente alcalini in quanto i prodotti d'idratazione del cemento Portland lo sono; perciò le acque acide continentali sono particolarmente pericolose.

Esiste, come già detto, una forte relazione tra durabilità e permeabilità, tra quest'ultima e porosità. Per migliorare la durabilità dei materiali cementizi bisogna impedire che l'acqua sia in grado di raggiungere le sue porzioni interne rendendo possibili le reazioni chimiche tra gli ioni in soluzione e i prodotti di idratazione del cemento. Questo può essere particolarmente efficace nel caso in cui si riesca a ridurre la porosità capillare. Una riduzione della porosità capillare permette anche di rendere il materiale meccanicamente più resistente in quanto aumentano le superfici di contatto tra le porzioni solide e le conseguenti forze adesive-attrattive tra di essi.

Lo scopo di questa tesi è quello di concepire un materiale cementizio che risponda ai punti che sono stati elencati, andando a caratterizzarne le proprietà fisiche e microstrutturali in un periodo che va dal momento stesso dell'idratazione fino a 60 giorni di maturazione.

Il materiale di partenza è un cemento Portland (CEM I 52.5 R), a cui è stata aggiunta microsilice non densificata, in percentuali in massa sul cemento totale del 5, 10 e 15%, con l'obiettivo di ridurre la porosità. La distribuzione granulometrica media della microsilice è circa dieci volte inferiore rispetto ad un clinker ordinario e, di conseguenza, fornisce un contributo che il clinker non è in grado di garantire andando a "raffinare" la porosità. La microsilice, oltre alla notevole finezza e considerevole superficie specifica (15-20 m²/g), è prevalentemente costituita da silice amorfa; questa sua caratteristica è stata

sfruttata con l'obiettivo di favorire la reazione pozzolanica SiO_2 (*microsilice*) + $Ca(OH)_2 = C-S-H$ che riduce la presenza di portlandite in favore di C-S-H secondario. La portlandite non fornisce un contributo significativo di resistenza meccanica a compressione (contrariamente al C-S-H) e oltretutto, se viene a contatto con acido carbonico presente in acque naturali, genera sali solubili di calcio facilmente lisciviabili; una sua riduzione o eliminazione favorirebbe una maggiore durabilità e un guadagno in termini di resistenza meccanica. La microsilice è stata aggiunta anche dopo essere stata sottoposta ad un processo di "attivazione" mediante l'utilizzo di molecole di natura ibrida inorganica-organica chiamate POSS (Polyhedral oligomeric silsesquioxanes). Tali molecole sono costituite da due porzioni: una inorganica e una organica. La prima permette loro di fissarsi alle particelle inorganiche, la seconda ha la funzione di indurre delle modifiche superficiali sulle particelle alle quali si legano (riduzione dell'angolo di contatto solido-acqua), inoltre fornisce caratteristiche di idrofobicità al materiale stesso fungendo anche da disperdente. In particolare la molecola utilizzata in questo lavoro è il TriSilanolPhenyl POSS contenente il gruppo organico fenilico. La struttura a gabbia aperta di tale molecola permette di enfatizzare le caratteristiche precedentemente accennate. L'attivazione è stata concepita come un rivestimento superficiale delle particelle di microsilice con le molecole di POSS con ricoprimenti del 10, 30, 50%. L'operazione di aggraffatura è stata eseguita in etanolo in quanto il POSS è solubile in esso. La quantità in massa da aggiungere per ottenere le percentuali di ricoprimento desiderate è stata basata su dati BET della superficie specifica della microsilice utilizzata e sul calcolo dell'ingombro superficiale delle molecole.

Le indagini, eseguite sia su paste che su malte, sono state volte alla caratterizzazione microstrutturale e delle proprietà fisiche dal momento dell'idratazione fino a maturazione avanzata (fino a 60 giorni per le proprietà fisiche). L'evoluzione dell'idratazione delle paste di cemento è stata osservata nelle prime 24 ore mediante analisi in situ ai raggi X per analizzare il comportamento delle principali fasi anidre (C_3S e C_3A), in termini di eventuali anticipi o ritardi nella loro dissoluzione e dei principali prodotti di idratazione. Per quanto riguarda le proprietà fisiche entro la prima ora dall'idratazione, sono state osservate le proprietà reologiche in termini di viscosità (come indice di lavorabilità) in funzione dello shear rate a 10 e 30 minuti dall'idratazione. L'evoluzione dell'idratazione e delle microstrutture è stata monitorata poi tra 1 e 28 giorni di maturazione. Analisi XRPD sono state eseguite sulle paste maturate a 1, 7 e 28 giorni per osservare lo sviluppo di portlandite in relazione alla dissoluzione del C_3S nelle varie miscele e l'evoluzione delle percentuali di amorfo presente in esse (considerando anche il fatto che la microsilice è amorfa). Dal punto di vista microstrutturale sulle paste maturate a 28 giorni sono state effettuate analisi sulla macro-porosità, ovvero quella con diametro > 50 nm, in termini sia di distribuzione granulometrica che di percentuale occupata sul volume totale e sul clinker non reagito (con il medesimo approccio della porosità. Questo mediante l'ausilio della microtomografia a raggi X e attraverso il SEM, che hanno permesso di fare ciò con una risoluzione rispettivamente di 3.4 μm e 0.5 μm . Le informazioni sono state ricavate mediante analisi di immagine puntando su una statistica molto elevata. La porosità totale delle paste a 28 giorni di maturazione è stata indagata mediante la picnome-

tria ad elio, che ha permesso di indagare anche una porzione della micro-porosità avendo una risoluzione inferiore di 0.22 nm. Oltre alla porosità percentuale sul volume questa tecnica ha permesso di discriminare la porosità aperta dalla porosità chiusa, informazione importante per definirne la permeabilità. Le proprietà fisiche delle malte sono state determinate a 28 e 60 giorni di maturazione. Su provini di dimensioni 160 x 40 x 40 mm, preparati secondo la norma UNI EN 196-1 di riferimento, sono state eseguite le prove meccaniche di resistenza a compressione uniassiale. Su provini analoghi a 60 giorni di maturazione sono state effettuate le prove di assorbimento d'acqua.

Di seguito si riporta l'organizzazione dei capitoli ed una breve descrizione del loro contenuto:

CAPITOLO 1: descrizione generale dei materiali sui quali è stato basato il lavoro di tesi, delle loro proprietà fisiche, chimiche e le loro applicazioni

CAPITOLO 2: descrizione delle tecniche analitiche applicate, i principi fisici che stanno alla base del loro funzionamento, le generalità sugli strumenti utilizzati e il loro campo applicativo

CAPITOLO 3: caratterizzazione fisico-chimica dei materiali utilizzati e loro preparazione

CAPITOLO 4: dettagli sperimentali e metodologie con le quali sono state applicate le tecniche analitiche;

CAPITOLO 5: Risultati

CAPITOLO 6: Discussioni e conclusioni

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE AI MATERIALI

1.1: INTRODUZIONE AL CEMENTO E TERMINOLOGIA

Il cemento è un legante idraulico che acquisisce resistenza meccanica se miscelato con acqua (pasta di cemento). Se al cemento si aggiungono aggregati minerali di granulometria inferiore a 2 mm si parla di malta; se tali aggregati minerali sono di granulometria anche superiore a 2 mm, si parla di calcestruzzo. Quando durante l'idratazione la pasta di cemento (o la malta, o il calcestruzzo) perde progressivamente la lavorabilità si parla di "presa"; nel momento in cui inizia a sviluppare resistenza meccanica si parla di "indurimento".

Esistono varie tipologie di cementi ordinari, la norma UNI EN 197-1 sulla base della composizione distingue:

- 1) CEM I CEMENTO PORTLAND;
- 2) CEM II CEMENTO PORTLAND COMPOSITO;
- 3) CEM III CEMENTO D'ALTOFORNO;
- 4) CEM IV CEMENTO POZZOLANICO;
- 5) CEM V CEMENTO COMPOSITO.

A seconda della composizione di ciascuna tipologia di cemento (ad esclusione della prima) la normativa distingue 27 prodotti di cemento comune.

La norma UNI EN 197-1 prevede anche una distinzione sulla base della resistenza meccanica a compressione normalizzata (espressa in Mpa) sviluppata a 28 giorni di maturazione:

- 1) CLASSE 32.5;
- 2) CLASSE 42.5;
- 3) CLASSE 52.5.

Ogni classe viene poi suddivisa in N o R in funzione della resistenza iniziale normalizzata sviluppata a 2 o 7 giorni secondo la norma UNI EN 196-1 (N = normale, R = elevata).

1.1-1: IL CEMENTO PORTLAND [1.1]

Il cemento Portland è un legante idraulico inorganico costituito da clinker finemente macinato a cui viene aggiunta una piccola percentuale di solfati di calcio ed altri costituenti minori. E' di gran lunga il più comune tra i cementi utilizzati al giorno d'oggi. Quando il cemento viene miscelato con acqua si forma una pasta che indurisce nel tempo in seguito alle reazioni d'idratazione. Secondo la norma UNI EN 197-1 il clinker del cemento Portland deve essere costituito per almeno due terzi in massa da silicati di calcio (nello specifico Ca_3SiO_5 e Ca_2SiO_4), il rapporto CaO-SiO_2 non deve essere inferiore a 2 e il contenuto di MgO non deve superare il 5% in massa. Le materie prime utilizzate per produrre il clinker sono generalmente calcari (in prevalenza) e una quantità limitata di materiali argillosi. La prima fase di lavorazione è costituita da miscelazione e macinazione delle materie prime fino ad una dimensione di 160 μm circa. La fase successiva è costituita da un pre-riscaldamento (con temperature

fino a 900 °C circa) in cui la calcite presente nei calcari si decompone in CaO e CO₂. In un secondo momento il prodotto del pre-riscaldamento viene convogliato in un forno orizzontale rotante leggermente inclinato (pendenza del 3-4%) dove vengono raggiunte temperature dell'ordine dei 1450 °C.

Le principali reazioni che avvengono durante il riscaldamento possono essere suddivise in tre gruppi:

- 1) reazioni al di sotto di 1300 °C: avviene la calcinazione dei carbonati (calcite e dolomite) e la decomposizione dei minerali argillosi. Al di sopra dei 900 °C le argille decomposte e il CaO proveniente dalla decomposizione dei carbonati reagiscono a formare belite (Ca₂SiO₄), alluminato (Ca₃Al₂O₆) e ferrite (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀). Si genera anche una fase liquida in quantità limitata che tuttavia facilita lo svilupparsi delle reazioni. Alla fine di questa fase saranno presenti belite, alluminato e ferrite, oltre ad una considerevole quantità di CaO libero;
- 2) reazioni tra 1300 e 1450 °C (clinkering): è presente una fase liquida costituente il 20-30% del volume totale principalmente derivante da alluminato e ferrite. Belite e CaO libero reagiscono a formare alite;
- 3) reazioni durante il raffreddamento: dal liquido cristallizzano alluminato e ferrite; alite e belite subiscono transizioni polimorfiche. Iniziano a formarsi noduli di clinker di 3-20 mm di diametro fino ad una completa solidificazione. Perché il prodotto finale sia di buona qualità il raffreddamento deve essere rapido (impedire che le transizioni polimorfiche dei silicati di calcio vadano a completamento).

A questo punto il clinker viene miscelato con piccole quantità di solfato di calcio [gesso (CaSO₄·2H₂O), bassanite (CaSO₄·0.5H₂O), anidrite (CaSO₄)] e macinato finemente al di sotto dei 100 μm in genere. L'aggiunta del solfato di calcio ha la funzione di impedire una rapida presa del cemento idratato senza sviluppo di resistenza meccanica. La finezza di macinazione influenza la resistenza meccanica a compressione che il cemento può sviluppare (maggiore finezza determina maggiore resistenza sviluppata).

La tipica composizione in ossidi del clinker di un cemento Portland ordinario (CEM I) è: 60-69% CaO, 16-26% SiO₂, 4-8% Al₂O₃, 4-8% Fe₂O₃ e il restante 3% da altri componenti (principalmente SO₃, MgO, Na₂O e K₂O).

1.1-2: LE FASI DEL CLINKER

Le formule chimiche in ambito "cementizio" sono spesso espresse come somma degli ossidi costituenti. Per esempio l'alite (Ca₃SiO₅) viene solitamente scritta come 3CaO·SiO₂. Tuttavia è di comune uso una notazione per abbreviare le formule degli ossidi in semplici lettere (tabella 1.1-2.1).

Tabella 1.1-2.1: abbreviazioni dei comuni ossidi secondo la classica notazione della chimica dei cementi.

CaO = C	Fe ₂ O ₃ = F	K ₂ O = K	CO ₂ = Ć
SiO ₂ = S	MgO = M	Na ₂ O = N	TiO ₂ = T
Al ₂ O ₃ = A	SO ₃ = Š	H ₂ O = H	P ₂ O ₅ = P

Le principali fasi del clinker sono alite, belite, celite e ferrite; in tabella 1.1-2.2 sono riportate le loro formule chimiche, la notazione cementizia e le proporzioni in peso ordinarie.

Tabella 1.1-2.2: nomi, formule chimiche, notazioni e proporzioni in peso delle fasi più abbondanti del clinker.

Nome minerale	Nome Fase Pura	Nome Fase clinker	Formula chimica	Notazione cementizia	Proporzione in peso
Hatrurite	Silicato tricalcico	alite	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	50-70 %
Larnite	Silicato dicalcico	belite	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S	10 - 30 %
	Alluminato tricalcico	celite	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C ₃ A	5 - 12 %
Brownmillerite	Alluminoferrite tetracalcica	ferrite	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	C ₄ AF	5-10 %

ALITE (C₃S)

L'alite è il più importante costituente del clinker di cemento Portland ordinario, rappresentando il 50-70% in massa del totale. Il nome alite, comunemente usato, fa riferimento alla fase generalmente presente nel clinker che non è pura ma presenta delle sostituzioni ioniche. Tali sostituzioni possono raggiungere valori di 3-4% e principalmente sono: Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ al posto di Ca²⁺ e Al³⁺, P⁵⁺, S⁶⁺ al posto di Si⁴⁺. La presenza di tali sostituzioni ha il ruolo di stabilizzare i polimorfi di alta temperatura anche a temperatura ambiente. In particolare i polimorfi M₃ e M₁ (monoclini) e in alcuni casi il polimorfo T₂ (triclinico) sono i più presenti nel clinker. L'alite reagisce in modo relativamente rapido quando viene idratata ed è proprio la sua idratazione che fornisce al cemento la resistenza specialmente a brevi tempi di idratazione. Circa il 70% di alite si idrata nei primi 28 giorni, il restante entro 1 anno.

BELITE (C₂S)

La belite è il secondo maggior costituente del clinker di cemento Portland ordinario, rappresentando il 10-30% in massa del totale. Anche nella belite sono presenti numerose sostituzioni ioniche, analoghe a quelle presenti nell'alite, che hanno il ruolo di stabilizzare anche a temperatura ambiente i polimorfi di alta temperatura. In particolare è auspicabile la presenza del polimorfo β (monoclinico) nel clinker piuttosto che il polimorfo γ (ortorombico) in quanto quest'ultimo è inerte e non genera prodotti d'idratazione. La belite reagisce lentamente con l'acqua e il suo contributo alla resistenza nei primi 28 giorni è poco significativo. Tuttavia a tempi più lunghi il contributo diventa importante.

CELITE (C₃A)

La celite è presente nel clinker in proporzioni tra 5 e 12%. La fase pura ha simmetria cubica e non presenta polimorfismo. Tuttavia Ca²⁺ può essere sostituito da 2 Na⁺. Se la sostituzione non supera l'1% la simmetria rimane cubica, altrimenti la simmetria diventa ortorombica o monoclina (per sostituzione superiore al 5.7%). Anche Al³⁺ può essere sostituito da Fe³⁺ e Si⁴⁺. Nel clinker generalmente si rinven- gono le forme cubiche e/o ortorombiche. Il C₃A idrata molto rapidamente e può generare una presa (perdita di lavorabilità) precoce che non permette una corretta idratazione. Il problema viene risolto aggiungendo solfati di calcio al clinker che hanno effetto ritardante.

FERRITE (C₄AF)

La ferrite è presente nel clinker in proporzioni tra 5 e 12%. E' una soluzione solida Ca₂(Al_xFe_{1-x})₂O₅ con x compreso tra 0 e 0.7. La simmetria è ortorombica ed è dipendente dal rapporto Al/Fe e dalle so- stituzioni ioniche. Tipicamente Mg²⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺ e Mn³⁺ sostituiscono Fe³⁺ e il clinker deve la sua colo- razione alla presenza proprio della ferrite che è di colore scuro. Il contributo allo sviluppo di resistenza meccanica è limitato ai brevi tempi di idratazione (ma comunque non molto significativo).

1.1-3: L' IDRATAZIONE DEL CEMENTO PORTLAND

L'idratazione del cemento Portland comprende una sequenza di reazioni chimiche complesse tra le fa- si del clinker, l'acqua e i solfati di calcio che porta alla cristallizzazione di fasi idrate, le quali portano all'indurimento della pasta di cemento fino a sviluppare notevoli resistenze meccaniche a compressio- ne. Tuttavia il cemento Portland è un sistema multi-componente, le reazioni di idratazione sono molte-plici, interdipendenti e avvengono a velocità diverse. I processi chimici che avvengono durante l'idratazione sono:

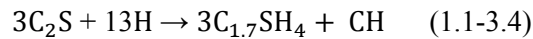
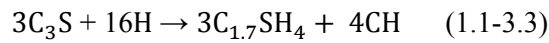
- 1) dissoluzione;
- 2) nucleazione e crescita;
- 3) diffusione di ioni.

L'idratazione dei silicati di calcio (C₃S e C₂S) produce principalmente due fasi: silicato di calcio idrato (C-S-H) e idrossido di calcio (comunemente conosciuto come portlandite, CH). Il silicato di calcio i- drato è una fase a scarsa cristallinità (ordinamento solo alla scala nanometrica) di stechiometria varia- bile. Essa fornisce il maggior contributo allo sviluppo di resistenza meccanica nel cemento. La por- tlandite ha una struttura a strati esagonali con un buon clivaggio basale; in condizioni ideali genera cri- stalli ben formati.

L'idratazione di C₃S e C₂S è descritta dalle seguenti reazioni:



per paste mature i valori di x e n sono rispettivamente 1.7 e 4, quindi le reazioni precedenti diventano:

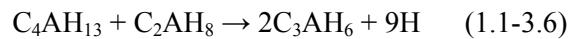


Perché le reazioni vadano a completamento è necessario un rapporto stechiometrico iniziale acqua/cemento 0.42. Tuttavia un rapporto acqua/cemento troppo elevato (> 0.5), porta ad uno scarso sviluppo di resistenza meccanica e una scarsa durabilità nel tempo.

L'aggiunta di solfati di calcio al clinker è fondamentale in quanto in assenza di questi l'alluminato reagisce rapidamente con l'acqua generando inizialmente un gel e poi fasi a maggiore cristallinità chiamate Afm (A = Al_2O_3 , F = Fe_2O_3 , M = mono) come C_2AH_8 e C_4AH_{13} :

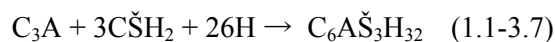


queste fasi sono metastabili e vengono convertite nella forma più stabile cubica (idrogranato):

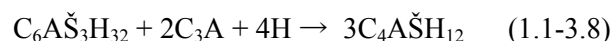


con conseguente generazione di cracking e perdita di resistenza meccanica.

La presenza di solfati di calcio ritarda la presa della pasta di cemento e la prima fase a cristallizzare è l'ettringite che rientra nella categoria delle fasi Aft (t sta per tri-solfato):



Di forma aciculare, si sviluppa nelle prime decine di minuti attorno all'alluminato e fornisce un fondamentale contributo per la resistenza iniziale. Al procedere dell'idratazione l'ettringite diventa instabile e viene gradualmente sostituita dal monosolfato perché i gruppi solfato (SO_4^{2-}) presenti nella sospensione sono stati consumati e la contemporanea dissoluzione dell'alluminato rende gli ioni $AlOH_4^-$ più abbondanti nelle soluzioni di poro:



Tuttavia SO_4^{2-} può essere parzialmente sostituito da OH e da CO_3^{2-} : nel complesso queste fasi vengono raggruppate nella categorie Afm dove m indica la presenza di un solo gruppo solfato. L'idratazione della ferrite genera dei prodotti molto simili alle fasi Aft e Afm, l'unica differenza sarà una parziale sostituzione dell' Al^{3+} da parte del Fe^{3+} .

Le fasi iniziali dell'idratazione sono spesso seguite monitorando il flusso di calore che si sviluppa in calorimetria isoterma al procedere dell'idratazione (figura 1.1-3.1), le reazioni di idratazione sono infatti esotermiche. Considerando la loro esotermicità, si possono ricavare importanti informazioni sull'andamento dello sviluppo di calore in relazione al tempo specialmente nelle prime 24 ore, dove le differenze sono particolarmente significative. La curva evidenzia un rapido e notevole sviluppo di calore nei primi minuti dopo l'idratazione, seguito da un'altrettanto rapida diminuzione. Segue un periodo compreso tra alcune decine di minuti e 2-3 ore in funzione della tipologia di cemento definito periodo "dormiente" a basso sviluppo di calore. A questo punto si presenta una seconda accelerazione, più graduale, nello sviluppo di calore, definita periodo di accelerazione, culminante intorno a 10 ore dopo l'idratazione. Segue una fase con decrescente sviluppo di calore, il periodo di decelerazione, che porta lo sviluppo di calore gradualmente a valori paragonabili al periodo d'induzione.

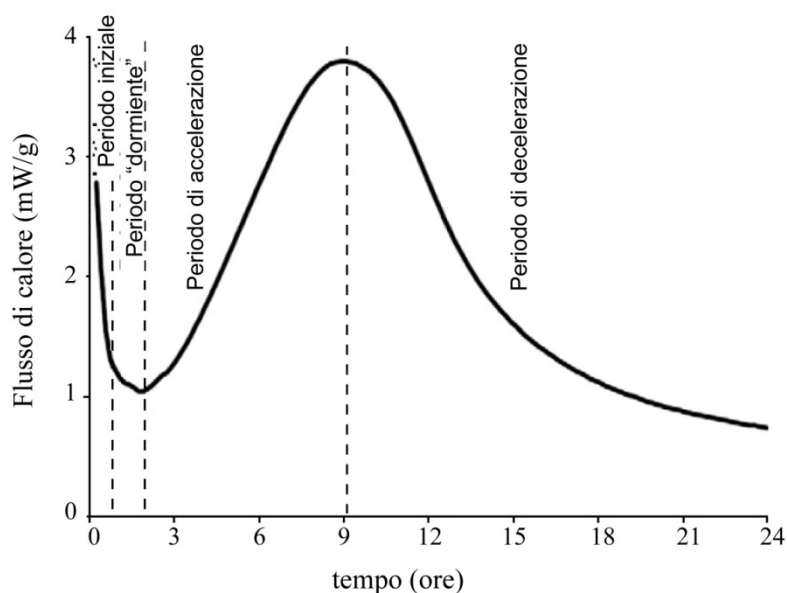


Figura 1.1-3.1: flusso di calore nelle prime 24 ore di idratazione in calorimetria isoterma di un cemento Portland ordinario (immagine modificata da Bullard et al., 2010).

- 1) Periodo iniziale: corrisponde ai primi minuti successivi alla miscelazione della pasta di cemento. Una rapida dissoluzione del C_3S , dei solfati e degli alluminati induce la cristallizzazione delle fasi Aft (inizialmente in forma di gel); il considerevole flusso di calore deriva dalla repentina reazione del C_3A e del C_4AF , in termini minori da C_3S e CaO ;
- 2) Periodo "dormiente" (o di induzione): il C-S-H inizia a nucleare sotto forma di gel; la concentrazione di Si e Al nella sospensione decresce a valori molto bassi; la portlandite inizia a nucleare. Il flusso di calore misurato è molto basso. La lenta formazione di C-S-H, fasi Aft e portlandite inizia a rendere la pasta viscosa;
- 3) Periodo di accelerazione: corrisponde al momento in cui la pasta di cemento fa presa (perde la lavorabilità) e inizia a indurire (sviluppare resistenza meccanica). L'idratazione del C_3S in-

crementa generando C-S-H e CH con un flusso di calore via via crescente fino a raggiungere un massimo. La rapida crescita dei prodotti d'idratazione riduce in modo significativo la porosità;

- 4) Periodo di decelerazione: il tasso di formazione di C-S-H e CH decresce. Si sviluppano le fasi A_{fm} che sostituiscono anche le fasi A_{ft}. La porosità si è ridotta al punto tale da rendere l'idratazione più lenta che tuttavia continuerà per molto tempo finché sarà disponibile acqua libera.

1.1-4: MICROSTRUTTURE DELLE PASTE DI CEMENTO IDRATE [1.2]

Per microstruttura si intende il tipo, l'ammontare, la granulometria, la forma e la distribuzione delle fasi presenti in un solido. Il termine macrostruttura si utilizza invece per indicare le strutture visibili ad occhio nudo (limite inferiore 200 micron).

Solidi nelle paste di cemento idrate

Nelle paste di cemento idratate è possibile distinguere, caratterizzare e descrivere l'ammontare di 4 fasi principali. Il silicato di calcio idrato (C-S-H) costituisce il 50-60% del volume totale dei solidi in una pasta di cemento portland (CEM I) completamente idrata. L'idrossido di calcio (portlandite) tra il 20 e il 25%. L'ettringite e il monosolfato costituiscono insieme il 15-20% del volume totale. Possono permanere granuli di clinker non idrato in funzione dei tempi di idratazione e della finezza di macinazione iniziale.

Vuoti nelle paste di cemento idrate

Oltre ai solidi nelle paste di cemento idrate sono contenuti vari tipi di vuoti (figura 1.1-4.1) che influenzano le sue proprietà:

Vuoti tra "fogli" di C-S-H

Si tratta di porosità dell'ordine di qualche nm, tra i layer di C-S-H; rientrano nella categoria dei "micropori" (< 50 nm).

Vuoti capillari

Rappresentano lo spazio non riempito dai solidi della pasta di cemento idrata. In una pasta in avanzato stato di idratazione, con basso rapporto acqua cemento, i vuoti capillari hanno dimensioni comprese tra 10 e 50 nm e appartengono alla classe dei "micropori". I vuoti di dimensioni maggiori rientrano nella categoria dei "macropori" e sono maggiormente influenti sulle proprietà di permeabilità e resistenza meccanica rispetto ai micropori.

Vuoti d'aria

Sono vuoti di forma generalmente sferica nell'intervallo dimensionale tra alcune decine di micron fino ad 1 mm circa, formati durante l'idratazione delle paste di cemento per inglobamento d'aria.

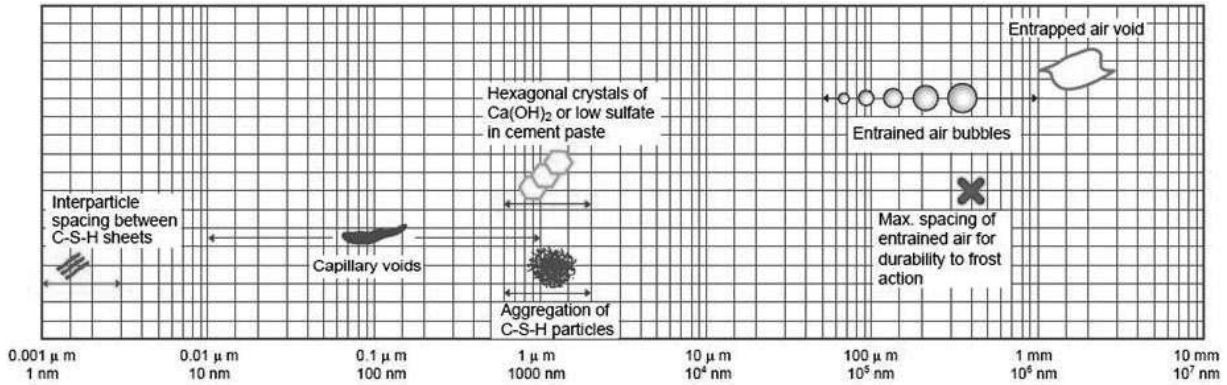


Figura 1.1-4.1: schema delle tipologie di porosità nelle paste di cemento; [1.2], p. 31.

Acqua nelle paste (figura 1.1-4.2)

I vuoti appena descritti sono riempiti d'acqua, veicolo stesso delle reazioni di idratazione. Essa può trovarsi sotto varie forme in funzione della tipologia di vuoto che riempie e sull'eventuale legame creato con i solidi circostanti.

Acqua capillare

Consiste nell'acqua presente nei vuoti di dimensioni maggiori ai 5 nm. Una seconda suddivisione divide l'acqua capillare in: acqua libera se riempie vuoti maggiori di 50 nm, la cui rimozione non modifica in modo significativo il volume della pasta e acqua trattenuta per tensione capillare (tra 5 e 50 nm), la cui rimozione genera una riduzione di volume della pasta.

Acqua adsorbita

Si tratta di acqua in stretto contatto con le superfici delle particelle, sotto l'influenza delle forze attrattive. La rimozione di questa porzione di acqua genera riduzione di volume.

Acqua di interlayer

Rappresenta l'acqua associata alla struttura del C-S-H.

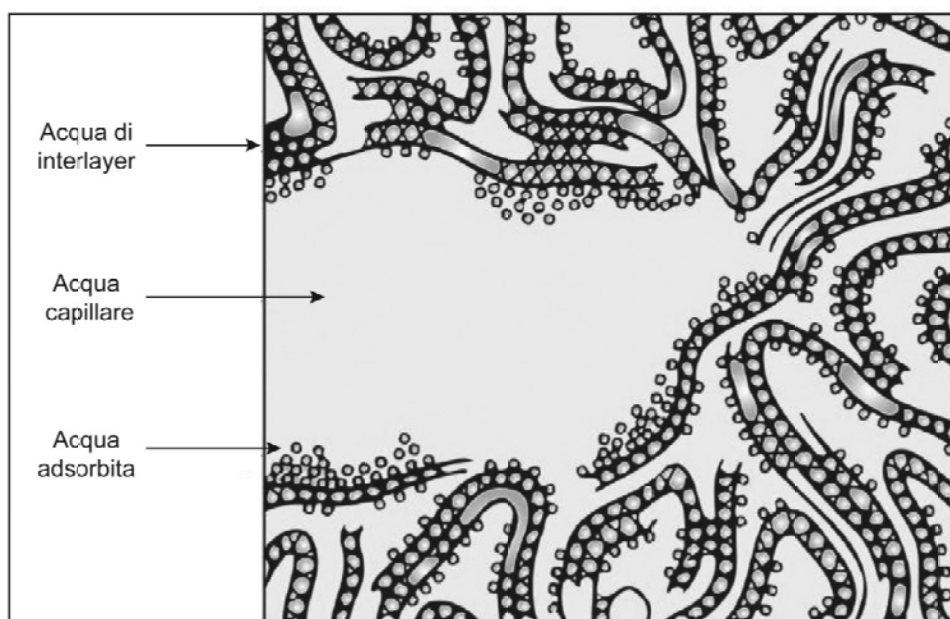


Figura 1.1-4.2: schema delle tipologie di acqua presente nelle paste di cemento (modificata da [1.2] p. 35).

Le microstrutture sono di fondamentale importanza, infatti la tipologia e la distribuzione dei solidi e dei vuoti influenzano fortemente le proprietà sia a brevi tempi dall'idratazione che a paste indurite.

1.1-5: RELAZIONE TRA MICROSTRUTTURE E PROPRIETA' DELLE PASTE DI CEMENTO IDRATE

Resistenza meccanica a compressione

La principale fonte di resistenza meccanica nelle paste indurite è l'esistenza delle forze di van der Waals di attrazione tra le superfici dei solidi il grado di questa azione adesiva dipende dall'estensione e dalla natura delle superfici coinvolte. I piccoli cristalli di C-S-H, di ettringite e di monosolfato posseggono enormi superfici capaci di sviluppare le citate forze di coesione. Questi non solo tendono ad aderire tra di loro, ma anche con i solidi a bassa superficie specifica come la portlandite, il clinker non reagito e gli aggregati minerali. La relazione tra porosità e resistenza sviluppata è inversamente proporzionale: la resistenza dipende dai solidi, perciò i vuoti che riducono la quantità di solidi sono determinanti. Il volume dei vuoti capillari in una pasta matura dipende dalla percentuale di acqua iniziale nella pasta e dal grado di idratazione. La resistenza dipende principalmente dai pori capillari interconnessi tra di loro piuttosto che dalla porosità rappresentata dai vuoti d'aria (isolati e non interconnessi). L'ammontare della porosità capillare dipende dal rapporto acqua-cemento. Teoricamente esiste un rapporto ottimale che permette la totale idratazione senza lo sviluppo di porosità capillare; per rapporti maggiori di tale valore ideale la porosità capillare aumenta con conseguente diminuzione della resistenza meccanica. Esiste una relazione esponenziale tra resistenza a compressione f_c e il rapporto solidi/vuoti (x) (1.1-5.1) [1.3]:

$$f_c = ax^3 \quad (1.1-5.1)$$

dove a è una costante uguale a 234 Mpa. All'aumentare dei vuoti la resistenza a compressione diminuisce esponenzialmente.

Permeabilità

La permeabilità è definita come la proprietà che determina la capacità di un liquido di fluire all'interno di un solido poroso. Il coefficiente di permeabilità (k) è definito dall'equazione di Darcy:

$$dq/dt = k \left(\frac{\Delta H A}{L \mu} \right) \quad (1.1-5.2)$$

Dove dq/dt è il tasso di flusso del fluido; μ la viscosità del fluido; ΔH il gradiente di pressione; A l'area superficiale e L lo spessore del solido.

Nelle paste di cemento indurite la taglia e la continuità spaziale dei pori controlla il coefficiente di permeabilità. L'acqua miscelata inizialmente con la polvere di cemento è la responsabile della porosità finale capillare nel momento in cui è stata completamente consumata dall'idratazione o dall'evaporazione nell'ambiente.

1.1-6: CLASSIFICAZIONE DELLE CAUSE DI DETERIORAMENTO

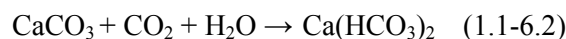
Le cause fisiche possono essere divise in due categorie:

- 1) deterioramento superficiale per perdita di massa per erosione, abrasione e cavitazione;
- 2) cracking per cristallizzazione di sali nei pori; congelamento d'acqua nei pori.

Le cause chimiche possono essere:

- 1) idrolisi dei cementi da parte di acque insature;
- 2) reazioni di scambio cationico tra fluidi aggressivi e la pasta di cemento;
- 3) reazioni che portano alla genesi di prodotti espansivi.

Ci soffermiamo solamente nel secondo punto delle cause chimiche perché nella tesi rivestirà un ruolo importante. L'acido carbonico H_2CO_3 presente in acque naturali ad alta concentrazione di CO_2 , reagendo con i costituenti del cemento Portland, genera sali solubili di calcio che sono facilmente lisciviabili. La reazione tra acido carbonico H_2CO_3 presente nelle acque naturali e la portlandite presente nei cementi Portland è la seguente:

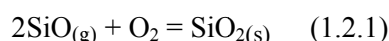


La prima reazione prosegue finché nell'acqua che si infiltra è presente CO_2 . La seconda reazione genera bicarbonato di calcio, altamente solubile e procede verso destra (verso i prodotti) se il bicarbonato

di calcio viene rimosso continuamente. Tale quadro è molto critico perché “consuma” il cemento privandolo di un suo costituente.

1.2: LA MICROSILICE (FUMI DI SILICE) [1.4]

La microsiline, come definita dall'ACI (American concrete institute) è: “silice molto fine non cristallina ottenuta come sotto-prodotto o come scoria della produzione del silicio metallico”. Essa viene condensata dai gas emessi dalle ciminiere secondo la reazione:



ed è costituita da piccole sfere prevalentemente amorfe di diametro fino al decimo di micron e potenzialmente qualche residuo di lavorazione (particelle metalliche). Le particelle di microsiline tuttavia tendono ad agglomerarsi formando aggregati di dimensioni maggiori (figura 1.2.1).

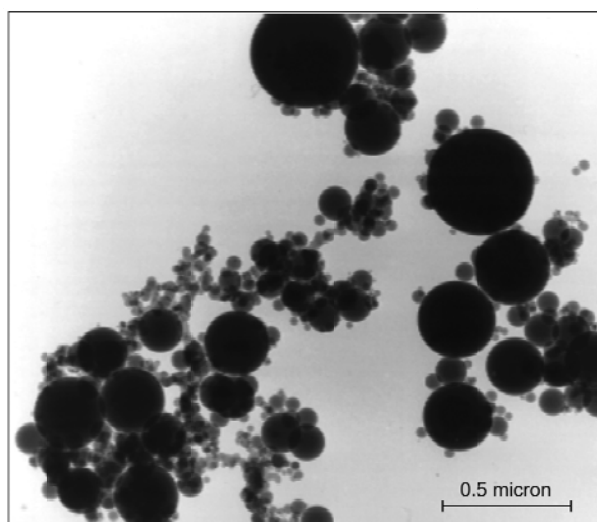


Figura 1.2.1: immagine al TEM della microsiline [1.5].

I fumi di silice inizialmente erano stati concepiti come materiale inerte da aggiungere al cemento. Tuttavia al giorno d'oggi è utilizzata per la produzione di cementi ad alte prestazioni, in quanto garantisce elevate resistenze meccaniche a compressione, elevata durabilità, elevata resistenza alla penetrazione di acqua e fluidi aggressivi. Le percentuali alle quali è utilizzata variano tra 7 e 12% (calcolate sul cemento, cioè ogni 1000 kg di cemento vengono aggiunti 70-120 kg di microsiline).

La microsiline commercialmente è disponibile sotto varie forme:

- 1) “As-produced silica fume”: consiste nella microsiline così com'è dopo la densificazione nelle industrie. Generalmente viene miscelata con il cemento per renderla più facilmente maneggevole e trasportabile.
- 2) “Silica-fume slurry”: cioè microsiline miscelata con 40-60% di acqua in massa;

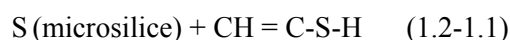
- 3) “Densified silica fume”: la microsiline è resa sufficientemente densa da essere trasportata facilmente senza problemi.

Mediamente l’area superficiale della microsiline si aggira attorno ai 15-20 m²/g se misurata con il metodo di adsorbimento di azoto. Un cemento Portland misurato con il metodo di Blaine invece ha una superficie specifica di 0.3-0.4 m²/g. Tuttavia, avendo la tendenza ad agglomerare, usualmente la distribuzione media delle particelle di microsiline è tra 1 e 100 µm di diametro. Per quanto riguarda la chimica l’ossido prevalente è SiO₂ (superiore al 90%). Gli altri ossidi contenuti sono variabili. In diffrazione ai raggi X si presenta quasi totalmente amorfa. Il carburo di silicio (SiC) può essere presente in quanto è un prodotto intermedio nella produzione del silicio metallico accompagnato a volte da quarzo (o cristobalite) e/o ossidi di ferro.

1.2-1: MECCANISMI ATTRAVERSO I QUALI LA MICROSILICE MODIFICA LE PASTE DI CEMENTO, LE MALTE E I CALCESTRUZZI.

EFFETTI CHIMICI

L’effetto chimico principale della microsiline è quello di indurre reazione pozzolanica; utilizzando la notazione abbreviata, la reazione non bilanciata viene espressa come:



La reazione pozzolanica riduce la quantità di portlandite sostituendola con C-S-H secondario e migliorando di conseguenza le proprietà meccaniche, infatti è proprio il C-S-H a dare il principale contributo di resistenza a compressione. La reazione pozzolanica sembra essere accelerata dalla presenza di alcali [1.6]. Secondo alcuni autori la microsiline accelera i processi di idratazione nelle prime ore portando ad un rapido sviluppo di portlandite [1.7], successivamente la portlandite viene ridotta considerevolmente e una pasta di cemento contenente il 50% di microsiline consumerebbe tutta la portlandite entro 14 giorni dall’idratazione [1.8].

EFFETTI FISICI

La microsiline riduce il “bleeding” (spurga) delle paste di cemento rendendole maggiormente coesive, per effetto della minutezza delle sue particelle. Questo effetto è positivo in quanto riduce la segregazione tra solido e acqua impedendo che quest’ultima vada a concentrarsi in sacche che renderanno il prodotto indurito di scarsa qualità.

Fornisce siti di nucleazione per le fasi di idratazione accelerando l’idratazione stessa nelle prime ore [1.9].

Nei calcestruzzi induriti la microsiline ha l’effetto di migliorare “l’impacchettamento” andando a raffinare gli spazi tra gli aggregati minerali. Per piccole percentuali di microsiline la quantità di acqua ne-

cessaria per la preparazione delle paste è minore, in quanto viene ridotta la porosità presente. Si verifica un aumento della coesione con conseguente migliore lavorabilità [1.10].

EFFETTI MICROSTRUTTURALI

L'effetto microstrutturale primario della microsilice è quello di ridurre la porosità della zona di transizione tra la pasta di cemento e gli aggregati minerali che rappresenta un collegamento debole in molti calcestruzzi. Inoltre raffina la porosità nelle paste incrementando la resistenza a compressione e riducendo la permeabilità e la diffusività. La porosità viene resa più omogenea, diminuiscono i pori più grossolani anche se la porosità totale non subisce riduzioni [1.11].

1.2-2: EFFETTI DELLA MICROSILICE SULLE PROPRIETA' DI PASTE, MALTE E CALCESTRUZZI INDURITI

Per percentuali di microsilice inferiori al 5% si riduce la quantità d'acqua necessaria (water demand) e migliorano anche le proprietà reologiche: la pasta diventa meno viscosa e più facilmente lavorabile. Per percentuali maggiori o uguali al 5% il fenomeno si inverte e la viscosità cresce in modo repentino [1.12]. La presenza di microsilice riduce la segregazione a causa della sua finezza.

Conseguentemente alle modifiche fisiche, chimiche e microstrutturali generate dalla presenza di microsilice, sono presenti effetti fisici nei prodotti induriti. La resistenza meccanica a compressione subisce un incremento in funzione della percentuale di microsilice aggiunta in particolar modo se questa viene aggiunta al cemento e non come sostituto del cemento stesso. Il contributo all'aumento della resistenza meccanica a compressione è importante entro i primi 28 giorni di maturazione, oltre questi diventa poco significativo [1.13], [1.14]. Per concentrazioni crescenti di microsilice migliora la durabilità del prodotto riducendo:

- 1) la permeabilità;
- 2) l'assorbimento d'acqua;
- 3) la circolazione di fluidi aggressivi e migliorando la resistenza agli attacchi chimici;
- 4) incrementando la resistenza all'erosione e all'abrasione.

1.3: POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES (POSS) [1.15]

I Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) sono delle molecole tridimensionali che possiedono una natura ibrida inorganica-organica. Consistono in una porzione interna inorganica costituita da atomi di silicio e ossigeno rivestita da una porzione organica esterna costituita da atomi di carbonio e di idrogeno. La loro struttura si basa su una serie di legami Si-O a generare morfologie varie da casuali (random), lineari (ladder) a forma di gabbia (cage) (figura 1.3.1)

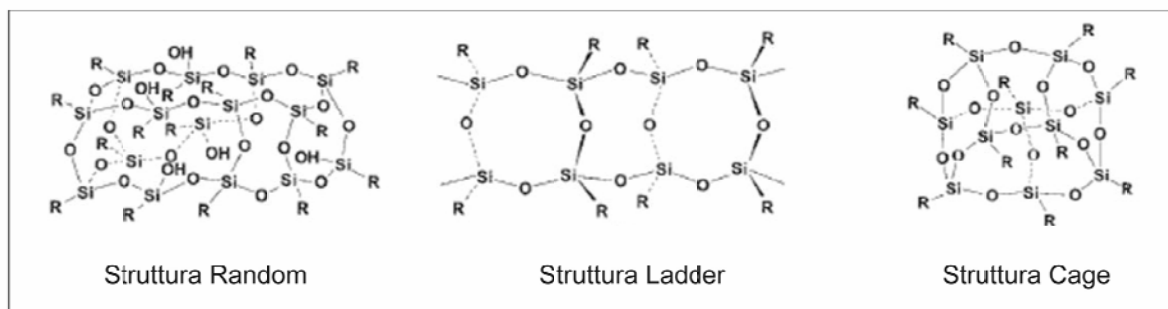
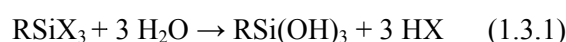


Figura 1.3.1: schema illustrativo delle strutture basilari dei POSS (modificata da: [1.16]).

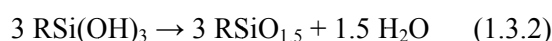
Il prefisso oligo- denota l'esistenza di un'unità elementare che ripetendosi costituisce la porzione inorganica della molecola (solitamente nelle molecole a gabbia il numero di unità varia da 8 a 12). Ciascun atomo di silicio è connesso a tre atomi di ossigeno; in particolare le strutture a gabbia possiedono un atomo di Si su ogni vertice, connesso alla porzione inorganica della molecola. Sempre nel caso delle strutture a gabbia, spesso sono denominate spherosiloxanes per la loro struttura poliedrica topologicamente equivalente ad una sfera. Diversamente dai composti organici tradizionali, a causa dell'alto peso molecolare, i POSS non rilasciano componenti organici volatili (VOC), sono inodori e quindi "environmental friendly".

1.3-1: IDROLISI E CONDENSAZIONE NELLA PRODUZIONE DEI POSS

Il metodo comunemente utilizzato nella sintesi dei POSS è la condensazione idrolitica dei monomeri tri-funzionali RSiX_3 , dove R è un composto organico chimicamente stabile, X è un composto altamente reattivo (Cl per esempio). Durante la sintesi un monomero di silano, che possiede tre gruppi idrolizzabili e un gruppo organico, viene idrolizzato:



nella fase successiva avviene la condensazione con l'espulsione degli ossidrili:



1.3-2: LE PROPRIETA' DEI POSS [1.17]

I POSS possiedono molteplici applicazioni nell'industria come agenti adesivi, agenti coprenti, particolarmente come agenti idrofobizzanti e disperdenti.

Proprietà idrofobizzante

La reattività inorganica deriva dalla capacità dei POSS di formare legami con superfici inorganiche. Nel caso particolare dei POSS a gabbia semichiusa (che si porta come esempio), la molecola possiede silanoli del tipo $R-SiO_2-OH$ i quali, al contatto con delle superfici inorganiche in presenza di un solvente nel quale si possano disciogliere, sviluppano dei legami tipo silossano cedendo l'idrogeno del gruppo OH. Questo permette loro di aggrapparsi efficacemente alle particelle (figura 1.3-2.1). Tuttavia il meccanismo attraverso il quale questo legame si sviluppi è ancora argomento di dibattito.

La porzione organica della molecola rende le superfici alle quali si è legata idrofobe diminuendo l'angolo di contatto tra l'acqua e le superfici delle particelle e rendendole di fatto meno bagnabili.

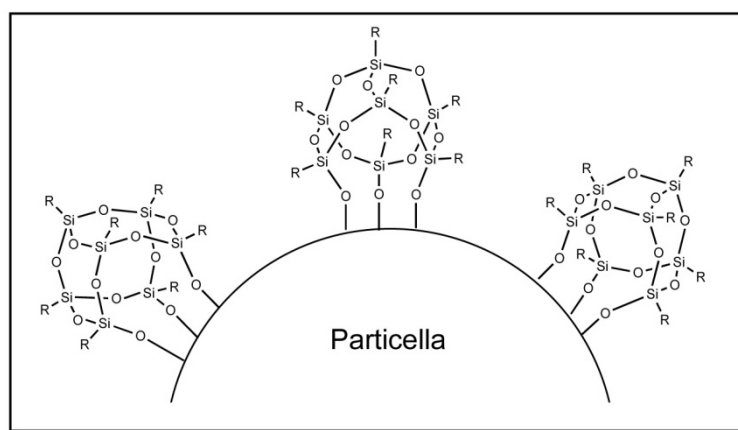


Figura 1.3-2.1: schema illustrativo dei legami tipo silossano tra le molecole POSS e le particelle (modificata da [1.15]).

Proprietà disperdente

Le molecole POSS hanno la capacità di disperdere le particelle alle quali si legano. In particolare nei materiali cementizi vengono spesso utilizzate per ottimizzare le proprietà fisiche delle paste di cemento, in quanto permette di ridurre la viscosità e migliorarne la lavorabilità.

RIFERIMENTI

- [1.1] Cement Chemistry 2nd edition, H.F.W. Taylor. Thomas Telford edition, 1997;
- [1.2] Concrete, Microstructure, Properties and Materials, 3rd edition, P. Kumar Mehta, Paulo J.M. Monteiro, McGraw-Hill edition, 2006;
- [1.3] Powers, T.C., J. Am. Ceram. Soc., Vol 61, No. 1, pp. 1-5, 1958;
- [1.4] 234r_06, Guide for the Use of Silica Fume in Concrete;
- [1.5] Immagine modificata da Elkem ASA materials;
- [1.6] Justenes H., "Accelerated hardening of mortars with idraulic binders of silica fume/lime", *Nordic Concr. Res.*, 17, 2/1995, pp. 30-41;
- [1.7] Huang, C., and Feldman, R. F., 1985a, "Hydration Reactions in Portland Cement-Silica Fume Blends," *Cement and Concrete Research*, V. 15, No. 4, pp. 585-592.
- [1.8] Hooton, R. D., 1986, "Permeability and Pore Structure of Cement Pastes Containing Fly-Ash, Slag, and Silica Fume", *Blended Cements*, ASTM STP-897, G. Frohnsdorff, ed., ASTM, West Conshohocken, Pa., pp. 128-143.
- [1.9] Sellevold, E. J., "The Function of Condensed Silica Fume in High Strength Concrete," *Proceedings*, Symposium on Utilization of High Strength Concrete, I. Holand, S. Helland, B. Jakobsen, and R. Lenschow, eds., Tapir Publishers, Trondheim, pp. 39-49, 1987;
- [1.10] Bache, H. H., 1981, "Densified Cement/Ultra-Fine Particle-Based Materials," presented at Second International Conference on Superplasticizers in Concrete, Ottawa, Ontario, Canada;
- [1.11] Mehta, P. K., and Gjrv, O. E., 1982, "Properties of Portland Cement Concrete Containing Fly Ash and Condensed Silica Fume," *Cement and Concrete Research*, V. 12, No. 5, pp. 587-595;
- [1.12] Wallevik, O. 1998, "Practical description of the rheology of fresh concrete", Symp. Workability and Workability Retention, Hank Norway;
- [1.13] Malhotra, V. M.; Ramachandran, V. S.; Feldman, R. F.; and Atcin, P. C., 1987b, *Condensed Silica Fume in Concrete*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla., 221 pp;
- [1.14] Carette, G. G., and Malhotra, V. M., 1983b, "Early-Age Strength Development of Concrete Incorporating Fly Ash and Condensed Silica Fume," *Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Other Mineral By-Products in Concrete*, Proceedings of the First CANMET/ACI International Conference, SP-79, V. M. Malhotra, ed., American Concrete Institute, Farmington Hills, Mich., pp. 765-784.
- [1.15] POSS User's Guide versione 2.06
- [1.16] Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review. Guizhi Li, Lichang Wang, Hanli Ni, and Charles U. Pittman Jr. 2001 p. 124
- [1.17] Hybrid PlasticsTM, POSS Dispersants.

CAPITOLO 2: LE TECNICHE ANALITICHE UTILIZZATE

2.1: LA DIFFRAZIONE DI RAGGI X DA POLVERI

L'equazione fondamentale della diffrazione, elaborata da W.H. Bragg e W.L. Bragg nel 1913 [2.1] è:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1.1)$$

e interpreta la diffrazione come una riflessione discontinua dei raggi X di lunghezza d'onda λ da parte di successioni di piani reticolari equispaziati (a distanza interplanare d) secondo angoli θ di incidenza rispetto ai piani hkl (n è l'ordine della riflessione). Un materiale policristallino ideale (polvere) è l'insieme di un numero molto elevato di cristalliti distribuiti in modo caotico. La taglia cristallina che essi devono possedere è intorno ai 5 μm . Ad ogni cristallite è associato un reticolo reciproco e la caoticità statistica delle orientazioni dei cristalliti permette di misurare le diffrazioni di tutti i piani reticolari simultaneamente. Il campione in polvere contenente i granuli viene posto o all'interno di un capillare o su di un portacampione piatto, i quali grazie ad una continua rotazione durante le misure permetteranno di aumentare statisticamente la rappresentatività dei piani reticolari. Le serie di piani aventi la stessa distanza interplanare d , associati ad ogni reticolo reciproco, danno luogo ad una falda conica di effetti di diffrazione che interseca la sfera di riflessione secondo una circonferenza. Si avrà quindi una circonferenza per ogni famiglia di piani reticolari che entra in diffrazione. Quello che si ottiene mediante l'ausilio di un software di acquisizione dati è un diffrattogramma avente in ascissa l'angolo 2θ e in ordinata le intensità misurate degli effetti di diffrazione. Ad ogni picco di diffrazione si associa una o più successioni di piani reticolari. Si possono in questo modo associare gli angoli di diffrazione di Bragg ai piani reticolari delle fasi cristalline, determinare i parametri di cella elementare ed identificare le fasi presenti.

2.1-1: IL DIFRATTOMETRO DA POLVERI

Un diffrattometro da polveri è essenzialmente composto da una sorgente di raggi X, da un portacampione e da un detector. Le geometrie possibili sono varie, tuttavia quella più utilizzata è la cosiddetta "Bragg-Brentano" che utilizza portacampione piatto. Le caratteristiche fondamentali sono (figura 2.1-1.1):

- a) fascio incidente divergente;
- b) portacampione piatto tangente al cerchio di focalizzazione;
- c) sorgente e detector disposti sul cerchio goniometrico (a distanza R uguale e costante dal portacampione);
- d) raggi diffratti raccolti all'intersezione tra cerchio goniometrico e cerchio di focalizzazione;
- e) ottiche (soller, slitte e monocromatori).

Il cerchio di focalizzazione tuttavia varia il raggio al variare di 2θ e la condizione di focalizzazione dei raggi diffratti sul detector è soddisfatta solo mantenendo il portacampione sempre tangente a tale cerchio (per questo è detto a geometria parafoalizzante).

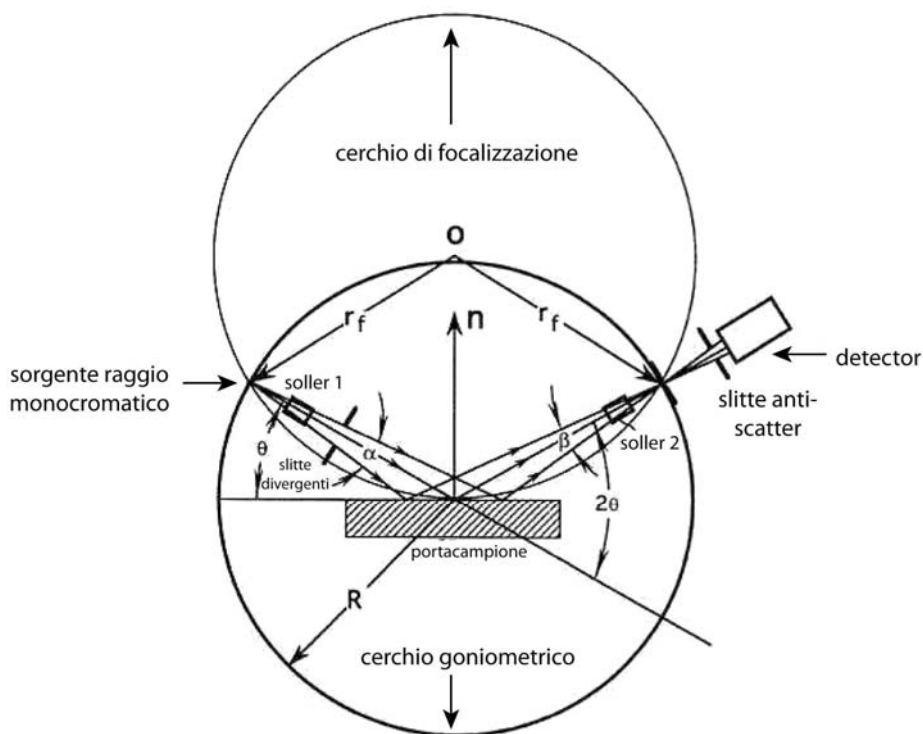


Figura 2.1-1.1: schema della geometria Bragg-Brentano in riflessione (modificato da [2.2]).

2.1-2: IL METODO RIETVELD [2.3]

Nel 1969 usciva un articolo intitolato “*A profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*” [2.4], nel quale l’autore Hugo Rietveld proponeva un modello fisico matematico dell’intero pattern di diffrazione delle polveri, da confrontare con il pattern misurato, con l’obiettivo di affinare le strutture cristalline. Questa tecnica rientra nella categoria “*Whole Powder Profile Fitting*” (WPPF).

Una volta raccolto il pattern di diffrazione delle polveri, ogni singolo punto di misura Y_i^{obs} (dove Y consiste nei conteggi per secondo del punto i -esimo) verrà messo in relazione con il corrispettivo Y_i^{calc} mediante la relazione:

$$Y_i^{calc} = kY_i^{obs} \quad (2.1-2.1)$$

dove k è il fattore di scala.

La funzione fondamentale nella procedura di “fitting” tra pattern misurato e calcolato è:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n W_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (2.1-2.2)$$

dove W_i è un peso assegnato all’ i -esimo punto di misura.

Il passaggio successivo è quello di ottimizzare tutti i parametri utilizzati per generare il pattern calcolato in modo da ridurre al minimo Φ (riduzione ai minimi quadrati).

L'espressione generale utilizzata per il calcolo del pattern di diffrazione nel caso di una singola fase è:

$$Y_c(i) = b_i + k \sum_{j=1}^m I_j y_j(x_j) \quad (2.1-2.3)$$

dove i è l' i -esimo punto del pattern di diffrazione; j è il j -esimo riflesso di Bragg che contribuisce in quel punto; $Y_c(i)$ è il conteggio calcolato allo step i -esimo; b_i è il contributo del fondo; k il fattore di scala; I_j l'intensità integrata del j -esimo riflesso di Bragg; $y_j(x_j)$ funzione di forma del profilo dove $x_j = 2\theta_i - 2\theta_j$

per i casi di miscele polifasiche l'espressione generale invece diventa:

$$Y_c(i) = b_i + \sum_{l=1}^p k_l \sum_{j=1}^m I_j y_j(x_j) \quad (2.1-2.4)$$

dove p sono le fasi presenti nella miscela e k_l il fattore di scala della l -esima fase.

Il fondo viene descritto mediante l'uso di funzioni analitiche di ordine n .

La funzione di forma del picco $y_j(x_j)$ (peak shape function, PSF), cioè la forma di un picco misurato, è data dalla convoluzione di più contributi:

$$\text{PSF}(\theta) = J(\theta) + W(\theta) + B(\theta) + b(\theta)$$

- allargamento strumentale, J ;
- dispersione della lunghezza d'onda del raggio incidente, W ;
- contributo del campione, B (dimensione cristalliti);
- contributo del fondo, b .

$x_j = 2\theta_i - 2\theta_j$ descrive la distribuzione delle intensità attorno alla posizione di Bragg di uno specifico riflesso. L'allargamento del picco viene solitamente quantificato dalla FWHM (H).

Le funzioni più utilizzate per descrivere la forma dei picchi sono:

- Gauss; Lorentz; Pseudo Voigt (combinazione lineare di G e L); Pearson VII.

L'intensità dei riflessi di Bragg I_j è data dai seguenti contributi:

$$I_j = K_e \frac{1}{V_c^2} M_j L_\theta P_\theta V_S A_\theta O_j |F_j|^2 \quad (2.1-2.5)$$

K_e è la costante sperimentale, dipende dall'intensità I_0 e dalla lunghezza d'onda λ della radiazione incidente e parametri strumentali; V_c^2 è il volume della cella elementare; M_j il fattore di molteplicità del riflesso; L_θ è il fattore di Lorentz; P_θ il fattore di polarizzazione; V_S è il volume di campione irraggia-

to; A_θ è il fattore di assorbimento; O_j è l'orientazione preferenziale; $|F_j|^2$; è il fattore di struttura del riflesso j-esimo.

L'intensità del j-esimo riflesso è legata al fattore di struttura secondo la seguente relazione:

$$I_j \propto |F_j|^2;$$

$$F_j = F_{hkl} = \sum_{a=1}^n f_a t_a \exp [2\pi i(hx_a + ky_a + lz_a)] \quad (2.1-2.6)$$

dove n è il numero totale di atomi nella cella elementare; f_a è il fattore di diffusione atomico dell' atomo a-esimo; $i = \sqrt{-1}$; x_a, y_a, z_a sono le coordinate frazionarie dell' a-esimo atomo.

2.1-3: ANALISI QUANTITATIVA [2.3]

Nel caso della geometria Bragg-Brentano in riflessione il volume di campione irraggiato dal fascio incidente è definito dal coefficiente di assorbimento lineare (μ) del campione. Il volume irraggiato in questa geometria è costante per tutti i valori 2θ e si ha che $V_s = \left(\frac{B}{2\mu}\right)$ in cui B è la sezione trasversale del fascio. Perciò l'equazione (2.1-2.5) può essere riscritta come:

$$I_{hkl} = K_e K_{hkl} \frac{1}{2\mu} \quad (2.1-3.1)$$

dove K_e comprende le costanti strumentali (compreso B esprimendo l'intensità incidente come fotoni/area); K_{hkl} è la costante del campione per il riflesso hkl eccezion fatta per il volume del campione irraggiato definito da μ , coefficiente di assorbimento lineare del campione.

In una miscela polifasica la (2.1-2.7) diventa:

$$I_{hkl(\alpha)} = \frac{1}{2} K_e \cdot K_{(hkl)\alpha} \cdot x_\alpha \frac{1}{\mu_m} \quad (2.1-3.2)$$

dove $K_{(hkl)\alpha}$ è la costante del riflesso hkl per la fase α ; x_α è la frazione in volume della fase α ; μ_m è il coefficiente di assorbimento lineare della miscela.

Per passare dalla frazione in volume x_α a quella in massa w_α ,

$$x_\alpha = v_\alpha / V_s = \frac{(w_\alpha / \rho_\alpha)}{\sum_i (w_i / \rho_i)} = w_\alpha / \rho_\alpha \cdot \rho_m$$

dove la $\sum i$ è estesa a tutte le fasi i della miscela.

Otteniamo quindi:

$$I_{(hkl)\alpha} = k \cdot w_\alpha / \rho_\alpha \cdot \frac{1}{\mu_m^*} \quad (2.1-3.3)$$

dove $k = \frac{1}{2} K_e \cdot K_{(hkl)\alpha}$; w_α è la frazione in massa della fase α ; ρ_α è la densità della fase α ; $\mu_m^* = \mu_m / \rho_m = \sum_i w_i (\mu / \rho)_i$ è il coefficiente di assorbimento di massa della miscela; $\rho_m = \sum_i \rho_i$ è la densità

della miscela; μ_m è il coefficiente di assorbimento lineare della miscela. Questa equazione (2.1-3.4) sta alla base dell'analisi quantitativa su dati in diffrazione da polveri di miscele polifasiche.

2.1-4: ANALISI QUANTITATIVA CON IL METODO RIETVELD [2.3]

Riprendendo le equazioni (2.1-2.4), (2.1-3.2) e (2.1-3.3) otteniamo:

$$S_j = K_e x_\alpha \cdot 1/2\mu_m = K_e \cdot w_\alpha/\rho_\alpha \cdot 1/\mu_m^* \quad (2.1-4.1)$$

dove S_j è il fattore di scala della fase α della miscela, che è proporzionale all'intensità $I_{hkl\alpha}$. Imponendo la condizione che siano presenti solo fasi cristalline ($\sum_j w_j = 1$) si può eliminare μ_m^* (che è incognito):

$$w_\alpha = S_\alpha \rho_\alpha / \sum_j S_j \rho_j \quad (2.1-4.2)$$

dove S_j è il fattore di scala di ciascuna fase. La (2.1-4.2) si può riscrivere:

$$w_\alpha = S_\alpha (ZMV_c)_\alpha / \sum_j S_j (ZMV_c)_j \quad (2.1-4.3)$$

dove Z è il numero di unità di formula nella cella elementare; M è la massa dell'unità di formula; V_c è il volume di cella. Il requisito fondamentale per l'applicazione dell'analisi quantitativa con il metodo Rietveld è l'avere a disposizione dei modelli strutturali affidabili per tutte le fasi da quantificare.

Tuttavia, questa analisi corre il rischio di risultare semi-quantitativa nel caso in cui l'assunzione $\sum_j w_j = 1$ sia sbagliata e sia presente dell'amorfo, la percentuale delle fasi verrebbe sovrastimata. Per ovviare a questo problema si può inserire all'interno della miscela una fase nota in quantità nota (standard interno). Essendo il rapporto $w_{std,noto}/w_{std,raff}$ sempre < 1 , si può rinormalizzare la frazione in peso delle singole fasi:

$$w_{\alpha,norm} = w_{\alpha,raff} \cdot \left(w_{std,noto}/w_{std,raff} \right) \quad (2.1-4.4)$$

in conclusione otterremo:

$$w_\alpha = w_{\alpha,norm} / (1 - w_{std,noto}) \quad (2.1-4.5)$$

e la frazione in massa dell'amorfo verrà calcolata per differenza a 1 rispetto alla somma delle frazioni in massa corrette delle fasi cristalline:

$$w_{amorfo} = 1 - \sum_j w_j \quad (2.1-4.6)$$

dove $\sum_j w_j$ è la somma delle frazioni in peso di tutte le fasi presenti.

2.2: IL SEM [2.5]

Il SEM (Scanning Electron Microscope) sfrutta l'interazione tra un fascio elettronico adeguatamente accelerato e il campione.

La sorgente del fascio elettronico è costituita da un filamento di tungsteno o da un cristallo di esaboruro di lantanio (LaB_6); gli elettroni vengono prodotti per effetto termoionico. Questi ultimi vengono poi accelerati all'interno del cosiddetto "cannone" mantenendo una differenza di potenziale tra il catodo (la sorgente) e l'anodo (il campione) fino a 40 KV. Il fascio viene focalizzato mediante dei sistemi di fenditure e la divergenza viene limitata attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche (figura 2.2.1).

All'interno dello strumento vengono mantenute le condizioni di vuoto attraverso un sistema di pompe (pompa diffusiva e pompa rotativa, figura 2.2.1) per evitare un'interazione negativa tra il fascio e le particelle d'aria.

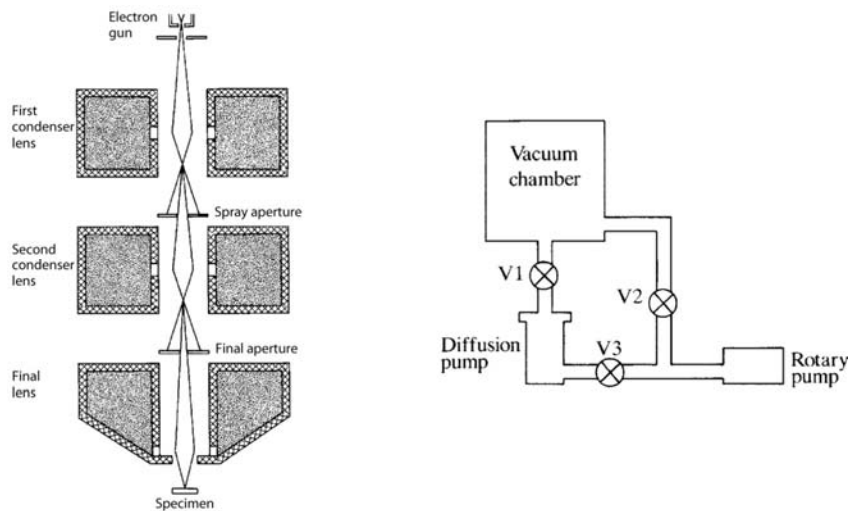


Figura 2.2.1: sinistra) schema del "cannone" con la sorgente del fascio (catodo), il sistema di lenti e il campione (anodo). Destra) schema delle pompe diffusive e rotative per mantenere le condizioni di vuoto nello strumento [2.5].

2.2-1: INTERAZIONE FASCIO-CAMPIONE

L'interazione tra il campione e il fascio di elettroni può essere di tipo elastico o inelastico. Quella elastica si verifica quando gli elettroni provenienti dal fascio in seguito all'interazione con il campione subiscono una deviazione nella loro traiettoria iniziale, senza dissipare tuttavia la loro energia iniziale. Per interazione inelastica o anelastica si intende invece una deviazione dalla traiettoria iniziale accompagnata da una dissipazione di energia. Gli effetti prodotti dall'interazione tra il fascio e il campione sono vari in funzione della profondità di interazione tra questi. Nelle porzioni più superficiali gli atomi eccitati dal fascio possono emettere elettroni con energie caratteristiche in funzione del tipo di atomo coinvolto (generalmente comprese tra 0 e 3 keV). Tale fenomeno denominato "effetto Auger" (Figura 2.2-1.1) può essere sfruttato per determinare gli elementi presenti nel campione. Se l'interazione avviene a profondità leggermente superiori (qualche nm) si può verificare l'emissione degli elettroni se-

condari (SE, figura 2.2-1.1) con basse energie (<50 eV). Tali elettroni non appartengono al fascio elettronico incidente, ma al campione stesso e possono generare immagini 3D dell'oggetto indagato anche in assenza di contrasto chimico.

Gli elettroni retrodiffusi (backscattered electrons BSE, figura 2.2-1.1) provengono da profondità superiori rispetto ai SE e sono sempre appartenenti al fascio incidente; la loro energia è di poco inferiore a quella del fascio incidente. La frazione di elettroni che esce dal campione dopo l'interazione con esso è fortemente dipendente dal numero atomico medio del campione e per tale motivo sono sfruttati per distinguere fasi diverse all'interno di esso (il tono di grigio varia in funzione del numero atomico medio Z di ogni singola fase).

Nel momento in cui si verifica un'interazione perfettamente elastica, senza alcuna dissipazione di energia si parla di diffrazione elettronica (electron backscatter diffraction EBSD), utile per ricavare informazioni di tipo cristallografico.

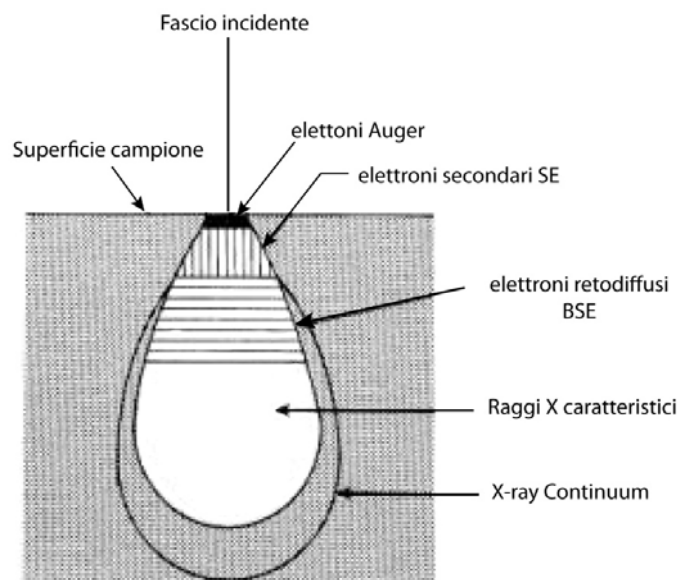


Figura 2.2-1.1: illustrazione della cosiddetta “pera di eccitazione”, porzione di volume del campione all'interno della quale avviene l'interazione con il fascio incidente, così denominata per la sua forma caratteristica. Sono indicate le aree dove vengono prodotte le varie tipologie di interazione (modificata da [2.5]).

Gli atomi investiti dal fascio vengono eccitati in seguito all'apporto di energia al punto tale da emettere raggi X sia sotto forma di continuum che sotto forma di spettri caratteristici (Figura 2.2-1.1). I SEM sono dotati di spettrometri, generalmente EDS (energy dispersive system), che permettono di eseguire analisi chimiche puntuali in quanto ogni elemento emette fotoni sotto forma di quantità discrete e caratteristiche tali per cui possono essere discriminate e riconosciute.

2.3: LA MICROTOMOGRAFIA A RAGGI-X (X- μ CT) [2.6]

2.3-1: INTRODUZIONE AI PRINCIPI FISICI

Il microtomografo a raggi X permette di indagare un volume di campione irradiandolo con un fascio a raggi X e ottenere informazioni sul volume stesso in modo non distruttivo (senza dover ricavare delle sezioni dal volume).

I vantaggi del suo utilizzo sono molteplici: rispetto ad un'indagine eseguita con immagini SEM si ha un risparmio di tempo (non si devono preparare sezioni, lucidature etc., inoltre lo strumento non necessita di condizioni di vuoto come invece richiede il SEM). La risoluzione spaziale alla quale si può indagare è inferiore rispetto al SEM, tuttavia si ha il vantaggio di una statistica elevatissima dovuta al fatto che l'indagine è 3D e non 2D.

Lo strumento consiste in una sorgente di raggi X, un detector CCD montato dalla parte opposta della sorgente e un portacampione su cui viene montato l'oggetto, posizionato tra la sorgente e il detector (figura 2.3-1.1).

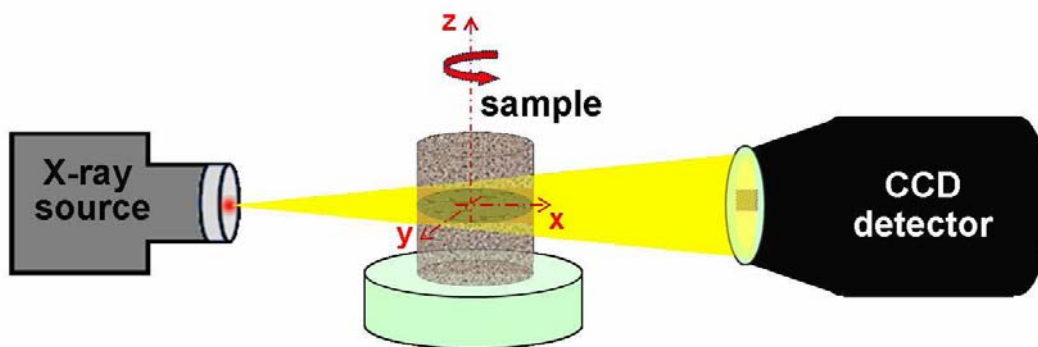


Figura 2.3-1.1: schema illustrativo del microtomografo. Si può osservare la sorgente a raggi X, il detector CCD e il portacampione rotante [2.7].

L' X-ray absorption imaging è basata sull'irradiazione del campione e sulla raccolta dei raggi trasmessi attraverso di esso. La variazione dell'intensità dei raggi X attraverso il campione è descritta dalla legge di Beer-Lambert:

$$I = I_0 \exp[-(\mu x)] \quad (2.3-1.1)$$

dove I_0 è l'intensità incidente; I è l'intensità trasmessa; μ è il coefficiente di attenuazione lineare dei raggi X; x è lo spessore di campione attraversato dai raggi X. Per un qualsiasi materiale μ dipende dalla sua densità ρ , dal numero atomico medio Z e dall'energia della radiazione utilizzata E (inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda λ del fascio incidente). Tuttavia in molti casi risulta più conveniente utilizzare il coefficiente di attenuazione di massa μ/ρ invece che μ [2.6].

L'interazione tra il fascio e gli atomi del campione avviene solamente nei livelli elettronici più esterni e l'attenuazione è determinata principalmente da due processi fisici: l'assorbimento fotoelettrico e l'effetto Compton (scattering inelastico). Per energie comprese tra 50 e 100 keV (le più comunemente

usate), il primo processo è il più comune e il coefficiente di attenuazione di massa è fortemente dipendente da E e Z :

$$\mu/\rho = K Z^4/E^3 \quad (2.3-1.2)$$

Il campione durante un'intera acquisizione, viene ruotato di 360 gradi per piccoli step angolari (frazioni di grado). Durante ogni step viene acquisita una radiografia 2D del campione: l'analisi contemporanea di tutte le radiografie permette di passare, mediante un algoritmo matematico, da un dato 2D ad un volume 3D dell'oggetto dal quale è possibile isolare sezioni bidimensionali ortogonali all'asse di rotazione del campione.

2.3-2: RICOSTRUZIONE DELLE TOMOGRAFIE

Sulla base dell'assorbimento differenziale delle varie porzioni del volume del campione è possibile ricavare delle slices in toni di grigio del volume stesso. Per passare dalle tomografie alle immagini 2D (slices) e ottenere delle immagini di qualità, i parametri fondamentali da gestire sono 3:

- 1) centro di Rotazione (misalignment compensation). Il centro di rotazione del campione (delle tomografie acquisite, centro reale) deve avvicinarsi il più possibile al centro di rotazione delle slices create (centro fittizio), in modo tale da poter ottenere delle slices sufficientemente nitide e a fuoco;
- 2) correzione Ring Artefacts (ring artifacts reduction). Durante la ricostruzione possono comparire dei cerchi concentrici sovrapposti alle slices centrati sul centro di rotazione; tali cerchi durante la segmentazione andranno ad alterare completamente l'immagine. La loro comparsa è causata da una risposta anomala di alcuni elementi del CCD. Utilizzando una correzione tipo "flat field correction", che consiste nel dividere le proiezioni acquisite per un'immagine di background, tali artefatti vengono sostanzialmente rimossi.
- 3) correzione Beam Hardening (beam hardening correction). L'algoritmo utilizzato per la ricostruzione del dato tomografico si basa sull'assunzione che l'attenuazione all'interno del campione sia indipendente dalla lunghezza attraversata nel campione prima di raggiungere il detector. Tuttavia il fascio a raggi X utilizzato è policromatico, questo significa che l'assunzione non è più vera: i raggi meno energetici saranno attenuati in modo preferenziale. Il software interpreta questa attenuazione come un contrasto di densità, cosa che non è realistica. Tale effetto può essere eliminato utilizzando dei filtri installati direttamente all'uscita della sorgente dei raggi X (di Cu o Al) ma generalmente non sono sufficienti. Questo problema può essere risolto in modo più efficace utilizzando una formula polinomiale calcolata sulla base di un oggetto di riferimento tale per cui il fascio viene trasformato da policromatico a monocromatico.

2.4: LA DIFFRAZIONE LASER [2.7]

La tecnica della diffrazione laser si basa sul principio dello scattering di Mie che descrive la diffusione di un'onda elettromagnetica su di una sfera. Le particelle illuminate da un fascio laser diffondono la luce ad un angolo correlato alla loro dimensione. Al diminuire della taglia granulometrica delle particelle l'angolo osservato di scattering aumenta in modo logaritmico. L'intensità di scattering dipende anch'essa dalle dimensioni delle particelle e diminuisce in relazione alla superficie della sezione trasversale della particella. Le particelle "grandi" diffondono la luce con angoli stretti ed alta intensità, mentre le particelle "piccole" con angoli più ampi e bassa intensità. Lo strumento è generalmente composto da (figura 2.4.1):

- 1) un laser per fornire una fonte di luce con lunghezza d'onda λ fissa, coerente ed intensa;
- 2) un sistema di dispersione per garantire che il materiale in prova passi attraverso il fascio laser come un flusso omogeneo di particelle in uno stato noto e riproducibile (stirrer, sonicatore);
- 3) un sistema di rilevatori che ricevono i raggi laser diffusi dalle particelle e ne misurano angolo e intensità.

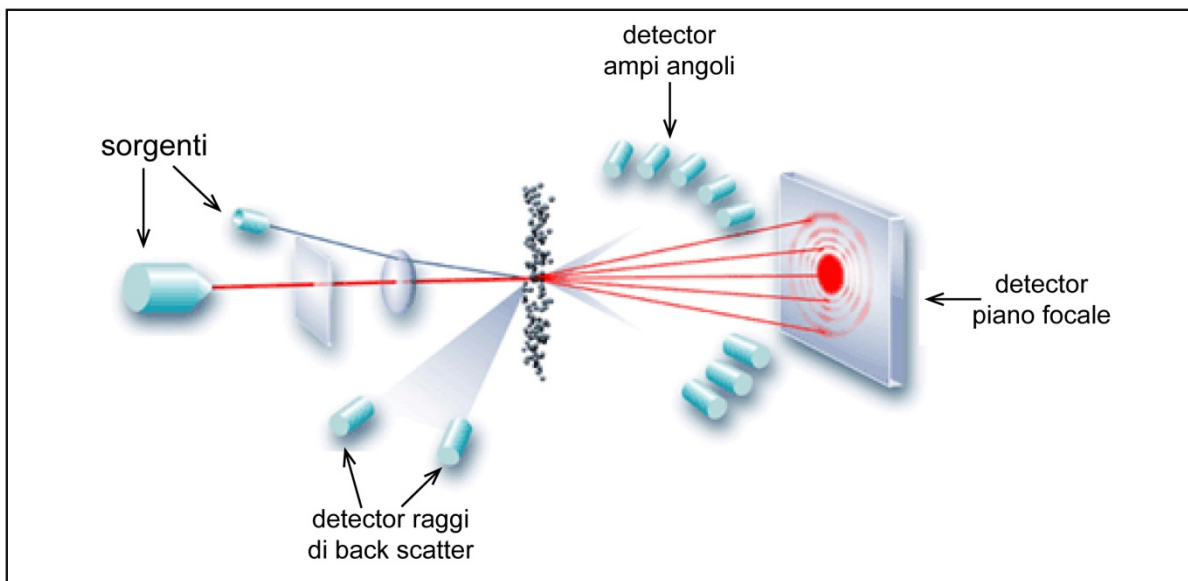


Figura 2.4.1: schema illustrativo del granulometro laser.

L'intervallo granulometrico accessibile durante la misura è correlato direttamente alla gamma di angoli di scattering misurabili. Generalmente l'intervallo angolare rilevabile è compreso tra 0.02 e 135 gradi.

Il software che elabora i dati acquisiti applica la teoria di Fraunhofer, applicabile solo se il campione rispetta i seguenti requisiti:

- 1) il diametro della particella è almeno cinque volte la λ del raggio laser;
- 2) la particella è opaca e non trasmette luce;
- 3) la particella è sferica

se i requisiti sono soddisfatti si può applicare:

$$\sin \theta = 1.22 \lambda / D \quad (2.4.1)$$

dove θ è l'angolo di scattering; λ la lunghezza d'onda del laser; D il diametro della particella. L'intervallo indagabile è in genere compreso tra 0.1 μm e 2 mm.

2.5: LA BET [2.8]

La tecnica BET permette di ricavare informazioni sulla superficie specifica (in m^2/g) di un qualsiasi materiale poroso o sciolto mediante l'adsorbimento fisico di gas inerte (azoto). Nella trattazione dell'adsorbimento si fa uso di un parametro chiamato capacità di adsorbimento C_s , che è definita dal rapporto della massa di soluto (o adsorbato) rispetto alla massa di adsorbente (o substrato):

$$C_s = m_{\text{soluto}} / m_{\text{adsorbente}} \quad (2.5.1)$$

Il nome BET deriva dagli scienziati che hanno definito le isoterme di adsorbimento per sistemi mono-componente (cioè nei quali l'adsorbato sia costituito da una singola specie chimica) Brunauer, W. Edwards Deming e Edward Teller.

2.6: LA PICNOMETRIA AD ELIO [2.9]

La picnometria ad elio permette di indagare fisicamente la porosità percentuale di un qualsiasi materiale sfruttando l'elio e la legge fondamentale dei gas $PV = nRT$ (P è la pressione; V è il volume occupato; n sono le moli; R la costante universale ; T è la temperatura espressa in kelvin, tutto riferito al gas). Lo strumento è costituito da due celle (figura 2.6.1): la prima, all'interno della quale viene inserito il campione da indagare, è collegata ad un serbatoio di elio; la seconda, collegata alla prima mediante una valvola, consiste in una cella di espansione.

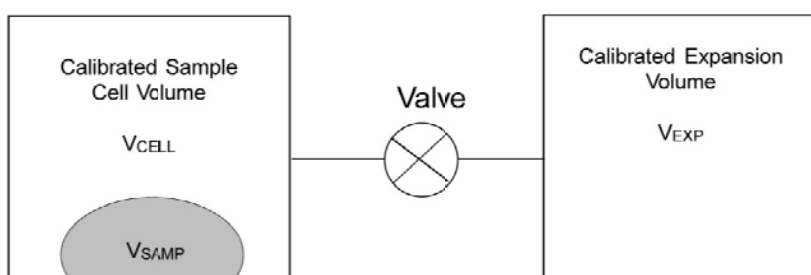


Figura 2.6.1: schema illustrativo del picnometro ad elio [2.9].

I volumi delle due celle sono noti e possono essere calibrati attraverso l'inserimento di piccole sfere con volume noto all'interno della prima.

La porosità aperta, comunicante con l'esterno, si ricava inserendo un campione indisturbato di massa e volume noto nella prima cella e riempiendo il volume rimanente all'interno della stessa con elio ad una pressione sufficiente a saturare totalmente la cella, compresa la porosità del campione fino alla scala nanometrica. Lo strumento darà come output una densità (definita "apparente") dalla quale si può risalire alla porosità aperta. La porosità chiusa invece si ricava inserendo nella prima cella il campione polverizzato di cui si conosce la massa (non è necessario conoscere il volume); la procedura successiva sarà la medesima che nel caso della porosità aperta. La densità di output permette di ricavare la porosità chiusa non comunicante con l'esterno; sommando le due porosità si ricava la porosità totale.

Si assuma che sia il volume della prima cella (V_{CELL}) che il volume della cella di espansione (V_{EXP}) siano a pressione ambiente P_a e a temperatura ambiente T_a e che la valvola che le collega sia chiusa. Se viene introdotto elio ad una pressione P_1 elevata, le condizioni nella cella saranno:

$$P_1 (V_{CELL} - V_{SAMP}) = n_c RT_a \quad (2.6.1)$$

dove V_{SAMP} è il volume del campione (reale, senza la porosità aperta comunicante con l'esterno); n_c è il numero di moli di gas nella cella contenente il campione; R è la costante dei gas.

La condizione nella cella di espansione sarà:

$$P_a V_{EXP} = n_E RT_a \quad (2.6.2)$$

dove n_E è il numero di moli di gas nella cella di espansione.

Quando la valvola viene aperta la pressione nella prima cella diminuisce ad un livello intermedio P_2 e l'equazione diventa:

$$P_2 (V_{CELL} - V_{SAMP} + V_{EXP}) = n_c RT_a + n_E RT_a \quad (2.6.3)$$

Sostituendo le equazioni (2.6.1) e (2.6.2) nell'equazione (2.6.3):

$$P_2 (V_{CELL} - V_{SAMP} + V_{EXP}) = P_1 (V_{CELL} - V_{SAMP}) + P_a V_{EXP} \quad (2.6.4)$$

oppure

$$(P_2 - P_1) (V_{CELL} - V_{SAMP}) = (P_a - P_2) V_{EXP} \quad (2.6.5)$$

quindi

$$V_{\text{CELL}} - V_{\text{SAMP}} = (P_a - P_2 / P_2 - P_1) V_{\text{EXP}} \quad (2.6.6)$$

aggiungendo e sottraendo P_a al denominatore e riarrangiando:

$$-V_{\text{SAMP}} = -V_{\text{CELL}} + \left((P_a - P_2) V_{\text{EXP}} / ((P_2 - P_a) - (P_1 - P_a)) \right) \quad (2.6.7)$$

dividendo per $(P_a - P_2)$ sia numeratore che denominatore:

$$V_{\text{SAMP}} = V_{\text{CELL}} - \left[V_{\text{EXP}} / (-1 - P_1 - P_a / P_a - P_2) \right] \quad (2.6.8)$$

oppure

$$V_{\text{SAMP}} = V_{\text{CELL}} - \left[V_{\text{EXP}} / (P_1 - P_a / P_2 - P_a) - 1 \right] \quad (2.6.9)$$

definendo

$$P_{1g} = P_1 - P_a \quad (2.6.10) \quad \text{e} \quad P_{2g} = P_2 - P_a \quad (2.6.11)$$

L'equazione (2.6.9) può essere riscritta come:

$$V_{\text{SAMP}} = V_{\text{CELL}} - \left[V_{\text{EXP}} / \left((P_{1g} / P_{2g}) - 1 \right) \right] \quad (2.6.12)$$

2.7: LE PROVE REOMETRICHE [2.10]

Un esperimento reometrico consiste nella misurazione simultanea di due grandezze: una grandezza dinamica (una coppia) e una grandezza cinematica (una velocità). L'equazione del reometro, ricavabile risolvendo le equazioni del moto per la particolare geometria di flusso dell'apparecchio, è una relazione matematica che lega queste due grandezze tra loro per ricavare informazioni sulla viscosità del materiale in questione.

Definizione fondamentale, indipendentemente dal tipo di reometro che si utilizza, è quella di velocità di scorrimento. Essa è definita come la variazione del differenziale di velocità tra due superfici di scorrimento adiacenti a distanza infinitesimale tra loro. Con riferimento alla figura 2.7.1 si supponga di voler determinare la velocità di scorrimento del punto P. Se V_P è la velocità di questo punto (che sarà tangente alla superficie di scorrimento) e n è la normale alla superficie stessa passante per P. Tale

normale interseca la superficie di scorrimento adiacente nel punto Q, per cui d_n è la distanza infinitesima tra i punti P e Q. Per poter isolare il contributo di scorrimento tra le due superfici, applichiamo ora un moto rigido all'intero sistema, tale da fermare il moto del punto P, cioè da rendere $V_p = 0$. A causa dello scorrimento tra le due superfici, il punto Q si troverà ancora in movimento rispetto a P. Se dv è la velocità infinitesima del punto Q, la velocità di scorrimento è allora definita come:

$$\dot{\gamma} = dv/d_n \quad (2.7.1)$$

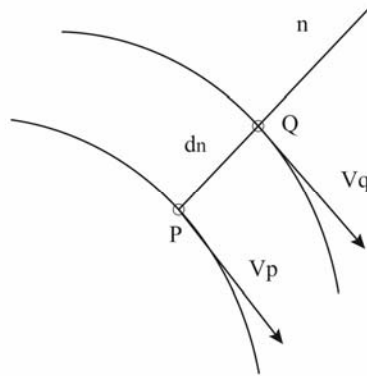


Figura 2.7.1: schema rappresentate la velocità di scorrimento tra due superfici adiacenti a distanza infinitesimale d_n tra loro. [2.11]

In particolare si riporta la descrizione e il funzionamento del reometro a cilindri coassiali di Couette (figura 2.7.2). Tale dispositivo è costituito da una tazza cilindrica contenente un secondo cilindro coassiale collegato ad un mixer che lo mette in rotazione durante le prove. Il cilindro interno ha un raggio leggermente inferiore e la distanza tra di esso e il cilindro che lo contiene è h (figura 2.7.2). Nell'intercapedine tra i due viene posto il materiale da indagare, successivamente viene applicata una coppia M che permette al cilindro interno di ruotare ad una velocità angolare ω stabilita dall'operatore mentre il cilindro esterno resta fisso. Le superfici di scorrimento sono in questo caso i cilindri coassiali.

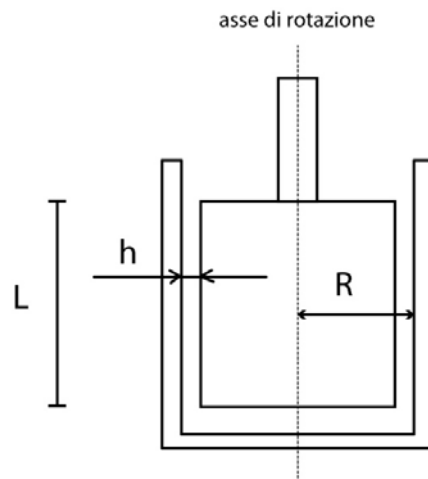


Figura 2.7.2: schema rappresentante il reometro a cilindri coassiali di Couette. L = altezza cilindro interno; h = lunghezza intercapedine tra i due cilindri; R = raggio interno cilindro maggiore (modificata da [2.11]).

Lo shear rate sarà pari a:

$$\dot{\gamma} = \omega R/h \quad (2.7.2)$$

Dove ω è la velocità angolare impressa; R il raggio del cilindro maggiore e h è lo spessore dell'intercapedine. Il cilindro fermo sarà soggetto ad uno sforzo tangenziale τ e la coppia M applicata per mantenere la rotazione del cilindro interno è definita:

$$M = \tau R (2\pi RL) \quad (2.7.3)$$

dove L è l'altezza del cilindro interno. Accoppiando le equazioni (2.7.2) e (2.7.3) si può ottenere

$$M = \left(2\pi R^3 L/h\right) \eta \omega \quad (2.7.4)$$

che è l'equazione del reometro dalla quale si può isolare η che è la viscosità.

RIFERIMENTI

- [2.1] Bragg W.L. 1913, “*The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal*”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **17**, 43-57;
- [2.2] Immagine modificata da L.S. Zevin, G. Kimmel, “Quantitative X-Ray Diffractometry”, edito da I. Mureinik, 1995 Springer-Verlag New York, Inc.;
- [2.3] Hugo Rietveld “*A profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*”, 1969;
- [2.4] Cruciani G., Gugliardi A., “Analisi Quantitativa: Metodi tradizionali e Rietveld”, *Analisi di materiali policristallini mediante tecniche di diffrazione*, Insubria University Press, 2007 ;
- [2.5] *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, S.J.B. Reed, Cambridge University Press, 2005;
- [2.6] Matteo Parisatto, tesi di dottorato, “Application of X-ray tomographic techniques to the study of cement based materials”;
- [2.7] <http://www.alfatest.it/listing.asp?CatID=201>;
- [2.8] http://it.wikipedia.org/wiki/Adsorbimento#Adsorbimento_chimico_e_adsorbimento_fisico;
- [2.9] http://users.ugent.be/~mlottin/techsite-michael/Manuals/manual_pycnometer.pdf;
- [2.10] *Principi di reometria*, Nino Grizzuti, Dipartimento di Ingegneria Chimica – Università degli Studi di Napoli “Federico II”;
- [2.11] Modificata da *Principi di reometria*, Nino Grizzuti, Dipartimento di Ingegneria Chimica – Università degli Studi di Napoli “Federico II”;

CAPITOLO 3: CARATTERIZZAZIONE E PREPARAZIONE DEI MATERIALI UTILIZZATI

3.1: IL CEMENTO

Il cemento utilizzato è un CEM I 52.5 R, proveniente dal cementificio Rossi, Piacenza. La sua composizione chimica è stata determinata mediante analisi in fluorescenza a raggi X (XRF), tabella 3.1.1. In un secondo momento è stato caratterizzato mediante tecniche diffrattometriche.

Tabella 3.1.1: analisi chimica degli ossidi e ppm degli elementi in traccia nel cemento tal quale

CEMENTO TAL QUALE												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Tot.	L.O.I.
wt% ox.	21.48	0.25	4.58	2.22	0.07	2.72	65.08	0.1	0.69	0.16	97.35	3.27
	S	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y
ppm	19754	<5	75	131	10	123	133	746	<5	37	1016	16
	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Pb	Th	U			
ppm	55	4	690	<10	21	<10	27	10	<3			

3.1-1: CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICA

La polvere di cemento utilizzata è stata caratterizzata mediante tecniche diffrattometriche su un campione di circa 2 grammi senza aggiunta di standard interno. I dettagli strumentali e sperimentali sono riportati nel capitolo 4.

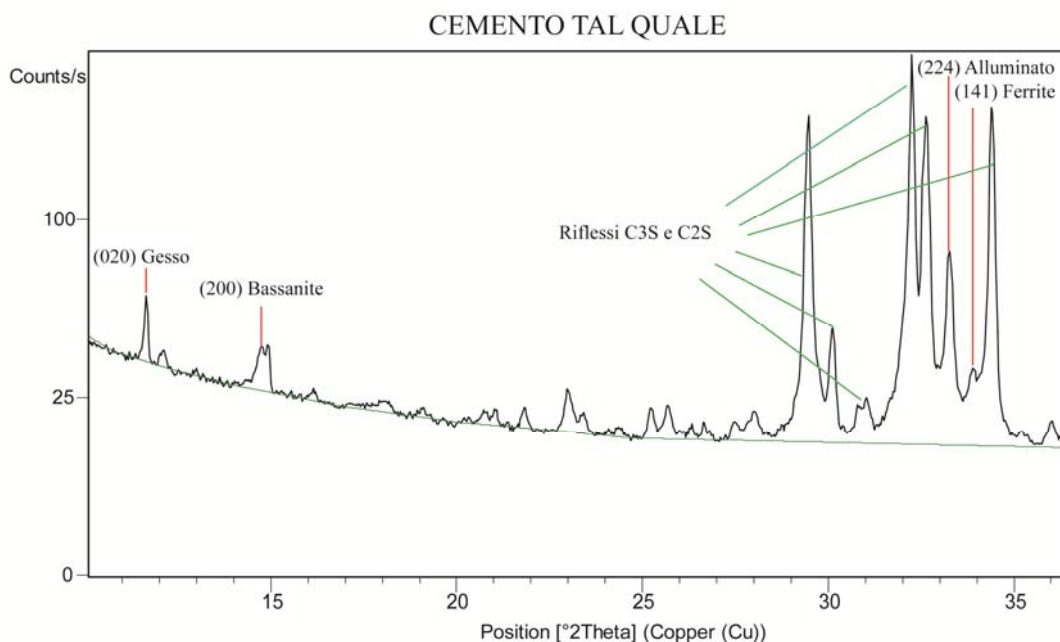


Figura 3.1-1.1: Difrattogramma delle principali fasi del cemento tal quale (range angolare 10-36.5 2θ). In ascissa gli angoli 2θ di riflessione e in ordinata le intensità. Sono sottolineati i riflessi (020) del gesso, (200) della bassanite, (224) dell'alluminato, (141) della ferrite e i vari picchi di C3S e C2S tra 29 e 35° 2θ circa.

In figura 3.1-1.1 si possono osservare i principali picchi delle fasi più abbondanti, mentre in tabella 3.1-1.1 è riportata l'analisi quantitativa delle fasi presenti. La presenza di calcite deriva dalla trasformazione di parte del lime in portlandite a causa dell'umidità atmosferica che in presenza di CO₂ atmosferica tende a trasformarsi in calcite.

Tabella 3.1-1.1: analisi quantitativa delle fasi del cemento tal quale di partenza. Tali fasi sono tipiche di un cemento portland standard.

Fasi Cristalline	alite (C ₃ S)	belite (C ₂ S)	(alluminato) C3A	bassanite	calcite (CaCO ₃)	ferrite (C ₄ AF)	periclasio (MgO)	dolomite	gesso	portlandite	lime (CaO)
% in massa	58.1	17.4	9.0	3.9	3.4	3.3	2.1	1.3	0.8	0.4	0.3
errore Rietveld	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1

3.2: LA MICROSILICE

La microsilice utilizzata è di tipo non densificato, di produzione italiana, fornita dal gruppo Mapei. La sua composizione chimica è stata determinata mediante analisi in fluorescenza a raggi X (XRF), tabella 3.2.1.

Tabella 3.2.1: analisi chimica degli ossidi maggiori e degli elementi in traccia nella microsilice.

MICROSILICE												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Tot.	L.O.I.
wt% ox.	94.68	0.01	0.48	1.66	0.12	0.69	0.29	0.46	0.66	0.04	99.09	2.30
	S	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y
ppm	46	8	6	18	<3	5	58	96	7	26	34	<3
	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Pb	Th	U			
ppm	11	13	30	<10	<10	24	40	3	<3			

La caratterizzazione è stata eseguita con tecniche diffrattometriche per determinare le fasi presenti e il suo contenuto di amorfo. Per quanto riguarda la distribuzione granulometrica e la superficie specifica della microsilice sono state impiegate le tecniche della diffrazione laser e la BET.

3.2-1: CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICA

Un campione di circa 2 grammi di microsilice è stato miscelato con uno standard interno (10 wt % Corindone). Il pattern può essere osservato in figura 3.2-1.1. Il raffinamento Rietveld è stato eseguito con l'ausilio di due peak-phases, utili per descrivere il notevole bump di amorfo compreso tra 5 e 30° 2θ circa. Le percentuali in massa delle fasi presenti e del restante amorfo sono indicate in tabella 3.2-1.1

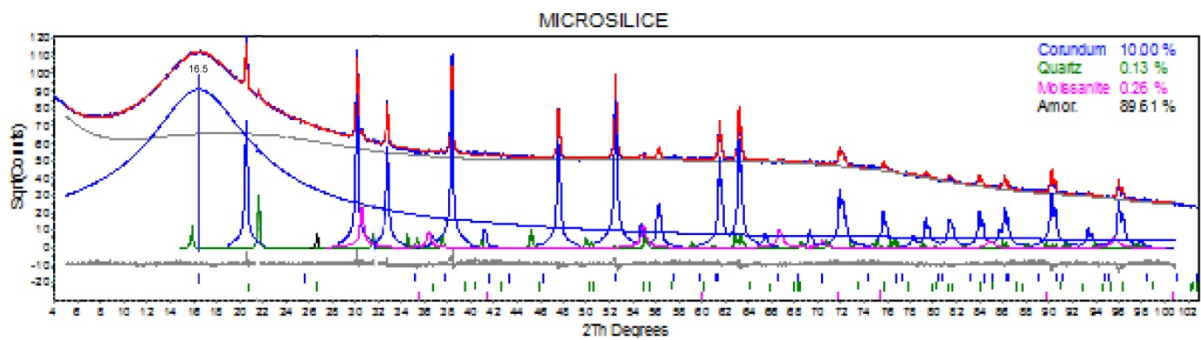


Figura 3.2-1.1: Pattern di diffrazione della microsilice (linea blu). In ascissa gli angoli 2θ di riflessione e in ordinata le intensità. Si può notare l'imponente bump di amorfo tra 5 e 30° 2θ circa. Per descrivere in modo adeguato il fondo sono state inserite una peak-phases in corrispondenza del bump di amorfo (centrata a 16.5° 2θ circa). La microsilice, anche visivamente, si riconosce essere prevalentemente amorfa.

Tabella 3.2-1.1: analisi quantitativa delle fasi e dell'amorfo nella microsilice, con standard interno con errore Rietveld relativo e riscalate.

Fase cristallina	corindone	quarzo	moissanite	amorfo
% in massa	10	0.13	0.26	89.6
errore Rietveld	-	0.14	0.2	-
% riscalata	-	0.12	0.25	99.6

La microsilice risulta essere quasi totalmente amorfa (oltre il 99% in massa).

3.2-2: CARATTERIZZAZIONE GRANULOMETRICA

In figura 3.2-2.1 si può osservare come sia influente l'efficienza della dispersione nella distribuzione granulometrica osservata. Le misure effettuate con flusso semplice o con dispersione meccanica (stirrer) sono risultate in un massimo di distribuzione tra alcuni micron e alcune centinaia di micron.

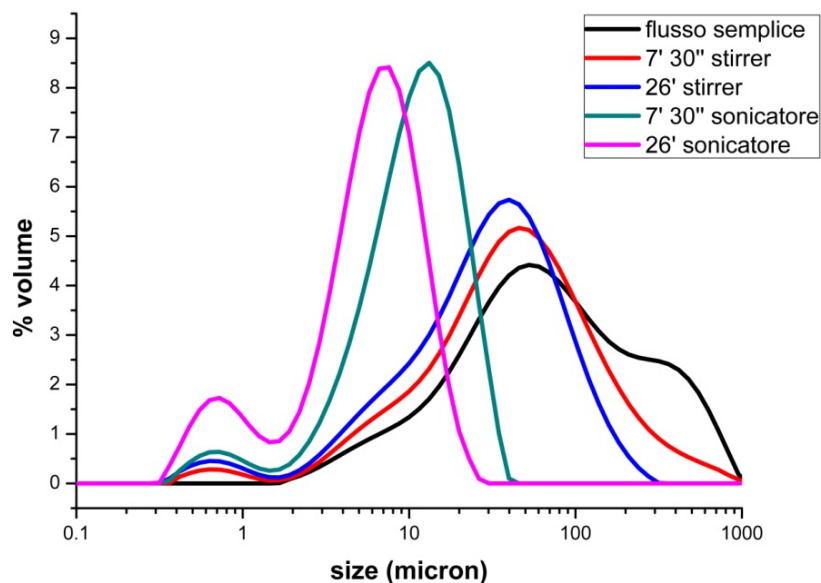


Figura 3.2-2.1: distribuzione granulometrica della microsilice non attivata con le varie tipologie di dispersione al granulometro laser. La misura a 26' con sonicatore è la più affidabile in quanto anche a tempi maggiori la curva resta invariata.

La misura dopo 26' di dispersione con sonicatore non ha mostrato ulteriori variazioni anche a tempi maggiori rimanendo stabile, mettendo in evidenza due massimi di distribuzione delle particelle di microsilice centrati a 0.8 e 8 micron di diametro circa. Questi dati indicano che la microsilice tende a formare degli agglomerati difficilmente disgregabili meccanicamente. La distribuzione “vera” è raggiungibile solamente con l’ausilio di altri sistemi di dispersione (sonicatore per esempio).

3.2-3: DATO BET

La superficie specifica ottenuta indagando un campione di 1 grammo di peso è 18.85 m²/g

3.3: IL TRISILANOLPHENYL POSS

Il materiale utilizzato è prodotto dalla Hybrid Plastic (USA) ed è stato fornito dall’università del Piemonte Orientale (dott. Marco Milanese e dott. Boccaleri). Non è stata fatta alcuna caratterizzazione in quanto tutte le informazioni necessarie sono note e fornite dalla casa produttrice del materiale. Il TriSilanolPhenyl POSS consiste in una molecola di formula chimica C₄₂H₃₈O₁₂Si₇. Gli atomi di silicio costituiscono la porzione interna inorganica della molecola, andando ad occupare sette vertici su otto della “gabbia” (figura 3.3.1).

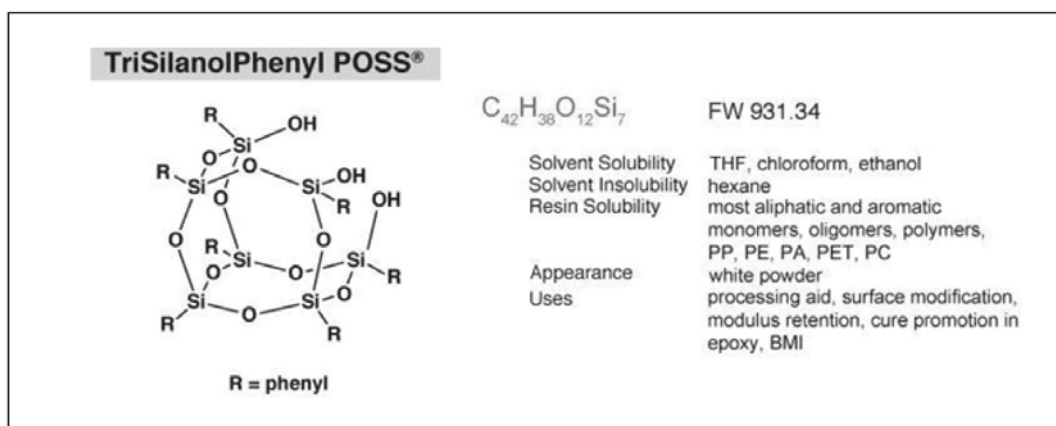


Figura 3.3.1: scheda tecnica della molecola di POSS fenilico [3.1].

L’ottavo vertice è libero, infatti questa tipologia di POSS è definita a “gabbia semichiusa”. Quattro atomi su sette di silicio sono legati a tre atomi di ossigeno e al gruppo organico –R che in questo caso è la molecola fenilica (C₆H₅). Gli altri tre vertici sono legati al gruppo –R, a due atomi di ossigeno e ad un ossidrilico, il quale permette loro di legarsi alla superficie di particelle inorganiche in presenza di un solvente (per questa molecola il solvente è l’etanolo) perdendo l’idrogeno del gruppo OH. Macroscopicamente si presenta come una polvere bianca; il peso di una mole è riportato dalla casa produttrice ed è di 931.34 grammi.

3.4: PREPARAZIONE DEI MATERIALI E DELLE MISCELE

3.4-1: ATTIVAZIONE DELLA MICROSILICE

L' "attivazione" della microsilice consiste nell'aggraffare le molecole di POSS fenilico alle particelle di microsilice con percentuali di ricoprimento della superficie di 10, 30 e 50%. Le informazioni sulla superficie specifica della microsilice sono state ricavate dalla BET. L'ingombro della molecola fenilica è stato calcolato approssimando la molecola stessa ad una sfera. E' stata calcolata la diagonale della gabbia (di forma cubica) a cui sono state sommate due volte la distanza Si-R e la lunghezza del gruppo fenilico ai due vertici opposti (la molecola si aggraffa alla superficie per mezzo dei gruppi -R ai vertici). A questo punto è stata calcolata l'area che occupa in 2D la molecola per ricoprire la microsilice (tabella 3.4-1.1)

Tabella 3.4-1.1: Dimensioni della molecola POSS fenilica sulla quale è stato calcolato il suo ingombro (in Å e Å²).

DIMENSIONI MOLECOLA POSS FENILICO					
GABBIA		PENDAGLI		DIMENSIONI TOTALI	
Legame Si-O	1.6141 Å	Lunghezza Si-R	1.454 Å	Diametro fenile	14.1925 Å
Angolo Si-O-Si	147.8°	Lunghezza fenile	2.800 Å	Area fenile	158.2004 Å ²
Lato cubo	3.2282 Å				
Diagonale faccia cubo	4.6414 Å				
Diagonale cubo	5.6845 Å				

A questo punto, conoscendo la massa in grammi di una mole della molecola (fornita con il prodotto, tabella 3.4-1.2), conoscendo la superficie della molecola e di un grammo di microsilice sulla quale è stato basato il calcolo, si è ricavata la massa corrispondente di POSS fenilico necessaria per i ricoprimenti che sono stati stabiliti (tabella 3.4-1.2).

Tabella 3.4-1.2: dati su cui è stata basata l'attivazione della microsilice e massa ricavata di POSS per attivare 1 grammo di microsilice secondo le tre percentuali di ricoprimento stabilite.

Massa POSS (g/mol)	Superficie molecola (m ²)	Superficie specifica SF (m ² /g)	Frazione da ricoprire	N _{molecole POSS}	Moli POSS	massa POSS (g)	% sulla microsilice
931.34	1.582 · 10 ⁻¹⁸	18.852	0.1	1.194 · 10 ¹⁸	1.978 · 10 ⁻⁶	0.0018	0.18
931.34	1.582 · 10 ⁻¹⁸	18.852	0.3	3.575 · 10 ¹⁸	5.936 · 10 ⁻⁶	0.0055	0.55
931.34	1.582 · 10 ⁻¹⁸	18.852	0.5	5.958 · 10 ¹⁸	9.894 · 10 ⁻⁶	0.0092	0.92

Per quanto riguarda la parte di attivazione vera e propria fisica è stata seguita la metodologia applicata in [3.2]. L'attivazione è stata eseguita su 15 grammi alla volta per ogni frazione di ricoprimento con l'ausilio dell'etanolo come solvente (la molecola fenilica è solubile in etanolo), con rapporto soluto/solvente = 1/4. Il 90% del solvente è stato utilizzato per la microsilice mentre il restante 10% per il

POSS (tabella 3.4-1.3). Per l'attivazione si è proceduto nel pesare il solvente per la microsilice in un becker di teflon, a cui veniva poi aggiunta la microsilice. All'interno del becker è stata introdotta un'ancoretta magnetica e posto per 2 h su un agitatore magnetico per disperdere efficacemente la microsilice; il contenitore è stato coperto con un film per evitare l'evaporazione del solvente. terminate le 2 h alla miscela è stato aggiunto il POSS disciolto meccanicamente nell'etanolo con l'ausilio di un piccolo becker di teflon. Il becker poi veniva lasciato sull'agitatore fino alle 24 ore dalla prima operazione. Al termine la miscela ottenuta veniva posta all'interno di contenitori falcon e centrifugati per 20' a 6000 Rpm. Al termine la porzione liquida veniva separata e recuperata la porzione solida. Quest'ultima veniva posta in forno a 60 °C per 4 ore su carta da filtro. Infine la microsilice attivata è stata macinata per riportarla alle condizioni granulometriche iniziali.

Tabella 3.4-1.3: peso solvente, microsilice e POSS per l'attivazione.

Frazione da ricoprire	SF (g)	POSS (g)	Solvente tot. (g)	Solvente SF (g)	Solvente POSS (g)
0.1	15	0.0276	60.1106	54.0995	6.0111
0.3	15	0.0829	60.3317	54.2986	6.0332
0.5	15	0.1382	60.5529	54.4976	6.0553

3.4-2: PREPARAZIONE DELLE MISCELE

Le 13 miscele ottenute con cemento tal quale, microsilice attivata e non, sono riportate in tabella 3.4-2.1:

Tabella 3.4-2.1: miscele utilizzate. Per CEM di intende cemento tal quale, per SF silica fume (microsilice).

NO POSS	POSS 01	POSS 03	POSS 05
100 % CEM	-	-	-
95 % CEM - 5 % SF	95 % CEM - 5 % SF	95 % CEM - 5 % SF	95 % CEM - 5 % SF
90 % CEM - 10 % SF	90 % CEM - 10 % SF	90 % CEM - 10 % SF	90 % CEM - 10 % SF
85 % CEM - 15 % SF	85 % CEM - 15 % SF	85 % CEM - 15 % SF	85 % CEM - 15 % SF

Per "NO POSS" si intendono le miscele ottenute con solamente cemento tal quale o con microsilice non attivata. Per POSS 01, 03 e 05 si intende la miscelazione del cemento tal quale con microsilice attivata con ricoprimenti del 10, 30 e 50% rispettivamente. Le paste di cemento sono state ottenute con un rapporto acqua/cemento = 0.5. Le malte sono state preparate con un rapporto tra acqua, legante e sabbia di (0.5-1-3) e di (0.7-1-3) solo nel caso delle prove reometriche. I dettagli sulle metodologie di preparazione delle paste e delle malte sono riportati nel capitolo 4.

RIFERIMENTI

[3.1] Hybrid Plastycs®

[3.2] Anca Itul, Universtà della Borgogna, Tesi di Dottorato, 2010, “Interactions entre organo-silanes et ciment. Conséquences sur l’hydratation et les propriétés mécanique”.

CAPITOLO 4: DETTAGLI SPERIMENTALI UTILIZZATI E METODOLOGIE

4.1: DIFFRAZIONE DA POLVERI, METODOLOGIE E DETTAGLI SPERIMENTALI

Le misure in diffrazione da polveri sono state eseguite utilizzando un diffrattometro Panalytical X'PertPro in geometria Bragg Brentano. I dettagli sperimentali sono riportati in tabella 4.1.1

Tabella 4.1.1: dettagli sul set-up strumentale utilizzato per la parte diffrattometrica.

Diffrattometro	Goniometro	0-2 θ , raggio 240 mm
	Sorgente	Cu K $\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)
	Generatore	40 mA, 40 kV
Ottiche Incidenti	Slitte divergenti	0.5 ° fisse
	Slitte antiscatter	1 ° fisse
	Slitte soller	0.04 radianti
Ottiche riceventi	Monocromatore	Filtro al Nickel
	Slitte soller	0.04 radianti
	Detector	X'Celerator
Scansione	Range Angolare	6-66 °2 θ in situ; 6-76 °2 θ polveri
	Step	0.026 °2 θ in situ, 0.026 °2 θ polveri
	Temperatura	25 °C

4.1-1: TIPOLOGIE E METODOLOGIE DI ANALISI

Sono state effettuate le seguenti misure in diffrazione:

- 1) misure in situ delle paste di cemento dal momento dell'idratazione fino alle 24 h;
- 2) misure su polveri per caratterizzare il cemento tal quale di partenza (senza l'aggiunta di uno standard interno); misure sulle polveri ottenute dalle paste di cemento a 1, 7 e 28 giorni dall'idratazione con l'aggiunta di uno standard interno (20% TiO₂: Ti-Pure® R-960 DuPont™); misure per la microsilice, anch'essa con standard interno 10% Al₂O₃ (NIST SRM 676a).

Le paste di cemento sono state ottenute miscelando 5 grammi di legante (tabella 3.4-2.1), aggiungendolo poi a 2.5 grammi di acqua deionizzata (rapporto w/c 0.5). Una prima miscelazione manuale è stata seguita da una seconda con un agitatore orbitale per circa un minuto in modo tale da renderle omogenee.

Per quanto riguarda le analisi in situ le paste così ottenute sono state disposte in un portacampione con retrocarica e ricoperte con un film di Kapton per impedire l'evaporazione dell'acqua.

Le paste di cemento maturate a 1, 7 e 28 giorni sono state preparate nello stesso modo con analogo rapporto w/c e disposte in un contenitore di PET cilindrico di dimensioni 2.5 x 1 cm, ricoperti con pa-

rafilm in modo tale da impedire l'evaporazione dell'acqua e lasciati maturare a temperature comprese tra 20 e 25°C.

Completata la maturazione le paste sono state macinate con mortaio di agata e portate fino a dimensione adeguata per la diffrazione. Il portacampione utilizzato è a retrocarica (2 cm di diametro).

L'analisi qualitativa delle fasi cristalline presenti è stata effettuata mediante il software X'Pert High Score Plus della PANalytical (versione 3.0e) [4.1].

Il raffinamento Rietveld e l'analisi quantitativa (semiquantitativa nei casi delle analisi in situ per l'assenza di standard interno) sono stati effettuati con il programma Topas 4.1 [4.2]. La valutazione sul fit è stata effettuata osservando la curva delle differenze tra curva misurata e curva calcolata.

Le strutture cristalline utilizzate per il raffinamento Rietveld (del cemento tal quale, della microsilice e delle paste di cemento) sono elencate in tabella 4.1-1.1:

Tabella 4.1-1.1: elenco delle strutture utilizzate nei raffinamenti Rietveld.

Fase cristallina	Sistema cristallino	PDF	codice ICSD	Anno	Riferimento
ALLUMINATO	Ortorombico	70-859	1880	1975	Nishi et al.
BASSANITE	Monoclino	81-1849	73263	1993	Abriel et al.
CALCITE	Trigonale	01-083-0577	79673	1989	Wartchow et al.
CORINDONE	Esagonale	98-002-1495	63647	1987	Hastings et al.
EMICARBONATO	Trigonale	41-221	-	1982	Fischer et al.
ETTRINGITE	Esagonale	98-001-1993	27039	1968	Taylor et al.
FERRITE (C4AF)	Ortorombico	70-1499	2842	1972	Colville et al.
GESSO	Monoclino	70-982	2057	1974	Cole et al.
HATRURITE (ALITE C3S)	Monoclino	86-402	81100	1995	Mumme et al.
LARNITE (BELITE C2S)	Monoclino	86-398	81096	1995	Mumme et al.
LIME	Cubico	82-1690	75785	1995	Huang et al.
MOISSANITE	Esagonale	98-009-6446	156190	2007	Tempesta et al.
MONOCARBONATO	Triclino	87-493	59327	1998	Francois et al.
PERICLASE	Cubico	89-4248	44927	1964	Kondrashev et al.
PORTLANDITE	Trigonale	01-072-0156	15471	1961	Petch et al.
QUARZO	Trigonale	79-1910	67121	1989	Hazen et al.
RUTILO	Tetragonale	98-004-1085	82085	1996	Novaro et al.

I parametri attivati durante il raffinamento sono:

- background con polinomiali tipo Chebychef di ordine tra 5 e 10;
- correzione per il sample displacement;
- parametri di cella, cristal size Lorentziana e scale factor delle fasi cristalline (le coordinate atomiche e i parametri termici non sono stati modificati);
- l'orientazione preferenziale (PO) per i riflessi (002) del gesso e (001) della portlandite con la funzione March Dollase [4.3]

4.2: SEM, METODOLOGIE E DETTAGLI SPERIMENTALI

I campioni di pasta di cemento sono gli stessi utilizzati per la picnometria ad elio (diametro 12 mm). A 28 giorni di maturazione l'idratazione è stata bloccata in etanolo; i provini in un secondo momento sono stati posti in forno e poi conservati in essiccatoio. Successivamente sono stati tagliati, inglobati in una pastiglia di resina, levigati, lucidati e infine metallizzati. Per l'acquisizione delle immagini è stato utilizzato il SEM CamScan MX 2500, le cui caratteristiche principali sono riportate in tabella 4.2.1. Per quanto riguarda la sorgente utilizzata, l'ingrandimento, la risoluzione e il numero di immagini acquisite per ogni campione vedere tabella 4.2.1. Al SEM sono state osservate anche le microstrutture presenti, con particolare attenzione rivolta alle microstrutture di reazione nelle particelle di microsili-
ce.

Tabella 4.2.1: caratteristiche del SEM utilizzato e set-up strumentale applicato.

caratteristiche SEM	sorgente elettroni	W, LaB ₆
	risoluzione	3.5 nm (W), 2.5 nm (LaB ₆), 1.5 nm (TFE)
	range voltaggio	500 V - 40 KV
	range Zoom	3 - 6·10 ⁵ x
	risoluzione immagine digitale	fino a 2560 x 2048 pixels
setup strumentale	sorgente elettroni	LaB ₆
	Zoom	100 x
	risoluzione immagine acquisite	2560 x 2048 pixels (1 pixel = 0.5 μm)
	immagini per campione	15

4.2-1: ELABORAZIONE DELLE IMMAGINI E ANALISI QUANTITATIVA

I dataset di immagini acquisite sono stati elaborati in modo preliminare mediante l'ausilio del programma ENVI versione 4.7 [4.4]. La prima operazione è stata quella di applicare un filtro direzionale (Roberts Edge Detector) con l'80% di immagine al di sotto, in modo tale da rendere più nitidi i limiti tra la porosità e i prodotti d'idratazione circostanti e tra questi ultimi e il clinker non reagito. La fase successiva è stata quella di segmentare le immagini singolarmente mediante il tool Color Mapping – Density Slice sull'immagine filtrata. Calcolando la media dei valori delle 15 immagini per ogni dataset sono stati scelti i toni di grigio per segmentare (tra 0 e 255) mantenuti poi costanti. In figura 4.2-1.1 A) e B) si può osservare un esempio di passaggio dall'immagine filtrata all'immagine segmentata.

Dopo questa fase preliminare con l'ausilio del programma ImageJ versione 1.46r [4.5] le immagini sono state segmentate separatamente (porosità e clinker non reagito) e rese perciò binarie (in nero, 0 in toni di grigio, gli oggetti porosità o clinker, in bianco, 255 in toni di grigio, per il restante). Poi sono stati eliminati tutti gli oggetti con un diametro inferiore a 1 pixel (corrispondenti a 0.5 micron di diametro) pur rientranti all'interno del limite della soglia (figura 4.2-1.1 C) e D)), in quanto è stato individuato come limite di risoluzione per l'ingrandimento alle quali sono state acquisite le immagini, per evitare di considerare nell'analisi quantitativa anche eventuale rumore di fondo.

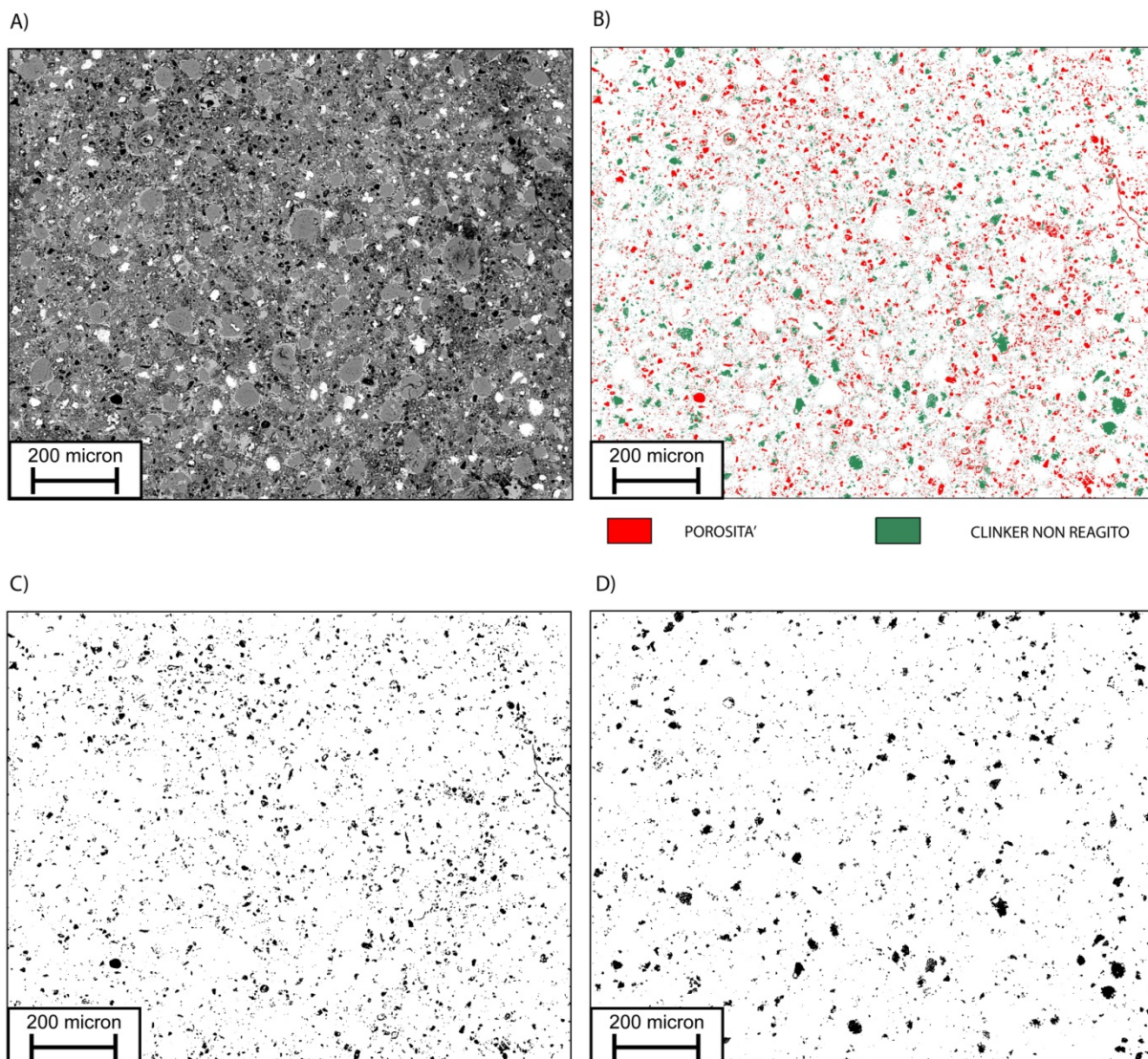


Figura 4.2-1.1: A) un esempio di immagine SEM dopo il filtraggio (Roberts Edge Detector). B) la stessa immagine di A) segmentata: in rosso la porosità, in verde il clinker non reagito. C) la stessa immagine di A) binarizzata per la porosità e successivamente filtrata per eliminare gli oggetti di diametro inferiore a 0.5 micron. D) la medesima immagine di A) binarizzata per il clinker non reagito e filtrata anche questa per eliminare gli oggetti di diametro inferiore a 0.5 micron.

L'analisi quantitativa è stata eseguita con ImageJ e sono stati considerati i seguenti parametri:

- 1) area di ogni singolo oggetto;
- 2) asse maggiore e minore dell'ellissoide relativo agli oggetti;
- 3) aspect ratio $AR = (\text{Asse maggiore}/\text{Asse minore})$

Nell'analisi della porosità è stata adottata la strategia di escludere tutti gli oggetti con AR superiore a 6, in quanto in questa categoria rientravano le piccole crepe formatesi durante la maturazione e da non considerare come porosità. Anche i pori con asse maggiore superiore a 160 micron sono stati esclusi come nell'indagine al microtomografo per non includere macropori dovuti all'inglobamento di aria

durante la preparazione delle paste di cemento. Per quanto riguarda l'analisi del clinker non reagito non sono state fatte restrizioni di alcun genere.

4.3: MICROTOMOGRAFIA A RAGGI X (X- μ CT), METODOLOGIE E DETTAGLI SPERIMENTALI

I campioni di pasta di cemento sono di forma cilindrica (20 mm di altezza x 4 mm di diametro). Ai 28 giorni di maturazione è stata bloccata l'idratazione immergendo i provini in etanolo; è seguita poi un'asciugatura in forno fino a raggiungimento di massa costante e una conservazione in essiccatore prima di procedere con l'indagine. Per l'acquisizione è stato utilizzato il microtomografo Bruker Skyscan 1172, le cui caratteristiche principali sono riportate in tabella 4.3.1. Nella medesima tabella è elencato il setup strumentale utilizzato durante l'acquisizione e le correzioni applicate durante la ricostruzione (da proiezioni a slices), per le quali è stato utilizzato il programma Skyscan Nrecon. In figura 4.3.1 è riportato un esempio di proiezione acquisita e di slice ricostruita.

Tabella 4.3.1: caratteristiche basilari del microtomografo, setup strumentale e correzioni apportate per la ricostruzione.

caratteristiche μ CT	sorgente raggi x	20-100 KV, Cu tube
	detector	11 Mp, 12 bit cooled CCD
	spot size	< 5 μ m
setup strumentale	step angolare (gradi)	0.25
	numero proiezioni acquisite	1440
	misalignment compensation (pixels)	1.5
correzioni apportate	ring atrefact reduction (0-10)	6
	beam hardening correction (0-100 %)	tra 50 e 60

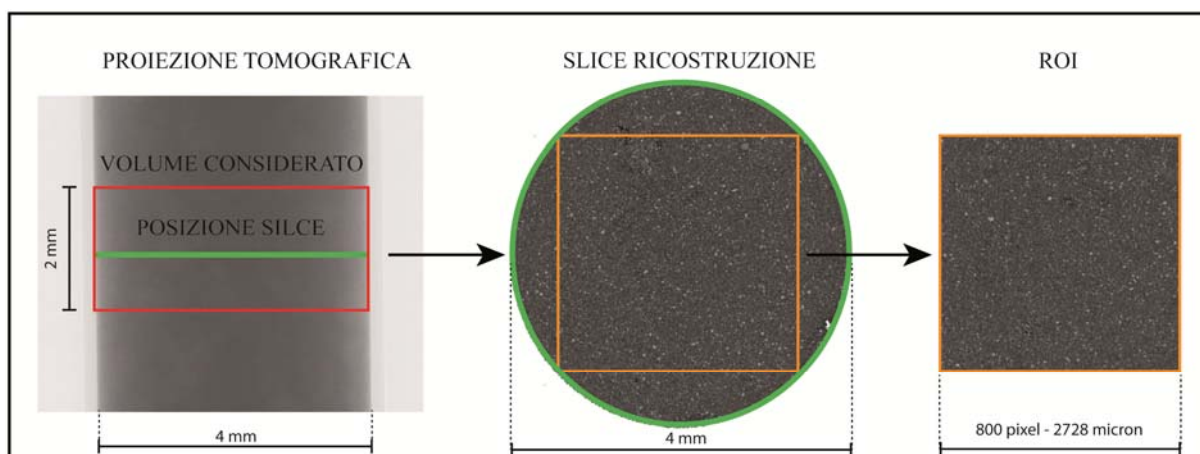


Figura 4.3.1: a sinistra un esempio delle 1440 proiezioni acquisite per ogni campione; al centro un esempio di ricostruzione (una slice) e a destra la ROI considerata (1 pixel = 3.41 micron di lato).

4.3-1: ELABORAZIONE DELLE IMMAGINI E ANALISI QUANTITATIVA

I dataset delle ricostruzioni sono stati elaborati con l'ausilio del programma Skyscan CTAnalyser, scaricabile da internet gratuitamente. Durante la fase di elaborazione è stata considerata solamente la porzione centrale del volume (figura 4.3-1.1), ovvero il dataset è stato ridotto alle 500 slices centrali, in modo tale da indagare la porzione più omogenea del campione senza perdite in termini statistici.

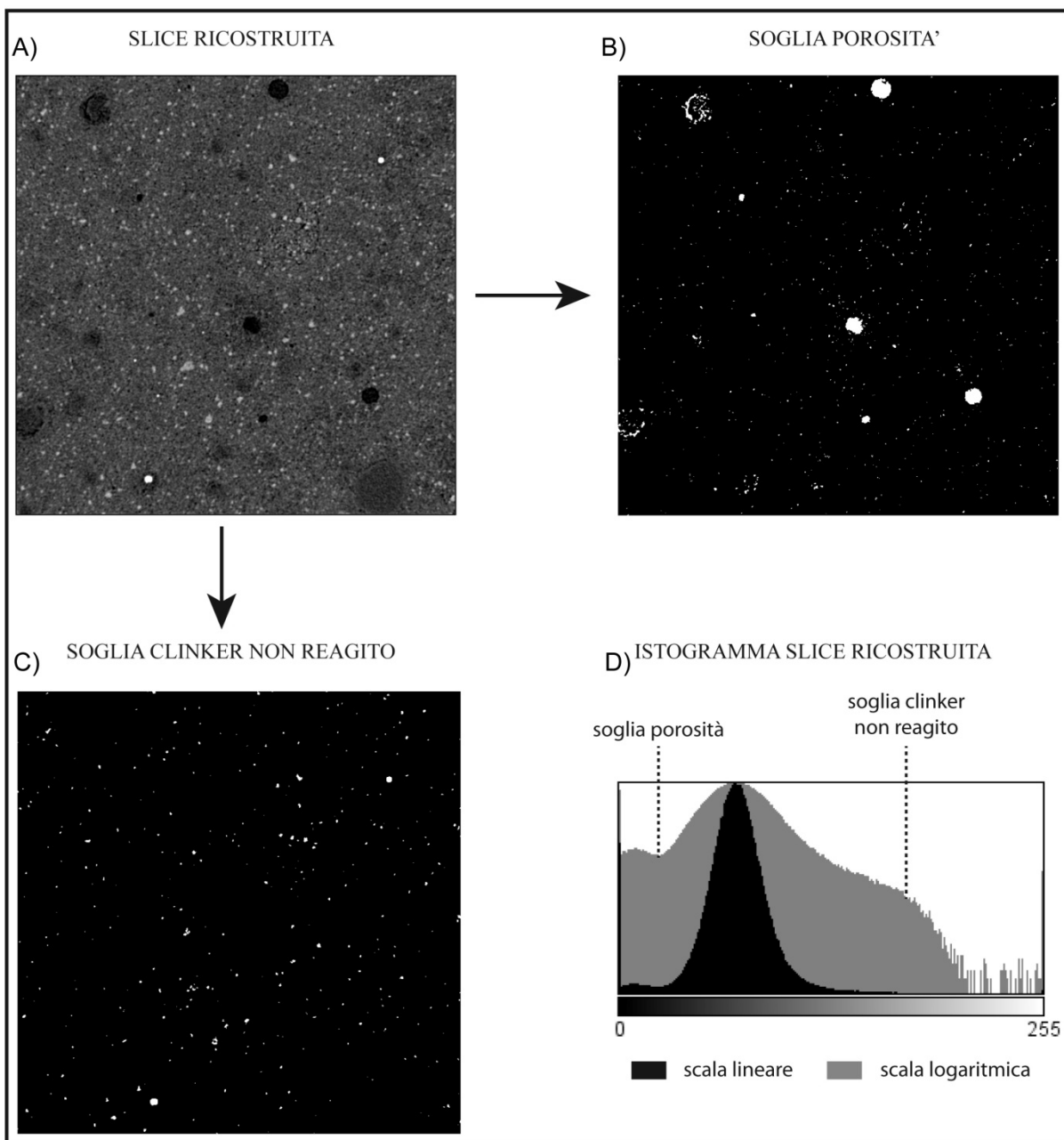


Figura 4.3-1.1: A) esempio di immagine ricostruita; B) binarizzazione porosità sull'immagine ricostruita, C) binarizzazione clinker non reagito sull'immagine ricostruita, D) istogramma dei toni di grigio dell'immagine A). La porosità appare con i toni di grigio più bassi, mentre il clinker non reagito con i toni più alti. I toni di grigio intermedi rappresentano i prodotti di idratazione o microsilice non reagita. Per quanto riguarda le immagini binarizzate sia i pori che il clinker appaiono come delle aree bianche (255 se espresso in toni di grigio).

L'operazione successiva è stata quella di selezionare una regione di interesse (ROI) quadrata, di dimensioni variabili in funzione del campione, ma comunque mediamente intorno a 800 pixel di lato (figura 4.3.1), estesa poi in 3D ad un volume di interesse (VOI). Questa operazione ha permesso di escludere le parti corticali e di considerare solo quelle più interne (maggiori garanzie di omogeneità); inoltre il VOI ($4 \cdot 10^5 \text{ pixel}^3$, $1.6 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$) ha permesso di ridurre i tempi di elaborazione e di semplificare l'analisi. Le immagini sono state filtrate con un filtro tipo unsharp mask in 3D con un raggio di 2.0 pixels. Questo significa che il tono di grigio in 8 bit, cioè tra 0 e 255, di ogni singolo pixel viene ricalcolato considerando una matrice in 3D di 5 pixel di lato. Tale filtraggio ha permesso di rendere le immagini più nitide e più facilmente segmentabili.

Successivamente si è passati alla binarizzazione delle immagini per la porosità e per il clinker non reagito (figura 4.3-1.1), considerando l'istogramma di distribuzione dei toni di grigio. I valori di soglia sono stati mantenuti costanti per tutti i campioni, in modo tale da garantire il più possibile condizioni standard. Per scegliere i valori assoluti è stata eseguita la binarizzazione di dieci immagini per ogni campione, ricavandone poi la media tra tutti i campioni.

Ottenute le immagini binarizzate, mediante l'opzione individual 3D object analysis è stato eseguito il calcolo degli oggetti (i pori e il clinker non reagito) ricavando il loro volume in pixel^3 , trasformato poi in μm^3 (1 pixel = 3.41 μm). Ogni singolo volume è stato poi approssimato a quello di una sfera equivalente in volume, per poi ricavarne il diametro (diametro equivalente). Sono stati esclusi tutti i pori che superavano il diametro equivalente di 160 μm in quanto generatisi per l'introduzione d'aria durante la preparazione della pasta di cemento (bolle d'aria). Sulla base di questo calcolo è stata poi ricavata la percentuale di volume occupata sia dalla porosità che dal clinker non reagito in ogni singolo campione.

4.4: DIFFRAZIONE LASER, METODOLOGIA E DETTAGLI SPERIMENTALI

Il campione misurato consiste in 1 grammo di microsilice non densificata. Lo strumento utilizzato è il granulometro Malvern Mastersizer 2000 le cui caratteristiche sono riportate in tabella 4.4.1. La dispersione è stata eseguita in acqua e le indagini sono state eseguite con flusso semplice; con stirrer dopo 7' 30'' e dopo 26'; con sonicatore sempre a 7' 30'' e 26' (tabella 4.4.1).

Tabella 4.4.1: caratteristiche generali del granulometro utilizzato e setup strumentale adoperato.

CARATTERISTICHE GRANULOMETRO LASER	intervallo indagabile	0.2 - 1000 μm
	dispersione	acqua - aria
	generatore flusso	stirrer - sonicatore
SETUP STRUMENTALE	misure flusso semplice	
	misure con stirrer a 7' 30"-26'	
	misure con sonicatore a 7' 30"-26'	

4.5: BET, METODOLOGIE E DETTAGLI SPERIMENTALI

E' stato utilizzato uno strumento della Thermo ELECTRON CORPORATION, il campione analizzato consiste in 1 grammo di microsilice non densificata.

4.6: PICNOMETRO AD ELIO, METODOLOGIE E DETTAGLI SPERIMENTALI

I campioni consistono in paste di cemento di forma cilindrica (15 mm circa di altezza x 12 mm circa di diametro). A 28 giorni di maturazione l'idratazione è stata bloccata in etanolo; i provini sono stati successivamente posti in forno e poi conservati in essiccatore. Per l'acquisizione dei dati è stato utilizzato il picnometro AccuPycTM 1330. Il volume dei campioni è stato stimato misurando altezza e diametro mediante un calibro digitale con sensibilità alla terza decimale e il peso con una bilancia sensibile alla quarta decimale.

4.7: PROVE REOMETRICHE, METODOLOGIE E DETTAGLI SPERIMENTALI

Le malte per le misure reometriche sono state preparate secondo la norma UNI EN 196-1:2005, che prevede un rapporto acqua-legante-inerte di 0.5-1-3, variando tuttavia il rapporto acqua cemento a 0.7 per rendere le paste meno viscosi (con rapporto 0.5 le prove non sono state possibili). Le quantità utilizzate sono riportate in tabella 4.7.1. Il dispositivo utilizzato consiste in un overhead stirrer e un disperser della IKA Company, ai quali sono stati aggiunti i cilindri coassiali dei quali il cilindro centrale è costituito da una trama di fori per favorire la rotazione del cilindro stesso.

Inserito il cilindro è stata impressa una rotazione a velocità crescente fino a raggiungere un certo valore mantenuto poi costante fino a dieci minuti, quando la velocità è stata progressivamente diminuita. Terminata la decelerazione è stata impressa nuovamente un'accelerazione fino ai 30 minuti quando è iniziata una seconda decelerazione. I valori di viscosità in funzione dello shear rate sono stati ricavati dai due flussi a velocità decrescente. Non è riportata la prova della miscela 85-15 con microsilice non attivata a 30 minuti perché, a causa della viscosità elevata, il flusso non si verificava in modo corretto.

Tabella 4.7.1: quantità in peso dei componenti delle malte e del rapporto acqua/cemento (w/c) utilizzato.

	CEM (g)	sabbia (g)	SF (g)	H₂O (g)	w/c
TQ	166.7	500		116.7	0.7
95-5	158.4	500	8.3	116.7	0.7
90-10	150	500	16.7	116.7	0.7
85-15	141.7	500	25	116.7	0.7
95-5-POSS 01	158.4	500	8.3	116.7	0.7
90-10-POSS 01	150	500	16.7	116.7	0.7
85-15-POSS 01	141.7	500	25	116.7	0.7
95-5-POSS 03	158.4	500	8.3	116.7	0.7
90-10-POSS 03	150	500	16.7	116.7	0.7

85-15-POSS 03	141.7	500	25	116.7	0.7
95-5-POSS 05	158.4	500	8.3	116.7	0.7
90-10-POSS 05	150	500	16.7	116.7	0.7
85-15-POSS 05	141.7	500	25	116.7	0.7

4.8: PROVE DI RESISTENZA MECCANICA A COMPRESSIONE, METODOLOGIA E DETTAGLI SPERIMENTALI

Per la preparazione dei provini di malta è stata seguita la norma UNI EN 196-1:2005.

Le dimensioni sono 40 mm x 40 mm x 160 mm. La norma regola le proporzioni tra acqua, legante e sabbia (0.5-1-3) e ne descrive le caratteristiche alle quali devono essere conformi. Le quantità in peso (grammi) che sono state utilizzate per la preparazione delle varie miscele sono riportate in tabella 4.8.1. Per quanto riguarda gli altri dettagli sulla preparazione e sulla maturazione si rimanda alla norma precedentemente citata.

Tabella 4.8.1: quantità in peso dei costituenti delle varie miscele considerando rapporto acqua legante 0.5. E' riportato il peso del cemento, della microsilice e della sabbia utilizzata per le malte.

	NO POSS			POSS 01			POSS 03			POSS 05		
SF %	CEM (g)	SF (g)	Sabbia (g)	CEM (g)	SF (g)	Sabbia (g)	CEM (g)	SF (g)	sabbia (g)	CEM (g)	SF (g)	sabbia (g)
0	450	0	1350									
5	427.5	22.5	1350	427.5	22.5	1350	427.5	22.5	1350	427.5	22.5	1350
10	405	45	1350	405	45	1350	405	45	1350	405	45	1350
15	382.5	67.5	1350	382.5	67.5	1350	382.5	67.5	1350	382.5	67.5	1350

Terminate le prime 24 ore di maturazione i provini sono stati scasserati e immersi in acqua (a 20 °C secondo norma). A 28 e 60 giorni di maturazione sono state effettuate le prove di resistenza meccanica a compressione uniassiale su 3 provini per ogni miscela, regolamentate dalla stessa norma UNI EN 196-1:2005 che descrive la preparazione.

4.9: PROVE DI ASSORBIMENTO D'ACQUA, METODOLOGIA E DETTAGLI SPERIMENTALI

I provini di malta sono analoghi a quelli preparati per le prove di resistenza a compressione e hanno dimensioni 40 mm x 40 mm x 160 mm. Dopo essere stati scasserati a 24 ore dall'idratazione sono stati immersi in acqua a maturare (a 20 °C). Trascorsi 28 giorni dalla preparazione, sono stati asciugati in forno fino a raggiungere massa costante e successivamente pesati. In un secondo momento sono stati immersi nuovamente in acqua a 20 °C e lasciati fino a 60 giorni di maturazione. Trascorso questo periodo i campioni sono stati estratti e pesati dopo 6 minuti di sgocciolamento. Sono state quindi calcolate le percentuali di acqua assorbita sul peso totale di ogni singolo campione:

$$[(\text{peso } 60 \text{ g} - \text{peso } 28 \text{ g}) / \text{peso } 60 \text{ g}] \cdot 100 \quad (4.9.1)$$

RIFERIMENTI

[4.1] www.panalytical.com;

[4.2] www.bruker.com;

[4.3] Dollase W.A. "Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model", *J. Appl. Cryst.* 19 (1986) 267-272;

[4.4] link user's guide: aviris.gl.fcen.uba.ar/Curso_SR/biblio_sr/ENVI_userguid.pdf;

[4.5] link user's guide: rsbweb.nih.gov/ij/docs/user-guide.pdf

CAPITOLO 5: RISULTATI

5.1: COMPORTAMENTO DELLE PASTE DI CEMENTO E DELLE MALTE ENTRO LE PRIME 24 ORE

5.1-1: ANALISI DEL PROCESSO DI IDRATAZIONE DELLE PASTE DI CEMENTO IN SITU TRA 0 E 24 h CON TECNICHE DIFFRATTOMETRICHE

Le analisi in situ tra le 0 e le 24 ore sono state effettuate per osservare l'evolversi delle paste di cemento sia in termini di dissoluzione delle fasi di partenza che di sviluppo dei prodotti di idratazione (vedi come esempio figura 5.1-1.1). Il comportamento delle paste ottenute miscelando cemento tal quale con microsilice attivata e non è risultato essere analogo a quello di un cemento Portland ordinario e il medesimo delle paste di cemento tal quale (si sono sviluppati i medesimi prodotti di idratazione in percentuali confrontabili). Tuttavia ci si è soffermati nell'osservazione della velocità di dissoluzione di C_3S , C_3A (periodo di accelerazione della dissoluzione).

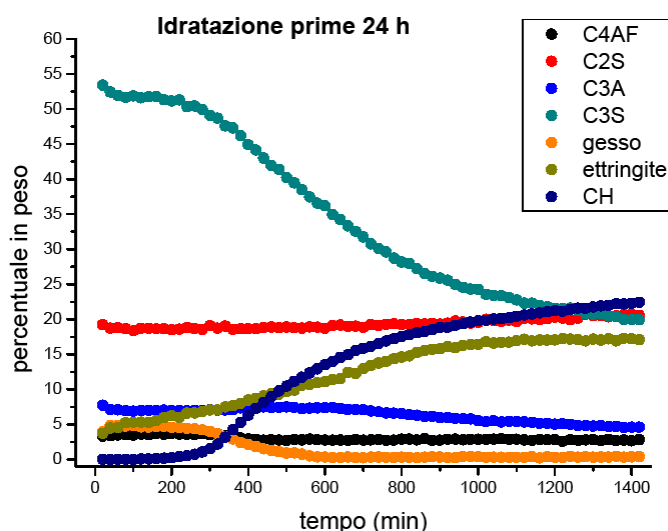


Figura 5.1-1.1: esempio di idratazione nelle prime 24 ore delle principali fasi presenti nel clinker e dei principali prodotti di idratazione (ettringite e portlandite), in percentuale in peso (senza considerare l'amorfo).

I pattern raccolti sono stati raffinati con il metodo Rietveld. Successivamente sono stati presi in considerazione i fattori di scala delle fasi piuttosto che i valori delle frazioni in peso risultanti dall'analisi semi-quantitativa, in quanto le frazioni in peso sono sovrastimate per effetto della presenza di amorfo (C-S-H) nel sistema. Per rendere i grafici più facilmente confrontabili i fattori di scala sia del C_3S che del C_3A sono stati normalizzati dividendo ogni valore per il fattore di scala ottenuto dal raffinamento dei primi dieci pattern misurati (durante il periodo "dormiente" dell'idratazione). Una successiva operazione di smoothing ha permesso di migliorare ulteriormente il plot. La derivata prima è stata poi calcolata per osservare appunto la velocità di dissoluzione delle fasi nell'arco delle prime 24 h. Come si può osservare in figura 5.1-1.2, le paste di cemento ottenute con l'aggiunta di microsilice non attivata al cemento tal quale non provoca effetti di ritardo nella dissoluzione del C_3S rispetto alla pasta di ce-

mento tal quale, mentre la microsilice attivata con i POSS provoca un leggero ritardo nella dissoluzione di quest'ultimo.

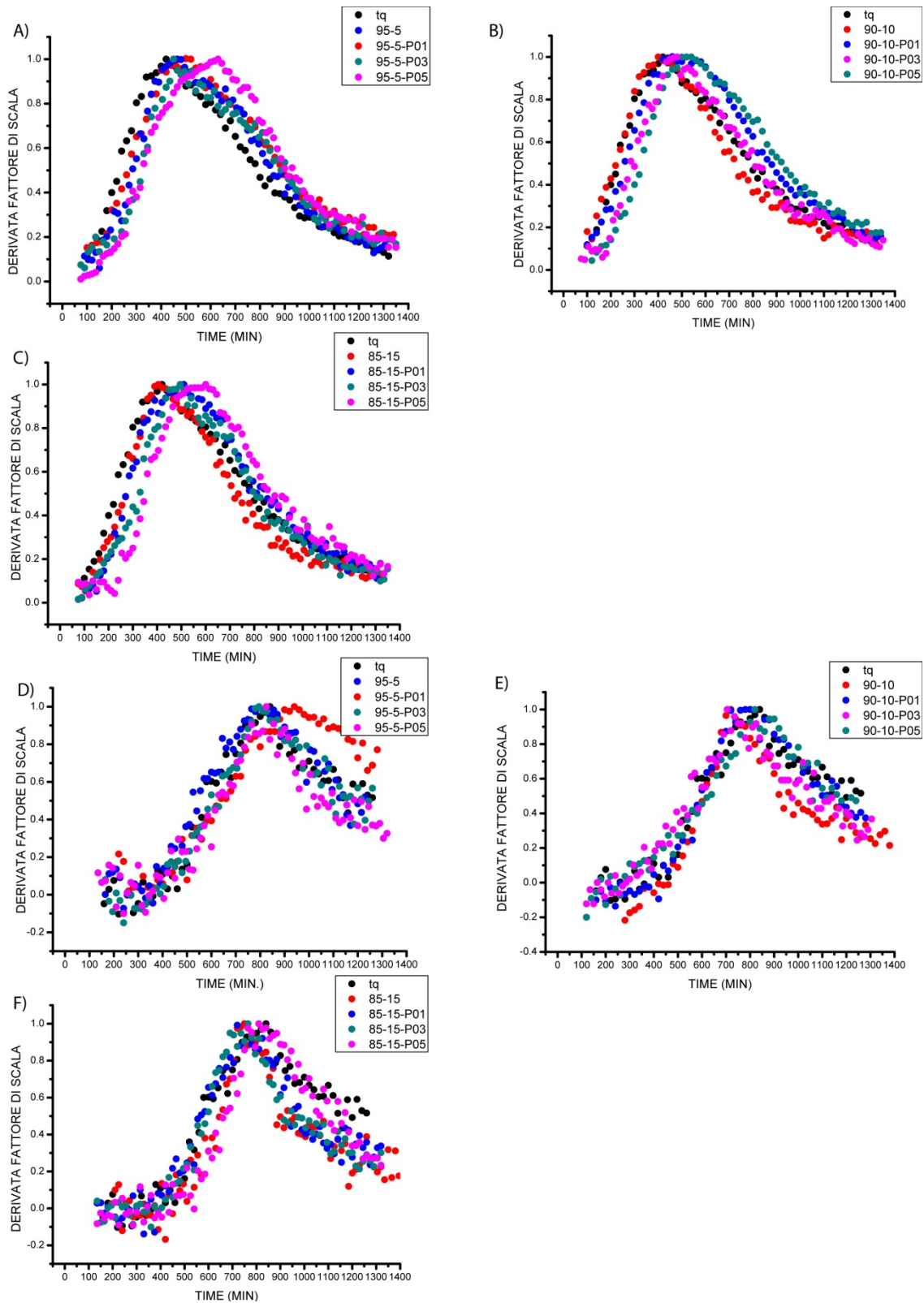


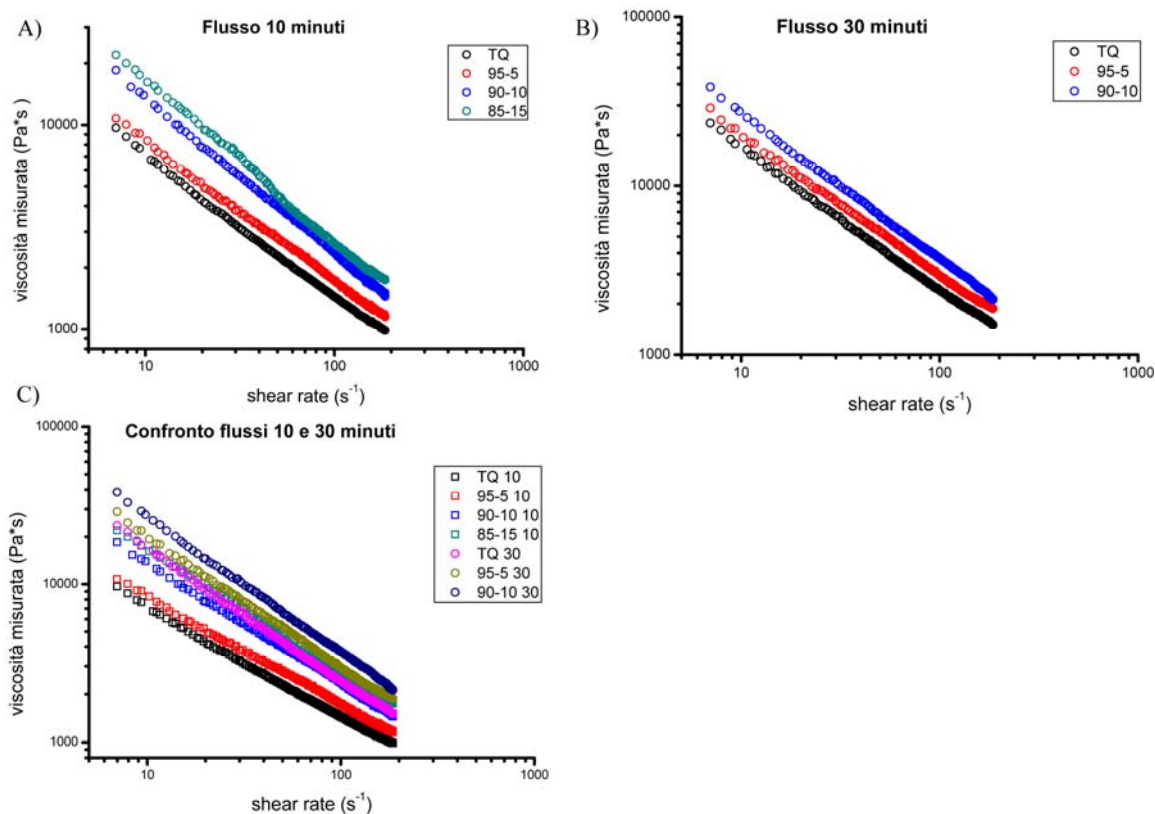
Figura 5.1-1.2: derivata prima dei fattori di scala ottenuti dai raffinamenti Rietveld delle prove in situ. Velocità di dissoluzione C_3S : A) confronto miscele 95-5; B) confronto miscele 90-10; C) confronto miscele 85-15. Velocità di dissoluzione C_3A : D) confronto miscele 95-5; E) confronto miscele 90-10; F) confronto miscele 85-15.

Per quanto riguarda il C_3A , la velocità di dissoluzione è sostanzialmente la stessa in tutte le paste. Per quanto riguarda la formazione di ettringite, non si riportano grafici, tuttavia vale quanto detto a riguardo del C_3A .

5.1-2: COMPORTAMENTO FISICO DELLE PASTE DI CEMENTO, PROVE REOMETRICHE A 10 E 30 MINUTI DALL'IDRATAZIONE

In figura 5.1-2.1 sono riportati i plot dei flussi eseguiti a 10 e 30 minuti. Non è stata possibile la misura della miscela 85-15 a 30 minuti perché l'elevata viscosità ha impedito il corretto svolgimento della prova. Sia nei flussi a 10 che 30 minuti si osserva un aumento della viscosità all'aumentare del contenuto del fumo di silice (figura 5.1-2.1 A); B)). A 30 minuti le miscele mostrano una viscosità leggermente superiore rispetto a loro stesse a 10 minuti (figura 5.1-2.1 C)). Le malte con il 5% di fumo di silice a 10 minuti evidenziano una diminuzione della viscosità all'aumentare del contenuto di POSS (figura 5.1-2.1 D)). La stessa cosa si osserva anche per le miscele 90-10 e 85-15 ma in misura minore (figura 5.1-2.1 E); F)).

Sia nei flussi a 10 che 30 minuti si osserva un aumento della viscosità all'aumentare del contenuto del fumo di silice (figura 5.1-2.1 A); B)). A 30 minuti le miscele mostrano una viscosità leggermente superiore rispetto a loro stesse a 10 minuti (figura 5.1-2.1 C)). Le malte con il 5% di fumo di silice a 10 minuti evidenziano una diminuzione della viscosità all'aumentare del contenuto di POSS (figura 5.1-2.1 D)). La stessa cosa si osserva anche per le miscele 90-10 e 85-15 ma in misura minore (figura 5.1-2.1 E); F)).



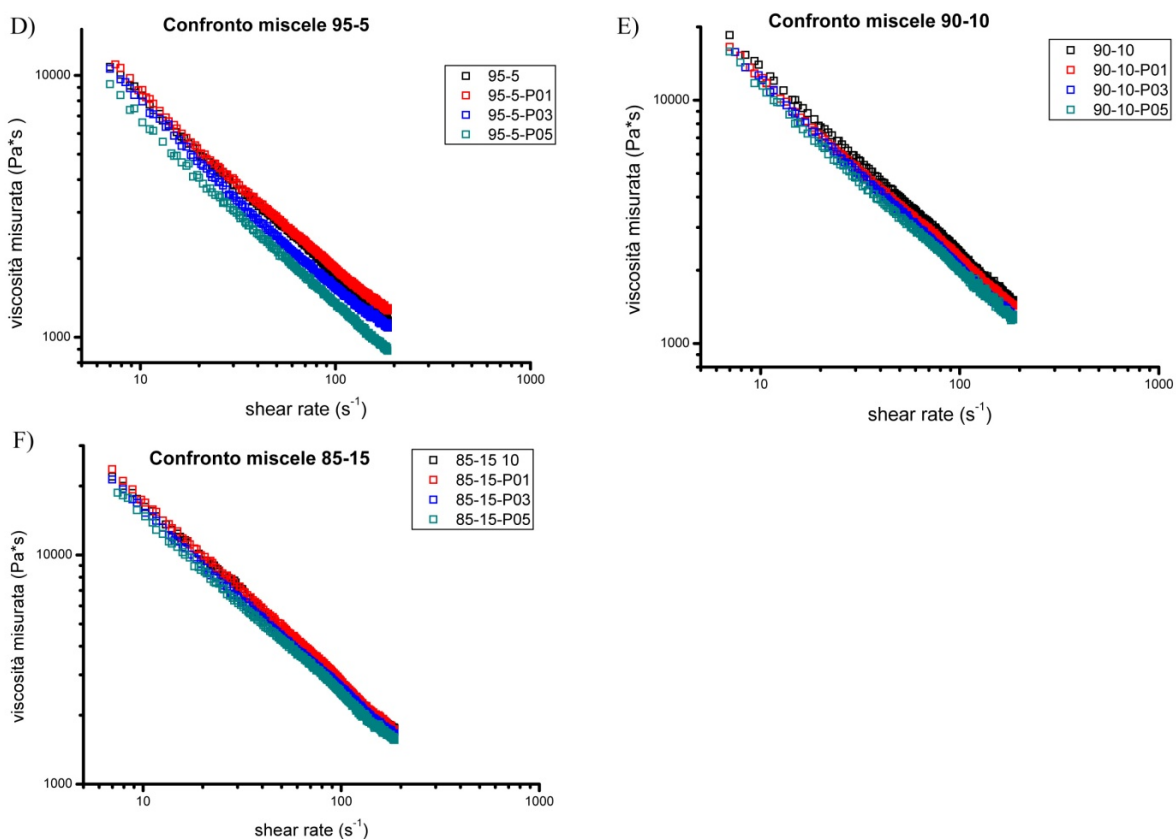


Figura 5.1-2.1: curve di flusso delle malte con cemento e fumi di silice non attivati nell'intervallo di shear rate tra 6.9 e 185.7 s^{-1} . A) flusso misurato ai 10 minuti; B) flusso misurato ai 30 minuti; C) confronto flussi 10-30 minuti. Curve di flusso delle malte con cemento e fumi di silice attivati con POSS a 10 minuti. D) flusso dei campioni con il 5% di SF a contenuto crescente di POSS; E) flusso dei campioni con il 10% di SF a contenuto crescente di POSS; F) flusso dei campioni con il 15% di SF a contenuto crescente di POSS.

In tabella 5.1-2.1 sono riportati le medie di tutti i valori di viscosità in funzione dello shear rate delle varie malte e in figura 5.1-2.2 il relativo grafico. Questo per avere un confronto più diretto tra loro (i grafici in figura 5.1-2.1 sono in scala log-log). Si nota come all'aumentare della percentuale di microsilice la viscosità tende ad aumentare sia a 10 che a 30 minuti; a 30 minuti la viscosità delle paste è maggiore delle stesse a 10 minuti, significa che sta iniziando una certa strutturazione all'interno della pasta. L'effetto dei POSS è quello di ridurre la viscosità, specialmente a ricoprimenti crescenti.

Tabella 5.1-2.1: media dei valori di viscosità delle varie miscele nell'intervallo di shear rate considerato, con microsilice non attivata a 10 e 30 minuti e con microsilice attivata a 10 minuti.

		NO POSS			
10 MINUTI	TQ	95-5	90-10	85-15	
media viscosità (Pa*s)	2020.64	2410.61	3423.14	4051.51	
30 MINUTI	TQ	95-5	90-10		
media viscosità (Pa*s)	3831.42	4647.91	5955.43		

		POSS 01			POSS 03			POSS 05		
10 MINUTI	95-5	90-10	85-15	95-5	90-10	85-15	95-5	90-10	85-15	
media viscosità (Pa*s)	2520.17	3244.57	4298.42	2201.37	3010.74	3894.43	1886.57	2916.60	3683.29	

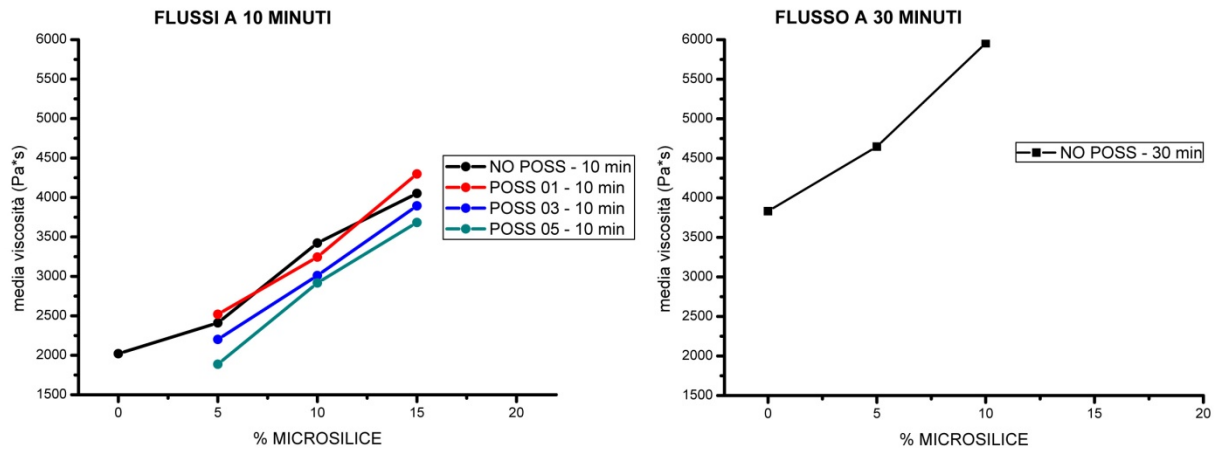


Figura 5.1-2.2: confronto delle medie dei valori di viscosità nelle varie miscele a 10 minuti dall'idratazione a sinistra e a 30 minuti dall'idratazione a destra.

5.2: COMPORTAMENTO DELLE PASTE DI CEMENTO TRA 1 E 28 GIORNI

5.2-1: ANALISI DELL'ANDAMENTO DEL RAPPORTO CH/C₃S E SVILUPPO DI AMORFO NELLE PASTE DI CEMENTO A 1, 7, 28 GIORNI DALL'IDRATAZIONE CON TECNICHE DIFFRATTOMETRICHE

E' stato preso in considerazione il rapporto CH/ C₃S a vari step di maturazione per osservare lo sviluppo della reazione pozzolanica $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C-S-H}$ (secondario) nelle varie miscele. Nelle tabelle 5.2-1.1, 5.2-1.2 e 5.2-1.3 sono riportate le percentuali di portlandite e alite ricavate dall'analisi quantitativa con lo standard interno (20 % di rutilo) e il loro rapporto. Da notare che tali percentuali sono comprensive del 20 % di rutilo e non sono state ricalcolate a 100 (sottraendo la frazione dello standard interno). E' riportato anche l'errore sul rapporto calcolato mediante la formula:

$$q = x/y * \left[1 \pm \left(\frac{\delta_x}{|x|} + \frac{\delta_y}{|y|} \right) \right] \quad 5.2-1.1$$

Dove q è il rapporto CH/ C₃S; x e y sono i valori delle frazioni in peso di CH e C₃S ricavati dall'analisi quantitativa; δ_x e δ_y sono gli errori su x e y sull'analisi quantitativa; $\frac{\delta_x}{|x|} + \frac{\delta_y}{|y|}$ è l'errore relativo

sul rapporto q [5.1]. E' stato deciso di osservare direttamente il rapporto CH/ C₃S e non i valori assoluti di CH e C₃S per rendere più confrontabili i valori stessi in quanto nelle varie miscele la percentuale di cemento nella miscela non è la stessa e di conseguenza nemmeno il C₃S. L'andamento del rapporto può essere osservato nelle figure 5.2-1.1 e 5.2-1.2. Durante l'idratazione avviene la reazione $\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C-S-H} + \text{CH}$, portando ad un aumento della portlandite durante la maturazione e una progressiva riduzione del C₃S. La reazione pozzolanica dovrebbe ridurre la portlandite generando C-S-H secondario. Infatti quello che si osserva nelle miscele costituite da cemento tal quale con l'aggiunta di microsilice non attivata è la maggiore efficacia della reazione pozzolanica a maggiori quantitativi di

microsilice, specialmente a 7 e 28 giorni (il rapporto CH/ C₃S aumenta con la maturazione, ma si riduce progressivamente all'aumentare del contenuto di microsilice).

Per quanto riguarda invece le miscele ottenute con la microsilice attivata con i POSS, la reazione pozzolanica risulta più efficace a basse concentrazioni di microsilice (5%), mentre a 10 e 15 % di microsilice la reazione pozzolanica non risulta più efficace o addirittura meno efficace (aumento del rapporto) per tutti i tempi di maturazione osservati.

Per quanto riguarda la percentuale di amorfo, sono riportate nelle tabelle 5.2-1.1, 5.2-1.2, 5.2-1.3 (tali percentuali sono comprensive del 20 % di rutilo e non sono state ricalcolate a 100). Il loro andamento nelle varie miscele e ai vari tempi di maturazione può essere analizzato nelle figure 5.2-1.3 e 5.2-1.4. Quello che si osserva è un progressivo aumento della percentuale di amorfo con il progredire della maturazione e, a parità di maturazione, un aumento dell' amorfo a percentuali di microsilice maggiori, sia per le miscele con microsilice attivata che non. In figura 5.2-1.4 si può osservare come l'aumento della percentuale di amorfo tra 1 e 28 giorni nelle paste di cemento tal quale sia più marcata che nelle altre miscele, circa 15 %, mentre per le altre miscele l'aumento tra 1 e 28 giorni è più limitato, intorno al 10-11 %: questo è giustificabile con il fatto che la microsilice è amorfa. Tuttavia l'errore che si commette nella stima dell' amorfo nei cementi Portland è elevato [5.1], [5.2], quindi questi risultati sono da considerarsi solo nel loro andamento generale, senza considerare i valori assoluti.

Tabella 5.2-1.1: Analisi quantitativa CH, C₃S e % di amorfo a 1 giorno dall'idratazione.

% SF	no poss					poss 01				
	CH	C3S	CH/C3S	errore	amorfo	CH	C3S	CH/C3S	errore	amorfo
0	8.12	9.52	0.85	0.02	35.62					
5	5.29	8.81	0.60	0.01	41.43	6.11	8.87	0.69	0.01	39.95
10	5.35	7.70	0.69	0.01	42.62	5.5	7.36	0.75	0.01	42.49
15	4.24	5.65	0.75	0.02	46.7	5.33	7.24	0.74	0.01	42.82

% SF	poss 03					poss 05				
	CH	C3S	CH/C3S	errore	amorfo	CH	C3S	CH/C3S	errore	amorfo
5	5.31	7.31	0.73	0.01	40.93	6.1	9.09	0.67	0.04	39.52
10	6.13	7.46	0.82	0.02	41.79	5.4	7.68	0.70	0.02	42.77
15	5.37	7.15	0.75	0.02	43.84	5.78	7.57	0.76	0.02	44.11

Tabella 5.2-1.2: Analisi quantitativa CH, C₃S e % di amorfo a 7 giorni dall'idratazione .

% SF	no - poss					poss 01				
	CH	C3S	CH/C3S	errore	amorfo	CH	C3S	CH/C3S	errore	amorfo
0	10.60	2.9	3.66	0.02	39.77					
5	7.66	2.46	3.11	0.02	47.92	8.14	2.81	2.90	0.07	46.27
10	7.10	2.67	2.66	0.02	48.47	6.92	2.16	3.20	0.02	49.96
15	6.00	2.34	2.56	0.02	52.06	4.23	1.32	3.20	0.01	51.91

poss 03						poss 05				
% SF	CH	C3S	CH/C3S	errore	amorfo	CH	C3S	CH/C3S	errore	amorfo
5	6.95	2.63	2.64	0.02	46.27	4.97	1.92	2.74	0.01	48.29
10	7.63	2.44	3.13	0.02	49.57	7.41	2.46	3.74	0.02	48.71
15	6.25	1.8	3.47	0.02	52.46	6.72	2.04	3.74	0.01	50.68

Tabella 5.2-1.3: Analisi quantitativa CH, C₃S e % di amorfo a 28 giorni dall'idratazione.

no - poss						poss 01				
% SF	CH	C3S	CH/C3S	errore	amorfo	CH	C3S	CH/C3S	errore	amorfo
0	8.98	1.37	6.55	0.01	51.83					
5	8.05	1.47	5.48	0.02	52.36	7.6	1.83	4.15	0.02	51.68
10	6.44	1.32	4.88	0.02	53.21	7.08	1.48	4.78	0.02	53.37
15	4.81	1.15	4.18	0.02	56.26	7.15	1.35	5.30	0.02	55.85

poss 03						poss 05				
% SF	CH	C3S	CH/C3S	errore	amorfo	CH	C3S	CH/C3S	errore	amorfo
5	8.7	1.92	4.53	0.01	52.12	6.93	1.52	4.56	0.02	49.91
10	7.64	1.42	5.38	0.01	53.96	5.37	1.11	4.83	0.02	53.04
15	6.14	1.33	4.62	0.01	54.48	4.95	0.82	6.04	0.02	55.47

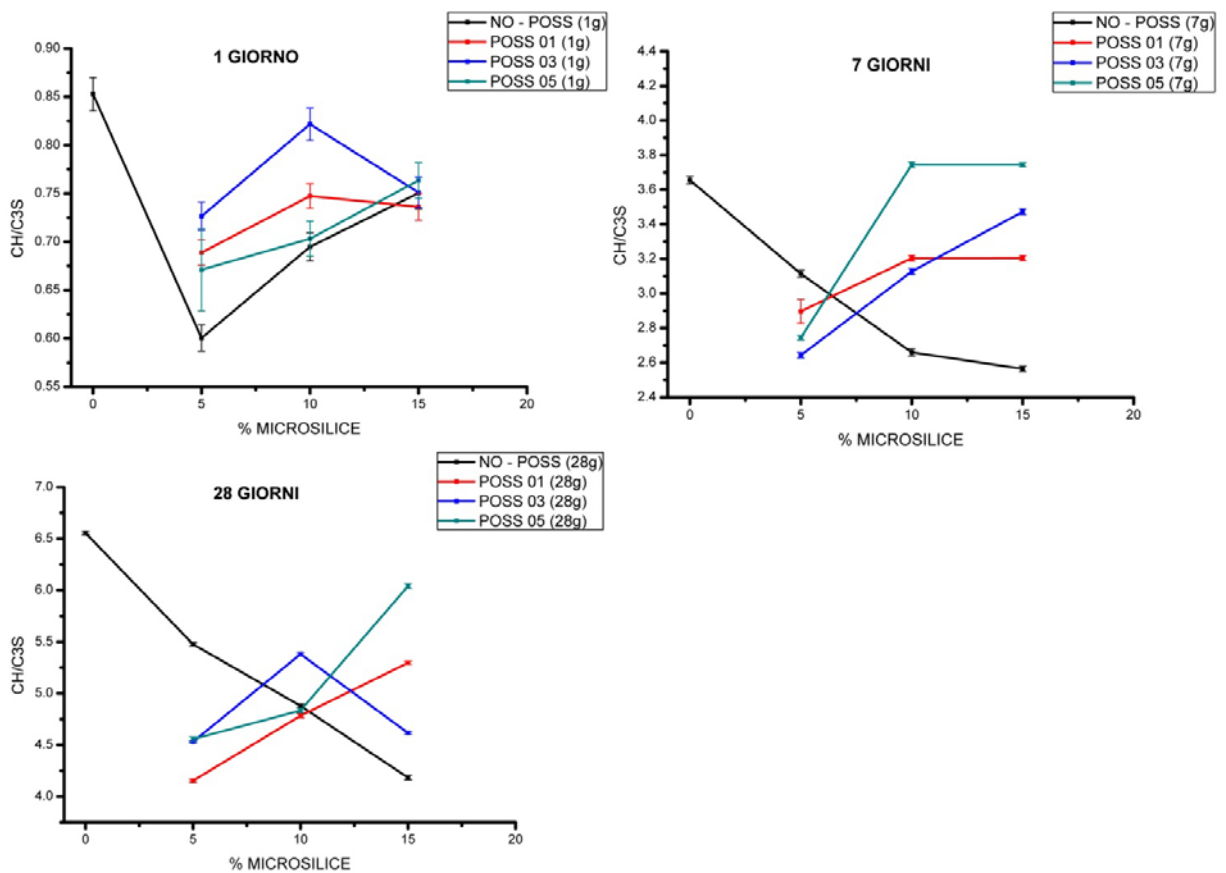


Figura 5.2-1.1: rapporto CH/C3S delle varie miscele a 1, 7 e 28 giorni rispettivamente.

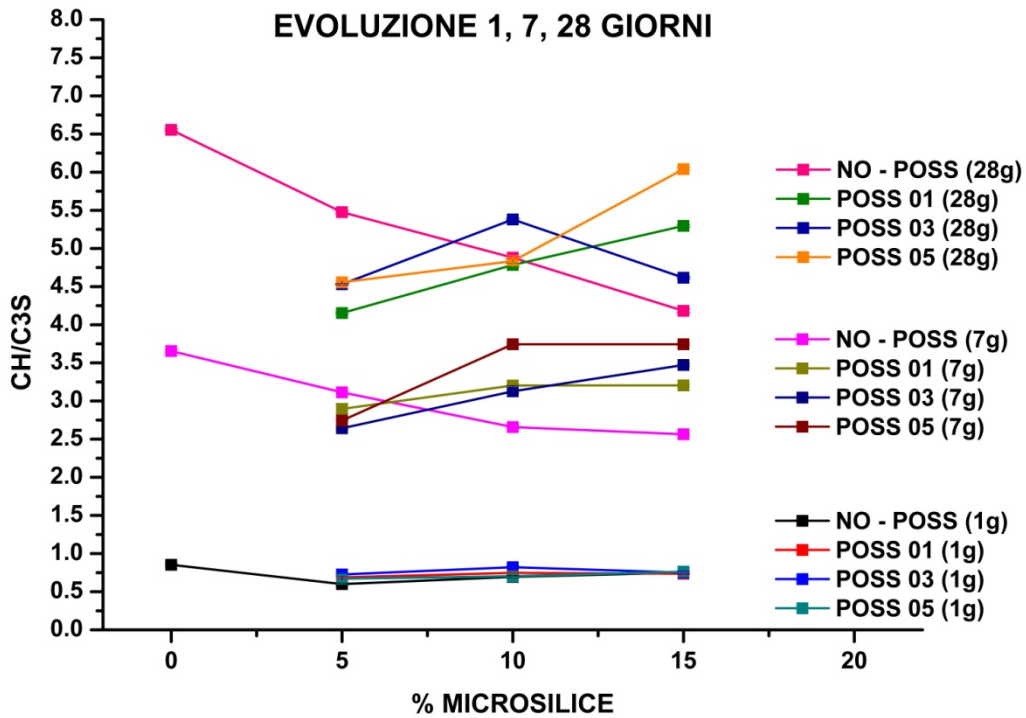


Figura 5.2-1.2: confronto rapporto CH/C3S delle varie miscele a 1,7, 28 giorni di maturazione.

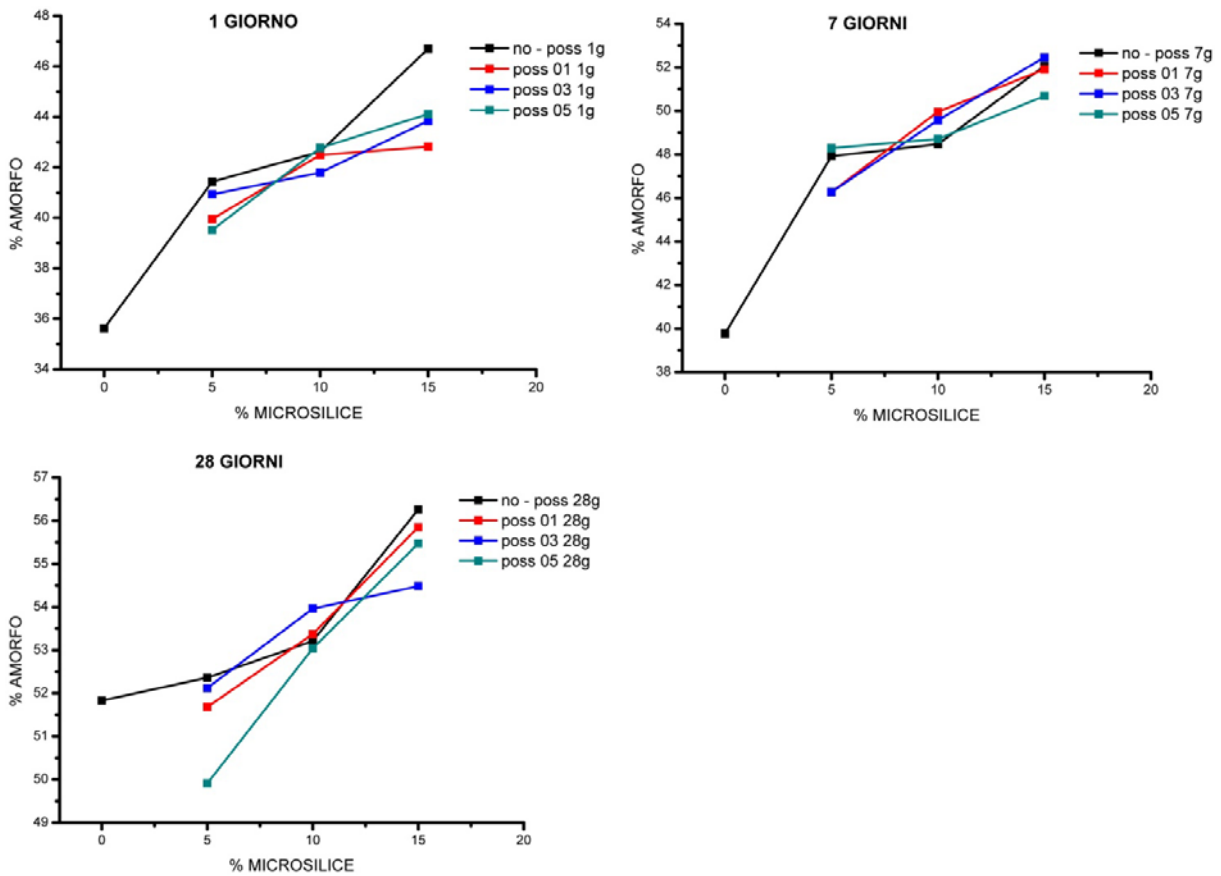


Figura 5.2-1.3: percentuali di amorpho nelle varie miscele, partendo da in alto a sinistra a 1, 7 e 28 giorni rispettivamente.

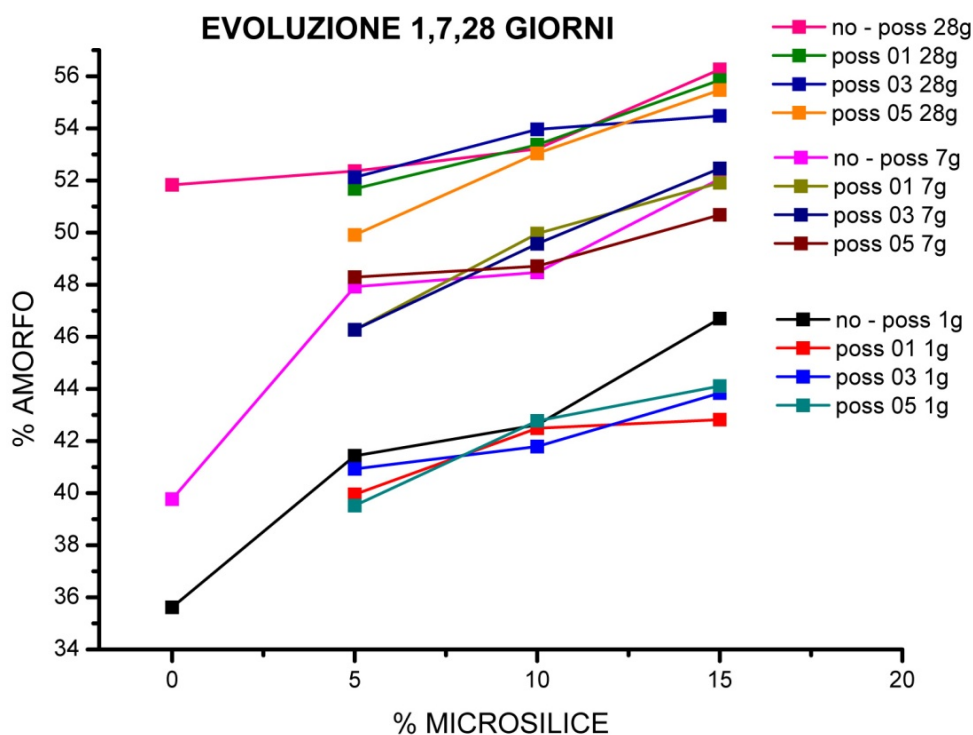


Figura 5.2-1.4: confronto percentuali di amorfo nelle varie miscele a 1,7, 28 giorni di maturazione.

5.2-2: ANALISI MICROSTRUTTURALE A 28 GIORNI

5.2-2.1: ANALISI DELLA MACROPOROSITA' E DEL CLINKER NON REAGITO A 28 GIORNI NELLE PASTE DI CEMENTO CON LA MICROTOMOGRAFIA A RAGGI X

Nelle figura 5.2-2.1.1 si osserva come manchi un trend chiaro nella distribuzione cumulativa della porosità. Tuttavia quello che si può ricavare è la tendenza ad una maggiore percentuale di pori nell'intervallo dimensionale che va da 20-30 μm a 160 μm rispetto alla pasta tal quale nelle miscele contenenti microsilice sia attivata che non. In presenza della microsilice la porosità risulta distribuita in modo più omogeneo e, mentre nella pasta tal quale i pori al di sotto di 40 micron di diametro raggiungono il 70 % circa, per le altre paste la percentuale è minore e decresce con l'incrementare della percentuale di microsilice (particolarmente nelle miscele con microsilice non attivata). Dall'analisi delle figure 5.2-2.1.2 e 5.2-2.1.3 si nota come per tutte le miscele la distribuzione della porosità presenti comunque un massimo di frequenza al di sotto dei 30 micron di diametro. Le differenze si notano quindi nella porosità al di sopra dei 30 μm circa.

Per quanto riguarda la distribuzione del clinker non reagito, nelle figure 5.2-2.1.4 e 5.2-2.1.5 si può osservare come per tutte le miscele la distribuzione presenti un massimo compreso tra 10 e 20 micron circa. Nella tabella 5.2-2.1.1 sono riportate le percentuali in volume della porosità e del clinker non reagito nell'intervallo 3.4-160 micron di diametro. In generale sia per quanto riguarda la porosità che il clinker non reagito non sono individuabili delle tendenze e i valori percentuali sono inferiori all'1 % in volume.

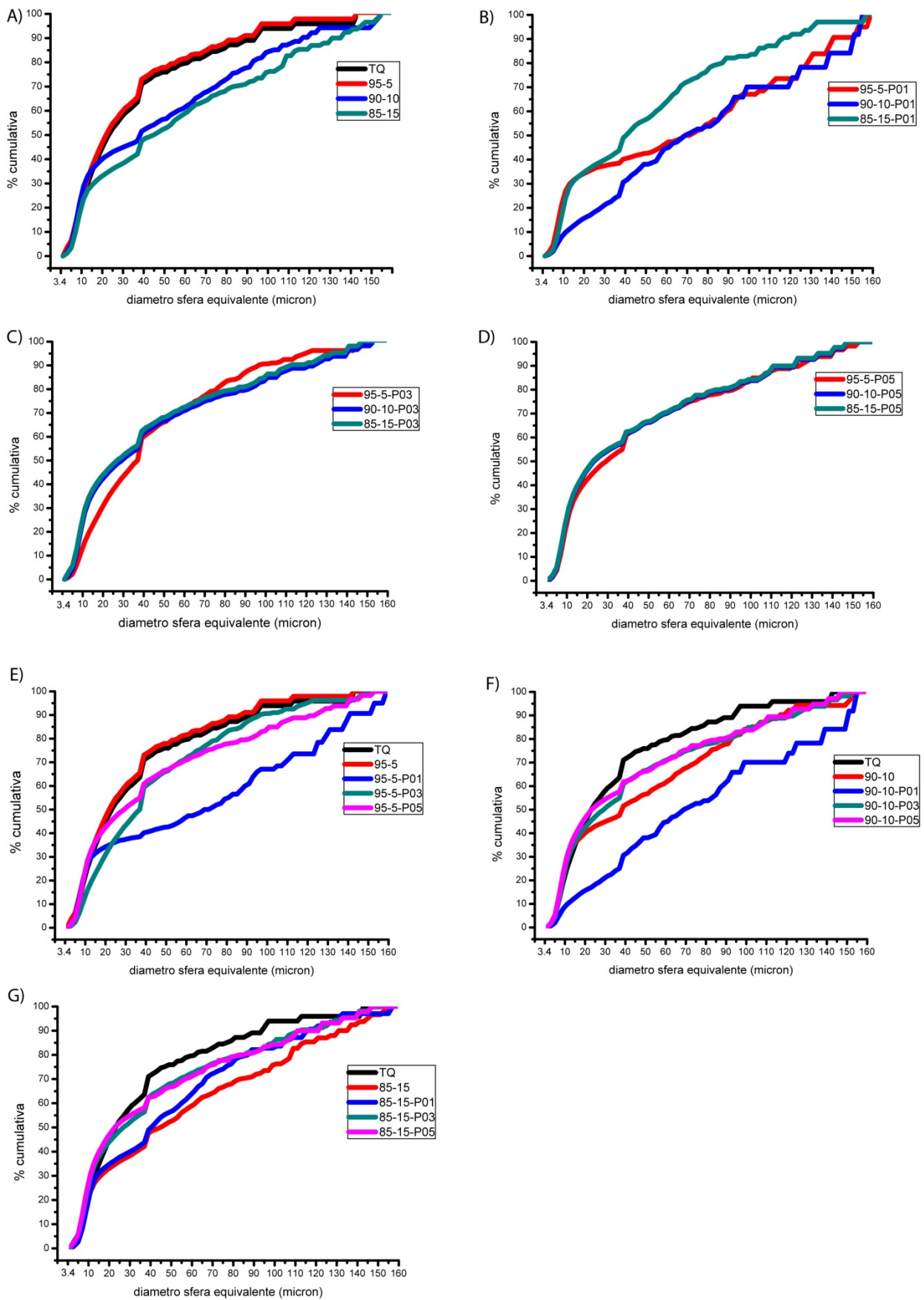


Figura 5.2-2.1.1: diagrammi cumulativi della porosità nelle varie miscele tra 3.4 e 160 micron di diametro. A) cemento tal quale e miscele con microsilice non attivata; B), C), D) miscele con microsilice attivata (POSS 01, 03, 05). E), F), G) confronto tra le miscele con pari percentuale di microsilice e la pasta tal quale.

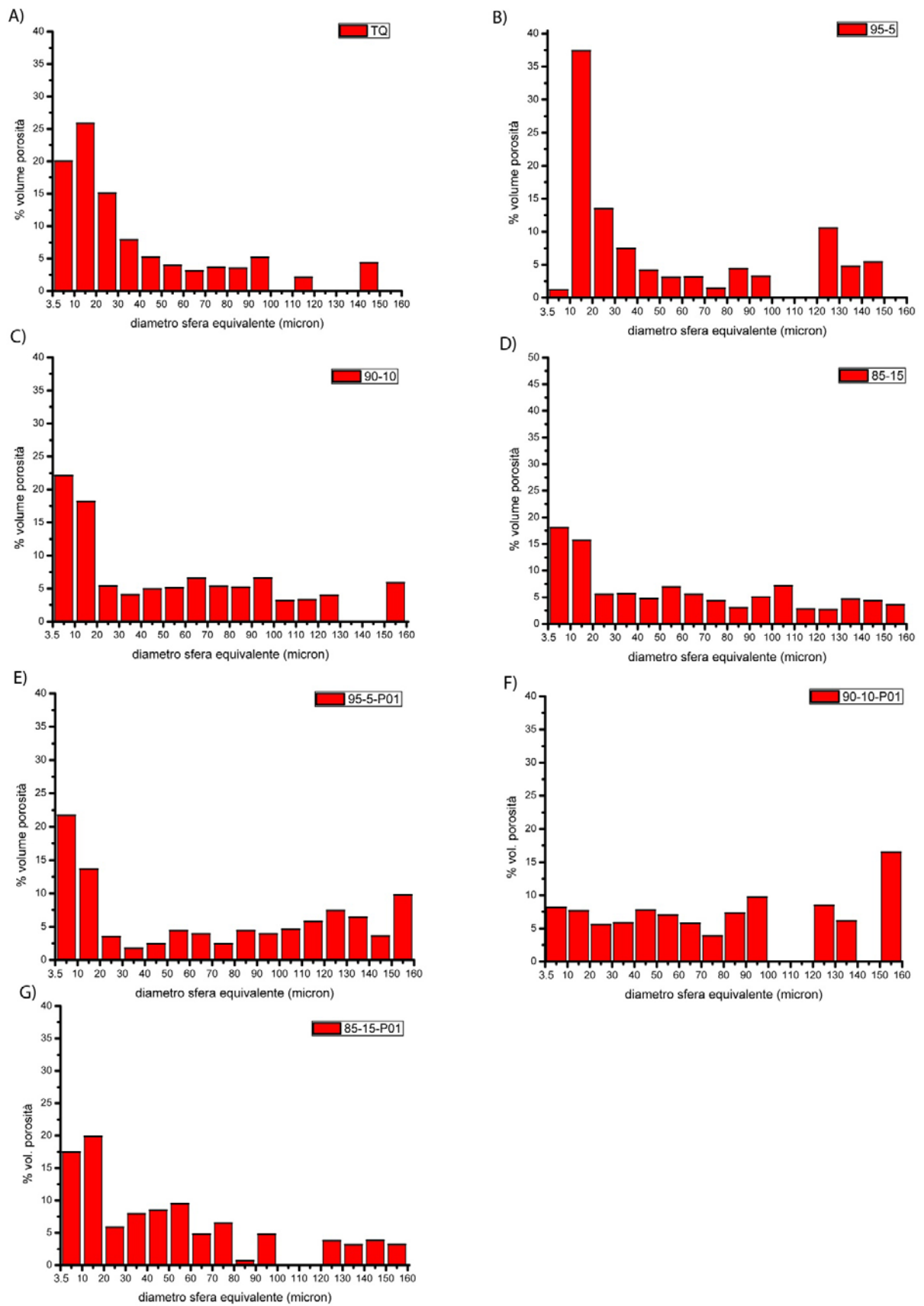


Figura 5.2-2.1.2: distribuzione della porosità nelle varie miscele. A) cemento tal quale, B), C), D) miscele con microsilice non attivata; E), F), G) con microsilice attivata (POSS 01).

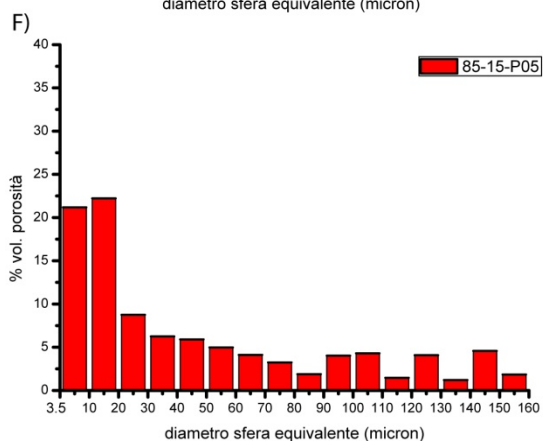
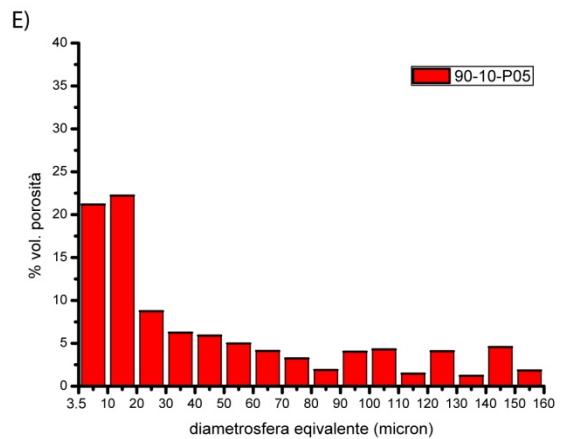
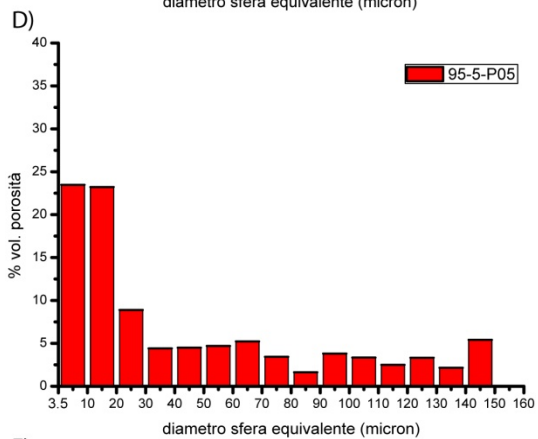
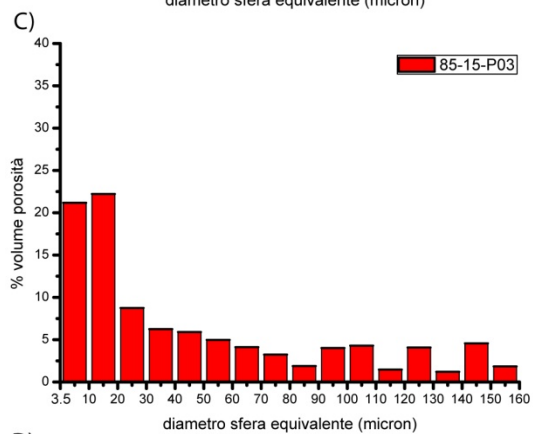
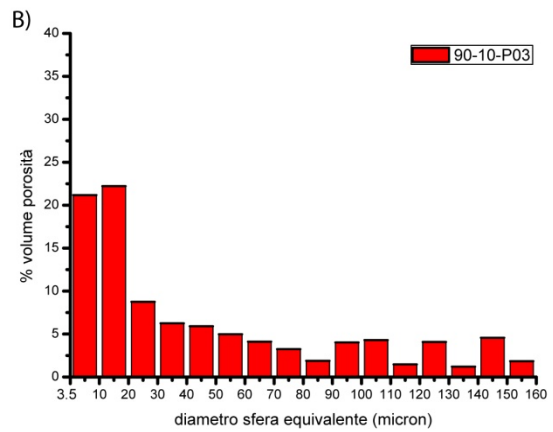
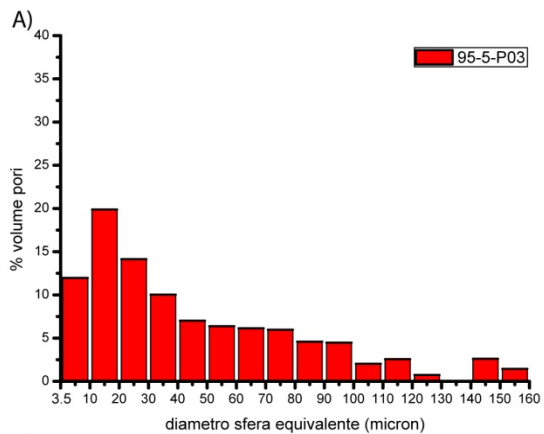


Figura 5.2-2.1.3: distribuzione della porosità nelle varie miscele. A), B), C) con microsilice attivata (POSS 03); D), E), F) con microsilice attivata (POSS 05).

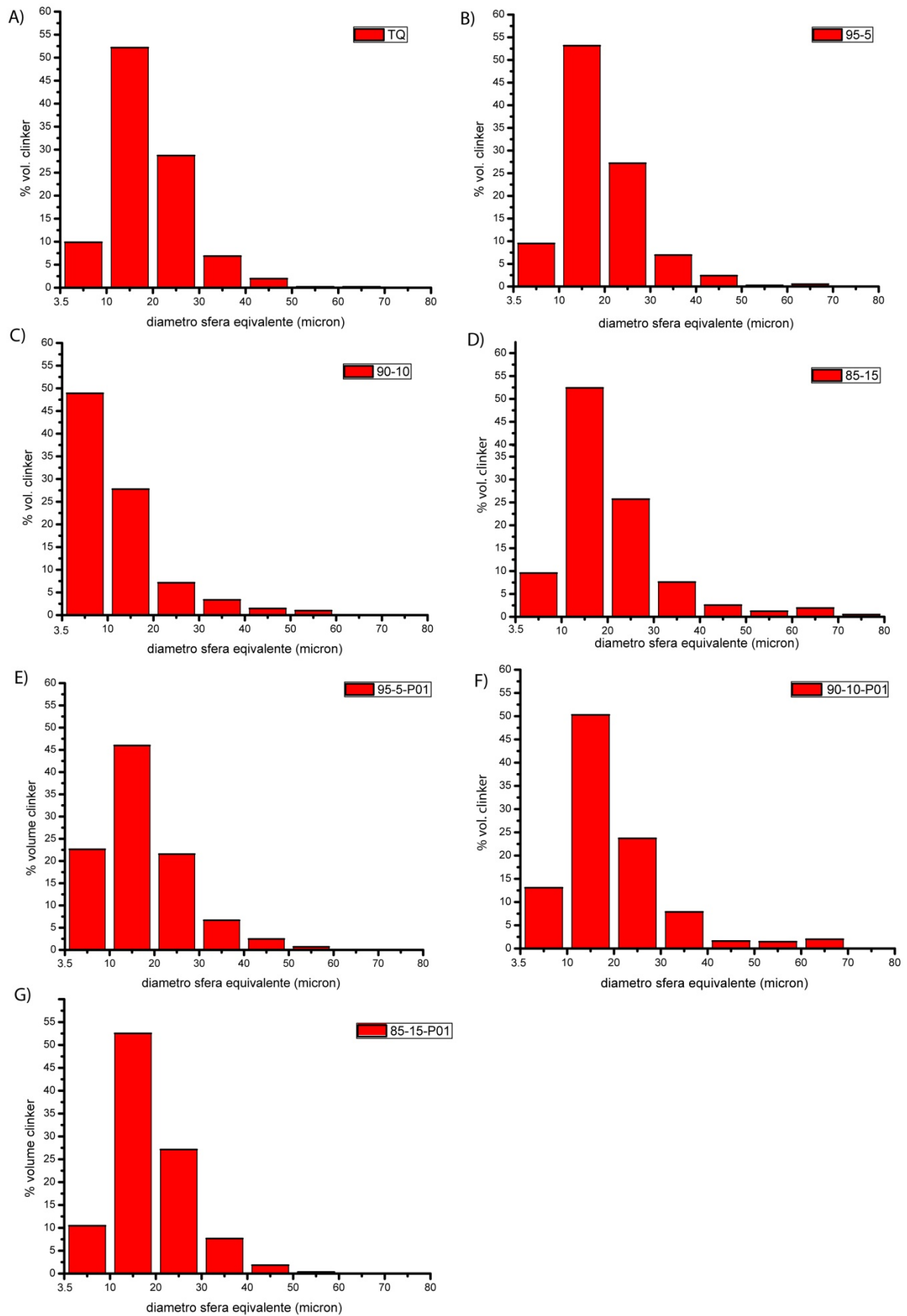


Figura 5.2-2.1.4: distribuzione clinker non reagito nelle varie miscele. A) cemento tal quale, B), C), D) miscele con microsilice non attivata; E), F), G) con microsilice attivata (POSS 01).

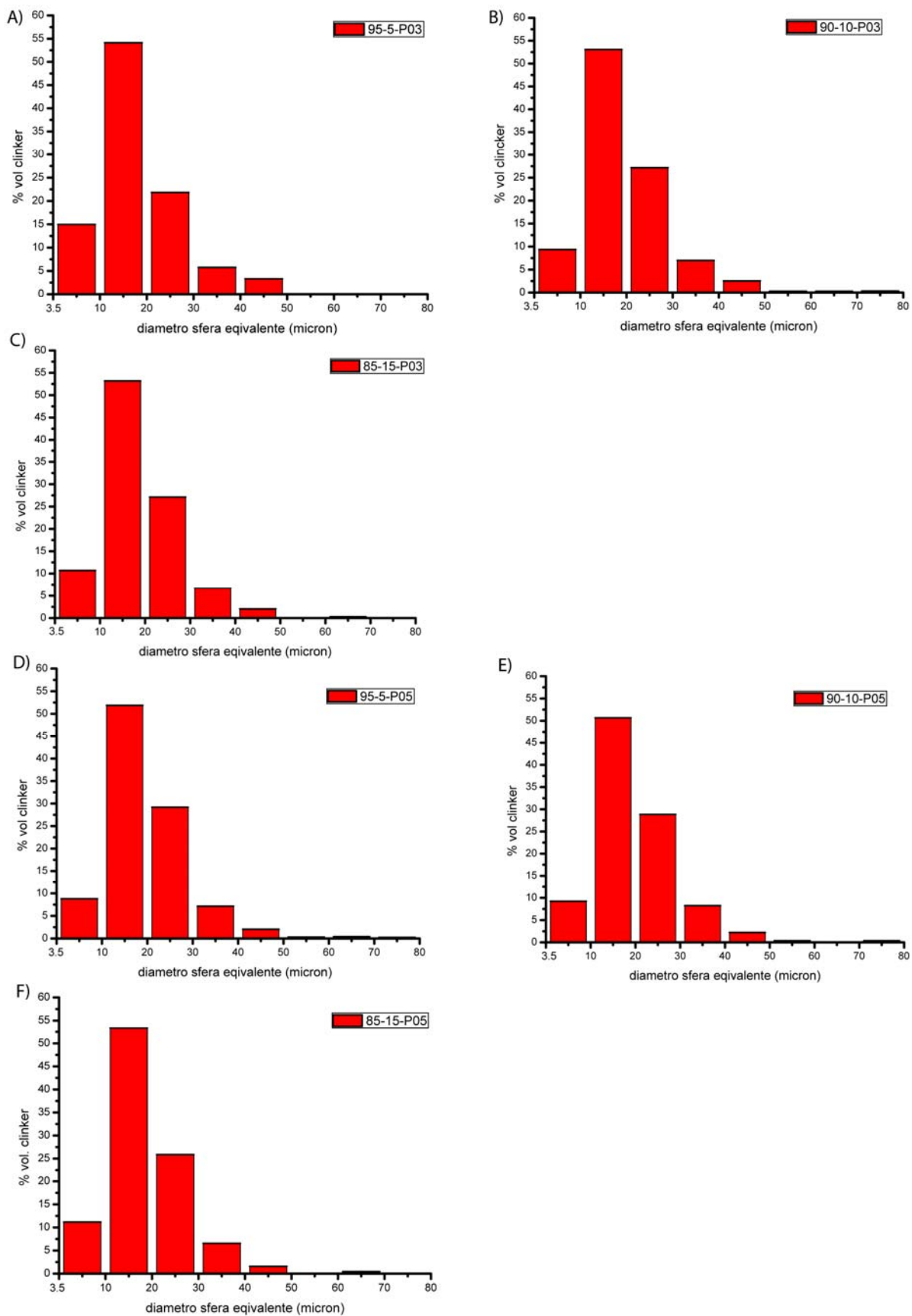


Figura 5.2-2.1.5: distribuzione clinker non reagito nelle varie miscele. A), B), C) con microsilice attivata (POSS 03); D), E), F) con microsilice attivata (POSS 05).

Tabella 5.2-2.1.1: Percentuale di porosità e di clinker non reagito nelle varie miscele. Per SF si intende silice fume (microsilice).

	POROSITA' (volume %)			
% SF	NO POSS	POSS 01	POSS 03	POSS 05
0	0.27			
5	0.23	0.42	1.00	0.44
10	0.73	0.24	0.82	0.77
15	0.84	0.60	0.78	0.51

	CLINKER (volume %)			
% SF	NO POSS	POSS 01	POSS 03	POSS 05
0	0.62			
5	0.54	0.21	0.15	0.6
10	0.56	0.13	0.48	0.45
15	0.36	0.29	0.31	0.24

5.2-2.2: ANALISI DELLA MACROPOROSITA' E DEL CLINKER NON REAGITO NELLE PASTE DI CEMENTO A 28 GIORNI CON IL SEM

L'osservazione delle microstrutture di reazione della microsilice ha messo in evidenza la presenza di frequenti agglomerati di microsilice di dimensioni anche di diverse decine di micron (figura 5.2-2.2.1), perciò la distribuzione granulometrica teorica non corrisponde a quella reale. Inoltre analisi EDS hanno messo in evidenza un crescente rapporto Ca/Si dalle porzioni nucleari degli agglomerati (dove il rapporto era pressoché nullo) verso la periferia. Questo sta a significare che solo le porzioni periferiche hanno dato un contributo all'attività della reazione pozzolanica, mentre le porzioni nucleari sono rimaste pressoché inalterate. La quantità reale di microsilice che è stata introdotta nelle miscele non corrisponde a quella che effettivamente è risultata efficace. Per quanto riguarda l'analisi di immagine i risultati ottenuti sono stati graficati in istogrammi e in diagrammi cumulativi per osservare e confrontare la distribuzione della macro-porosità nelle varie miscele tra 0.5 e 50 μm di diametro (vedi figure da 5.2-2.2.2 a 5.2-2.2.4), in quanto al di sopra di tale dimensione la distribuzione era poco omogenea e poco rappresentata statisticamente. L'introduzione di microsilice nelle miscele (ai 28 giorni di maturazione) produce una diminuzione della percentuale di pori al di sotto di 1-2 micron e un aumento della percentuale di pori con diametro maggiore, in particolare nell'intervallo 2-10 micron (figura 5.2-2.2.2); questo fenomeno diventa più marcato all'aumentare del contenuto in microsilice. Nella pasta di cemento senza microsilice la porosità presenta un picco intorno ai 3-4 micron; questo non si verifica invece nelle miscele con l'aggiunta di microsilice dove la distribuzione risulta più omogenea (figure 5.2-2.2.3 e 5.2-2.2.4). Per quanto riguarda il clinker non reagito sono stati elaborati solamente gli istogrammi. Come si può osservare nelle figure 5.2-2.2.5 e 5.2-2.2.6, tutte le miscele presentano una distribuzione simile con un picco tra 5 e 10 micron. In tabella 5.2-2.2.1 sono riportate le percentuali sul area totale sia della porosità che del clinker non reagito. Quello che si può notare è l'assenza di trend evidenti, tra le varie miscele le percentuali di porosità non superano il 10% dell'area. Lo stesso vale per il clinker non reagito dove le percentuali sono comprese tra 2.5 e 7% circa.

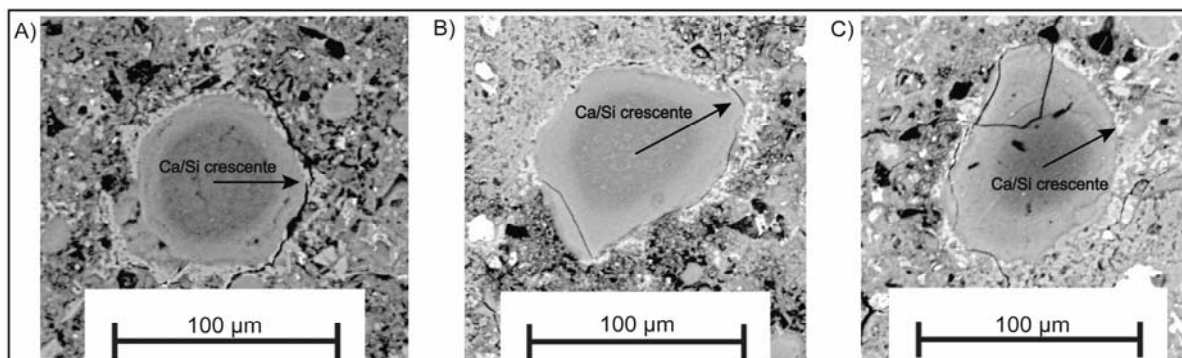


Figura 5.2-2.2.1: agglomerati di microsilice di diverse decine di micron di diametro con rapporto Ca/Si crescente. A) in miscela con microsilice non attivata; B) e C) con microsilice attivata.

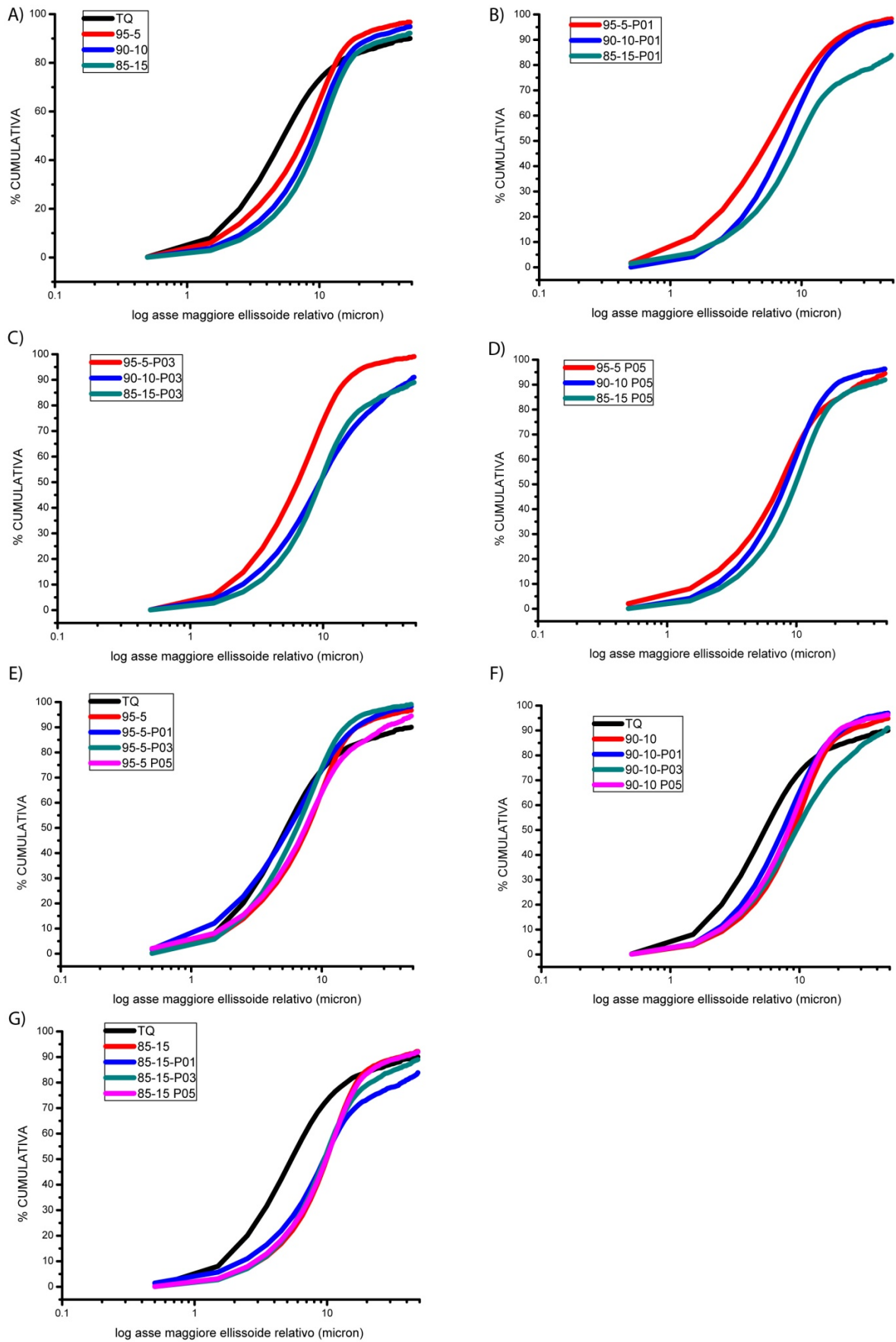


Figura 5.2-2.2.2: diagrammi cumulativi della porosità nelle varie miscele tra 0.5 e 50 micron. A) confronto tra miscele con microsilice non attivata B), C), D) con microsilice attivata. E), F), G) confronto tra le miscele con pari percentuale di microsilice e la pasta tal quale.

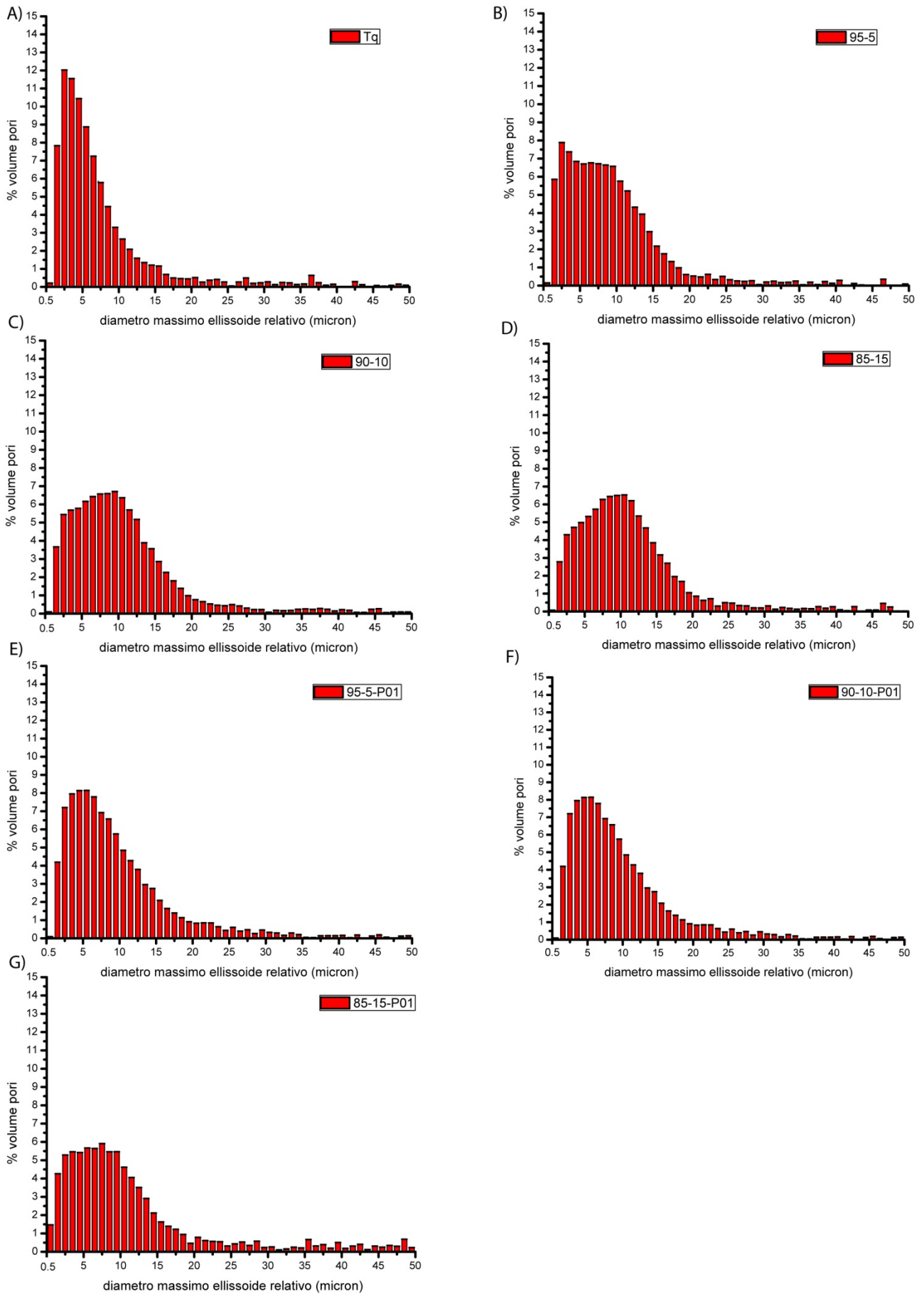


Figura 5.2-2.2.3: distribuzione della porosità nelle varie miscele. A) cemento tal quale, B), C), D) miscele con microsilice non attivata; E), F), G) con microsilice attivata (POSS 01).

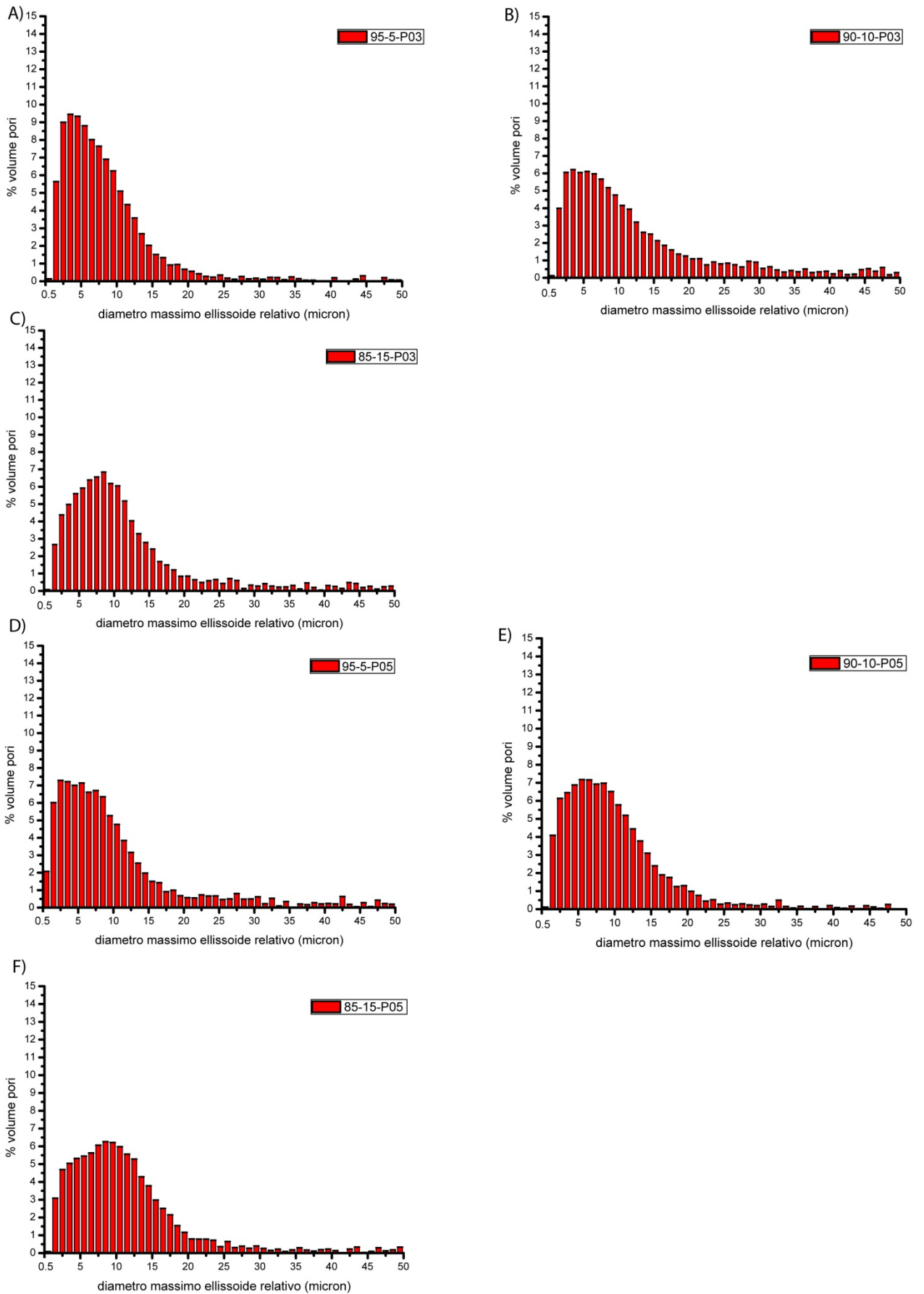


Figura 5.2-2.2.4: distribuzione della porosità nelle varie miscele. A), B), C) con microsilice attivata (POSS 03); D), E), F) con microsilice attivata (POSS 05).

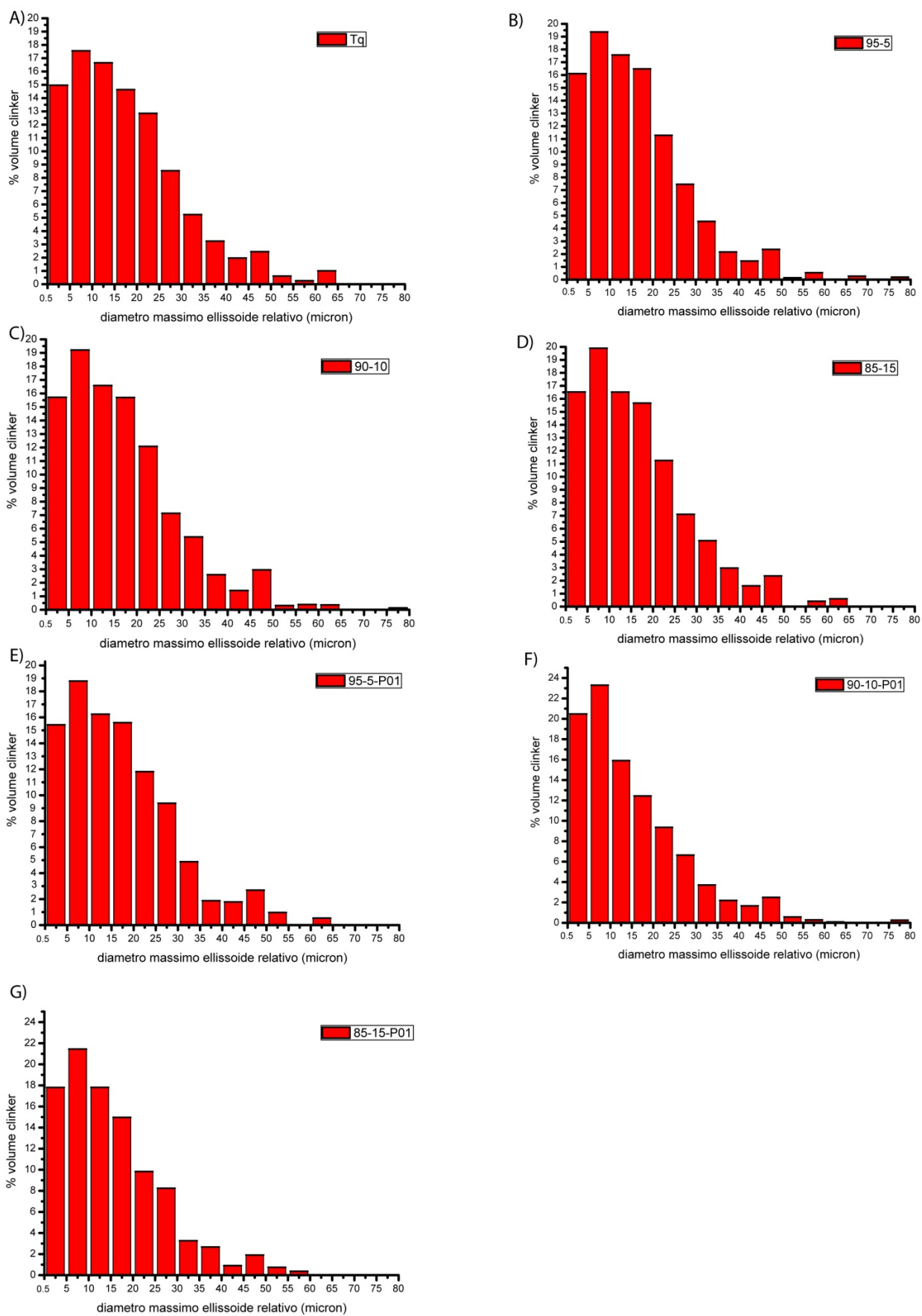


Figura 5.2-2.2.5: distribuzione del clinker non reagito nelle varie miscele. A) cemento tal quale, B), C), D) miscele con microsilice non attivata; E), F), G) con microsilice attivata (POSS 01).

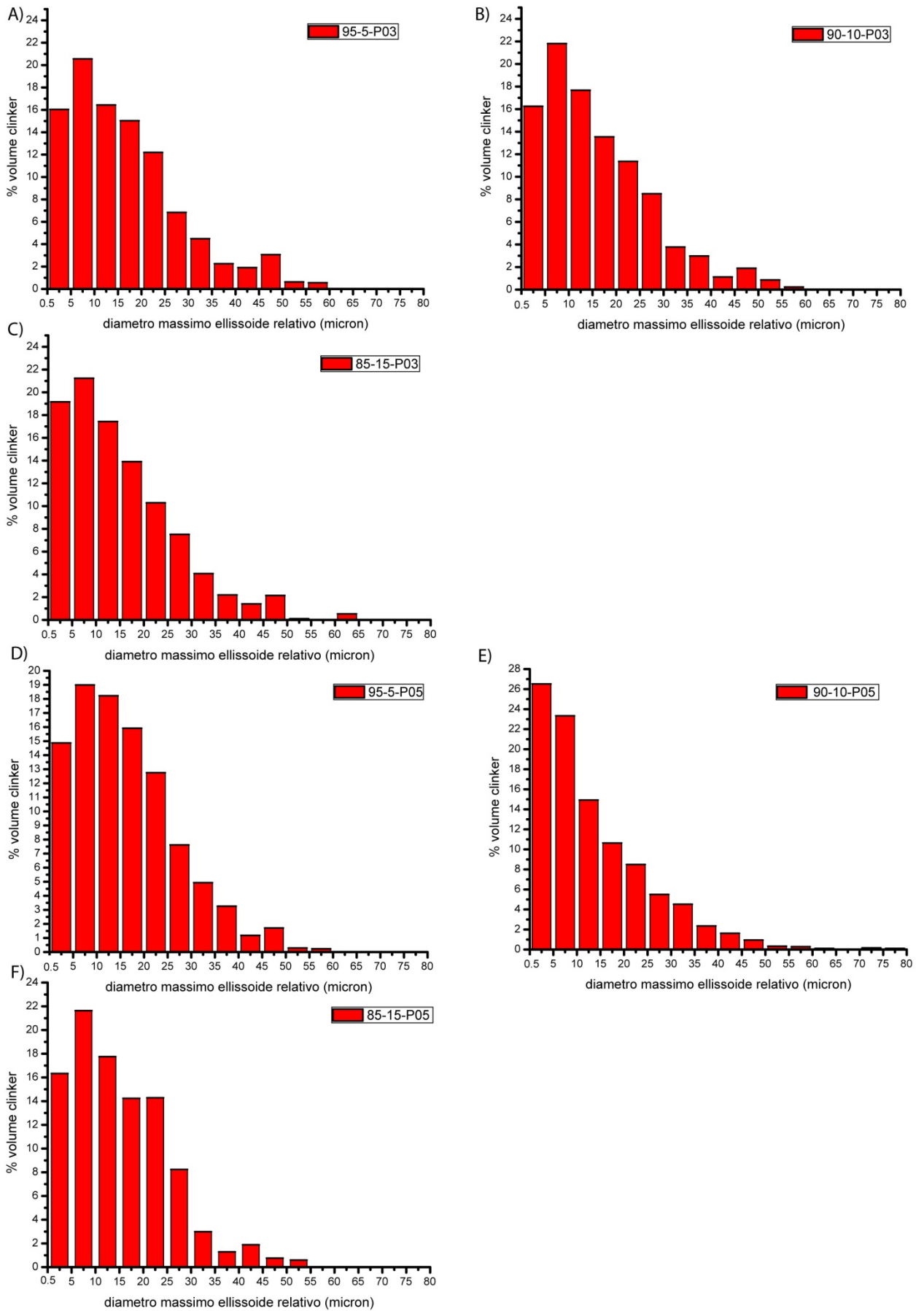


Figura 5.2-2.2.6: distribuzione clinker non reagito nelle varie miscele. A), B), C) con microsilice attivata (POSS 03); D), E), F) con microsilice attivata (POSS 05).

Tabella 5.2-2.2.1: area percentuale della porosità e del clinker non reagito tra 0.5 e 160 micron nelle varie miscele.

POROSITA' %				
SF	NO POSS	POSS 01	POSS 03	POSS 05
0	4.32			
5	4.25	9.42	5.31	2.84
10	5.94	5.10	6.65	4.58
15	5.76	3.78	5.54	7.07

CLINKER %				
SF	NO POSS	poss 01	poss 03	poss 05
0	5.21			
5	4.3	4.66	4.95	4.72
10	4.12	6.03	3.44	6.78
15	3.84	2.85	4.96	2.53

5.2-2.3: ANALISI DELLA POROSITA' TOTALE, APERTA E CHIUSA NELLE PASTE DI CEMENTO A 28 GIORNI CON LA PICNOMETRIA A ELIO

In tabella 5.2-2.3.1 sono riportati i valori dei volumi e densità dei provini e l'errore calcolato. In tabella 5.2-2.3.2 sono riportate i valori ottenuti di porosità aperta, chiusa e totale.

Tabella 5.2-2.3.1: dimensioni, peso, volume e densità calcolata (geometrica) dei campioni. Per quanto riguarda le dimensioni è riportata anche la deviazione standard.

		altezza (cm)	errore (st.dev)	diametro (cm)	errore (st.dev)	volume (cm³)	densità geometrica (g/cm³)
NO POSS	TQ	1.398	0.011	1.217	0.015	1.626	1.676
	95-5	1.925	0.003	1.221	0.017	2.254	1.691
	90-10	1.742	0.011	1.230	0.024	2.070	1.646
	85-15	1.913	0.005	1.225	0.020	2.255	1.735
POSS 01	95-5	1.760	0.004	1.229	0.013	2.089	1.734
	90-10	1.653	0.015	1.227	0.019	1.955	1.742
	85-15	1.529	0.009	1.241	0.018	1.849	1.709
POSS 03	95-5	1.746	0.007	1.221	0.020	2.046	1.589
	90-10	1.616	0.004	1.220	0.017	1.889	1.586
	85-15	1.668	0.008	1.222	0.018	1.955	1.639
POSS 05	95-5	1.775	0.016	1.217	0.020	2.066	1.653
	90-10	1.685	0.004	1.225	0.020	1.986	1.605
	85-15	1.676	0.003	1.216	0.017	1.947	1.590

Tabella 5.2-2.3.2: le varie tipologie di densità dei campioni e le relative porosità.

		densità apparente (g/cm ³)	densità polveri (g/cm ³)	porosità aperta %	porosità chiusa %	porosità totale %	porosità chiusa/ porosità tot.
NO POSS	TQ	2.295	2.299	26.99	0.13	27.11	0.47
	95-5	2.229	2.247	24.14	0.59	24.73	2.40
	90-10	2.112	2.162	22.08	1.81	23.89	7.56
	85-15	2.029	2.102	14.52	2.96	17.48	16.95
POSS 01	95-5	1.915	2.238	9.44	13.06	22.51	58.05
	90-10	1.907	2.191	8.63	11.83	20.46	57.82
	85-15	1.877	2.143	8.92	11.32	20.25	55.93
POSS 03	95-5	2.163	2.265	26.55	3.32	29.87	11.13
	90-10	2.07	2.184	23.21	4.18	27.38	15.26
	85-15	2.022	2.163	18.94	5.26	24.20	21.75
POSS 05	95-5	2.266	2.288	27.08	0.69	27.78	2.50
	90-10	2.161	2.164	25.71	0.12	25.83	0.47
	85-15	2.142	2.143	25.80	0.01	25.81	0.03

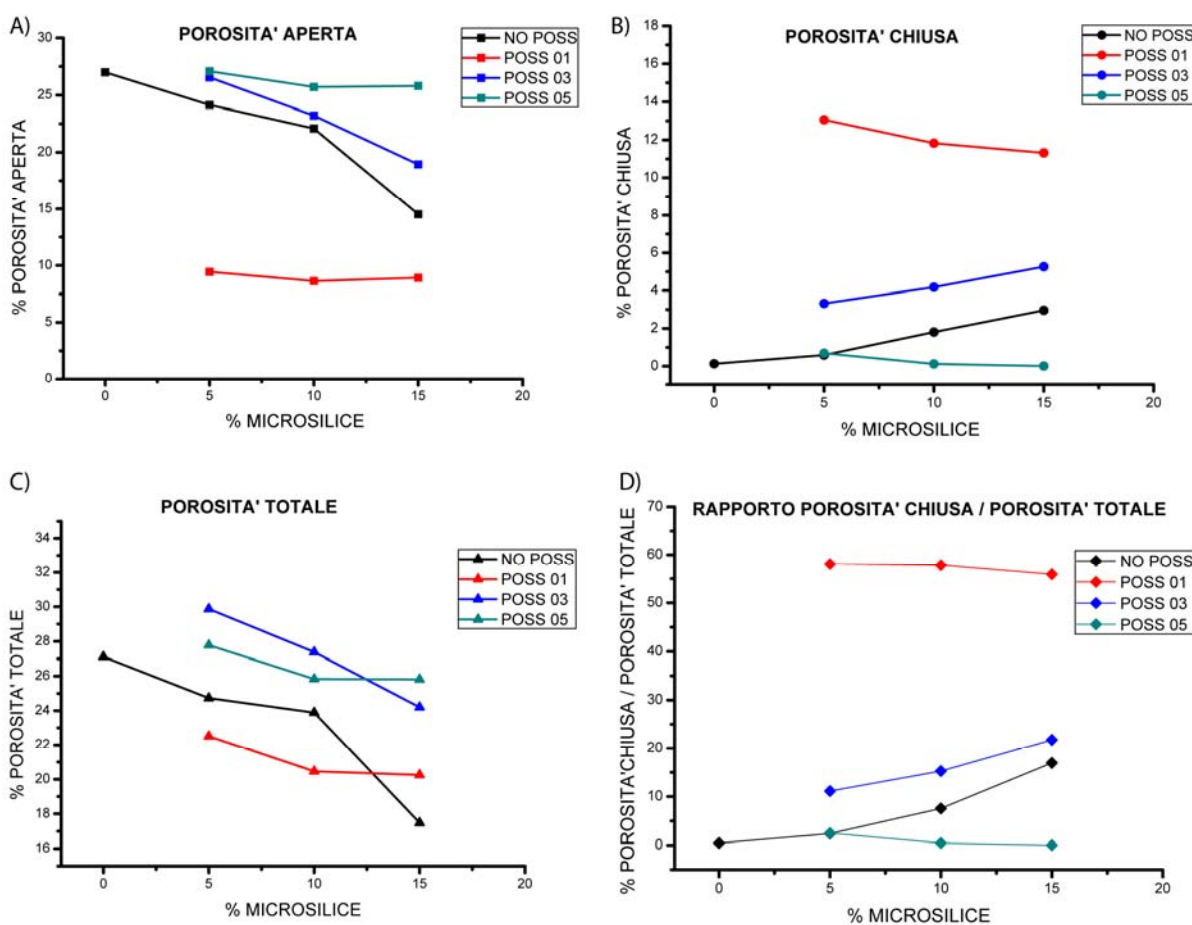


Figura 5.2-2.3.1: A) porosità aperta in percentuale sul volume totale nelle varie miscele; B) porosità chiusa; C) porosità totale D) rapporto percentuale tra porosità chiusa e porosità totale.

Per ogni campione sono state eseguite 5 misure; il valore della densità fornito dallo strumento è la media tra le cinque con la relativa deviazione standard. L'errore non è stato riportato in quanto il suo ordine di grandezza è inferiore alla terza decimale con la quale sono stati considerati i valori.

In tabella 5.2-2.3.2 sono riportati i valori della densità apparente e della densità delle polveri mediante le quali (associate alla densità geometrica) sono state calcolate le tre tipologie di porosità: aperta, chiusa e totale. Per aperta, come già detto, si intende la porosità comunicante con l'esterno, per chiusa una porosità non comunicante con l'esterno; la loro somma è la porosità totale. I valori della porosità sono espressi in percentuale sul volume totale dei campioni (tabella 5.2-2.3.2). Nell'ultima colonna della tabella è riportato il rapporto tra porosità chiusa e porosità totale. In figura 5.2-2.3.1 sono graficati i valori delle porosità riportati nella tabella 5.2-2.3.2. Quello che si può osservare è una generale diminuzione della porosità totale e aperta con l'aumento della percentuale di microsilice sia nelle miscele con microsilice non attivata che in quelle con microsilice attivata. In termini assoluti nelle miscele con percentuale di ricoprimento della microsilice pari a 10% (POSS 01) la porosità è ridotta rispetto alle miscele con microsilice non attivata, con percentuali di ricoprimento maggiori la tendenza si inverte. La porosità chiusa nelle miscele POSS 01 rappresenta oltre la metà della porosità totale, mentre nelle altre miscele incrementa con l'aumentare della percentuale di microsilice ma resta comunque a valori inferiori al 20% della porosità totale.

5.3: COMPORTAMENTO DELLE MALTE TRA 28 E 60 GIORNI

5.3-1: ANALISI DELLA PROPRIETA' FISICHE A 28 E 60 GIORNI DALL'IDRATAZIONE, RESISTENZA MECCANICA A COMPRESSIONE

In tabella 5.3-1.1 sono riportati i valori di resistenza a compressione uniassiale a 28 giorni di maturazione. In tabella 5.3-1.2 sono riportati i valori delle medesime prove a 60 giorni di maturazione. Gli stessi valori sono graficati nelle figure 5.3-1.1 e 5.3-1.2.

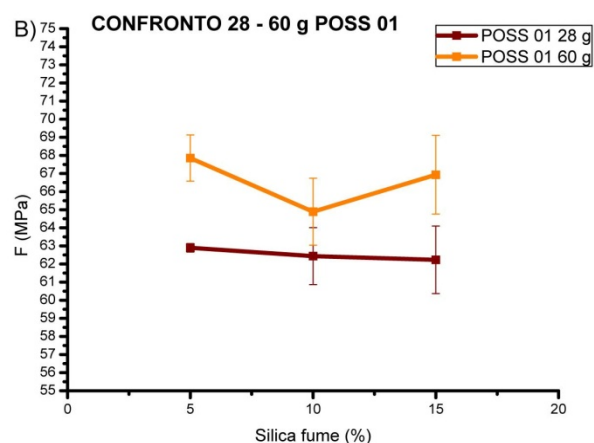
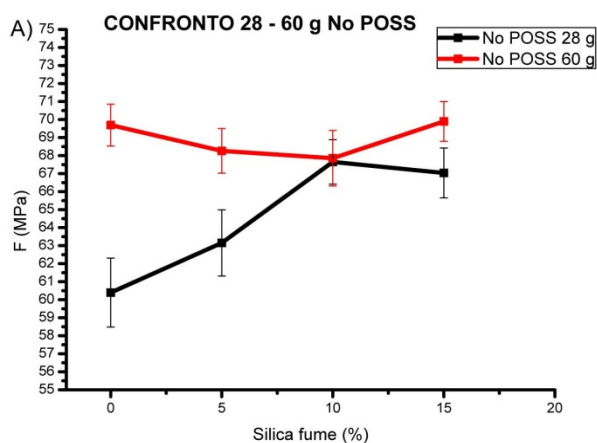
La resistenza a 28 giorni di maturazione (escluse le miscele POSS 01) incrementa in funzione della percentuale di microsilice, raggiungendo un "optimum" con il 10 % di microsilice e decrescendo per percentuali maggiori. A 60 giorni di maturazione la malta ottenuta senza microsilice e le malte con microsilice non attivata si portano su valori simili, di poco superiori alla massima resistenza raggiunta ai 28 giorni. Per quanto riguarda le miscele POSS 03 e POSS 05 il comportamento è simile a quello ai 28 giorni di maturazione e si verifica un ulteriore leggero incremento nelle resistenze. Nelle miscele POSS 01 invece la resistenza non sembra dipendere dalla percentuale di microsilice, i valori rimangono simili. Complessivamente l'aggiunta di microsilice, nonostante riduca la quantità di legante, porta ad un incremento della resistenza meccanica a compressione entro i 28 giorni di maturazione. Anche l'aggiunta dei POSS, eccezion fatta per i POSS 01, non sembra alterarne il comportamento.

Tabella 5.3-1.1: valori di resistenza a compressione a 28 giorni di maturazione e relativo errore.

	NO POSS		POSS 01	
SF %	resistenza a compressione (N/mm ² = MPa)	errore (dev.st)	resistenza a compressione (N/mm ² = MPa)	errore (dev.st)
0	60.39	1.91		
5	63.15	1.84	62.89	0.23
10	67.64	1.24	62.44	1.57
15	67.04	1.38	62.23	1.86
	POSS 03		POSS 05	
SF %	resistenza a compressione (N/mm ² = MPa)	errore (dev.st)	resistenza a compressione (N/mm ² = MPa)	errore (dev.st)
5	64.17	1.42	60.80	0.64
10	68.47	1.51	66.32	1.85
15	65.81	0.94	65.50	1.16

Tabella 5.3-1.2: valori di resistenza a compressione a 60 giorni di maturazione e relativo errore.

	NO POSS		POSS 01	
SF %	resistenza a compressione (N/mm ² = MPa)	errore (dev.st)	resistenza a compressione (N/mm ² = MPa)	errore (dev.st)
0	69.69	1.16		
5	68.26	1.23	67.85	1.27
10	67.85	1.54	64.89	1.85
15	69.89	1.11	66.93	2.17
	POSS 03		POSS 05	
SF %	resistenza a compressione (N/mm ² = MPa)	errore (dev.st)	resistenza a compressione (N/mm ² = MPa)	errore (dev.st)
5	64.27	2.17	64.58	1.27
10	69.99	1.68	67.44	4.05
15	69.28	0.31	68.87	2.04



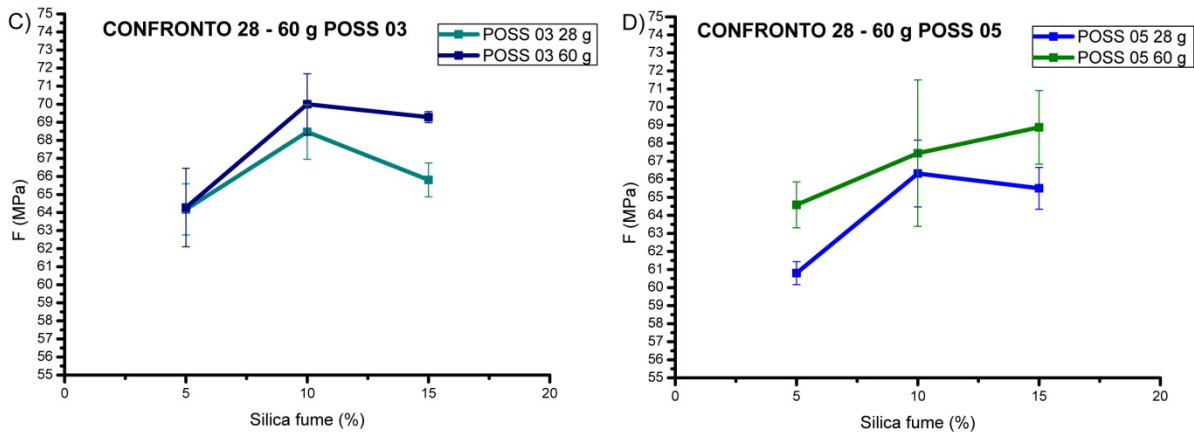


Figura 5.3-1.1: confronto della resistenza a compressione uniaassiale sui provini maturati a 28 e 60 giorni. A) miscela con cemento tal quale e miscele con microsilice non attivata; B) miscele con microsilice attivata (POSS 01); C) miscele con microsilice attivata (POSS 03); D) miscele con microsilice attivata (POSS 05).

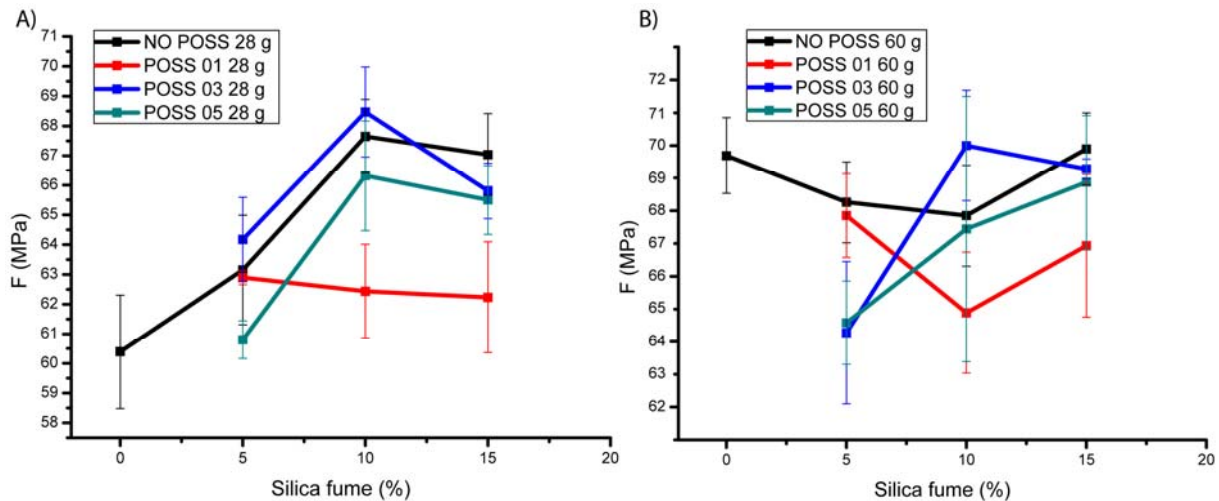


Figura 5.3-1.1: resistenza a compressione uniaassiale dei provini ottenuti dalle varie miscele A) a 28 giorni B) a 60 giorni.

5.3-2: ANALISI DELLA PROPRIETA' FISICHE A 60 GIORNI DALL'IDRATAZIONE, PROVE DI ASSORBIMENTO D'ACQUA

In tabella 5.3-2.1 sono riportati i campioni pesati a 28 e 60 giorni.

Tabella 5.3-2.1: peso dei campioni asciutti a 28 giorni di maturazione e degli stessi bagnati a 60 g di maturazione (SF = fumi di silice, microsilice).

% SF	peso campioni asciutti 28 giorni (grammi)				peso campioni bagnati a 60 giorni (grammi)			
	NO POSS	POSS 01	POSS 03	POSS 05	NO POSS	POSS 01	POSS 03	POSS 05
0	290.26				310.57			
5	297.01	263.29	306.41	269.34	312.24	278.88	323.47	285.11
10	279.99	284.71	277.3	263.9	292.26	298.33	290.41	276.41
15	286.26	293.47	291.72	279.28	298.44	306.58	304.12	291.31

In tabella 5.3-2.2 sono riportati i valori calcolati e in figura 5.3-2.1 gli stessi graficati.

Tabella 5.3-2.2: percentuale di acqua assorbita sul peso totale dei provini bagnati a 60 giorni di maturazione.

% SF	percentuale acqua assorbita a 60 giorni			
	NO POSS	POSS 01	POSS 03	POSS 05
0	6.54			
5	4.88	5.59	5.27	5.53
10	4.20	4.57	4.51	4.53
15	4.08	4.28	4.08	4.13

Si può osservare una generale diminuzione della capacità dei campioni di assorbire acqua in funzione dell'aumento della percentuale di microsilice, sia essa stata attivata o no (figura 5.3-2.1). I provini preparati con le malte contenenti microsilice attivata portano a valori di porosità confrontabili con quelli contenenti microsilice non attivata. Quindi non si è osservata una dipendenza dalle percentuali di ricoprimento ma solamente dalle percentuali di microsilice presente nelle miscele.

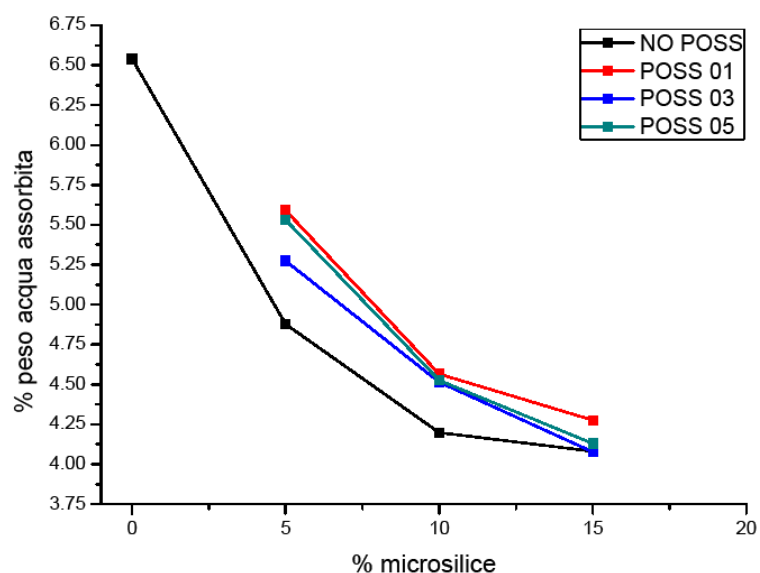


Figura 5.3-2.1: andamento della percentuale in peso di acqua assorbita sul campione bagnato maturato a 60 giorni in funzione della percentuale di microsilice e della percentuale di ricoprimento.

RIFERIMENTI

[5.1] Alessandro F. Gualtieri, “Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method”.
Journal of Applied Crystallography, 1999;

[5.2] L. León-Reina et al, “Round robin on Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements”.
Journal of Applied Crystallography, 2009.

DISCUSSIONI

L'analisi delle fasi incipienti dell'idratazione nelle paste di cemento ottenute con le varie miscele ha messo in luce come l'aggiunta di microsilice non attivata non abbia effetti in termini di ritardi nella dissoluzione del C_3S e del C_3A (figura 5.1-1.2). Si osserva invece come nelle paste di cemento ottenute con l'aggiunta di microsilice attivata la dissoluzione del C_3S subisca un leggero ritardo, mentre la dissoluzione del C_3A non presenti modifiche significative. Dati da letteratura [1] evidenziano un'accelerazione nello sviluppo dei prodotti di idratazione nelle prime ore dall'idratazione stessa per la presenza di microsilice, la quale fungerebbe da germe di nucleazione; questo comportamento non è stato rinvenuto invece in nessuna delle paste ottenute con l'aggiunta di microsilice, sia attivata che no. L'influenza che le molecole POSS hanno sull'idratazione nelle prime 24 ore non è contemplato in letteratura, infatti non sono stati rinvenuti dei lavori dove si tratti dell'effetto sulle cinetiche di idratazione da parte del POSS fenilico. Tuttavia studi effettuati su cementi additivati con fluidificanti di tipo PCE (polycarboxylate ether superplasticizers) hanno dimostrato che, in funzione della concentrazione con la quale vengono aggiunti, provocano un ritardo nella dissoluzione del C_3S in quanto hanno un effetto di "coating" nelle particelle di clinker [2]. Proprietà simili potrebbero presentare anche i POSS in quanto possono essere compresi nella categoria dei fluidificanti-disperdenti.

In figura 5.1-2.1 si può osservare come la sostituzione di una porzione di clinker con microsilice, sia essa attivata o no, provoca un aumento della viscosità nelle malte in funzione della percentuale di sostituzione nell'intervallo osservato (5-15%). L'aumento della viscosità è accompagnato da una minore lavorabilità e maggiori difficoltà nel rendere omogenee le malte. Il risultato ottenuto è in linea con le osservazioni sperimentali riportate da Wallevik [3], dove per percentuali di microsilice superiore al 5% la viscosità aumenta. L'incremento della viscosità risulta meno marcato con l'aggiunta di microsilice attivata, specialmente con percentuale di ricoprimento del 50%, migliorando di conseguenza la lavorabilità (figura 5.1-2.1 F) e 5.1-2.2). In letteratura è riportato che l'utilizzo di microsilice attivata con silani ha effetti simili in termini di riduzione della viscosità delle paste [4].

L'attività pozzolanica della microsilice è chiara nel caso delle paste ottenute con microsilice non attivata (figura 5.1-1.1). Specialmente a 28 giorni di maturazione le paste con il 15% di microsilice riducono il rapporto CH/C_3S circa del 50% rispetto alla pasta di cemento tal quale. Questo è in linea con quanto riportato da Justnes et al. [5], secondo cui la riduzione di portlandite in paste maturate a $20^\circ C$ è più efficace per percentuali crescenti di sostituzione, raggiungendo la rimozione totale dell'idrossido di calcio con 15% di microsilice in sostituzione sul cemento a 90 giorni di maturazione. Tuttavia le osservazioni al SEM (figura 5.2-2.2.1) hanno evidenziato la presenza di diffusi agglomerati di microsilice solo parzialmente reagita (solamente nelle porzioni corticali). Il contributo per la reazione pozzolanica è quindi solo parziale, in quanto le reazioni avvengono solo se c'è contatto diretto tra microsilice e portlandite. Nel momento in cui la microsilice è agglomerata, le sue porzioni al nucleo restano praticamente inalterate. L'aggiunta di microsilice attivata induce nelle paste un comportamento diverso ri-

petto a quello appena descritto (figura 5.1-1.1). La massima riduzione di portlandite si verifica per il 5% di sostituzione, raggiungendo percentuali simili alle paste con microsilice non attivata con sostituzione del 15%; per percentuali maggiori la riduzione è meno efficace. Questo può dipendere dal fatto che il calcolo della percentuale in massa di POSS da aggiungere per attivare la microsilice è stata basata sui dati BET di superficie specifica della microsilice stessa (tabella 3.4-1.2). Tuttavia non c'è corrispondenza diretta tra superficie specifica totale e superficie specifica dei granuli realmente presenti in quanto nella misura BET l'azoto è in grado di penetrare anche tra gli interstizi di eventuali agglomerati, la cui presenza è confermata dalle immagini SEM (figura 5.2-2.2.1). Quindi il calcolo potrebbe aver portato ad un ricoprimento anche molto maggiore rispetto a quello desiderato; la microsilice potrebbe essere stata sostanzialmente inertizzata nella sua capacità di reagire con la portlandite per dare C-S-H secondario.

Lo studio delle microstrutture nelle paste maturate a 28 giorni mette in evidenza come la presenza di microsilice abbia l'effetto di aumentare la percentuale di pori compresi tra 1 e 20-30 micron, sia essa stata attivata o no, con un effetto più marcato per le percentuali maggiori (figure 5.2-2.1.1 e 5.2-2.2.2). Questo comportamento sembra essere in controtendenza rispetto a quanto riportato in letteratura dove la microsilice risulta avere l'effetto di "raffinare" la porosità [6]. Tuttavia il limite di risoluzione alla quale si è indagata la distribuzione dimensionale della porosità è superiore a 0.5 μm , quindi non si possono trarre conclusioni generali sulla porosità totale in quanto non è stata indagata una porzione considerevole della porosità (quella inferiore a 0.5 μm).

Questo comportamento tuttavia può essere giustificato dal fatto che la distribuzione granulometrica teorica osservata al granulometro laser è dipendente dalla metodologia di dispersione (figura 3.2-2.1). La distribuzione granulometrica teorica è stata raggiunta solamente con una prolungata dispersione con un sonicatore; la dispersione meccanica (stirrer) invece presenta uno spostamento verso diametri maggiori. E' verosimile quindi che nella miscelazione delle paste, che avviene meccanicamente, non si riesca a raggiungere la distribuzione granulometrica teorica della microsilice. Questa ipotesi è corroborata dalle osservazioni al SEM che confermano il fatto che la microsilice tende ad agglomerare, in particelle tra l'altro di diametro confrontabile con il picco maggiore ottenuto al granulometro laser (figure 3.2-2.1 e 5.2-2.2.1) inibendo di conseguenza il suo potenziale di filler.

L'indagine sulla porosità delle paste di cemento maturate a 28 giorni mediante la picnometria ad elio (figura 5.2-2.3.1), che presenta una risoluzione fino a 0.22 nm, ha dato dei valori di porosità aperta confrontabili con dati di letteratura [7], anche se nell'articolo si fa riferimento a paste maturate a 1 anno. L'effetto della microsilice, sia attivata che non attivata, è quello di ridurre sia la porosità aperta in percentuale sul volume totale che la porosità totale in funzione della percentuale di sostituzione di microsilice (massima riduzione per il 15%). Tuttavia l'effetto sulla porosità chiusa è differenziale e solo nelle paste con POSS 01 essa rappresenta circa il 50 % della porosità totale; nelle altre paste la porosità aperta è prevalente su quella chiusa, che non supera il 20 % della porosità totale. Il fatto che la diffe-

renza si noti solo per il ricoprimento del 10%, se è un dato reale e riproducibile, non dovuto a disomogeneità del volume di campione indagato, potrebbe essere la conferma che i teorici ricoprimenti del 30 e 50% della superficie della microsilice, in realtà sono molto maggiori, andando praticamente a renderla inerte.

I prismi di malta maturati a 28 giorni mostrano un incremento della resistenza meccanica a compressione in funzione della percentuale di microsilice miscelata (figura 5.3-1.1), confermando quanto riportato da Malhotra et al. [8], raggiungendo un picco o un plateau a 10% di microsilice. La sostituzione di parte del cemento con microsilice sembra avere un effetto positivo sull'incremento di resistenza meccanica per percentuali non superiori al 10%. Il comportamento dei provini di malta con l'aggiunta di microsilice attivata è simile a quelli con microsilice non attivata, quindi non si individua una dipendenza della resistenza meccanica a compressione dalla presenza di POSS. Diversamente, studi su malte ottenute con l'aggiunta di microsilice attivata con silani mostrano un incremento di resistenza a compressione nel caso della presenza di microsilice attivata [4]. L'incremento in funzione della percentuale di microsilice dipende in parte dalla sostituzione di una percentuale della portlandite con C-S-H secondario per reazione pozzolanica, infatti l'andamento più chiaro è presentato dalle miscele con microsilice non attivata (figura 5.3-1.1 A)). L'aumento della resistenza meccanica con la percentuale di microsilice quindi è da collegare ad una maggiore riduzione di portlandite per reazione pozzolanica (figura 5.2-1.1). Un aumento della resistenza meccanica può derivare anche dalla riduzione della porosità capillare interconnessa; le informazioni ricavate dalla picnometria ad elio di una diminuzione della porosità aperta in funzione della sostituzione con microsilice possono giustificare l'incremento di resistenza in tale direzione (figura 5.2-2.3.1).

A 60 giorni di maturazione (figura 5.3-1.1 B)) i prismi di malta mostrano resistenze a compressione leggermente superiori a quelle sviluppate a 28 giorni, confermando quanto riportato in letteratura [8]. Inoltre sembra svanire il contributo della microsilice in quanto i provini di malta ottenuti senza microsilice e con le varie percentuali della stessa stabilite a questi tempi di maturazione sviluppano resistenze simili.

L'assorbimento d'acqua a 60 giorni di maturazione da parte dei provini di malta mostra una diminuzione all'aumentare della percentuale di microsilice (figura 5.3-2.1), come riportato in letteratura [9]. L'attivazione della microsilice non porta a ulteriori riduzioni nella capacità assorbente delle malte, infatti le percentuali di acqua assorbita sono simili per tutte le miscele operate. Sembra quindi che la proprietà idrofobizzante delle superfici non si sia sviluppata.

La picnometria ad elio e le prove di assorbimento d'acqua portano a risultati differenti, in quanto nel primo caso oltre a delinearsi una riduzione della porosità aperta e totale all'aumentare della microsilice, le paste ottenute con percentuali di ricoprimento della microsilice pari al 10% sembrano ridurre la

porosità aperta del materiale (e di conseguenza anche la sua permeabilità) in modo più marcato rispetto le altre paste. Nel secondo caso invece non si individuano differenze in funzione della presenza di POSS, ma solo in funzione della percentuale di microsilice aggiunta. Questo comportamento incongruente può derivare dal fatto che i campioni possono non essere sufficientemente omogenei e rappresentativi per dare un risultato affidabile, oppure perchè la picnometria è stata effettuata su provini di paste di cemento maturati a 28 giorni, mentre le prove di assorbimento d'acqua su provini di malta maturati a 60 giorni.

RIFERIMENTI

- [1] Sellevold, E. J., "The Function of Condensed Silica Fume in High Strength Concrete," *Proceedings*, Symposium on Utilization of High Strength Concrete, I. Holand, S. Helland, B. Jakobsen, and R. Lenschow, eds., Tapir Publishers, Trondheim, pp. 39-49, 1987;
- [2] Ridi F. et al., 2012, "Tricalcium Silicate Hydration Reaction in the Presence of Comb-Shaped Superplasticizers: Boundary Nucleation and Growth Model Applied to Polymer-Modified Pastes", *The Journal of Physical Chemistry*;
- [3] Wallevik, O. 1998, "Practical description of the rheology of fresh concrete", Symp. Workability and Workability Retention, Hankø Norway;
- [4] Yunsheng Xu, Chung D.D.L. 2000, "Improving silica fume cement by use of silane", *Cement and Concrete Research* 30, 1305-1311
- [5] Justnes, H. and Havdahl, J. (1991). "The effect of curing temperature on the microstructure of the cementitious paste for light LWA concrete", Proc. "Blended Cem. Construction", Sheffield, England, September 9-12, pp. 138-51;
- [6] Bensted J. and Barnes P., *Structures and Performance of Cements*, 2nd edition, 2002, p. 401;
- [7] Krus M. et al. 1997 "Porosity and liquid absorption of cement paste", *Materials and Structures*, vol. 30, pp 294-398;
- [8] Malhotra et al. 1987b, "Effect of silica fume on compressive strength of concrete", CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla., p. 221;
- [9] Morgan, D. R., 1988, "Use of Supplementary Cementing Materials in Shotcrete," *Proceedings*, International Workshop on the Use of Fly Ash, Slag, Silica Fume and Other Siliceous Materials in Concrete, W. G. Ryan, ed., Concrete Institute of Australia, Sydney, pp. 403-432.

CONCLUSIONI

Nel lavoro di tesi si è verificato come la parziale sostituzione di cemento con microsilice tra 5 e 15% abbia un leggero effetto ritardante nella dissoluzione del C_3S durante le fasi incipienti dell'idratazione solo nel caso in cui questa sia stata attivata con il POSS fenilico; la dissoluzione del C_3A e lo sviluppo delle fasi idrate non subiscono variazioni apprezzabili in termini temporali. La microsilice nella prima ora dall'idratazione rende le malte più viscosi e meno lavorabili, con un effetto più marcato all'incrementare della sostituzione. L'effetto dell'attivazione con il POSS fenilico è quello di ridurre l'aumento della viscosità rispetto alle malte senza microsilice, esplicando il suo effetto disperdente-fluidificante. La riduzione della portlandite avviene in modo efficace all'aumentare della sostituzione con microsilice non attivata, anche se da immagini SEM si è notato che la microsilice tende ad agglomerare non reagendo completamente con la portlandite. L'aggiunta del 5% di microsilice attivata, indipendentemente dalla percentuale di ricoprimento, raggiunge una riduzione di portlandite equivalente a quella della pasta con 15% di microsilice non attivata. Tuttavia la scarsa attività pozzolanica osservata per contenuti di microsilice attivata del 10 e 15% può risiedere nell'effetto inertizzante del POSS aggiunto, la cui massa è stata calcolata sulla base di dati BET sulla superficie specifica della microsilice, che nella pratica non è un dato reale (la superficie specifica disponibile della microsilice che tende ad agglomerare è molto inferiore). La teorica funzione di raffinare la porosità da parte della microsilice nell'intervallo osservato non si manifesta, infatti la macro-porosità nelle paste maturate a 28 giorni subisce un incremento percentuale nell'intervallo compreso tra 1 e 20-30 micron rispetto alla pasta tal quale. La causa è da individuare nella mancanza di corrispondenza tra la distribuzione granulometrica teorica osservata con il granulometro laser e quella reale ottenuta durante la miscelazione. Infatti le osservazioni al SEM hanno messo in luce la presenza di numerosi agglomerati di microsilice con diametro da alcuni μm fino ad alcune decine di μm . Tuttavia l'effetto nella porosità al di sotto di 0.5 μm , limite inferiore dell'indagine, non è noto. La picnometria ad elio conferma la riduzione sia della porosità aperta che della porosità totale, sempre con la dipendenza dalla percentuale di sostituzione. L'effetto dell'attivazione nella riduzione della porosità aperta è presente solamente nel caso del ricoprimento del 10%. Se veramente reale, questo dato potrebbe indicare che i teorici ricoprimenti del 30 e 50% della superficie della microsilice, in realtà sono molto maggiori, andando praticamente a rendere la microsilice inerte. La resistenza meccanica incrementa anch'essa in funzione dell'aumento di microsilice a 28 giorni, tuttavia sembra delinearsi un "optimum" di sostituzione pari al 10%; il contributo del POSS non è stato rilevato. A 60 giorni il vantaggio della microsilice svanisce e le malte senza l'aggiunta della stessa recuperano il differenziale iniziale portandosi a valori di resistenza confrontabili. La riduzione della portlandite evidentemente non è l'unico fattore che controlla lo sviluppo di resistenza meccanica, esiste anche il fattore microstrutturale. Tuttavia indagini microstrutturali sulla porosità capillare nelle malte non sono state effettuate; l'unica informazione, proveniente dalla capacità di assorbire acqua da parte dei provini a 60 giorni, mette ancora in evidenza il beneficio della microsilice diminuendo la quantità di acqua assorbita. Non si individua quindi la causa per cui a questi tempi di

maturazione l'aggiunta di microsilice perda la capacità di incrementare la resistenza meccanica pur riducendo la capacità delle stesse di assorbire acqua. In conclusione nella tesi si è potuto osservare come i benefici derivanti dall'aggiunta di microsilice siano molteplici. Nello specifico i lati positivi sono: riduzione della portlandite; riduzione della porosità sia aperta che totale percentuale sul volume totale; più rapido sviluppo di resistenza meccanica a compressione, a 28 giorni sviluppa resistenze che una malta con cemento Portland senza microsilice raggiungerebbe solo a 60 giorni; riduzione della capacità di assorbire acqua. Gli aspetti negativi sono: aumento della viscosità e diminuzione della lavorabilità; tendenza ad agglomerarsi con conseguenze sulla reattività e capacità di raffinare la porosità; riduzione del differenziale in termini di resistenza meccanica dopo i 60 giorni con malte senza microsilice. L'attivazione della microsilice con il POSS fenilico ha dato un contributo positivo: nella riduzione della viscosità; nella capacità di determinare una diminuzione del rapporto CH/C_3S con minime sostituzioni di microsilice nonostante venga aggiunta in percentuali in peso sul cemento inferiori allo 0.1%; nella riduzione più marcata della porosità aperta per ricoprimenti del 10%.