

# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

Dipartimento di Geoscienze Direttore Prof.sa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

# Formulazione di leganti ad attivazione alcalina a base di loppa di altoforno: analisi dei sistemi a base di silicati e a base di alluminati. Valutazione delle reazioni di idratazione e delle proprietà applicative.

Relatore: Prof. Gilberto Artioli Correlatore: Dr. Maurizio Pietro Bellotto

> Laureando: Antonino Runci Matricola:1152434

ANNO ACCADEMICO 2017 / 2018

## Riassunto

La produzione del cemento Portland rappresenta uno dei più importanti contributi all'emissioni di CO<sub>2</sub> da parte dell'uomo. I leganti ad attivazione alcalina potrebbero rappresentare in futuro una valida alternativa a questo materiale. In questo lavoro di tesi sono stati studiati sistemi a base di loppa d'altoforno con attivatore alcalino solido. Le formulazioni realizzate sono distinguibili in sistemi a base di silicati e sistemi a base d'alluminati. Le prime formulazioni sono state attivate tramite Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, migliorando la reattività del sistema con Ca(OH)<sub>2</sub> e clinker; insieme a queste formulazioni sono stati testati anche sistemi attivati tramite clinker e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e clinker e CaSO<sub>4</sub>.

Le altre formulazioni sono state attivate mediante cemento alluminoso, in cui il maggior tenore il Al<sup>3+</sup> permette di realizzare sistemi refrattari; inoltre è stato studiato il comportamento in presenza di agenti ritardanti e acceleranti.

Le formulazioni realizzate sono state sottoposte ad analisi calorimetriche al fine di valutarne la reattività, successivamente sono state eseguite misure di resistenza meccanica sia in compressione che in trazione per determinare la resistenza a diversi giorni di maturazione. Nei sistemi a base di silicati è stato analizzato con particolare attenzione il meccanismo d'idratazione tramite l'analisi della soluzione interstiziale in contatto con le fasi solide. I sistemi alluminosi sono stati, invece, testati ad alte temperature per valutare le proprietà refrattarie e la resistenza meccanica.

Infine, è stata eseguita un'analisi dell'evoluzione mineralogica delle formulazioni tramite analisi in diffrazione da polveri (XRD) e uno studio microstrutturale tramite immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM).

## Abstract

The Portland cement production is one of the most important contribution to the anthropological CO<sub>2</sub> emissions. The alkali-activated binders could represent a valid alternative to this material in the future. In this thesis work systems based on ground-granulated blast furnace slag with solid activation have been studied. The formulations studied comprise systems based on silicates and systems based on aluminates. The first formulations have been activated by Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and their reactivity has been improved with Ca(OH)<sub>2</sub> and clinker. In addition to these, systems activated by clinker and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and clinker and CaSO<sub>4</sub> have been tested. The second formulations have been activated by aluminous cement. The high content of  $Al^{3+}$  gives a refractory properties to the system; furthermore, the behaviour with retarding and accelerating agents has been studied.

The formulations have been analysed through calorimetry to determinate the reactivity of the systems, then the mechanical strength has been tested in compression and splitting. The mechanism of hydration of silicate systems has been carefully analysed measurements of the pore solution composition. The aluminate systems have been tested at high temperature to evaluate the refractory properties and mechanical strength.

Finally, the mineralogical evolution has been analysed by powder diffraction (XRD) and the microstructural by scanning electron microscope (SEM).

# Indice

Capitolo 1	
Introduzione	10
Il cemento Portland	12
Classificazione dei cementi	14
Leganti ad attivazione alcalina	16
Componenti cementizie	
Attivatore alcalino	19
Fasi dei leganti ad attivazione alcalina	21
Capitolo 2	25
Metodologie analitiche	25
Calorimetria isotermica e isoperibolica	25
Estrazione della soluzione di contatto	27
Test di resistenza meccanica	27
Test di mini-slump	29
Diffrazione da polveri di raggi X	
Analisi al microscopio a scansione elettronica (SEM)	
Materie prime	
Capitolo 3	
Leganti ad attivazione alcalina	
Proprietà meccaniche	40
Calorimetrie isoterma	41
Prove di mini-slump	44
Ricetta 8	46

Calorimetria isoperibolica	
Soluzione di contatto	
Prove meccaniche	
Dati XRD	
Dati SEM e EDS	61
Discussione	
Capitolo 4	77
Leganti con clinker Portland	77
Calorimetria isoperibolica	
Soluzione di contatto	
Prove meccaniche	
Dati XRD	
Dati SEM e EDS	
Attivazione tramite (Na,K)Cl e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Aggiunta di MgO	96
Discussione	
Capitolo 5	101
Leganti a base di clinker alluminoso	
Calorimetria isoperibolica	
Dati XRD	
Prove meccaniche	
Aggiunta di MgO	
Sistemi refrattari	
Calorimetria isoperibolica	
Prove meccaniche	

Dati XRD	
Calcinazione	
Dati SEM e EDS	
Aggiunte minerarie	
Aggiunta di Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
Aggiunta di Colemanite	
Discussione	
Capitolo 6	
Cementi supersolfatati	
Calorimetria isoperibolica	
Dati XRD	
Discussione	
Capitolo 7	
Conclusione	
Appendice	
Bibliografia	

# **CAPITOLO 1**

## Introduzione

Il cemento Portland è il materiale più usato dall'uomo su scala globale, subito dopo l'acqua. La produzione di questo materiale per l'edilizia è stimata in circa 2,8 miliardi di tonnellate in tutto il mondo nel 2008 (Freedonia Group, 2009).

La definizione di cemento Portland secondo la norma europea EN 197 è:

"un materiale inorganico finemente macinato che, mescolato con acqua, forma una pasta che rapprende e indurisce a seguito di reazioni e processi di idratazione e che una volta indurita mantiene la sua resistenza e stabilità anche sott'acqua".

La realizzazione della pasta cementizia avviene miscelando la polvere di cemento con acqua, questo processo è estremamente semplice e ripetibile ovunque. Il materiale prodotto, come detto nella definizione, è un legante idraulico, quindi capace di far presa anche in presenza di eccesso d'acqua. Spesso il cemento viene miscelato con aggregati più o meno fini per realizzare: malte (utilizzo di sabbie) e calcestruzzi (utilizzo di ghiaie), in questo modo le proprietà del materiale rimangono inalterate e si riducono i costi legati alla produzione del clinker.

Il successo di questo materiale risiede non solo nelle sue ottime proprietà di resistenza e durabilità, ma anche e soprattutto nel processo di produzione (ormai diffuso su scala globale), poiché il cemento Portland si ottiene da materie prime comuni ed economiche (calcare, alluminosilicati e solfato di calcio) e il ciclo di produzione è ormai ottimizzato sia dal punto di vista energetico che dei costi. La problematica principale che accompagna questo materiale è la produzione di CO<sub>2</sub> come inevitabile sottoprodotto. Nel 2008 la produzione di cemento Portland ha pesato per circa il 5-8% nell'emissioni globali di CO<sub>2</sub> antropogenica (WWF-Lafarge Conservation Partnership, 2008; Scrivener e Kirkpatrick, 2008). Questi valori già drammatici sono destinati ad aumentare a causa dell'aumento di domanda dovuto all'ingente urbanizzazione e sviluppo industriale. La produzione di cemento, infatti, potrebbe rappresentare in futuro circa il 10% della CO<sub>2</sub>

antropogenica globale (Capros et al., 2001), per ciò è necessario trovare soluzioni alternative al classico cemento Portland che permettano di ridurre queste emissioni senza dover rinunciare allo sviluppo attuale.

La  $CO_2$  è un gas che costituisce una piccola percentuale dell'atmosfera terrestre e fa parte dei gas serra, ovvero quelle molecole che assorbono l'energia nell'infrarosso e la riflettono verso la terra, causando il fenomeno dell'effetto serra. Questo riduce le variazioni termiche del ciclo giorno-notte e favorisce il surriscaldamento globale. Il cambiamento climatico, già in atto, è legato a questo fenomeno.

L'aumento delle concentrazioni di  $CO_2$  nell'atmosfera è legato principalmente all'attività industriale, già a fine '700 con la prima rivoluzione industriale è stato determinato un aumento di produzione di  $CO_2$ , ma al termine della seconda guerra mondiale e a fine '900 è stato determinato un aumento esponenziale. Infatti, le concentrazioni in ppm di  $CO_2$  in atmosfera sono aumentate esponenzialmente passando da 280 ppm a 310 ppm al termine della seconda guerra mondiale con un aumento annuo di 0,15 ppm e da 315 ppm a 365 ppm tra gli anni '60 e il 2000 con un aumento annuo di 1,25 ppm (**figura 1.1**). Nel 2009 vi è stato un tentativo di controllare queste emissioni aumentando sensibilizzazione verso la problematica con la conferenza delle Nazioni Unite a Copenaghen, che ha posto come obiettivo tra i paesi firmatari di ridurre le emissioni di  $CO_2$  e di non aumentare la temperatura terrestre al di sopra di 2°C (C. Shi et al., 2011). Nonostante il fallimento di questo obiettivo si sono sviluppate molte politiche in questa direzione.



Figura 1.1 - Emissioni globale di CO<sub>2</sub> da C. Shi et al. (2011).

Questo lavoro di tesi parte da questo contesto per lo studio di sistemi a base di silicati e alluminati includenti loppa d'altoforno e altri sottoprodotti di attività industriali, al fine di produrre un sistema alternativo al cemento Portland quanto più possibile sostenibile.

### **Il cemento Portland**

Il cemento Portland è un legante idraulico, il cui brevetto risale al 1824 per mano di Joseph Aspid. Il nome Portland deriva dal *Portland stone*, una roccia dell'Inghilterra dall'aspetto simile. Nel tempo la composizione e il processo industriale sono stati evoluti e migliorati.

La produzione del cemento Portland parte dal clinker: il clinker è il materiale ottenuto per calcinazione di calcare e alluminosilicati, la produzione viene schematizzata in **figura 1.2**. Le materie prime utilizzate sono molto comuni ed economiche; vengono utilizzati calcari o marne per la componente calcica del sistema e argille, scisti o bauxiti per il contenuto in alluminio, ferro e silicio.

La produzione del clinker avviene all'interno di un forno rotante, in cui vengono inserite le materie prime precedentemente macinate, essiccate e omogeneizzate. La macinazione a crudo avviene in un impianto apposito in cui viene ridotta la granulometria del materiale fino a ottenere una farina di granulometria inferiore a 167  $\mu$ m e si realizza un pre-essicamento; successivamente il materiale viene omogeneizzato all'interno di sili appositi. La farina viene inserita in un forno rotante attraverso i cicloni delle torri di scambiatori, in cui subisce un riscaldamento progressivo da 100 fino a 900°C seguendo un tragitto elicoidale.

All'ingresso del forno rotante i materiali sono riscaldati passando da 1000 a 1200°C. All'interno del forno rotante si completano le reazioni di decarbonatazione della calcite secondo la reazione:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$
 (1)

Le ingenti produzioni di  $CO_2$  sono legate proprio alla reazione (1), poiché il calcare rappresenta la principale materia prima del clinker. Si calcola che a seguito della

decomposizione della calcite per ogni tonnellata di CaO prodotta si produca circa 0,78 t di CO<sub>2</sub>.

Durante la calcinazione il forno ruota permettendo alla farina di scivolare sulle superfici refrattarie del forno e di reagire facilmente. A 1300°C le particelle iniziano ad agglomerarsi formando i noduli di clinker. La reazione si ferma dopo aver raggiunto la temperatura di clinkerizzazione a 1450°C.

I noduli passano su griglie orizzontali che si muovono, in cui vengono raffreddati rapidamente per effetto di un getto d'aria. In questo modo le fasi (**tabella 1.1**) che si sono formate rimangono metastabili e reattive in acqua. Al termine del raffreddamento si passa alla macinazione in camere contenenti corpi macinanti di diverso diametro. Per essere attivo il clinker deve raggiungere una finezza di circa  $3000-4500 \text{ cm}^2/\text{g}.$ 

Formula	Ossidi	Nome	Notazione	Wt (%)
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	3CaO·SiO2	Alite	$C_3S$	50-70
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2CaO·SiO2	Belite	$C_2S$	30-15
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3Ca·Al2O3	Celite	C <sub>3</sub> A	5-10
$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	4Ca·Al2O3·Fe2O3	Ferrite	$C_4AF$	1-15

Tabella 1.1 – Fasi e percentuali del clinker.



Figura 1.2 – Schematizzazione del processo di produzione del clinker.

Durante la macinazione viene aggiunto il 3-5% di gesso per controllare la reattività del C<sub>3</sub>A.

Da questo ciclo produttivo viene calcolato circa 0,53 t di CO<sub>2</sub> prodotta per tonnellata di clinker, da questo calcolo sono escluse le 0,34 t per tonnellata di cemento, prodotte dai combustibili usati in fasi di calcinazione. Un importante contributo all'emissione di CO<sub>2</sub>, se pur minore, è dato anche dalla fase di macinazione e di trasporto su cui però è più complicato intervenire per ridurre l'impatto ambientale.

#### **CLASSIFICAZIONE DEI CEMENTI**

Il legante appena descritto è il cemento Portland ordinario, che viene comunemente indicato come CEM I secondo la classificazione EN. Attualmente la normativa vigente in Europa UNI –EN 197 del 2011 riconosce 5 classi di cementi:

- Cemento ordinario I
- Cemento Portland composito II
- Cemento d'altoforno III
- Cemento pozzolanico IV
- Cemento composito V

La normativa distingue i cementi su base composizionale (**tabella 1.2**) e di resistenza meccaniche, distinguendo così 27 cementi diversi.

I cementi classificati presentano tutti almeno il 5% di clinker (CEM III/C), il restante costituente è distinto in componenti primarie e secondarie. Le componenti primarie possibili sono molto diverse tra loro, alcune sono naturali, come: la pozzolana (che può essere anche sintetica), il calcare e lo scisto calcinato; altri invece sono sottoprodotti d'attività industriali che vengono valorizzati inserendoli all'interno del cemento, come: la loppa d'altoforno, la cenere volante e i fumi di silice. I costituenti secondari sono presenti sempre meno del 5% e la loro composizione può non essere specificata. I cementi di miscela (tutti tranne il CEM I) hanno il vantaggio di ridurre in parte la produzione di clinker e di reintrodurre nel ciclo produttivo materiali di scarto di altre attività industriali. La produzione di alcuni di questi leganti può portare a una riduzione dell'emissione di CO<sub>2</sub> fino al 17% (Provis, 2014).

Le 27 classi di cemento realizzate sono a loro volta classificate in base alla resistenza in compressione in 6 classi. Ogni cemento avrà due valori di resistenza diverse: la resistenza iniziale a 2 o 7 giorni di maturazione e quella normalizzata a 28 giorni di maturazione.

			1	Loppa	Micro	Pozz	zolana	Cenere	volante	Scisto		545. 55 50
Tipi di cemento	Denominazione	Sigla	Clinker K	d'altofomo granulata S	silice D	Naturale P	Industriale Q	Silicica V	Calcica W	calcinato T	Calcare L	Costituenti secondari
Ι	Cemento Portland	I	95-100	•			•		0.00			0-5
	Cemento Portland	II-A/S	80-94	6-20		(-)			(*)			0-5
	alla loppa	II-B/S	65-79	21-35		878	5	-20	323		1.5	0-5
	Cemento Portland alla microsilice	II-A/D	90-94	1	6-10	828	2	12	120	2	124	0-5
		II-A/P	80-94		÷	6-20	-		8 <b>-</b> 0)		S-3	0-5
	Cemento Portland	II-B/P	65-79			21-35		70	100		-	0-5
	alla pozzolana	II-A/Q	80-94	1	2	-	6-20	2	121	2	-	0-5
		II-B/Q	65-79	14	2	121	21-35	22	32.0	2	226	0-5
		II-A/V	80-94			S=3	-	6-20	(e)			0-5
п	Cemento Portland	II-B/V	65-79		× .	0-0	-	21-35	(		( <b>.</b>	0-5
	alla cenere volante	II-A/W	80-94		ā	1070	17	75	6-20	÷	2.72	0-5
		II-B/W	65-79	1	2	220	2	22	21-35		829	0-5
	Cemento Portland	II-A/T	80-94	14	2	121		20	323	6-20	1.2	0-5
	allo scisto calcinato	II-B/T	65-79	-	- ×	5-3	· · · ·		8.407	21-35		0-5
	Cemento Portland	II-A/L	80-94		-	-	-	-	(	-	6-20	0-5
	al calcare	II-B/L	65-79	-	-	10.00			127.21		21-35	0-5
	Cemento Portland	II-A/M	80-94	<i>←</i>				6-20				• →
	composito II-B/M 6			←								
		III-A	35-64	36-65	2	1.20	-		(4)	-		0-5
ш	III Cemento d'altoformo	III-B	20-34	66-80	-	-	-	-	()	-	-	0-5
		III-C	5-19	81-95	-		-			-		0-5
	Cemento	IV-A	65-89		←	11-	35	<i>→</i>	352	•	252	0-5
IV	pozzolanico	IV-B	45-64	<u>_</u>	←				1429) 1429)	<u></u>	829	0-5
		V-A	40-64	18-30	2	←	18-30	→	(a)	-	-	0-5
V Cemento composito		V-B	20-39	31-50	-	←				-		0-5

# Tipi di cemento

Tabella 1.2 – Composizione dei cementi a base di clinker presenti sul mercato.

Sono esclusi da questa classificazione i cementi con proprietà speciali, tra questi ricordiamo i cementi alluminosi. Si tratta di un tipo di cemento sviluppato nei primi del '900, caratterizzato da un'ottima resistenza all'attacco acido, proprietà meccaniche, e tempi di presa veloci (Taylor, 1990). È un cemento ottenuto per calcinazione a 1450-1600°C di calcare e bauxite, raffreddato velocemente e macinato per ottenere una polvere fine. Il prodotto finale è un legante idraulico ricco in calcio e alluminio, caratterizzato da ottime proprietà refrattarie, capace di resistere fino a 2000°C, se il tenore d'alluminio è sufficiente. I cementi alluminosi più comuni sono classificati in base alla composizione chimica, in particolare in

base al contenuto in alluminio ed eventualmente è specificato anche quello in ferro, e hanno un costo più elevato rispetto al cemento Portland ordinario.

## Leganti ad attivazione alcalina

I leganti ad attivazione alcalina sono sistemi cementizi sviluppati come alternativa sostenibile al cemento Portland ordinario. Il vantaggio di questi sistemi sta nell'assenza di calcinazione di materie prime: infatti, la produzione di CO<sub>2</sub> connessa ai leganti di questo tipo è necessaria solo per la produzione dell'attivatore alcalino, che peraltro rappresenta una piccola percentuale delle formulazioni. Non solo viene ridotto il contributo all'effetto serra, ma vengono reintrodotte all'interno del ciclo produttivo sottoprodotti di altre attività industriali, in linea con i principi della *circular economy*, che prevede una riduzione dell'uso di materie prime vergini, favorendo il riuso e riciclo dei prodotti e sottoprodotti già esistenti (S. Sauvé et al., 2016).

Il *Life cycle assesment* (LCA) è uno strumento utilizzato per valutare l'impatto ambientale connesso ad un'attività produttiva in termini di energia, materie prime consumate ed emissioni nell'ambiente (Cherubini et al., 2009). Questo strumento può essere applicato in qualsiasi settore industriale, compresa l'industria cementiera, e rappresenta un valido metodo per la quantificazione della  $CO_2$ prodotta. L'applicazione di questa metodologia d'analisi ai leganti ad attivazione alcalina ha permesso di poter fare una comparazione diretta con il cemento Portland ordinario, i dati di letteratura stimano una riduzione della  $CO_2$  del 24% per i leganti ad attivazione alcalina con attivazione liquida e del 60%, per quelli con attivazione solida rispetto al cemento Portland ordinario (T. Luukkonen et al., 2018).

La produzione di questi leganti avviene mediante la miscelazione di uno o più precursori allumino-silicatici con un attivatore alcalino (Provis, 2017). I primi studi su sistemi di questo tipo risalgono alla prima metà del'900, quando il chimico e ingegnere Külh nel 1908 ottenne un materiale comparabile al cemento Portland, combinando loppa amorfa con solfati e carbonati alcalini (Shi et al., 2006; Provis,

2017), da quel momento i sistemi ad attivazione alcalina sono stati approfonditi e migliorati.

Sistemi cementizi di questo tipo, infatti, non sono nuovi; in Unione Sovietica e Cina nella seconda metà del '900 sono stati ampiamente testati e applicati con ottimi risultati. Le applicazioni dei leganti alcalini, inoltre, comprendono anche la stabilizzazione dei suoli contaminati, impedendone la lisciviazione

I precursori allumino-silicatici su cui sono basati questi leganti hanno origine, disponibilità, costo e diffusione globale molto varia, questo ha impedito per molto tempo lo sviluppo a grande scala di formulazioni univoche che potessero competere con l'ormai ben sviluppata e standardizzata produzione di cemento Portland (Provis, 2014). Infatti, le performance dei leganti ad attivazione alcalina sono fortemente dipendenti dalla composizione, sia chimica che mineralogica, dalla granulometria e dalla struttura della materia prima e dall'attivatore scelto (Shi et al., 2006).

I leganti ad attivazione alcalina sono il prodotto di due componenti: le componenti cementizie e l'attivatore alcalino. Quando si decide di progettare un legante ad attivazione alcalina esistono due vie di attivazione: attivazione solida o attivazione liquida.

L'attivazione liquida prevede un miscelato secco a cui viene aggiunto una soluzione acquosa, all'interno del quale è già disciolto l'attivatore. Questo tipo d'attivazione risulta però complicata in cantiere, poiché la soluzione è un liquido molto alcalino e viscoso che aumenta i rischi a cui i lavoratori sono esposti e risulta meno competitivo rispetto al cemento Portland sotto il profilo ambientale ed economico; per tale motivo questo tipo d'attivazione è applicata solo in fase di sviluppo o nella produzione di prefabbricati, dove è più facile tenere sotto controllo l'ambiente di lavoro e i dosaggi dei componenti nell'impasto. L'attivazione solida prevede un unico premiscelato, in cui è già inserito l'attivatore in polvere (T. Luukkonen et al., 2018); l'attivatore reagisce a contatto con l'acqua disciogliendosi e innalzando il pH (**figura 1.3**).



**Figura 1.3** – Schematizzazione della realizzazione di un legante alcalino con attivazione solida da T. Luukkonen et al., 2018.

#### **COMPONENTI CEMENTIZIE**

Le componenti cementizie su cui si basano la maggior parte dei leganti ad attivazione alcalina hanno il vantaggio non solo di ridurre l'impatto ambientale legato all'emissione di CO<sub>2</sub> del cemento Portland, ma nella maggior parte dei casi reintroducono materiali di scarto di altre attività industriali all'interno del sistema, come era stato detto in precedenza. Questi componenti sono, generalmente, materiali amorfi ricchi in silicio e alluminio; sono fortemente reattivi in presenza di alti pH.

I principali sottoprodotti utilizzati sono: fly ash (cenere volante) e groundgranulated blast furnace slag (loppa d'alto forno); ma esistono moltissime



**Figura 1.4** – Produzione d'acciaio grezzo e ghisa dei paesi maggiori produttori per l'anno 2015 (da Kaile Zhou et al., 20016).

componenti che vengono anche impiegate come la pozzolana, il metacaolino, le zeoliti e la cenere di silice. Caratteristica principale di tutti questi materiali è la composizione a base di silicio e alluminio (Provis et al., 2015). Come è stato già detto in precedenza, la disponibilità di questi sottoprodotti non è sempre costante e uguale in tutto il pianeta, infatti è fortemente correlata con le attività industriali presenti nell'area geografica di produzione del cemento. La disponibilità di loppa d'altoforno, per esempio, sarà molto alta in paesi come la Cina o l'India, che sono tra i maggiori produttori d'acciaio e di ghisa (**figura 1.4**); mentre in paesi in cui questo sottoprodotto scarseggia l'applicazione di leganti a base di loppa d'altoforno è meno conveniente a causa dei costi di trasporto.

#### **ATTIVATORE ALCALINO**

La scelta dell'attivatore è fondamentale, infatti da questo dipende la reattività delle componenti cementizie.

Una volta scelta la modalità d'attivazione (solida o liquida) è necessario decidere quale attivatore alcalino conviene adoperare, tenendo in considerazione non solo la reattività e i costi, ma anche l'impatto ambientale che deriva da questo e la durabilità che il materiale finale deve ottenere. Gli attivatori scelti sono a base di metalli alcalini (Na, K), poiché sono facilmente idratabili, e di un gruppo anionico, da cui dipende la reazione d'idrolisi basica.

La soda caustica (NaOH) permette di ottenere i pH più basici tra questi attivatori. NaOH accelera e facilita la dissoluzione delle componenti cementizie, ma i prodotti ottenuti hanno basse resistenze ed elevata porosità (Kovtun et al., 2015). L'attivazione avviene in generale in soluzione acquosa, perché durante il mescolamento produce molto calore e se è aggiunta troppo velocemente e il premiscelato secco non è abbastanza omogeneo si possono verificare ebollizione e schizzi, che vista l'elevata basicità rappresentano un problema consistente per i lavoratori esposti (Shi et al.,2006). Risulterebbe troppo pericoloso e difficile da controllare come attivatore solido o come soluzione concentrata; inoltre l'idrossido di sodio solido è igroscopico e si carbonata rapidamente, risulta quindi praticamente impossibile da adoperare. L'aumento del contenuto molare dell'idrossido di sodio nella soluzione comporta un aumento del pH, ma anche della viscosità; la soluzione ha una viscosità di 1 centipoise per l'acqua, con solo il 10% di NaOH disciolto passa a 1,72 centipoise. Un altro problema legato a questo attivatore è nella sua produzione: la soda caustica si produce tramite il processo cloro-soda, nel quale dal cloruro di sodio in soluzione si ottiene per idrolisi NaOH, Cl<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Questo processo ha un forte impatto ambientale perché il cloro è prodotto in egual misura a NaOH, ma ha una minor domanda quindi è necessario trovare nuovi impieghi, in quanto se venisse rilasciato nell'ambiente sarebbe dannoso. Inoltre è un processo molto dispendioso dal punto di vista energetico, per cui produrre idrossido di sodio implica un alto impatto ambientale e costo energetico, che lo rendono poco competitivo rispetto al cemento Portland ordinario (Provis, 2014); la produzione di NaOH implica importanti emissione di CO<sub>2</sub>, circa 5,4 kg eq. CO<sub>2</sub> (Cioffi et al., 2013).

Il silicato di sodio Na<sub>2</sub>O·nSi<sub>2</sub>O, detto anche waterglass, si produce attraverso la fusione di sabbie e carbonato di sodio a 1350-1450°C secondo la reazione (1), successivamente il vetro viene dissolto in autoclave a 140-160°C in condizioni idrotermali sotto pressione. Il rapporto tra SiO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>O varia tra 1,6 e 3,85, quindi non vi è una composizione precisa (Shi et al., 2006).

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2 \tag{1}$$

Le formulazioni solide più comuni sono: pentaidrato  $[Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O]$  e nonaidrato  $[Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O]$ , ma generalmente viene venduto in soluzione con diverse concentrazioni e diversi rapporti Na-Si. La produzione di silicato di sodio causa elevate emissioni circa  $1,3 \cdot 10^2$  kg eq di CO<sub>2</sub> (Cioffi et al., 2013), che rendono quest'attivatore poco conveniente sul piano ambientale, nonostante i sistemi ottenuti siano eccellenti dal punto di vista della resistenza meccanica e chimica (Kovtun et al., 2015).

Il solfato di sodio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> è il più economico tra gli attivatori riportati. Permette di ridurre drasticamente l'emissione di CO<sub>2</sub>, in quanto è possibile ottenerlo da giacimenti naturali di thenardite (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e mirabilite (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O), diffusi in depositi evaporitici soprattutto in Cina, USA, Russia, Spagna, Messico e Canada, oppure come sottoprodotto d'industrie chimiche produttrici di acido cloridrico, acido ascorbico, acido borico, ecc... I sistemi attivati esclusivamente a solfato di

sodio risultano essere poco resistenti (Kovtun et al., 2015), in letteratura prevalgono esempi di attivazione con clinker o calce combinati con il solfato, che danno ottime prestazioni (Shi et al., 2006).

Il carbonato di sodio Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> è una polvere bianca, ottenibile sia da fonti naturali, come nei grandi depositi del bacino del green river nel Wyoming, che da processi industriali tramite il metodo Solvay (Provis, 2014), che prevede il riscaldamento di carbonato di calcio per ottenere CO<sub>2</sub> che reagisce con la salamoia concentrata e basifica con ammoniaca per precipitare bicarbonato di sodio, successivamente calcinato. Dal punto di vista dell'impatto ambientale, la produzione di CO<sub>2</sub> è minore sia rispetto all'idrossido che al silicato, tramite il metodo Solvay vengono emesse 1,84 kg equivalenti di CO<sub>2</sub> (Prashantsinh et al., 2015). Il carbonato di sodio presenta proprietà dissolutive più basse nei confronti della componente cementizia, poiché fornisce un più basso pH.

#### FASI DEI LEGANTI AD ATTIVAZIONE ALCALINA

Nel caso dell'attivazione solida il processo d'idratazione da parte del sistema è più lungo; infatti si verifica prima lo scambio di ioni, segue la fase di idrolisi che porta a rottura del network di legami e al rilascio delle fasi ioniche all'interno della soluzione di contatto (T. Luukkonen et al., 2018). A questo punto il sistema inizia a comportarsi come un sistema con attivatore liquido.

L'idratazione di un materiale ad attivazione alcalina, come i sistemi studiati, produce una fase tipo C-S-H, ovvero un silicato di calcio idrato con rapporto Ca/Si e grado di cristallinità variabile. Il C-S-H è la principale fase d'idratazione del cemento Portland, insieme alla portlandite. Si tratta di una fase scarsamente cristallina, pressoché amorfa, che però presenta un'organizzazione strutturale alla nano-scala. La struttura non è indagabile con le tecniche diffrattometriche classiche. È costituita da catene di anioni silicatici di lunghezza variabile, con rapporto CaO/Si<sub>2</sub>O di circa 1,75, ma variabile tra 1,2 e 2,1; è simile a una struttura con catene dreierkette (o tipo wollastonite), ma con disposizione a strati tipo tobermorite [Ca<sub>4</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>H<sub>2</sub>)·Ca·4H<sub>2</sub>O], in cui gli atomi di calcio hanno coordinazione 7 (Taylor, 1990). La formazione del C-S-H nei leganti ad attivazione alcalina è generalmente accompagnata da altre fasi tipo AFm. Le fasi AFm sono tipici prodotti d'idratazione dei cementi con alta concentrazione di alluminati in soluzione, in questo caso maggiore rispetto a quella del Portland ordinario (Pourchet et al., 2009). Hanno una struttura simile alla portlandite, in cui un calcio su 3 viene sostituito da alluminio o ferro, per formare uno strato  $[Ca_2Al(OH)_6]^+$  con carica non bilanciata. L'eccesso di carica positiva attira gruppi anionici per compensare la carica. La struttura ottenuta è una struttura a strati, in cui è possibile trovare anche molecole d'acqua nell'interlayer negativo. Le principali fasi AFm individuate nei leganti ad attivazione alcalina sono riportate qua di seguito.

Straetlingite [H<sub>16,5</sub>Al<sub>2,11</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>16,25</sub>Si<sub>1,11</sub>, C<sub>2</sub>ASH], costituita da un doppio layer tetraedrico con circa il 45% di vacanze [(Si,Al)<sub>4</sub>(OH,O)<sub>8</sub> 0,25H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>,·tra cui si dispone un layer ottaedrico [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, la straetlingite si presenta in particelle laminari di piccole dimensioni, 1-2µm di diametro (Santacruz et al., 2016). A 8° 20 è presente il picco caratteristico, d'indici 003, che può dare anche fenomeni di iso-orientazione (la posizione angolare è riferita a  $\lambda$  del Co).

Emicarbonato  $[C_{0,5}H_9Al_1Mg_2O_9]$ , costituito dall'impilamento normale rispetto all'asse cristallografico c di layer principale  $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}$ , in cui ciascun atomo di alluminio coordina sei ossigeni, gli ottaedri sono arrangiati realizzando cavita esagonali irregolari in cui è alloggiato il calcio con coordinazione 7 (6 ossigeni provenienti dagli ottaedri e uno proveniente dalle molecole d'acqua dell'interlayer). alternati ai layer principali si trovano molecole d'acqua (legate al calcio del layer principale) e gruppi anionici, sia carbonati che idrossidi (Runčevski et al., 2012). Il picco tra 13,5° 20 indica la presenza di questa fase.

Idrotalcite  $[C_{0,167}H_3Al_{0,333}Mg_{0,667}O_{3,001}]$ , presenta un layer brucitico con parziale sostituzione del magnesio con l'alluminio. L'eccesso di carica dà un layer positivo alternato a interlayer contenenti molecole d'acqua e un gruppo anionico, generalmente lo ione carbonato (Bellotto et al., 1996). Descrive bene il picco intorno a 13° 20 ed è difficile da discriminare dall'emicarbonato.

Nei leganti ad attivazione alcalina la struttura del C-S-H ha subito modifiche rispetto al cemento Portland. La presenza di un alto contenuto in sodio, alluminio e calcio influenza sia la composizione che la struttura del C-S-H.

La struttura della fase è fortemente influenzata dal contenuto di calcio del sistema. I sistemi a basso contenuto di calcio, come quelli contenenti metacaolino o cenere volante, formano una fase detta N-A-S-H, caratterizzata da una struttura pseudozeolitica, fortemente disordinata (Provis, 2014). L'alluminio ricade all'interno dei tetraedri e la carica negativa viene compensata dal sodio.

I sistemi ad alto contenuto in calcio presentano, invece, una struttura più simile al C-S-H presente nel CEM I. Il C-(N)-A-S-H è una fase caratterizzata da una struttura tobermoritica, molto variabile con una diversa distanza basale (9, 11 o 14 Å). Ad una distanza di 11 Å si formano legami -Si-O-Si- tra le catene tertraedriche, che sono assenti negli altri casi. Un ulteriore differenza tra le varie fasi sta nel contenuto d'acqua, infatti mentre nella struttura tipo tobermonitica 14 Å il rapporto Si/H<sub>2</sub>O è pari a 6/7 e nella 11 Å è 6/5, mentre con una distanza basale di 9 Å sono assenti le molecole d'acqua nell'interlayer (**figura 1.5**).



**Figura 1.5** - Rappresentazione schematica della struttura tobermoritica del C-(N)-A-S-H (da Provis, 2015).

I sistemi con alto contenuto di calcio presentano un rapporto Ca/(Si+Al) con valori inferiori a 1,5, modesto se confrontati con il cemento Portland [Ca/(Si+Al)>1,75-2], ma maggiori rispetto ai sistemi che formano il N-A-S-H.

La bassa cristallinità e la complessa composizione chimica della fase amorfa sono molto variabili e dipendono dal tipo di formulazioni, sono infatti dipendenti dall'attivatore, dalla composizione chimica della loppa e dall'eventuale presenza della cenere volante, oltre che dalle condizioni di setting (Myers et al., 2013).

# **CAPITOLO 2**

### Metodologie analitiche

I campioni sono stati preparati in laboratorio unendo le componenti secche pesate delle formulazioni e successivamente si è proceduti alla miscelazione con acqua milli-Q per garantire la ripetibilità dell'esperimento. La miscelazione dell'acqua con il premiscelato secco è avvenuta tramite un agitatore meccanico IKA EUROSTAR power control-visc con una potenza a circa 300 giri/min per tempi di miscelazione compresi tra 5 e 10 minuti.

Al fine di determinare come vari la reattività e la resistenza del sistema al variare della composizione sono state realizzate prove calorimetriche e meccaniche. Inoltre, ogni campione è stato sottoposto ad analisi in diffrazione a raggi X per studiarne l'evoluzione delle fasi mineralogiche e sono state realizzate sezioni lucide studiate tramite il microscopio elettronico a scansione (SEM) per analizzare la morfologia e la microstruttura dei campioni e la composizione di punti analisi tramite misure di fluorescenza X indotta dagli elettroni (EDX: energy dispersive X-ray fluorescence), associata al SEM.

#### CALORIMETRIA ISOTERMICA E ISOPERIBOLICA

La calorimetria è un insieme di tecniche per la misurazione della quantità e il flusso di calore prodotto durante processi che coinvolgono cambiamenti d'entalpia. Viene utilizzata nello studio dei cementi perché le reazioni d'idratazione sono fortemente esotermiche e tramite le tecniche calorimetriche è possibile studiare il flusso di calore ceduto e il grado d'idratazione del sistema.

Esistono diverse tecniche calorimetriche, le tecniche utilizzate in questo progetto di tesi sono: calorimetria isoterma e isoperibolica.

La calorimetria isoterma è un'eccellente tecnica per lo studio delle reazioni d'idratazione del cemento, poiché è molto sensibile e precisa. La forma della curva flusso di calore vs. tempo (**figura 2.1**) descrive i processi di idratazione del cemento ed è molto sensibile anche all'aggiunta di piccole percentuali d'additivi. La

calorimetria isoterma misura il flusso di calore prodotto che è proporzionale al flusso di reazione. Il campione viene posto all'interno di un ambiente termostatato insieme ad uno standard di riferimento inerte con le stesse proprietà termiche del campione, ma che non produce calore. Il segnale in uscita dal calorimetro sarà la differenza tra il campione e lo standard.

La calorimetria isoperibolica o semi-adiabatica misura le variazioni di temperatura del campione a seguito delle reazioni che si verificano. Il campione è isolato e l'aumento delle temperature durane l'idratazione è associata al flusso d'idratazione. Il calore perso nell'ambiente durante la misura può esser calcolato tramite un coefficiente specifico o può essere misurato tramite una termocoppia collocata all'interno dell'ambiente isolato (Scrivener et al., 2016).

I calorimetri isoperibolici consentono di ottenere risultati molto simili a quelli dei calorimetri isoterme, senza necessitare di complessi sistemi di regolazione e monitoraggio della temperatura. Il sistema di termostatazione viene mantenuto a temperatura costante, ma sono richiesti modelli matematici per eliminare l'effetto della stessa sui parametri cinetici (Scrivener et al., 2016).

La principale differenza tra le due tipologie di calorimetria è dovuta al fatto che l'isoterma misura il flusso di calore prodotto, mentre l'isoperibolica misura i cambiamenti di temperatura. Il flusso di calore mostra un maggior numero di dettagli, perciò la tecnica isoterma è più comune. È comunque possibile convertire i dati della calorimetria isoperibolica in flusso di calore effettuando la derivata della temperatura del campione. È necessario però conoscere a priori la capacità termica del campione.

Per la realizzazione delle misure isoperiboliche i campioni sono stati inseriti all'interno di contenitori isolanti in polistirene. Nel campione viene posta una termocoppia, che misura le variazioni di temperatura durante la reazione. I dati sono stati raccolti tramite software e, successivamente processati tramite excel per ottenere un grafico come quello di **figura 2.1**.



Figura 2.1 - Flusso di calore per il cemento Portland ordinario (da Taylor, 1999).

#### **ESTRAZIONE DELLA SOLUZIONE DI CONTATTO**

L'estrazione di soluzione di contatto è una misura che permette di determinare come variano le concentrazioni delle fasi ioniche all'interno della soluzione del sistema durante l'evoluzione di questo. La soluzione di contatto è ottenuta dalla dissoluzione delle componenti cementizie a contatto con l'acqua alcalinizzata per la dissoluzione dell'attivatore alcalino. L'estrazione viene eseguita durante la fase di dissoluzione e inizio di precipitazione delle prime fasi d'idratazione.

I campioni d'impasto sono stati inseriti all'interno di falcon e posizionati in una centrifuga per 10 minuti, al termine della centrifugazione le componenti solida e liquida dell'impasto sono separate. La soluzione viene estratta tramite siringhe ed è aggiunto il 37% di HCl a 0,1 mmol per bloccare la precipitazione di fasi cristalline. Infine, i campioni di soluzione sono stati sottoposti ad analisi chimiche tramite la spettroscopia d'emissione atomica ICP-AES.

#### TEST DI RESISTENZA MECCANICA

I provini realizzati per i test di resistenza meccanica sono parallelepipedi prodotti in casseri in acciaio o in teflon. I provini realizzati durante la fase preliminare sono stati ottenuti da casseri in acciaio di dimensione 40x20x15mm<sup>3</sup>; successivamente sono stati utilizzati casseri in teflon, materiale più resistente agli alti pH dei cementi, di dimensione di 60x15x15mm<sup>3</sup>. Dopo una fase di lappatura tramite carte abrasive al fine di rimuovere eventuali irregolarità presenti sui provini, i campioni sono stati sottoposti a prove in trazione indiretta e in compressione.

I test sono tati eseguiti tramite una pressa, Galdabini Sun 60 Universal Machine, 600.000 N, applicando una velocità di carico di  $2400 \pm 200$  N/s fino alla rottura. I test sono stati eseguite secondo i principi degli standard BS EN 196-1:2005.

La resistenza in compressione rappresenta il principale parametro per determinare il comportamento meccanico di materiali cementizi, anche gli standard europei di classi per calcestruzzi e cementi sono tarati su questa proprietà (come è stato detto in precedenza), per tale motivo i campioni della fase iniziale sono stati sottoposti esclusivamente a test di compressione. Il test di compressione uniassiale avviene tramite due prismi in acciaio che applicano carichi sulle superfici laterali dei provini per 15 mm (**figura 2.3**). Vedremo nel capitolo 3 che i campioni della fase preliminare sono stati misurati diversamente: il carico è stato applicato lungo l'asse maggiore del parallelepipedo, questo giustifica la differenza di resistenze in compressione per la ricetta 8. Per ogni campione sono stati testati 3 provini differenti, il valore finale ottenuto è una media dei 3 campioni. Ogni formulazione è stata testata a diversi giorni di maturazione: 1/2, 7 e 28 giorni.

Il test della trazione indiretta (o splitting) è stato elaborato negli anni '40 da Carneiro in Brasile – per questo motivo è detto anche test brasiliano. Si tratta di un metodo per misurare in modo indiretto la resistenza in trazione di materiali fragili come calcestruzzi e paste cementizie in generale, ma è usato anche per rocce e laterizi. La frattura in trazione del campione viene prodotta tramite una forza di compressione esercitata sulla superficie di cilindri di carico che inducono un carico di trazione, i cilindri in acciaio sono posti al di sotto e al di sopra del campione e hanno un diametro di 15mm. Il carico viene applicato al centro del campione fino al raggiungimento della rottura (**figura 2.2**).

Il massimo carico registrato viene calcolato come resistenza in compressione ( $F_c$ ) e in trazione ( $F_t$ ) rispettivamente secondo l'eq. 1 e 2:

$$Fc = \frac{Pmax}{b \cdot h} \tag{1}$$

$$Ft = \frac{2Pmax}{\pi \cdot b \cdot h} \tag{2}$$

Dove  $P_{max}$  è il carico di rottura, b e h sono rispettivamente la larghezza e l'altezza di 15mm.





resistenza in trazione indiretta.

Figura 2.2 – Campione sottoposto a prova di Figura 2.3 – Campione sottoposto a prova di resistenza in compressione.

#### **TEST DI MINI-SLUMP**

Il test di mini-slump è una prova economica, speditiva e semplice da realizzare per valutare la fluidità del cemento, che rappresenta uno dei parametri più importanti per il materiale fresco. I dati ottenuti sono fondamentali per stabilire la possibilità d'applicazione in cantiere di una formulazione senza l'utilizzo di additivi per alterare la plasticità.

La prova viene realizzata attraverso una forma cilindrica con diametro di 20mm riempita del materiale da studiare; la forma viene posta verticalmente e alzata lentamente facendo uscire l'impasto su di un piatto, su cui sono segnate le variazioni del diametro in mm. Il materiale, qualora sia abbastanza fluido, espande orizzontalmente. Al termine dello scorrimento dell'impasto si confronta il diametro del cilindro con quello finale del materiale fuoriuscito dalla forma.

#### **DIFFRAZIONE DA POLVERI DI RAGGI X**

La diffrazione da polveri di raggi X è una tecnica analitica che sfrutta il fenomeno derivante dall'interazione tra una radiazione elettromagnetica e un materiale policristallino in polvere. I raggi X interagiscono con ogni atomo del reticolo cristallino dei minerali presenti all'interno della polvere, dando diffusione, ovvero ciascun atomo diventa sorgente di raggi X secondari della medesima lunghezza d'onda dei raggi X primari. Per determinate direzioni le onde diffuse dagli atomi del medesimo reticolo cristallino sono in fase e danno vita al fenomeno della diffrazione. Tramite le equazioni di Laue e quella di Bragg è possibile illustrare il fenomeno della diffrazione: l'interferenza è costruttiva, se la differenza di cammino ottico tra raggi riflessi da piani successivi, in una famiglia di piani reticolari e paralleli, è pari a un numero intero di lunghezze d'onda; questo assunto viene descritto bene dall'equazione di Bragg (3):

 $2d_{hkl}sen\theta = n\lambda$ 

(3)

Dove,  $d_{hkl}$  è la distanza inter-planare per la famiglia di piani reticolari hkl,  $\theta$  è l'angolo di incidenza compreso tra la successione di piani reticolari e la radiazione X incidente di lunghezza d'onda  $\lambda$ . Tale equazione descrive in modo conciso la relazione tra la periodicità  $d_{hkl}$  legata al cristallo e l'angolo 20 (Milanesio, 2007). Per poter ottenere il fenomeno di diffrazione da parte di tutti i cristalli contenuti nel campione si sfrutta l'orientazione random fornita dall'elevato numero di particelle che costituiscono un materiale in polvere, statisticamente ve ne saranno sempre molti in grado di soddisfare l'equazione di Bragg. In questo modo si ottengono un insieme di riflessi che derivano da famiglie di piani che si distribuiscono su di un cono con apertura  $2 \cdot 2\theta = 4\theta$ . L'origine dei coni è da ricercarsi nella periodicità dei cristalli (reticolo reciproco) e nella loro distribuzione statistica. L'intersezione tra i coni e la sfera di riflessione dà origine a dei cerchi, i cerchi sono centrati rispetto al fascio di raggi incidenti con una apertura di  $4\theta$  e sono ortogonali rispetto a questo (figura 2.4) (Milanesio, 2007). Integrando i cerchi lungo la circonferenza per ciascuna direzione  $2\theta$  è possibile ottenere il pattern di diffrazione specifico per il campione analizzato. Ogni pattern di diffrazione è caratterizzato da picchi, la cui intensità e posizione ci consente d'identificare le fasi presenti all'interno del campione. Affinché sia possibile realizzare la misura è necessario soddisfare alcuni

fattori tra cui il numero di particelle della polvere infinitamente alto e l'assenza di orientazioni preferenziali.



**Figura 2.4** – Le condizioni di riflessione per un campione policristallino, in termini di intersezione del reticolo reciproco con la sfera di riflessione (Milanesio,2007)

L'identificazione delle fasi è stata realizzata tramite HighScore Plus 4.7, un programma che permette facilmente di distinguere i picchi dal background e di eliminare la Ka2, presente poiché l'onda elettromagnetica, generata da un tubo a raggi X, non è perfettamente monocromatica. Successivamente si ricercano i picchi, la posizione e l'intensità dei picchi è fondamentale poiché ci permette di determinare la possibile fase presente. L'identificazione della fase si ottiene tramite il confronto tra il pattern di diffrazione e il database, apportando alcune restrizioni. Vengono usate banche dati che raccolgono i pattern di diffrazione delle fasi cristalline note, in questo caso il database di riferimento è il Powder Diffraction File (PDF) curato e distribuito dall'International Centre for Diffraction Data (ICDD). In questo modo sono state realizzate le analisi qualitative dei campioni. L'analisi quantitative è stata eseguita utilizzando un altro programma (TOPAS R) che utiliza il metodo Rietveld. Il metodo Rietveld, confronta il pattern sperimentale con quello calcolato realizzando, realizza una sommatoria del contributo di tutti i riflessi (Cruciani & Guagliardi, 2007). Poiché i campioni presentano un alto contenuto d'amorfo e per evitare che le fasi cristalline vengano sovrastimate è stato inserito uno standard interno dalla quantità nota – 20% di zincite (ZnO).

Per poter analizzare i campioni è stato necessario ridurli in polvere tramite l'utilizzo di mortai d'agata e un micronizzatore (Mc Crone micronizing mill). I campioni, una volta macinati, sono stati inseriti all'interno di porta-campioni di 27mm di diametro e poi posti all'interno di un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO con geometria Bragg Brentano, supportato da un tubo a raggi X al Cok $\alpha$  con lunghezza d'onda di 0,17902nm e rilevatore X'Celerator. L'intervallo angolare 2 $\theta$  misurato è tra 3° e 84,9° e un passo di 0,02°  $\theta$ .

#### ANALISI AL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM)

Le immagini dei campioni sono state ottenute tramite analisi al microscopio a scansione elettronica (SEM). Per poter eseguire un'analisi al SEM è stato necessario realizzare delle sezioni lucide del campione. Le sezioni lucide sono particolari sezioni sottili dallo spessore di 30µm del materiale incollate su di un vetrino, ma prive del vetrino copri-oggetto. Una volta realizzata la sezione questa viene lucidata con appositi abrasivi in assenza d'acqua, poiché i materiali di studio potrebbero ancora reagire. Durante le analisi svolte sono stati sfruttati principalmente gli elettroni backscatterati per ottenere immagini BSE e i raggi X per ottenere analisi chimiche puntuali tramite l'EDS.

La sezione lucida è sottoposta ad analisi attraverso il microscopio a scansione elettronica (SEM). Il microscopio utilizzato è un CamScan MX3000 con sorgente a esaboruro di lantanio (LaB<sub>6</sub>). Il campione viene scannerizzato da un fascio di elettroni prodotti dal filamento di LaB<sub>6</sub> per il fenomeno termoionico.

Le immagini BSE si ottengono grazie agli elettroni retro-diffusi, si tratta di un fascio di elettroni che penetra all'interno del campione riemerge successivamente dopo esser andato incontro a numerose collisioni. Gli elettroni che riemergono dal campione dipendono dal numero atomico medio, poiché gli elettroni vengono deflessi durante il loro percorso nel campione e maggiore è il numero atomico, maggiori saranno le deflessioni, il numero di elettroni raccolti dal detector sarà più alto e le fasi appariranno più chiare. Le immagini BSE mettono in luce le variazioni chimiche dei materiali, che sono successivamente state analizzate tramite l'EDS.

La spettroscopia EDS (energy dispersive spectroscopy) è uno strumento associato al SEM che realizza analisi chimiche semi-qualitative puntuali attraverso il fascio di raggi X generati durante l'interazione tra gli elettroni e la materia. L'EDS sfrutta il salto energetico d'elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione di un atomo, in questo modo è possibili distinguere un elemento da un altro poiché ciascun atomo emette radiazione X di lunghezza d'onda caratteristica. Gli atomi possono essere, quindi, distinti dalla lunghezza d'onda della radiazione emessa.

## **Materie prime**

Le formulazioni realizzate in questo elaborato sono a base di loppa d'altoforno ecocem, in particolare nella **tabella 2.1** è riportata la composizione chimica espressa in ossidi.

La loppa d'altoforno è un sottoprodotto della produzione della ghisa. Durante la fusione a 1400-1600°C dei minerali di ferro all'interno dell'altoforno, vengono inseriti dall'alto nell'altoforno anche carbone e calcare, funzione di questi componenti è quello di purificare il prodotto finale (**figura 2.5**). Il carbone forma monossido di carbonio (CO) a causa dell'alta temperatura, il monossido di carbonio riduce gli ossidi di ferro fusi formando ferro puro e CO<sub>2</sub>; mentre il calcare aggiunto si decompone in CO<sub>2</sub> e



**Figura 2.5** – Schematizzazione di un altoforno per la produzione di ghisa (da Shi et al., 2006).

CaO, l'ossido di calcio si comporta come flussante per la loppa e rimuove i solfuri e altre impurità. La loppa d'altoforno presenta anche altre impurità legate agli elementi presenti nei minerali di ferrosi e nel carbone come SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO o CaO. Questo materiale appare come una scoria liquida al di sopra della ghisa fusa, poiché ha una densità minore. La loppa ha composizione simile al cemento Portland (**figura 2.6**), se raffreddata rapidamente forma un solido vetroso molto reattivo, questo processo viene realizzato generalmente su tutta la loppa per aumentarne il valore commerciale. La maggior parte della loppa prodotta viene inserita nel cemento Portland dopo esser stata macinata per produrre cementi di miscela. La loppa adoperata è stata distinta granulometricamente in fine e normale con un D<sub>50</sub> rispettivamente di 3  $\mu$ m e 10  $\mu$ m, è ricca d'amorfo, e mostra in diffrazione da piccole percentuali di åkermanite. In alcune formulazioni è stata inserita anche la cenere volante e il metacaolino. La cenere volante utilizzata è cenere di classe F, la cui composizione chimica è riportata in **tabella 2.1**. La cenere volante è un sottoprodotto ottenuto dalla combustione del carbone bituminoso polverizzato all'interno delle centrali termiche, è ricco in silicio e alluminio reattivo e ha proprietà pozzolaniche (Shi et al., 2006). La cenere utilizzata è inoltre contaminata da particelle di bottom ash, che poi vedremo ancora presenti nelle sezioni lucide al SEM.



**Figura 2.6** - Diagramma SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenente le composizioni delle principali componenti cementizie a confronto con il clinker Portland (da Valentini, 2018).

Inoltre, in diffrazione la cenere volante utilizzata mostra, oltre a molto amorfo, piccole percentuali di quarzo, mullite e maghemite. Il metacaolino è un prodotto ottenuto per calcinazione a 500-600°C di caolino. Il caolino è una roccia costituita principalmente da caolinite  $[Al_2SiO_5(OH)_4]$ , che è un minerale del gruppo delle argille: si tratta di un alluminosilicato idrossilato caratterizzatocaratterizzati dall'alternanza di fogli, costituiti da tetraedri di silice,  $[SiO_4]^{4-}$ , e fogli ottaedrici di tipo gibbsite,  $[Al_2(OH)_4]^{2+}$ . A seguito della calcinazione si produce una polvere bianca anidra, detta metacaolino, amorfa e fortemente reattiva. Il metacaolino ha una composizione a base di SiO<sub>2</sub> e  $Al_2O_3$  (Alaa M. Rashad, 2013). Dal punto di vista mineralogico sia la cenere volante che il metacaolino sono ricche in amorfo.

Componenti (% wt)	Loppa 10µm	Loppa 3µm	Cenere volante
SiO <sub>2</sub>	36,23	36,16	55,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,7	10,76	22,78
CaO	40,92	40,76	6,66
MgO	7,41	7,44	2,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72	0,68	7,05
TiO <sub>2</sub>	0,68	0,69	1,06
MnO	0,27	0,27	0,08
K <sub>2</sub> O	0,45	0,46	1,61
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,23	0,95

$P_2O_5$ 0,01 0.01 0,78	<b>P2O5</b>	0,01	0.01	0,78
-------------------------	-------------	------	------	------

 Tabella 2.1 – Composizione chimica della loppa d'alto forno e della cenere volante utilizzate.
# CAPITOLO 3

# Leganti ad attivazione alcalina

In questa prima fase sperimentale sono state elaborate 12 formulazioni. Le componenti cementizie di partenza sono: loppa d'altoforno, distinta su base granulometrica in fine e normale con  $D_{50}$  rispettivamente di 3 µm e 10 µm, e cenere volante. In questa prima analisi è stato effettuato uno studio sul tipo di attivatore da utilizzare: che fosse in grado di conciliare buone reattività e resistenza meccanica del prodotto con il minore impatto ambientale possibile. Le 12 ricette elaborate sono tutte prive di clinker, l'attivazione dei sistemi avviene esclusivamente mediante attivatori alcalini.

In **tabella 3.1 e 3.2** sono riportate le 12 ricette preliminari, realizzate tra l'inverno e la primavera del 2017. Tutti i sistemi sono stati testati con un rapporto acquasolido di 0,3. La ricetta 1 è stata realizzata partendo dagli esempi riportati in letteratura (come Bernal et al., 2015). È un sistema con loppa a 10  $\mu$ m e cenere volante in egual misura; l'attivazione avviene tramite l'uso combinato di carbonato di sodio e meta-silicato di sodio pentaidrato; nella ricetta 2 è stato aumentato il rapporto degli attivatori, riducendo il contenuto in cenere volante.

Le ricette 1 e 2 sono prese come riferimento per questa fase d'analisi. Infatti, lo scopo primario di questa fase è stato quello di ottenere la miglior formulazione che fosse anche priva del meta-silicato di sodio pentaidrato, ma che sia abbastanza reattiva al tempo stesso. Infatti, un sistema a base di loppa attivato esclusivamente con carbonato di sodio reagisce in tempi troppo lunghi, l'utilizzo del meta-silicato di sodio pentaidrato permette di accelerare la reazione di dissoluzione e quindi il setting (Shi et al., 2006).

La ricetta 3 ha la medesima composizione della ricetta 1, ma il meta-silicato di sodio pentaidrato è sostituito dalla loppa a 3 µm, cercando di sfruttare la maggior reattività

che la granulometria più fine offre; infatti la loppa più fine ha una superfice specifica maggiore che può andare in dissoluzione (Shi et al., 2006).

La ricetta 4 è stata realizzata cercando di riprodurre un CEM V/B, ovvero un cemento a base di loppa e cenere volante con massimo il 5% di un terzo componente – nel nostro caso il carbonato di sodio – e almeno il 20% di clinker (UNI EN 197-1); nella ricetta testata il clinker è stato sostituito totalmente da calce al fine di produrre un legante clinker-free.

Nella ricetta 5 è stato rimosso completamente l'attivatore sodico, sostituito con la loppa a 3 µm, anche qui il tentativo è stato quello di indurre il sistema a reagire sfruttando la granulometria più fine della loppa (Shi et al., 2006) senza subire l'effetto di ritardo dovuto al carbonato di sodio (Bernal et al, 2015) l'aumento in cenere volante serve per migliorare la lavorabilità dell'impasto, che con la loppa più fine peggiora a causa della maggior superficie specifica; infatti, la cenere volante migliora la lavorabilità dell'impasto grazie alla forma sferica delle particelle (Seung Heun Leea et al., 2003; Shi et al., 2006).

La ricetta 6 è un sistema a base di loppa 10  $\mu$ m e cenere volante, l'attivatore è costituito da carbonato di sodio e calce idrata. Le ricette dalla 7 alla 12 presentano tutte la stessa composizione con un diverso rapporto carbonato di sodio-calce idrata, il meta-silicato di sodio pentaidrato è stato rimosso del tutto. La ricetta 13 ha la medesima composizione della 6 con l'aggiunta di un agente chelante, citrato di sodio C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, che funge da ritardate e da inibitore di cristallizzazione del carbonato di calcio (Taylor, 1990).

Componenti (%wt)	Loppa 10µm	Loppa 3µm	Cenere volante	Na2SiO ·5H2O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca(OH)2
					1,51	1,13
RIC 1	47,26	0	47,26	2,83	(0,014	(0,015
					mol)	mol)
					2,06	1,5
RIC 2	64,74	0	27,75	3,9	(0,020	(0,020
					mol)	mol)

**Tabella 3.1** – Composizione delle ricette preliminari in percentuali dalla 1 alla 6 (in parentesi sono riportati i contenuti dell'attivatore in moli su 100 g di miscela).

					1,51	1,13
RIC 3	47,26	2,83	47,26	0	(0,014	(0,015
					mol)	mol)
					1,57	19,68
RIC 4	49,2	0	29,5	0	(0,015	(0,265
					mol)	mol)
						5,73
RIC 5	32,25	21,5	40,8	0	0	(0,077
						mol)
					7	5
RIC 6	50	0	38	0	(0,066	(0,067
					mol)	mol)

**Tabella 3.2** - Composizione delle ricette preliminari in percentuali dalla 7 alla 13 (in parentesi sono riportati i contenuti dell'attivatore in moli su 100 g di miscela).

\_

Componenti (%wt)	Loppa 10µm	Loppa 3µm	Cenere volante	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	Citrato di sodio
				7	5	
RIC 7	30	20	38	(0,06	(0,067	0
				mol)	mol)	
				4,76	3,3	
RIC 8	30	20	41,9	(0,045	(0,045	0
				mol)	mol)	
				3,3	3,3	
RIC 9	30	20	43,5	(0,031	(0,045	0
				mol)	mol	
				4,78	5,5	
<b>RIC 10</b>	30	20	39,6	(0,045	(0,074	0
				mol)	mol)	
				4,78	2,23	
<b>RIC 11</b>	30	20	43	(0,045	(0,03	0
				mol)	mol)	
				7,9	3,3	
<b>RIC 12</b>	30	20	38,7	(0,074	(0,045	0
				mol)	mol)	
				7	5	
<b>RIC 13</b>	30	20	35,5	(0,066	(0,067	2,5
				mol)	mol)	

#### **PROPRIETÀ MECCANICHE**

I campioni realizzati sono stati sottoposti a prove in compressione e confrontati con il sistema di riferimento (RIC 1) attivato mediante l'utilizzo di meta-silicato di sodio pentaidrato e carbonato di sodio. Per ogni campione sono state eseguite prove a 2, 7 e 28 giorni di maturazione con rapporto acqua-solido 0,3 in modo da valutare lo sviluppo di resistenza meccanica nel tempo, i dati sono riportati in **figura 3.1**.

Le ricette 1 e 2 presentano le migliori proprietà di resistenza dovuta alla presenza del meta-silicato di sodio pentaidrato, come è stato già detto (Bernal et al., 2015), l'aumento del contenuto d'attivatori e la riduzione della cenere volante migliora le proprietà meccaniche (A.F. Abdalqader et al., 2016). La ricetta 4, che ha un largo eccesso di calce, presenta una riduzione della resistenza meccanica tra 7 e 28 giorni di maturazione. La ricetta 5, priva di attivatori alcalini, sviluppa basse resistenze. La ricetta 6 senza il meta-silicato di sodio pentaidrato ha un andamento regolare fino a 28 giorni.

Il gruppo di ricette con calce idrata e carbonato di sodio mostra l'influenza della percentuale di attivatore e del diverso rapporto Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>, infatti, è possibile notare che: dosaggi alti (RIC 7) o bassi (RIC 9) di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Ca(OH)<sub>2</sub> danno resistenze anche a 28 giorni basse, comparabili con la ricetta 4; le ricette 10 e 11 evidenziano come a parità di quantità di carbonato di sodio la resistenza alla compressione varia in funzione del contenuto in calce idrata, in particolare la ricetta 11 mostra a 2 e 7 giorni di maturazione i migliori valori di resistenza, comparabili con quelli di riferimento; la ricetta 13 ha la medesima composizione della ricetta 6, ma presenta il citrato di sodio che essendo un ritardante produce pessime resistenze meccaniche; la ricetta 8 che ha un rapporto molare Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> di 0,057/0,044 mol, risulta essere tra queste ricette la più performante con valori a 28 giorni di 44,1 MPa, comparabili con la ricetta di riferimento (RIC 1).

La ricetta 11 è stata studiata anche a seguito di una calcinazione in muffola a 500°C dopo 7 giorni di maturazione per 4 ore, per determinare le resistenze al fuoco di questi materiali, mantenendo buone proprietà meccaniche, 25,1 MPa – migliori rispetto al cemento Portland ordinario che a 400°C inizia a decompore (Taylor, 1990).



Figura **3.1** – Dati di resistenza in compressione espressi in MPa per le formulazioni preliminari a 2 giorni (in verde), 7 giorni (in blu) e 28 giorni (in giallo).

#### **CALORIMETRIE ISOTERMA**

Le analisi di calorimetria sono state eseguite esclusivamente sulle ricette dalla 7 alla 12 per determinare l'influenza del rapporto Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> sull'idratazione.

Dai dati di calorimetria si può notare come entro le prime 15 ore già tutti i sistemi abbiano reagito (**figura 3.2, 3.4 e3.6**)

Nelle ricette 7 e 8 è visibile nella prima ora un picco di sviluppo di calore legato alla precipitazione del carbonato di calcio seguito poi da una fase dormiente molto breve nella ricetta 8, mentre nella ricetta 7 la precipitazione di carbonato di calcio è maggiore a causa del maggior contenuto d'attivatore e il picco iniziale nasconde la fase dormiente; in entrambe le ricette il picco d'idratazione principale subentra dopo circa 2-3 ore. Il grado di idratazione aumenta in modo lineare dopo il picco d'idratazione principale e risulta maggiore per la ricetta 7 (**figura 3.2 e 3.3**). La ricetta 9 mostra dopo il picco di precipitazione del carbonato di calcio una

brevissima fase dormiente, e poi il picco d'idratazione; mentre la ricetta 12 dopo il picco di precipitazione del carbonato di calcio manifesta una fase dormiente più lunga di circa 2 ore e il picco d'idratazione principale molto più largo subentra dopo 5 ore. Nonostante la minor reattività iniziale della ricetta 12, il grado d'idratazione di questa risulta maggiore sia rispetto alla ricetta 9 che alla 8 (**figura 3.4 e 3.5**). La ricetta 10 è molto reattiva, infatti nelle prime 2 ore il picco d'idratazione principale è già terminato, il picco di precipitazione del carbonato di calcio e la fase dormiente non sono distinguibili, tuttavia il grado d'idratazione risulta minore rispetto alla ricetta 11 è molto largo e blando (**figura 3.6 e 3.7**). La velocità d'idratazione è maggiore nelle prime 24 ore e poi tende a diminuire (**figura 3.3, 3.5 e 3.7**).



Figura 3.2 – Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) delle ricette 7 (in blu) e 8 (in arancione).



Figura 3.3 – Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) delle ricette 7(in blu) e 8 (in arancione).



Figura 3.4 - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) delle ricette 9 (in giallo), 12 (in verde) e 8 (in blu).



**Figura 3.5** - Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) delle ricette 9 (in giallo), 12 (in verde) e 8 (in blu).



**Figura 3.6** - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) delle ricette 11 (in marrone), 10 (in verde) e 8 (in giallo).



**Figura 3.7** - Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) delle ricette 11 (in marrone), 10 (in verde) e 8 (in giallo).

### **PROVE DI MINI-SLUMP**

Le ricette dalla 8 alla 12 sono state sottoposte a test di mini-slump, sono test molto speditivi per determinare le proprietà di scorrimento. I dati ottenuti sono fondamentali per stabilire le future possibilità d'applicazione in cantiere senza l'utilizzo di additivi che alterino la plasticità.

I test dimostrano come le ricette 11, 8 e 9 (dalla più fluida alla meno fluida) presentino una buona fluidità, a differenza della ricetta 10 che, invece, risulta difficile da lavorare (**tabella 3.3** e **figura 3.8**). L'aggiunta di additivi, quali fosfonati e PCE, non altera le proprietà reologiche della ricetta 10, rendendola, quindi, inutilizzabile.

	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (M)	<b>Ca(OH)</b> <sub>2</sub> ( <b>M</b> )	W/S	SLUMP (mm)
RIC 8	1,95	1,95	0,35	22
RIC8	1,95	1,95	0,4	35
RIC 9	1,3	1,95	0,4	25
<b>RIC 10</b>	1,95	3,25	0,4	20
<b>RIC 11</b>	1,95	1,3	0,35	34
RIC12	3,25	1,95	0,37	no slump

**Tabella 3.3** - Dati di mini-slump (mm) per le ricette dalla 8 alla 13 con i rispettivi rapporti acquasolido (W/S).

Dai dati raccolti è stato possibile dedurre che la ricetta 8 sia la più performante, poiché è l'unica a conciliare una buona resistenza meccanica con una forte reattività del sistema e una buona fluidità (**tabella 3.3** e **figura 3.2 e 3.3**).

Le proprietà di scorrimento della ricetta 8 sono state ulteriormente testate con l'aggiunta di additivi fluidificanti. È stato aggiunto l'1% di additivo sul peso totale del composto con rapporto acqua-solido di 0,35, i risultati mostrano un miglioramento, soprattutto con il saccarosio e con la resina diciandiammidica condensata con formaldeide e quaternizzata (resa cationica) con cloruro o solfato di ammonio (**tabella 3.4**).

RICETTA 8 (w/s=0.35)	25 mm
RICETTA 8 (w/s=0.4)	45 mm
RICETTA 8 (w/s=0.35) + CITRATO	25 mm
RICETTA 8 (w/s=0.35) + CITRATO DISCIOLTO	25 mm
RICETTA 8 (w/s=0.35) + LIGNINSOLFONATO	27 mm
RICETTA 8 (w/s=0.35) + SACCAROSIO	30 mm
RICETTA 8 (w/s=0.35) + SACCAROSIO DISCIOLTO	25 mm
RICETTA 8 (w/s=0.35) + NAFTALENSOLFONATO	25 mm
RICETTA 8 (w/s=0.35) + SP1	20 mm
RICETTA 8 (w/s=0.35) + CHEMIFIX RZS	35 mm

Tabella 3.4 - Valori di mini-slump per i diversi aditivi.



Figura 3.8 - Prove di mini-slump (mm) per i campioni 8, 9, 10 e 11 (da sinistra verso destra).

# Ricetta 8

I dati raccolti nella fase di analisi preliminare svoltasi tra l'inverno e la primavera del 2017 hanno individuato il sistema con quantità di  $Na_2CO_3$  e Ca(OH)<sub>2</sub>, rispettivamente di 0,045 mol e 0,045 mol, come il più performante, per tale motivo si è provveduto ad approfondire il sistema con ulteriori analisi.

Il sistema con il nome di ricetta 8 è un premiscelato secco a base di loppa d'alto forno - distinta su base granulometrica in normale 10  $\mu$ m e fine 3 $\mu$ m - e cenere volante. L'attivatore alcalino utilizzato, anch'esso secco è a base di calce idrata e carbonato di sodio. Come abbiamo già in parte detto, il dosaggio dei due attivatori è fondamentale; infatti da questo dipendono non solo le proprietà meccaniche, ma anche le proprietà di scorrimento e di resistenza del sistema.

Insieme alla ricetta 8 sono state elaborate altre varianti, queste sono riportate in **tabella 3.5**:

- Ricetta 8, formulazione di partenza ereditata dalla prima fase d'analisi;
- Ricetta 8 senza cenere volante, formulazione studiata per valutare l'impatto della cenere volante come filler inerte e/o come aggiunta pozzolanica sulle proprietà del sistema;
- Ricetta 8 con marmettola, formulazione priva di cenere volante e calce con presenza di alto contenuto in marmettola micronizzata (polvere bianca a base di carbonato di calcio ottenuta dal taglio delle lastre di marmo), il tentativo è stato quello di migliorare le prestazioni con l'aggiunta di carbonato di calcio (Moseson et al., 2012);
- Ricetta 8 con cristobalite, formulazione priva di cenere volante e calce con aggiunta di alto contenuto in cristobalite per valutare il sistema con un inerte aggiunto;

Componenti (%wt)	Lорра 10µm	Lорра Зµт	FA	Ca(OH)2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Mar. micr.	Cr.
RIC 8	30	20	41,87	3,3	4,72	0	0

RIC 8 - FA	55,2	36,7	0	3,3	4,72	0	0
RIC 8 H	31,7	15,9	0	0	4,72	47,6	0
RIC 8 C	31,7	15,9	0	0	4,72	0	47,6

Tabella 3.5 – Formulazioni testate nella seconda fase.



Figura 3.9 – Campioni delle ricette testate.

#### CALORIMETRIA ISOPERIBOLICA

I test calorimetrici sono stati eseguiti su campioni con diversi rapporti acqua-solido al fine di valutare la diversa reattività con un maggiore o minore contenuto d'acqua rispettivamente a 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6 per le ricette 8 e 8 senza cenere volante e 0,3 e 0,5 per le ricette con marmettola e cristobalite.

La ricetta 8 presenta un forte picco di flusso di calore entro le prime 3-4 ore (come abbiamo già visto in calorimetria isoperibolica, **figura 3.2**), aumentando il rapporto acqua-solido si produce una drastica riduzione del picco di idratazione già ad un rapporto di 0,4 e un leggero ritardo dell'idratazione. All'aumentare del contenuto d'acqua, inoltre, si riduce anche il grado d'idratazione, questo è particolarmente evidente passando da un rapporto a 0,4 a uno a 0,5 (**figura 3.10 e 3.11**).

La ricetta 8 priva di cenere volante presenta una riduzione del picco di calore con l'aumento della diluizione, seppur sensibile la riduzione del picco risulta meno importante rispetto alla ricetta 8 standard, anche il grado d'idratazione è sensibile alla diluizione, ma non si presentano le drastiche differenze della ricetta 8 standard (**figura 3.12 e 3.13**). Aumentando il rapporto attivatore/loppa si dimostra come il sistema sia indipendente dal contenuto d'attivatore, infatti nonostante l'idratazione sia maggiore rispetto al sistema con un minor rapporto d'attivatore aumentare l'attivatore non è sufficiente a migliorare il grado d'idratazione, che quindi dipende dal rapporto loppa/acqua (**figura 3.14 e 3.15**).

Confrontando i dati della ricetta 8 con e senza cenere volante si può notare che il calore d'idratazione dipenda esclusivamente dal rapporto loppa/acqua. Infatti, la ricetta 8 standard con rapporto acqua-solido di 0,4 e la ricetta 8 sena cenere volante con rapporto di 0,6 presentano un rapporto loppa/acqua simile (rispettivamente di 1,25 e 1,53) e simili valori per i picchi d'idratazione.

Nella ricetta 8 con marmettola micronizzata, i picchi del flusso di calore d'idratazione sono sensibilmente ridotti rispetto alla ricetta 8 standard, inoltre l'idratazione è ritardata e avviene dopo 24 ore circa. La diluizione del sistema porta a un rallentamento e riduzione del calore d'idratazione, che però è nettamente meno sensibile rispetto agli altri sistemi; il picco è stretto a 0,3 e si allarga a 0,5 (**figura 3.16 e 3.17**). Sono visibili anche variazioni nella reattività del sistema dovuti alla granulometria della marmettola, minore è la granulometria più il sistema è reattivo, per tale motivo si è scelto di usare la marmettola micronizzata a 2 $\mu$ m, invece di una a 7 $\mu$ m (**figura 3.18**).

Nella ricetta 8 con cristobalite il sistema ha un comportamento estremamente simile a quella con marmettola; i picchi d'idratazione sono molto ritardati. Il grado d'idratazione per le ricette con marmettola e cristobalite è minore rispetto alle altre. La ricetta con marmettola presenta un forte aumento del grado d'idratazione nelle prime 48 h, successivamente continua ad aumentare in modo piuttosto lineare; la ricetta con cristobalite ha un andamento simile al rapporto 0,3, mentre a 0,5 è ritardato, ma raggiunge comunque alti gradi d'idratazione dopo 72 ore (**figura 3.16 e 3.17**).



**Figura 3.10** - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) della ricetta 8 con rapporto acqua-solido a 0,3 (in blu), 0,4 (in arancione), 0,5 (in grigio) e 0,6 (in giallo).



**Figura 3.11** - Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) della ricetta 8 con rapporto acqua-solido a 0,3 (in blu), 0,4 (in arancione), 0,5 (in grigio) e 0,6 (in giallo).



**Figura 3.12** - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) della ricetta 8 senza cenere volante con rapporto acqua-solido a 0,3 (in blu), 0,4 (in arancione), 0,5 (in grigio) e 0,6 (in giallo).



**Figura 3.13** – Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) della ricetta 8 senza cenere volante con rapporto acqua-solido a 0,3 (in blu), 0,4 (in arancione), 0,5 (in grigio) e 0,6 (in giallo).



**Figura 3.14** - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) della ricetta 8 senza cenere volante con maggior contenuto d'attivatore e rapporto acqua-solido a 0,3 (in blu), 0,4 (in arancione), 0,5 (in grigio) e 0,6 (in giallo).



**Figura 3.15** – Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) della ricetta 8 senza cenere volante con maggior contenuto d'attivatore e rapporto acqua-solido a 0,3 (in blu), 0,4 (in arancione), 0,5 (in grigio) e 0,6 (in giallo).



**Figura 3.16** - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) della ricetta 8 con marmettola con rapporto acquasolido a 0,3 (in blu) e 0,5 (in arancione) e con cristobalite con rapporto acqua-solido a 0,3 (in grigio) e 0,5 (in giallo).



**Figura 3.17** - Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) della ricetta 8 con marmettola con rapporto acqua-solido a 0,3 (in blu) e 0,5 (in arancione) e con cristobalite con rapporto acqua-solido a 0,3 (in grigio) e 0,5 (in giallo).



**Figura 3.18** - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) della ricetta 8 con marmettola a 7  $\mu$ m (in giallo) e a 2  $\mu$ m (in verde).

#### SOLUZIONE DI CONTATTO

Per decifrare meglio i meccanismi che si mettono in moto durante la fase d'idratazione sono state realizzate analisi su estrazioni di soluzioni di contatto.

Le estrazioni sono state eseguite prima e durante i picchi di idratazione e sono state fatte sulla ricetta 8 standard e sulle varianti 8 senza cenere volante e con marmettola. In tabella 3.6 sono riportati i dati per le rispettive ricette e il momento di estrazione. Le ricette 8 e 8 senza cenere volante sono state testate a rapporto acqua-solido 0,3 per la prima scadenza (successivamente il sistema non era abbastanza fluido per l'estrazione della soluzione di contatto in centrifuga) e al rapporto acqua-solido 0,6. L'unica scadenza d'estrazione della soluzione di contatto per la ricetta 8 con rapporto acqua-solido a 0,3 è subito dopo la miscelazione, quindi prima del picco d'idratazione. L'alto contenuto in sodio iniziale, presente sia con rapporto acquasolido 0,3 che 0,6, è legato alla rapida dissoluzione del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; questo è visibile non solo nella ricetta 8, ma anche nella formulazione senza cenere volante. Il contenuto di calcio è basso, controllato dalla precipitazione di carbonato di calcio. La ricetta 8 con rapporto acqua-solido a 0,6 ha una fluidità migliore, che ha permesso estrazioni a diverse scadenze: subito dopo la miscelazione, ad un 1 h e poi in coincidenza del massimo picco di calore d'idratazione prodotto a 2 e 3 h. Nella soluzione con rapporto a 0,6 la concentrazione degli ioni in soluzione è minore rispetto al rapporto acqua-solido a 0,3. Il calcio aumenta quando tutto il carbonato in soluzione si è esaurito e si scioglie la loppa a un'ora dall'inizio della

reazione, successivamente mostra un andamento calante, mentre gli altri elementi aumentano fino a 2 h. A 3 h dall'inizio della reazione, in coincidenza con il picco d'idratazione, tutte le concentrazioni chimiche hanno concentrazioni più basse.

La ricetta 8 senza cenere volante è stata estratta sia con un rapporto acqua-solido 0,3 che 0,6, a causa della bassa fluidità il primo rapporto acqua-solido ci ha permesso di eseguire l'estrazione soltanto per la prima scadenza. Confrontando i dati ottenuti all'inizio della reazione con i rapporti acqua-solido a 0,3 e 0,6 anche qui notiamo concentrazioni minori nello 0,6. La formulazione con rapporto acqua-solido a 0,6 è stata estratta subito dopo la miscelazione e a 1e 3 h dall'inizio della reazione, ovvero prima e dopo il picco d'idratazione; fino a 1 h il sistema presenta un incremento della concentrazione delle fasi, successivamente queste si riducono. Il sistema con marmettola presenta bassa reattività, questo è evidenziata dalla scarsa differenza di concentrazioni degli elementi tra 6 e 30 ore dall'inizio della reazione, ovvero in coincidenza della fase dormiente iniziale e dell'inizio del picco d'idratazione.

	t (h)	Ca (mmol)	Mg (mmol)	Na (mmol)	Al (mmol)	
RIC8_0.3	0	0,2	-	2,6	5,73	
RIC8_0.6	0	0,04	-	1,34	6,65	
RIC8_0.6	1	0,65	0,03	0,94	0,95	
RIC8_0.6	2	0,38	0,04	1,11	6,52	
RIC8_0.6	3	0,28	0,02	0,91	1,42	
<b>RIC8</b> -	0	0.10	0.004	2 50	0 55	
FA_0.3	0	0,17	0,004	2,57	),55	
<b>RIC8</b> -	0	0.016	_	1 38	6.01	
FA_0.6	0	0,010		1,50	0,01	
<b>RIC8</b> -	1	0 19	0.012	0.89	1 62	
FA_0.6	1	0,19	0,012	0,09	1,02	
<b>RIC8</b> -	3	0.08	0.04	0.73	0.98	
FA_0.6	0	0,00	0,01	0,75	0,70	
RIC8 - H_0.6	6	0,3	0,007	0,97	0,68	
RIC8 - H_0.6	30	0,37	0,004	0,87	1,11	

Tabella 3.6 - Dati di soluzione di contatto per le ricette attivate con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>

#### **PROVE MECCANICHE**

I sistemi sono stati sottoposti a prove meccaniche sia in compressione che in trazione indiretta (**figura 3.19 e 3.20**), al fine di valutare le bontà delle nuove ricette, testate ognuna a rapporti acqua-solido differenti di 0,3 e 0,5. I provini – tre per ogni ricetta – sono stati lasciati a maturare in acqua di calce rispettivamente per 2, 7 e 28 giorni, al termine dei quali sono stati sottoposti alle prove. I valori differenti della ricetta 8 sono giustificati dalla forma diversa e dal diverso assetto della prova in compressione, come già detto nel capitolo 2.

È possibile notare un trend generale in tutti i campioni per cui: a parità di composizione i campioni più diluiti risultano essere meno resistenti (**figura 3.21 e 3.22**), le proprietà meccaniche del sistema dipendono, ovviamente, dal rapporto acqua-solido; questo comportamento è dovuto alla riduzione di densità del sistema (**figure 3.24, 3.25, 3.26 e 3.27**). Per quanto riguarda le differenze tra le ricette si può notare che i campioni privi di cenere volante sia quelli arricchiti in loppa sia quelli con marmettola presentano una migliore resistenza meccanica, sia in compressione che in trazione rispetto alla ricetta 8; invece, i provini con cristobalite presentano resistenze molto basse.

È visibile una correlazione tra l'andamento dei dati in compressione e quelli in trazione indiretta presente in tutte le formulazioni, fatta eccezione per il sistema con marmettola, in cui le rette dei dati di compressione e trazione hanno pendenza diversa (**figura 3.23**).



Figura 3.19 - Prove meccaniche di resistenza in compressione a 2, 7 e 28 giorni.



Figura 3.20 - Prove meccaniche di resistenza in trazione indiretta e a 2, 7 e 28 giorni.



Figura 3.21 - Correlazione tra i dati di compressione e quelli di trazione per ogni singola ricetta.



Figura 3.22 - Correlazione tra resistenza inFigura 3.23 - Correlazione tra resistenza incompressione e la densità per la ricetta 8 a diversicompressione e la densità per la ricetta 8 senzarapporti acqua-solido.cenere volante a diversi rapporti acqua-solido.



**Figura 3.24** - Correlazione tra resistenza in **Figura 3.25** - Correlazione tra resistenza in compressione e la densità per la ricetta 8 con compressione e la densità per la ricetta 8 con marmettola a diversi rapporti acqua-solido. cristobalite a diversi rapporti acqua-solido.

# DATI XRD

I campioni realizzati sono stati sottoposti ad analisi in diffrazione da polveri. Sono state realizzate analisi qualitative e quantitative al fine di determinare anche la quantità d'amorfo presente nei singoli campioni. Per ogni sistema è stata studiata l'evoluzione temporale delle fasi mineralogiche attraverso campioni a 2, 7 e 28 giorni di maturazione con rapporto acqua-solido 0,5 (**tabella 3.7 e 3.8**).

Si possono notare in ogni pattern analizzato i picchi dello standard interno e i picchi relativi alle fasi presenti nel sistema, che variano con i giorni di maturazione. All'interno di tutte formulazioni sono state individuate fasi appartenenti al gruppo deli AFm e carbonato di calcio in diversi polimorfi. Insieme a queste sono presenti fasi residuali e un alto contenuto d'amorfo, in parte proveniente dalla loppa e dalla cenere volante e in parte di neoformazione sotto forma di C-S-H.

In **figura 3.27** è presente il pattern di diffrazione della ricetta 8 per i rispettivi giorni di maturazione. Il pattern mostra piccole percentuali di fasi provenienti dalla cenere volante, che rimangono costanti durante tutta la maturazione fino a 28 giorni: quarzo e mullite, le lievi variazioni sia di mullite che di quarzo, sono da considerarsi all'interno dell'errore sperimentale. I principali costituenti sono la calcite e il C-S-H. I picchi della calcite non mostrano particolari variazioni durante la maturazione, la percentuale della fase è abbastanza costante. Tra  $13^{\circ}$  e  $14^{\circ}$  2 $\theta$  sono stati individuati i picchi dell'emicarbonato e dell'idrotalcite, le cui percentuali sono stabili; insieme a queste fasi AFm è stata individuata anche la straetlingite che descrive bene il picco a 8° 2θ, già osservata in sistemi simili (Rupert J. Myers et al., 2013). Dopo 7 giorni di maturazione la straetlingite diminuisce fino a scomparire, suggerendo che questa fase diventi instabile nella soluzione di contatto che cambia composizionalmente nel tempo (**tabella 3.7**). La scomparsa della straetlingite produce l'aumento dell'amorfo, legato alla precipitazione del C-S-H.

La ricetta 8 senza cenere volante presenta una composizione mineralogica simile: il C-S-H e la calcite sono i due costituenti principali. Il carbonato di calcio precipita sotto forma di calcite e a 7 e a 28 giorni anche come vaterite, la presenza dei polimorfi della calcite è dovuta al fatto che in presenza di un alto contenuto di magnesio la precipitazione della calcite viene sfavorita (Benner et al., 1975). A 8°  $2\theta$  è presente la straetlingite e tra 13° e 14°  $2\theta$  sono stati individuati i picchi dell'emicarbonato e dell'idrotalcite (**figura 3.28**).

La ricetta 8 con marmettola presenta un elevato contenuto di carbonato di calcio, presente in diversi polimorfi calcite, aragonite e vaterite, legato sia alla presenza di marmettola nella formulazione che alla precipitazione di nuovi polimorfi a seguito dell'idratazione. A 13,5° 20 è presente il picco poco intenso dell'emicarbonato (**figura 3.29**). Rispetto al caso precedente l'amorfo aumenta (**tabella 3.8**).

Per tutti questi campioni è stato individuato un picco poco intenso a 15°, a cui non si è riusciti ad assegnare nessuna fase mineralogica, probabilmente legato alla struttura tobermonitica con spaziatura di 11Å del C-(N)-A-S-H o C-A-S-H presente nella fase amorfa (Merlino et al., 2001).

La ricetta 8 con cristobalite è caratterizzata principalmente da amorfo e da cristobalite non reagita, accompagnata anche da calcite. I picchi a  $16^{\circ}$  e  $32^{\circ}$  20 sono ben descritti dalla gaylussite [Na<sub>2</sub>Ca(CO)<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O], carbonato di sodio e calcio presente durante le prime fasi d'idratazione (**figura 3.30**).

$\mathbf{F}_{\mathbf{a}\mathbf{c}\mathbf{a}}$ (with $0$ (	RIC8			RIC8-FA		
Fase (Wt%)	2GG	7GG	28GG	2GG	7GG	<b>28GG</b>
Calcite	10,5	11,8	10,4	12,3	13,2	14,5
Vaterite	-	-	-	0	2,3	1,5

2,5	2,2	2,2	-	-	-
2,1	2,4	2,5	-	-	-
0	0,2	0,1	0,3	0	0
4,2	3,3	3,3	4,2	4,3	5,9
10,5	1,3	0	0	1,8	2,6
70,2	78,9	81,4	83,1	78,4	75,5
	2,5 2,1 0 4,2 10,5 70,2	$\begin{array}{cccccccc} 2,5 & 2,2 \\ 2,1 & 2,4 \\ 0 & 0,2 \\ 4,2 & 3,3 \\ 10,5 & 1,3 \\ 70,2 & 78,9 \end{array}$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Tabella 3.7 Composizione mineralogica delle ricette 8 standard e 8 senza cenere volante a 2, 7 e 28 giorni di maturazione.

E(40/)		RIC8TC		
Fase (Wt%)	2GG	7GG	28GG	2GG
Calcite	46,3	45,2	43,8	3,6
Vaterite	0,3	0,7	0,5	-
Aragonite	0	0	0,2	-
Quarzo	0,05	0,05	0,1	-
Emicarbonato	1	1,1	1,4	-
Gaylusite	-	-	-	3,388
Cristobalite	-	-	-	39,54
Amorfo	52,4	52,9	54	53,48

Tabella 3.8 - Composizione mineralogica delle ricette 8 con marmettola a 2, 7 e 28 giorni di maturazione e cristobalite a 2 giorni di maturazione.



straetlingite; Ht, idrotalcite; Hc, emicarbonato; M, mullite; Qz, quarzo; Cc, calcite.



**Figura 3.28** - Diffrattogramma a raggi x della ricetta 8 senza cenere volante a 2, 7 e 28 giorni di maturazione. Str. straetlingite; Ht, idrotalcite; Hc, emicarbonato; Cc, calcite; V, vaterite.



**Figura 3.29** - Diffrattogramma a raggi x della ricetta 8 con marmettola a 2, 7 e 28 giorni di maturazione. Hc, emicarbonato; Cc, calcite.



**Figura 3.30** - Diffrattogramma a raggi x della ricetta 8 con cristobalite a 2 giorni di maturazione. Gy, gaylussite; Cr, cristobalite; Cc, calcite.

### DATI SEM E EDS

I sistemi sono stati sottoposti ad analisi mediante il microscopio a scansione elettronica (SEM) per ottenere informazioni morfologiche e analisi chimiche puntuali tramite l'EDS. L'analisi è stata eseguita principalmente su campioni maturati 28 giorni.

### Ricetta 8

I dati raccolti per la ricetta 8 al SEM sono disponibili a 2 e a 28 giorni di maturazione, quindi è possibile effettuare almeno per questa ricetta studi sull'evoluzione del sistema.

A 2 giorni di maturazione il sistema presenta ancora visibili grandi frammenti di diametro variabile e con forme irregolari spigolose color grigio chiaro, alcuni di questi hanno dimensione di pochi µm altri di qualche decina (come il frammento sulla destra di **figura 3.32**), si tratta di frammenti di loppa non reagita. Insieme alla loppa sono ancora distinguibili piccole particelle sferiche, provenienti dalla cenere volante. La cenere utilizzata è contaminata da particelle di dimensione maggiore e irregolare di bottom ash, contenenti a volte residui carboniosi incombusti e provenienti dalle ceneri di fondo caldaia (visibile in alto al centro della **figura 3.32**). Le particelle di loppa si presentano in fase di dissoluzione e circondate da una matrice fine, costituita dai prodotti d'idratazione (**figura 3.39**). I punti che appaiono neri nelle figure sono le porosità, riempite di resina.

A 28 giorni di maturazione sono ancora presenti le particelle residue di loppa in dissoluzione, irregolari e spigolose, sia di pochi  $\mu$ m che di diverse decine di  $\mu$ m (**figura 3.33**), in **figura 3.38** è possibile osservare una particella di grandi dimensioni di loppa, il cui nucleo è arricchito in calcio. Sono facilmente distinguibili le particelle sferiche della cenere volante con diametro variabile (**figura 3.38 e 3.39**), e i frammenti di bottom ash non reagiti (**figure 3.35 e 3.36**). Tutte le particele sono immerse in una matrice fine con composizione variabile, ma tendenzialmente ricca in silicio, calcio, alluminio, magnesio e sodio, si tratta probabilmente delle fasi AFm o del C-(N)-A-S-H in formazione per la dissoluzione della loppa (**figura 3.39**).

Rispetto alla sezione a 2 giorni, a 28 giorni è visibile un aumento di matrice e una importante riduzione sia delle particelle di loppa non reagite (soprattutto quelle di piccole dimensioni) sia della porosità.



Figura 3.31 - Immagine SEM ad elettroni backscatterati della ricetta 8 a 2 giorni di maturazione.



**Figura 3.32** - Immagine SEM della ricetta 8 a 2 giorni di maturazione.



**Figura 3.33** – Immagine al SEM della ricetta 8 a 28 giorni di maturazione.



**Figura 3.35** – Frammenti di fly ash e di bottom ash non reagito nella ricetta 8 a 28 giorni di maturazione.



**Figura 3.34** – Immagine al SEM della ricetta 8 a 28 giorni di maturazione.



**Figura 3.36** – Frammento di bottom ash non reagito nella ricetta 8 a 28 giorni di maturazione.



**Figura 3.38** – Frammento di loppa arricchito in ferro e frammento di loppa arricchito in calcio nella ricetta 8 a 28 giorni di maturazione.



**Figura 3.39** – Frammenti di loppa in dissoluzione, immersi in matrice ricca in calcio, silicio e alluminio nella ricetta 8 a 28 giorni di maturazione.

63

2.00 3.00

# Ricetta 8 senza cenere volante

La ricetta 8 senza cenere volante presenta una tessitura più omogena, costituita da particelle di loppa in dissoluzione, immerse nella matrice di silicati di calcio e in misura minore di alluminati di magnesio e sodio. I granuli di dimensione più grande (**figura 3.30 e 3.31**) sono calcio-silicatici, circondati da matrice arricchita ricca in calcio, allumino e silicio. Questi granuli hanno dimensioni di diverse decine di  $\mu$ m e sono ben distinguibili dal materiale restante. I granuli di loppa non superano i 10  $\mu$ m e alcuni di questi risultano arricchiti in ferro (**figura 3.32**). La matrice in cui i granuli sono immersi è costituita da calcio, silicio, alluminio, magnesio e sodio, la sua composizione dipende da quella della loppa e in particolare dai granuli limitrofi in dissoluzione (**figura 3.32 e 3.33**).



**Figura 3.30** – Immagine al SEM della ricetta 8 senza cenere volante a 28 giorni di maturazione.



**Figura 3.31** – Immagine al SEM della ricetta 8 senza cenere volante a 28 giorni di maturazione.



**Figura 3.32** – Porzione di una grande particella di loppa ricca in calcio, circondata da matrice e particelle più piccole in dissoluzione nella ricetta 8 senza cenere volante a 28 giorni di maturazione.



**Figura 3.33** – Particelle di loppa in dissoluzione, immersi in matrice ricca in silicio e calcio ricetta 8 senza cenere volante a 28 giorni di maturazione.

# Ricetta 8 con marmettola

La ricetta 8 con marmettola presenta una tessitura eterogenea costituita da granuli irregolari e spigolosi di dimensioni variabili da meno di 0,5  $\mu$ m a qualche  $\mu$ m, immersi all'interno di una matrice fine e omogenea (**figura 3.35 e 3.36**). Le particelle grigio chiaro sono frammenti irregolari e spigolosi di loppa in dissoluzione, ricchi in calcio e silicio (**figura 3.34**), anche quelle bianche provengono dalla loppa, il colore chiaro deriva dalla composizione ricca in ferro (**figura 3.34**); le particelle grigio scuro sono ricche in calcio, quindi si tratta di frammenti di marmettola (**figura 3.34**). Anche in questo caso è visibile la matrice, qui più ricca in calcio rispetto alle altre ricette per la presenza della marmettola.



**Figura 3.34** – Immagine al SEM della ricetta 8 con marmettolaa 28 giorni di maturazione. Sono visibili frammenti di loppa ricchi in silicio e calcio (e ferro) e frammenti di calcite ricchi in calcio.



**Figura 3.35** – Immagine al SEM della ricetta 8 con marmettola a 28 giorni di maturazione.



**Figura 3.36** – Immagine al SEM della ricetta 8 con marmettola a 28 giorni di maturazione. È visibile una particella ricca in ferro proveniente dalla loppa.

# Ricetta 8 con cristobalite

La ricetta 8 con cristobalite presenta, anche dopo 28 giorni, ancora ben visibili i granuli di cristobalite – apparentemente integri e riconoscibili per le dimensioni di diverse decine e centinaia di  $\mu$ m e la forma irregolare e spigolosa (**figura 3.38 e 3.39**). Insieme alla cristobalite sono visibili i granuli di loppa in dissoluzione, di un grigio più chiaro e di dimensione molto più minute. Anche qui la matrice è ricca in silicio, calcio, alluminio, magnesio e sodio (**figura 3.37**).



**Figura 3.37** – Immagine al SEM della ricetta 8 con cristobalite a 28 giorni di maturazione. È visibile la particella di cristobalite, circondata da piccole particelle di loppa in dissoluzione immerse nella matrice.



**Figura 3.38** – Immagine al SEM della ricetta 8 con cristobalite a 28 giorni di maturazione.



**Figura 3.39** – Immagine al SEM della ricetta 8 con cristobalite a 28 giorni di maturazione.

# Discussione

In questa prima fase, è stato tentato di produrre una formulazione totalmente priva di clinker. Le 12 formulazioni della fase preliminare sono state elaborate partendo da dati di letteratura testate e ottimizzate al fine di ottenere la ricetta più performante che fosse priva di meta-silicato di sodio pentaidrato, oltre che di clinker, in modo tale da ridurre al minimo l'impatto ambientale e i costi.

I sistemi testati sono stati ottenuti partendo da un premiscelato secco a base di loppa – eventualmente distinta su base granulometrica in 10  $\mu$ m e 3  $\mu$ m – e cenere volante con carbonato di sodio in polvere come attivatore; le minor capacità dissolutive del carbonato di sodio hanno posto diversi difficoltà. Un sistema a base di loppa e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> richiede, infatti, molto tempo per poter far presa, affinché si possa sviluppare anche solo una resistenza meccanica modesta sono necessari 3-4 giorni di maturazione a condizione ambiente (Bernal et al., 2015.A). La loppa viene dissolta molto lentamente dal carbonato di sodio, i primi legami a rompersi sono quelli O-Ca e O-Mg, per tale motivo la soluzione diventa satura in gaylussite, che precipita secondo la reazione (1), questo si verifica nell'arco delle prive 24 h. Nel frattempo iniziano a precipitare le fasi AFm e la fase amorfa C-(N)-A-S-H per l'incremento di ioni Si, Al e OH<sup>-</sup> dissolti. La gaylussite diventa instabile e

ricristallizza rapidamente in calcite secondo la reazione (2), rilasciando sodio (X. Ke et al., 2016; Bernal et al., 2015.A; A.F. Abdalqader et al., 2016).

$$5H_2O + 2Na^+ + Ca^{2-} \rightarrow Na_2Ca(CO)_3 \cdot 5H_2O$$
<sup>(1)</sup>

$$Na_{2}Ca(CO)_{3} \cdot 5H_{2}O \rightarrow CaCO_{3}\downarrow + 2Na^{+} + Ca^{2-} + 5H_{2}O$$

$$\tag{2}$$

Questo sistema dipende dalla chimica della loppa in dissoluzione. In base alla concentrazione degli elementi diffusi dalla loppa iniziano a precipitare le fasi AFm, in particolar modo svolge un ruolo importante in questo il magnesio (Bernal et al., 2015).

Come abbiamo già visto, il carbonato di sodio permette di ottenere pH più bassi rispetto all'idrossido e al silicato di sodio; questo rallenta la dissoluzione della loppa e quindi la formazione di fasi idrate e il setting del sistema. I tempi di setting troppo lunghi rendono impraticabile un sistema del genere in cantiere. Per tale motivo è stato necessario trovare un metodo per accelerare questo sistema.

In letteratura sono presenti diversi casi di studio riguardo leganti attivati con carbonato di sodio accelerati con diverse strategie. Siamo partiti da dati di letteratura in cui i leganti attivati con carbonato di sodio sono accelerati con metasilicato pentaidrato (Bernal et al., 2015). È stata ottimizzata la formulazione rimuovendo il meta-silicato pentaidrato, che ovviamente offre eccellenti proprietà meccaniche, oltre a un elevata reattività (ricette 1 e 2, tabella 3.1): un primo tentativo è stato quello di sostituirlo con loppa più fine (D<sub>50</sub> di 3µm), e quindi più reattiva (ricetta 3, tabella 3.1). Successivamente è stato testato un sistema con grande eccesso di calce (ricetta 4, tabella 3.1), cercando di realizzare un CEM V/B in cui il clinker venisse sostituito completamente calce idrata. Questi sistemi non hanno dato risposte positive in quanto: nel primo caso (ricetta 3) il setting nonostante la loppa fine non è avvenuto in tempi accettabili, anche aumentando il contenuto in loppa fine (ricetta 5, tabella 3.1) non si sono ottenuti risultati validi, mentre nel secondo (ricetta 4) è stato ottenuto un andamento della resistenza meccanica tipico dei CEM V/B, ma il sistema non risulta sufficientemente resistente.

Gli ultimi sistemi testati sono formulazioni attivate con  $Na_2CO_3$  e di  $Ca(OH)_2$  pari a 0,45 mol e 0,45 mol (ricetta 7-12, **tabella 3.2**). Per poter migliorare la reattività

del sistema è necessario aumentare il pH; il limite maggiore del carbonato di sodio è la bassa capacità dissolutiva posseduta rispetto agli altri attivatori e, quindi, pH meno basici.

In letteratura sono disponibili casi di studio di attivazione accelerata con idrotalcite calcinata, in cui viene incorporato il carbonato di calcio al fine di ricristallizzare l'idrotalcite e liberando OH<sup>-</sup> (Bernal et al., 2015). In questo caso è la calce a svolgere questo ruolo fondamentale, sottrae gli ioni carbonato  $[CO_3^{2-}]$  del sistema, comportandosi come una trappola, e liberando ioni OH<sup>-</sup>; aumenta così ulteriormente il pH del sistema ed è favorita la dissoluzione della loppa. La calce accelera la reattività del sistema attivato con carbonato di sodio (Kovtun et al., 2015). La calce idrata e il carbonato di sodio in polvere a contatto con l'acqua vanno in soluzione rapidamente. Il carbonato in soluzione acquosa reagisce con la calce, facendo precipitare carbonato di calcio (CaCO<sub>3</sub>), e si forma NaOH, che innalza il pH, facilitando la dissoluzione della loppa. Il Ca<sup>+</sup> proveniente dalla calce si comporta come un acido di Lewis e reagisce con lo ione carbonato, sottraendo al sistema  $CO_3^{2-}$ , proveniente dal carbonato di sodio; mentre il gruppo OH<sup>-</sup> proveniente dalla calce idrata forma NaOH. La reazione avviene seguendo la reazione (4):

$$Na_{2}CO_{3} + Ca(OH)_{2} + nH_{2}O \rightarrow 2Na^{+} + CO_{3}^{2-} + Ca^{2+} + 2OH^{-} + nH_{2}O$$
(3)

$$2Na^{+} + CO_{3}^{2-} + Ca^{2+} + 2OH^{-} + nH_{2}O \rightarrow CaCO_{3}\downarrow + 2NaOH + nH_{2}O$$
(4)

Dunque, il sistema non dipende solo dalla composizione (chimica e mineralogica), dalla struttura e granulometria della loppa e della cenere volante, ma anche dal rapporto tra la calce idrata e il carbonato di sodio. Infatti, troppa calce nel sistema limita la dissoluzione della loppa e, di conseguenza, la capacità di idratarsi del sistema, mentre un eccesso di carbonato di sodio produce un ritardo troppo lungo nella presa, come hanno dimostrato le misure sia in calorimetria isotermica che di mini-slump. Come abbiamo visto nel primo paragrafo, le ricette contenenti calce idrata e carbonato di sodio sono risultate le più performanti nelle prove meccaniche; ma la reattività di questi sistemi non è uguale e dipende fortemente dal rapporto Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>. Infatti, un contenuto in carbonato di sodio troppo basso, come si verifica nella ricetta 9 (**tabella 3.2**), non è sufficiente a far sciogliere la loppa necessaria per la precipitazione del C-(N)-A-S-H, e questo si ripercuote nel basso grado d'idratazione ottenuto – oltre che nel picco d'idratazione poco sviluppato (**figura 3.4**). Mentre un contenuto in carbonato di sodio più alto rispetto alla calce, come nel caso delle ricette 11 e 12 (**tabella 3.1**), produce picchi d'idratazione molto rallentati, con un minor flusso di calore prodotto per brevi scadenze (**figura 3.4 e 3.6**); quindi, le reazioni sono rallentate; nonostante ciò, dopo circa 3 giorni il grado di idratazione è maggiore rispetto agli altri sistemi, questo vale anche per la ricetta 7 ed è probabilmente legato al fatto che per far precipitare il C-(N)-A-S-H è necessario aspettare che il carbonato di sodio dissolva abbastanza loppa da cui provengono gli elementi che lo costituiscono e che esauriscano gli ioni carbonato in soluzione, permettendo al calcio in soluzione di aumentare e di far precipitare C-(N)-A-S-H.

La ricetta 8 presenta un contenuto in  $Na_2CO_3$  e Ca(OH)<sub>2</sub> di 0,057 mol e 0,044 mol, che ci permette di avere il setting in tempi accettabili (entro la prima ora) e al tempo stesso un elevato grado di idratazione. Inoltre, anche nell'analisi meccanica è risultata la più performante.

La concentrazione degli attivatori è fondamentale anche per quanto riguarda la fluidità dell'impasto: difatti le ricette 10 e 11 hanno lo stesso dosaggio di carbonato di sodio (4,78%), ma un diverso contenuto di calce idrata, nella ricetta 10 il più alto tenore di calce idrata facilita la reazione con il carbonato di sodio e, quindi, la successiva precipitazione di calcite, riducendone la fluidità. L'aggiunta di additivi, quali fosfonati e PCE, non altera le proprietà reologiche della ricetta 10, rendendola, quindi, inutilizzabile.

La fluidità sembra dipendere dall'eccesso di calce idrata disciolta, le ricette 10 e 9 hanno un contenuto maggiore di calce idrata rispetto al carbonato di sodio (**tabella 3.2**), di conseguenza, in calorimetria mostrano un grande picco di idratazione nella prima ora, precipita velocemente C-(N)-A-S-H, portando ad una perdita di fluidità. Nelle ricette 8 e 11 il picco di idratazione e più lento – hanno un contenuto di carbonato di sodio maggiore - e si ha il tempo di disciogliere maggiormente la loppa ottenendo una migliore fluidità (**figura 3.6 e 3.4**).
Nella seconda fase d'analisi la ricetta 8, scelta per le migliori proprietà, è stata ulteriormente testata al fine di caratterizzare al meglio il sistema, anche con variazioni nella formulazione.

I dati raccolti durante le calorimetrie e le prove meccaniche evidenziano una forte dipendenza da parte dei sistemi dal rapporto acqua-solido. Gli studi calorimetrici dimostrano, infatti, che aumentando il contenuto d'acqua il picco d'induzione si riduce e ritarda, diminuisce anche il grado d'idratazione (**figura 3.10-3.17**). Aumentando il rapporto loppa-attivatore non si riduce di tale perdita di reattività che come è visibile dai dati delle ricette 8 e 8 senza cenere volante, dipende esclusivamente dal rapporto loppa-acqua. Infatti, a parità di rapporto loppa-acqua i 2 sistemi hanno il medesimo comportamento.

Una maggior diluizione del sistema induce una riduzione della densità, e quindi una perdita di resistenza meccanica nei provini. La perdita di resistenza all'aumentare del contenuto in acqua è di circa il 60%, fatta eccezione per la ricetta 8 con cristobalite, in cui si evidenzia un incremento di resistenza a 28 giorni di circa il 63,31% con un rapporto a 0,5.

I dati di soluzione di contatto mostrano come procede la dissoluzione della loppa e la precipitazione di nuove fasi (**tabella 3.6**). Il calcio nella ricetta 8 per la prima scadenza ha basse concentrazioni, questo perché il contenuto di calcio viene controllato dalla precipitazione della calcite, una volta esaurito lo ione carbonato in soluzione e, quindi, la precipitazione del carbonato di calcio, il contenuto di calcio nella soluzione di contatto aumenta. L'aumento del calcio all'interno della soluzione di contatto dipende dalla velocità d'idratazione, più è veloce l'idratazione più si riduce il contenuto calcico perché inizia a precipitare il C-(N)-A-S-H, che sottrae calcio al sistema, e delle altre fasi idrate. La riduzione di alluminio e sodio che si verifica a un'ora dalla miscelazione sono legata all'inizio della precipitazione di fasi AFm, in particolare emicarbonato e straetlingite. La ricetta 8 senza cenere volante mostra un andamento simile alla ricetta 8 standard, infatti il calcio aumenta fino al picco d'idratazione in cui è sottratto dalla soluzione di contatto per la precipitazione del C-(N)-A-S-H. È visibile, inoltre, una correlazione tra il calcio e l'alluminio, specialmente nella ricetta 8, in cui all'aumentare dell'uno diminuisce l'altro e viceversa, perché dopo esser terminata la fase di precipitazione della calcite il contenuto in calcio aumenta e l'alluminio si riduce per l'inizio della precipitazione delle fasi AFm e/o C-(N)-A-S-H. Durante l'idratazione la presenza di cenere volante più ricca in alluminio rispetto alla loppa spinge ad avere più alluminati in soluzione.

Una conferma della migliore reattività dei sistemi con rapporto acqua-solido più basso è data anche dalle analisi chimiche della soluzione di contatto. A parità di composizione e momento d'estrazione, le formulazioni con rapporto acqua-solido 0,3 presentano la soluzione di contatto più ricca in calcio rispetto a quelle con rapporto 0,6 (**tabella 3.6**), legato alla maggior concentrazione di attivatore all'interno della soluzione.

Mentre nella ricetta 8 aumenta il tenore d'amorfo nel tempo per reazione parziale della cenere volante che ne favorisce la formazione (Idawati Ismail et al., 2013) a spese della straetlingite. Nella ricetta 8 senza cenere volante si riduce l'amorfo poiché la loppa reagisce formando fasi AFm, che donano proprietà meccaniche migliori (Bernal et al., 2015), inoltre l'assenza di cenere volante, che fornisce silicio al sistema, limita e ritarda la precipitazione di straetlingite. L'elevato tenore di magnesio nella loppa è fondamentale perché accelera la precipitazione di fasi AFm (X. Ke et al., 2016). La ricetta con marmettola mostra un aumento dell'amorfo per reazione tra la calcite e la loppa in dissoluzione, il calcio della marmettola viene usato per la precipitazione del C-(N)-A-S-H insieme agli ioni in soluzione provenienti dalla loppa.

La calcite presente sia nella ricetta 8 standard che nella ricetta 8 senza cenere volante è di gran lunga superiore alla quantità di CaCO<sub>3</sub> teorica che dovrebbe precipitare dagli attivatori: il quantitativo di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Ca(OH)<sub>2</sub> presenti nella ricetta 8, rispettivamente di 4,76g e ,33g, permetterebbe la precipitazione di 4,59g di CaCO<sub>3</sub> a seguito della reazione descritta dalla reazione (4), ma dopo solo 2 giorni di maturazione la ricetta 8 presenta più del doppio di calcite (10,5g) rispetto a quella aspettata. I sistemi vanno incontro ad un rapido fenomeno di carbonatazione, già noto non solo nel cemento Portland ordinario, ma anche nei materiali ad attivazione alcalina. A seguito dell'idratazione delle fasi anidre del clinker precipitano la

portlandite [Ca(OH)<sub>2</sub>] e il C-S-H, queste fasi reagiscono con la CO<sub>2</sub> atmosferica, precipitando calcite e un gel siliceo per la decomposizione del C-S-H (Taylor, 1990). Nei materiali ad attivazione alcalina, come la ricetta 8, la CO<sub>2</sub> reagisce solo con il C-(N)-A-S-H a causa dell'assenza della portlandite; rispetto al cemento Portland la reazione è più intensa e profonda nel materiale e causa la precipitazione della calcite con decomposizione della fase C-(N)-A-S-H. Questo processo produce una riduzione della porosità e miglioramento delle proprietà meccaniche (Puertas et al., 2016).

La ricetta 8 con marmettola, come confermano i dati calorimetrici (**figure 3.16 e 3.17**), è poco reattiva e il picco d'idratazione è ritardato e poco intenso; infatti nella soluzione di contatto non vi sono particolari differenze tra le concentrazioni a 6 e a 30 ore dalla miscelazione (**tabella 3.6**).

Le proprietà di scorrimento del sistema sono molto importanti per le future applicazioni delle formulazioni. La ricetta 8 senza cenere volante appare tra tutte la più performante sia per alta resistenza meccanica che per forte reattività, l'unico aspetto negativo di questa formulazione è la scarsa fluidità, presente già nei primi secondi di miscelazione con un rapporto acqua-solido 0,3. Aumentando l'aliquota d'acqua migliora la lavorabilità e rimane comunque abbastanza reattivo, ma perde resistenza meccanica. La ricetta 8 con marmettola ha un'eccellente lavorabilità anche a bassi tenori d'acqua. I tempi di setting sono più lunghi, infatti il picco d'idratazione sopraggiunge dopo più di un giorno, nonostante ciò presenta i migliori valori in resistenza a compressione, mentre in trazione risulta meno resistente (figura 3.20 e 3.21), probabilmente per la fragilità legata alla microstruttura e ai prodotti d'idratazione. Con l'aumento del contenuto d'acqua il picco d'idratazione e, quindi, il setting ritarda, ma non vi sono grandi variazione sul grado d'idratazione. Anche questo sistema presenta una perdita di proprietà meccaniche, più marcata nelle prove in compressione, in cui ho una perdita di resistenza di circa il 68% (figura 3.20).

La ricetta 8 con cristobalite è molto fluida, la presa avviene in tempi molto lunghi. La cristobalite è stata inserita come inerte, ma essendo metastabile si comporta come tale solo per brevi scadenze, successivamente reagisce e quindi il sistema è stato accantonato e non approfondito. La presenza di gaylussite nella composizione mineralogica a 2 giorni di maturazione indica che la reazione non è ancora completa; l'assenza della calce non permette di accelerare la dissoluzione della loppa e quindi il carbonato reagisce solo parzialmente come nella reazione (1).

Dai dati di diffrazione possiamo, inoltre, dedurre che per le ricette 8 e 8 con marmettola l'aumento di amorfo costituisce un miglioramento delle proprietà meccaniche. L'amorfo è già presente nel sistema, proveniente della loppa e in parte della cenere volante, con dissoluzione di queste si formano nuove fasi tra cui il C-(N)-A-S-H, da cui dipende il miglioramento della resistenza (Rupert J. Myers et al., 2013). Il miglioramento delle proprietà meccaniche è anche legato alla riduzione della porosità e aumento della matrice fine, legata alla dissoluzione della loppa, come si può notare dal confronto dell'immagini SEM.

La ricetta 8 senza cenere volante è l'unica in cui si riduce l'amorfo, le migliori proprietà meccaniche sono conferitele proprio dall'aumento di fasi AFm, come emicarbonato, e della calcite.

# **CAPITOLO 4**

## Leganti con clinker Portland

Proseguiamo l'analisi dei sistemi a base di loppa d'altoforno e cenere volante. In questa seconda fase i leganti sviluppati sono stati attivati mediante clinker Portland. In diverse parti del mondo, inclusa l'Europa, da diversi anni la loppa d'alto forno prodotta viene reintrodotta nel mercato producendo cementi con l'aggiunta di clinker Portland (CEM III/C); le limitazioni primare di questa produzione sono i tempi di setting maggiori e le resistenze meccaniche minori rispetto al cemento Portland ordinario (Shi, 2004). In letteratura ormai da diversi anni sono presenti esempi di leganti a base di loppa attivati tramite il clinker o cementi Portland ordinari, le cui proprietà sono migliorate con l'aggiunta di un attivatore alcalino nella formulazione (Shi et al., 2006). I migliori risultati si ottengono utilizzando il silicato di sodio, ma come abbiamo già visto in precedenza implica non pochi problemi gestionali e ambientali, per tale motivo anche in questa seconda fase è stato utilizzato il carbonato di sodio.

Un sistema di questo tipo presenta il vantaggio di reintrodurre nel ciclo produttivo materiale di scarto, come la loppa d'altoforno e la cenere volante, e al tempo stesso di ridurre in parte l'impatto ambientale legato alle ingenti produzioni di clinker. Questi sistemi, inoltre, sono cementi già riconosciuti dalla normativa vigente in Italia. Infatti, la normativa EN 197-1 regola i cementi comuni sia il Portland ordinario (CEM I) che le formulazioni in cui il clinker è parzialmente sostituito da altre componenti cementizie, come è stato detto in precedenza.

Le formulazioni realizzate sono due: la prima formulazione è un CEM III/C, contenente il % di loppa – distinta su base granulometrica in fine e normale con  $D_{50}$  rispettivamente di 3 µm e 10 µm - e il 6% di clinker Portland, la restante percentuale è occupata da un secondo componente non specificato dalla normativa, in questo

caso è stato inserito il 5% di carbonato di sodio. Inserendo all'interno della formulazione anche la cenere volante è stato necessario aumentare il contenuto del clinker da 6 ad almeno il 20%; la formulazione realizzata prende il nome di CEM V/B secondo la normativa EN 197-1, anche in questo caso il componente secondario non viene specificato nella normativa ed è stato inserito il 5% di carbonato di sodio. In **tabella 4.1** vengono riportate le composizioni precise per le due formulazioni realizzate.

Componenti (%wt)	Lорра 10µm	Lорра Зµт	FA	Na2CO3	Clinker
CEM III/C	53	36	0	5	6
CEM V/B	25	12,5	37,5	5	20

 Tabella 4.1 – Formulazioni testate contenenti clinker.



Figura 4.1 - Campioni delle ricette testate.

#### **CALORIMETRIA ISOPERIBOLICA**

I test calorimetrici sono stati eseguiti su campioni con diversi rapporti acqua-solido al fine di valutare la reattività con un maggiore o minore contenuto d'acqua rispettivamente a 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6 per le formulazioni CEM III/ C e CEM V/B. La formulazione CEM III/C presenta un picco di pre-induzione ben visibile con un rapporto acqua-solido 0,3, legato alla precipitazione della calcite; successivamente dopo una breve fase dormiente si sviluppa il picco d'accelerazione, il cui apice è a circa 6 ore dalla miscelazione, legato all'idratazione principale. L'intensità del picco si riduce aumentando il rapporto acqua-solido e tende ad allargarsi, nonostante ciò non si distinguono importanti variazioni sulla velocità d'idratazione che appare simile per i diversi rapporti acqua-solido (**figura 4.2 e 4.3**).

La formulazione CEM V/B presenta - dopo un rapido picco di pre-induzione e la fase dormiente - intorno a 6 ore dalla miscelazione il picco d'idratazione principale, l'intensità si riduce con l'aumento del rapporto acqua-solido, ma i picchi rimangono abbastanza stretti a differenza della ricetta precedente. Anche in questo caso la velocità d'idratazione è simile per i diversi rapporti acqua-solido. L'unica eccezione è data dal rapporto 0,4 in cui il picco d'idratazione è leggermente anticipato e presenta una velocità d'idratazione maggiore (**figura 4.4 e 4.5**).



**Figura 4.2** - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) della ricetta CEM III/C con rapporto acqua-solido di 0,3(in blu), 0,4 (in arancione), 0,5 (in grigio) e 0,6 (in giallo).



**Figura 4.3** – Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) della ricetta CEM III/C con rapporto acquasolido di 0,3(in blu), 0,4 (in arancione), 0,5 (in grigio) e 0,6 (in giallo).



**Figura 4.4** - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) della ricetta CEM V/B con rapporto acqua-solido di 0,3(in blu), 0,4 (in arancione), 0,5 (in grigio) e 0,6 (in giallo).



**Figura 4.5** – Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) della ricetta CEM V/C con rapporto acquasolido di 0,3(in blu), 0,4 (in arancione), 0,5 (in grigio) e 0,6 (in giallo).

## SOLUZIONE DI CONTATTO

Anche in questo caso al fine di determinare al meglio i meccanismi che si sviluppano durante l'idratazione è stata eseguita un'analisi della soluzione di contatto.

Le estrazioni sono state eseguite prima e durante i picchi di idratazione sulla ricetta CEM III/C. In **tabella 4.2** è riportata la concentrazione chimica e il rispettivo momento di estrazione. La ricetta CEM III/C è stata testata a rapporto acqua-solido 0,3 per la prima scadenza - successivamente il sistema non era abbastanza fluido per l'estrazione in centrifuga – e 0,6, come era già stato fatto per la ricetta 8. Nella ricetta CEM III/C

l'estrazione è avvenuta all'inizio della miscelazione con rapporto acqua-solido 0,3 e 0,6, per quest'ultimo rapporto l'estrazione è stata eseguita anche a 2, 4 e 6 ore dall'inizio della reazione. Le concentrazioni tendono ad aumentare dopo l'inizio della reazione tranne che per il sodio; l'alto contenuto di sodio nella prima estrazione è legato probabilmente alla dissoluzione immediata del carbonato di sodio presente nella formulazione. Tra 2 e 4 ore dall'inizio della reazione ci troviamo sulla rampa del picco d'idratazione, le concentrazioni delle varie fasi chimiche aumentano, perché il sistema manda in dissoluzione la loppa. A 6 ore dall'inizio della reazione in coincidenza con il picco d'idratazione la concentrazione delle fasi si riduce.

	t (h)	Ca (mmol)	Mg (mmol)	Na (mmol)	Al (mmol)	
CEM	0	0.35	0.0269	282	6.01	
$III/C_0.3$	0	0,55	0,0207	2,02	0,91	
CEM	0	0.04	0	1 33	0.065	
$III/C_0.6$	0	0,04	0	1,55	0,005	
CEM	2	0.56	0.009	0.96	0.07	
$III/C_0.6$	2	0,50	0,007	0,70	0,07	
CEM	4	0.57	0.038	1 27	7 35	
$III/C_0.6$	•	0,57	0,050	1,27	1,55	
CEM	6	0.26	0.012	0.90	1 82	
$III/C_0.6$	0	0,20	0,012	0,70	1,02	

Tabella 4.2 - Dati di soluzione di contatto per la ricetta CEM III/C a diversi orari d'estrazione.

### **PROVE MECCANICHE**

I sistemi sono stati sottoposti a prove meccaniche sia in compressione che in trazione indiretta, al fine di valutare bontà delle nuove ricette, testate ognuna a rapporti acqua-solido differenti a 0,3 e 0,5. I provini – tre per ogni ricetta – sono stati lasciati a maturare in acqua di calce rispettivamente per 1, 7 e 28 giorni, al termine dei quali sono stati sottoposti alle prove.

È possibile notare, anche in questo caso, un trend generale in tutti i campioni per cui: a parità di composizione i campioni più diluiti risultano essere meno resistenti (figura 4.6 e 4.7), quindi anche le proprietà meccaniche confermano la dipendenza del sistema dal rapporto acqua-solido, che avevamo già in parte riscontrato nei dati di calorimetria; questo comportamento è dovuto alla riduzione di densità del sistema (figure 4.8 e 4.9). Per quanto riguarda le differenze tra le ricette si può notare che la ricetta CEM III/C, priva di cenere volante, presenta una migliore resistenza meccanica, sia in compressione che in trazione indiretta rispetto alla ricetta CEM V/B. La diversa resistenza in presenza o meno di cenere volante è stata già notata con la ricetta 8 e la sua variante senza cenere volante (Ahmed F. Abdalqader et al., 2016; Nataša Marjanović et al., 2015). Anche le formulazioni a contenenti clinker sia la CEM III/C che la CEM V/B presentano correlazione tra l'andamento della resistenza in compressione e quello in trazione indiretta (figura **4.10**), presente come abbiamo visto nelle formulazioni prive di clinker.



III/C diversi rapporti acqua-solido.



Figura 4.8 - Correlazione tra resistenza in Figura 4.9 - Correlazione tra resistenza in compressione e la densità per la ricetta CEM compressione e la densità per la ricetta CEM V/B diversi rapporti acqua-solido.



Figura 4.6 – Prove meccaniche di resistenza in compressione a 2, 7 e 28 giorni.



Figura 4.7 – Prove meccaniche di resistenza in trazione indiretta a 2, 7 e 28 giorni.



Figura 4.10 - Correlazione tra i dati di compressione e quelli di trazione per ogni singola ricetta.

## DATI XRD

I campioni realizzati sono stati sottoposti ad analisi in diffrazione da polveri. Sono state realizzate analisi qualitative e quantitative al fine di determinare anche la quantità d'amorfo presente nei singoli campioni con rapporto acqua-solido di 0,5. Per ogni sistema è stata studiata l'evoluzione temporale delle fasi mineralogiche attraverso campioni a 1 e 28 giorni di maturazione (**tabella 4.3**).

Si possono notare in ogni pattern analizzato i picchi dello standard interno e i picchi relativi alle fasi presenti nel sistema, che variano con i giorni di maturazione.

Entrambe le formulazioni presentano un modesto contenuto in fasi residue anidre provenienti dal clinker, si tratta di piccole percentuali non ancora reagite che diminuiscono lentamente.

La ricetta CEM III/C mostra i picchi caratteristici della calcite a 27°, 34° e 46° 2 $\theta$ , la cui percentuale rimane costante nel tempo ed è legata alla presenza del carbonato di sodio nell'attivatore. Insieme alla calcite sono presenti i picchi caratteristici di alcune fasi AFm: il picco a 8° 2 $\theta$  della straetlingite e dell'emicarbonato e dell'idrotalcite tra 13°-14° 2 $\theta$ ; l'andamento di queste fasi è più o meno costante e ciò indica che sono in equilibrio. Ma la principale fase d'idratazione è il C-S-H contenuto all'interno della percentuale d'amorfo in parte già proveniente dalla loppa utilizzata (figura 4.11). La percentuale d'amorfo aumenta per idratazione delle fasi relitte del clinker che si riducono dopo 28 giorni di maturazione.

La ricetta CEM V/B mostra il quarzo e la mullite, provenienti dalla cenere volante la cui percentuale rimane costante. Anche in questo caso sono presenti le fasi AFm idrotalcite ed emicarbonato, che descrivono i picchi tra 13°-14° 20 e presentano percentuali poco variabili. Il pattern di figura 4.12 mostra anche i picchi caratteristici della calcite, a differenza del caso precedente la percentuale di calcite aumenta dopo 28 giorni di maturazione, come dimostra l'aumento d'intensità del picco a 34° 20. Durante l'analisi sono state individuate anche piccole percentuali di portlandite. La principale fase d'idratazione è il C-S-H, contenuto all'interno dell'amorfo insieme all'amorfo residuo proveniente sia dalla loppa che dalla cenere volante. Dopo 28 giorni di maturazione il contenuto d'amorfo dovrebbe aumentare per parziale scomparsa delle fasi del clinker non reagito, in questo caso si riduce per l'ingente

	CEM	III/C	CEM V/B		
Fase (wt%)	1 <b>G</b>	<b>28GG</b>	1 <b>G</b>	<b>28GG</b>	
Calcite	11,35	11,04	3,85	10,45	
Idrotalcite	2,9	1,54	3,24	4,37	
Emicarbonato	2,69	4	2,5	1,35	
Straetlingite	6,29	6,71	-	-	
C2S	1,12	1	1,8	1,66	
C3S	4,9	2,62	3,34	2,17	
C3A	0,12	0	0,3	0,02	
Mullite	-	-	1,9	1,8	
Quarzo	-	-	2,2	2	
Portlandite	-	-	0,4	0	
Amorfo	70,6	73,02	79,87	75,65	

precipitazione di calcite.

Tabella 4.3 - Composizione mineralogica delle ricette CEM III/C e CEM V/C a diversi giorni di maturazione.



**Figura 4.11** - Pattern di diffrazione della ricetta CEM III/C a 1 e 28 giorni di maturazione. Str, straetlingite; Ht, idrotalcite,Hm, emicarbonato; Cc, calcite; C2S, belite.



**Figura 4.12** - Pattern di diffrazione della ricetta CEM V/B a 1 e 28 giorni di maturazione. Str, straetlingite; Ht, idrotalcite,Hm, emicarbonato; Cc, calcite; C2S, belite; M, mullite; Qz, quarzo.

## DATI SEM E EDS

Nelle figure sottostanti sono riportate le immagini ottenute al microscopio a scansione elettronica (SEM) per gli impasti con rapporto acqua-solido 0,5 a un mese di maturazione. Lo studio di tali sezioni ci permette di mettere ottenere informazioni sulle microstrutture che si formano all'interno del sistema durante la maturazione. *CEM III/C* 

Le **figure 4.13 e 4.14** mostrano una sezione dell'impasto CEM III/C a un mese di maturazione. La struttura è molto eterogena. Sono presenti piccole particelle micrometriche irregolari e spigolose di loppa in dissoluzione, circondate da porosità

o da una matrice fine e omogenea la cui composizione è dipendente dalla chimica delle particelle circostanti. Le particelle grandi (qualche decina di  $\mu$ m di diametro) e irregolari sono particelle di clinker in dissoluzione, sono ricchi in silicio e calcio e circondati da una matrice fina e omogenea. Le **figure 4.15 e 4.16** mostrano la composizione della particella di clinker in dissoluzione e della matrice, come si può notare il clinker è ricco in silicio e calcio con piccole percentuali di alluminio e ferro, spostandoci sulla matrice la composizione rimane sempre molto ricca in silicio e calcio, ma aumentano le percentuali di ferro, allumino, magnesio, sodio, potassio e zolfo grazie ai costituenti provenienti dalla loppa in dissoluzione (**figura 4.17**). La composizione della matrice riflette quella delle fasi AFm stabili all'interno del sistema.



**Figura 4.13** – Immagine al SEM della ricetta CEM III/C a 28 giorni di maturazione.



**Figura 4.14** – Immagine al SEM della ricetta CEM III/C a 28 giorni di maturazione.



**Figura 4.15** – Particella di clinker non reagito.



**Figura 4.16** – Particella di clinker non reagito.



Figura 4.17 – Particelladi clinker non reagito con matrice ricca in calcio.

## CEM V/C

La **figura 4.18** mostra la formulazione CEM V/B dopo un mese di maturazione. Il sistema è molto eterogeneo, sono visibili piccole particelle micrometriche di forma irregolare provenienti dalla loppa ricche in silicio e alluminio (**figura 4.20 e 4.21**), alcune di queste sono molto chiare poiché arricchite in ferro (**figura 4.23**). Le particelle di cenere volante inserite sono ancora visibile a un mese di maturazione come particelle sferiche di dimensione variabili e particelle irregolari con cavità sferiche (derivanti dal fatto che la cenere volante usata è contaminata da bottom ash) (**figura 4.19**). In fine la formulazione preserva ancora particelle di clinker ricche in calcio e silicio (**figure 4.20 e 4.23**) in dissoluzione, la matrice che li circonda è fine e omogenea, ricca non solo in calcio e silicio, ma anche in magnesio, sodio e alluminio (**figura 4.24**).



**Figura 4.18** – Immagine al SEM della ricetta CEM V/B a 28 giorni di maturazione.



**Figura 4.19** – Immagine al SEM della ricetta CEM V/B a 28 giorni di maturazione.



**Figura 4.20** – Particella di clinker non reagito.



**Figura 4.21** – Frammenti di loppa in dissoluzione.



**Figura 4.22** – Frammenti di loppa in dissoluzione e particelle sferiche provenienti dalla cenere volante. Frammento di loppa arricchito in ferro.



Figura 4.23 – Particella di clinker non reagito con matrice ricca in calcio.



Figura 4.24 – Frammenti di loppa in dissoluzione e matrice ricca in silicio e alluminio.

#### ATTIVAZIONE TRAMITE (NA,K)CL E NA2SO4

Come descritto nell'introduzione, l'uso di attivatori alcalini non si limita soltanto al carbonato di sodio. Come abbiamo già detto in precedenza, in letteratura sono presenti casi d'attivazione alcalina tramite l'uso del solfato di sodio; l'utilizzo del solfato di sodio è generalmente accompagnato dalla presenza di clinker, che accelera le reazioni dell'attivatore alcalino (Shi et al., 2006). I leganti a base di loppa attivati tramite solfato di sodio e clinker presentano buone proprietà meccaniche. Proseguendo la formulazione di leganti ad attivazione alcalina contenenti clinker, sono state elaborate due ricette rientranti sempre sotto la normativa EN 197-1 sotto il nome di CEM III/C a base quindi di loppa e clinker con un terzo componente in percentuali uguali o inferiori al 5%. Le formulazioni realizzate sono riportate nella **tabella 4.4**, i sistemi sono premiscelati secchi a base di loppa d'alto forno e CEM I - ovvero cemento Portland tradizionale a base di clinker Portland (95%) e gesso (5%) – insieme a solfato di sodio [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], il sistema inoltre è stato testato anche con kiln dusts.

Il kiln dust è un sottoprodotto dell'attività di produzione di clinker, proveniente dalla condensazione di vapori spillati dalla parte terminale del forno rotativo in cui viene prodotto il clinker. Si presenta come una polvere composta da particelle fini, ricca in solfati e cloruri. In **figura 4.25** è riportato il diffrattogramma del kiln dust impiegato negli esperimenti. Come è visibili, le componenti principali sono il cloruro di sodio [NaCl] e cloruro di potassio [KCl] insieme all'aphthitalite [K<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], un solfato di potassio e sodio.

I sistemi sono stati testati in calorimetria isoperibolica con diverso rapporto acquasolido di 0,3 e 0,5. Per ritardare la presa e rendere più facile da lavorare il sistema con rapporto acqua-solido 0,3 è stato inserito un additivo fluidificante (PCE), l'utilizzo di questi aditivi in cementi contenenti loppa non è nuovo (J.G. Jang et al., 2014). I PCE (polycarboxylate ether) sono additivi utilizzati in piccole percentuali, inferiori allo 0,3%, che favoriscono la dispersione delle particelle e la riduzione dell'aliquota d'acqua da utilizzare, fino al 40% in meno (Taylor, 1990).

Fasi (%wt)	Loppa	CEM I	Kiln Dust	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PCE
CKD_2	92	6	2	0	0,2

CKD_5	80	15	5	0	0,3
CEM III/C_2	92	6	0	2	0,2
CEM III/C 5	80	15	0	5	0,3

Tabella 4.4 – Formulazioni a base di kiln dust e solfato di sodio.



Figura 4.25 – Pattern di diffrazione del kiln dust.

#### Calorimetria isoperibolica

La **figura 4.26** mostra l'andamento della reazione calorimetrica per i quattro sistemi a base di kiln dust. La reattività di tutti i sistemi è bassa, le formulazioni presentano un picco di pre-induzione molto intenso nelle prime 2 ore, successivamente dopo la fase dormiente si sviluppa il picco d'idratazione principale. Il picco di idratazione è largo e poco intenso e sopraggiunge dopo circa 10 ore; la presenza delle PCE ritarda e riduce leggermente l'intensità del picco d'idratazione nella ricetta contenente il 15% di CEM I, mentre in presenza di soli il 5% di CEM I il picco d'idratazione principale è ritardato di circa 6 ore; ad influire notevolmente sulla reattività del sistema è la percentuale di clinker, un maggior contenuto in CEM I anticipa il picco d'idratazione, ma riduce il grado d'idratazione finale (**figura 4.27**). L'effetto delle PCE è maggiormente visibile nel sistema contenente il 15% di CEM I, come dimostrano i gradi d'idratazione molto diversi (**figura 4.27**).

La **figura 4.28** mostra, invece, la diversa reattività dei sistemi in presenza di solfato di sodio. A differenza delle formulazioni contenenti kiln dust, il picco di preinduzione è quasi assente; a circa 5 ore dall'inizio della reazione sopraggiunge il picco d'idratazione per la formulazione contenente il 15% di CEM I priva di PCE, questo sistema è il più reattivo dei 4 e raggiunge i gradi d'idratazione maggiori, in presenza di PCE il sistema è meno reattivo e il picco d'idratazione è molto ampio e poco intenso. La formulazione contenente il 5% di CEM I è molto reattiva sia in presenza che in assenza di PCE, il picco d'idratazione sopraggiunge a 12 e 18 ore dall'inizio della reazione per i sistemi rispettivamente senza e con PCE, è stretto e intenso. Il grado d'idratazione finale è maggiore per la formulazione con il 15% di CEM I e con le PCE, le altre formulazioni hanno gradi d'idratazione finale simili (**figura 4.29**).



**Figura 4.26** - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) della formulazione con 2% di kiln dust (in blu) e le PCE (in arancione) e il 15% di kiln dust (in grigio) e le PCE (in giallo).



**Figura 4.27** – Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) della formulazione con 2% di kiln dust (in blu) e le PCE (in arancione) e il 15% di kiln dust (in grigio) e le PCE (in giallo).



**Figura 4.28** - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) della formulazione con 2% di solfato di sodio (in blu) e le PCE (in arancione) e il 15% di solfato di sodio (in grigio) e le PCE (in giallo).



**Figura 4.29** – Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) della formulazione con 2% di solfato di sodio (in blu) e le PCE (in arancione) e il 15% di solfato di sodio (in grigio) e le PCE (in giallo).

## Dati XRD

I pattern di diffrazione da polveri per i seguenti campioni sono riportati nelle **figure 4.30 e 4.31**. Come è stato già riportato dai dati di letteratura, il principale prodotto d'idratazione è il C-S-H, il cui segnale di diffrazione è coperto dall'ampia banda tra i  $30^{\circ}$  e  $40^{\circ}$  2 $\theta$  dovuta dalla loppa, e la calcite, ben rappresentata dai picchi a  $27^{\circ}$  e  $34^{\circ}$  2 $\theta$ .

Le formulazioni a base di kiln dust (**figura 4.30**) inoltre mostrano un alto contenuto in ettringite e idrocalumite in tutte le quattro formulazioni. Le formulazioni contenenti il 15% di CEM I presentano i picchi caratteristici della portlandite. La differenza tra i sistemi con e senza additivi è distinguibile dal picco della calcite a 34° e della idrocalumite a 13°, in assenza di PCE i due picchi appaiono più stretti e intensi. Invece, le formulazioni contenti il 5% di CEM I mostrano piccole percentuali di vaterite, assente con il 15% di CEM I, e piccole percentuali portlandite soprattutto in presenza di PCE. Anche in questa formulazione l'assenza di additivo è visibile dal picco della calcite a 34°, che appare più stretto e intenso in assenza di PCE.

Le formulazioni a base di solfato di sodio (**figura 4.31**) mostrano tutte la presenza dell'ettringite e del carbonato di calcio sia in forma di calcite che di vaterite. Le formulazioni contenenti il 5% di CEM I mostrano il picco poco intenso dell'idrocalumite, che con il 15% di CEM I è quasi assente. La portlandite è presente in tutte le composizioni, ma i pichi caratteristici, anche qui, sono più intesi nelle formulazioni con il 15% di CEM I. Anche in questo caso, la differenza tra i sistemi con e senza additivi con il 15% di CEM I è distinguibile dal picco della calcite a 34° in assenza di PCE il picco appare più stretto e intenso. Le formulazioni a base di solo il 5% di CEM I sono più simili.

L'ettringite è stata fino ad adesso assente, in questo caso riesce a precipitare per l'alto contenuto in solfati; si tratta di una fase AFt, costituita da colonne di  $\{Ca_3[Al(OH)_6] \cdot 12H_2O\}^{3+}$ , composto da ottaedri (Al,Fe)(OH)\_6 alternati a gruppi di poliedri CaO<sub>8</sub> con cui condividono gli ossigeni, ogni atomo di calcio coordina 4 molecole d'acqua, i cui atomi di idrogeno formano la superficie esterna della colonna; i canali presenti tra le colonne presentano gruppi anionici, ioni solfato SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Taylor, 1990).



**Figura 4.30** – Pattern di diffrazione della formulazione contenente kiln dust. Et, ettringite; Hc, idrocalumite; CH, portlandite; Cc, calcite; V, vaterite.



**Figura 4.31** – Pattern di diffrazione della formulazione contenente solfato di sodio. Et, ettringite; Hc, idrocalumite; CH, portlandite; Cc, calcite; V, vaterite.

# AGGIUNTA DI MGO

La reattività dei sistemi a base di clinker e loppa, come è noto, dipende dal contenuto di magnesio della loppa (Haha et al., 2011). Infatti, i legami Ca-O e Mg-O della loppa sono i primi a rompersi (A.F. Abdalqader et al., 2016) e il magnesio precipita all'interno dello strato brucitico dell'idrotalcite. La **figura 4.32** mostra il confronto tra il flusso di calore del CEM III/C in presenza del 3% di MgO e in assenza; come si può notare il picco d'idratazione viene anticipato di circa un'ora.



**Figura 4.32** - Flusso di calore (w/g) vs tempo (h) della formulazione CEM III/C (in giallo), e CEM III/C +MgO3% (in verde).

# Discussione

Il sistema CEM III/C è un sistema a base di loppa d'alto forno attivato tramite il 5% di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e il 6% di clinker. Il sistema è poco sensibile al rapporto acqua-solido, aumentando il tenore d'acqua si riduce d'intensità il picco d'idratazione, ma la velocità d'idratazione rimane inalterata (**figura 4.2**). Nonostante ciò, è visibile una riduzione della densità con il rapporto acqua-solido 0,5 (**figura 4.6**) che causa la perdita di resistenza meccanica, come avevamo già visto per i leganti senza clinker. Dopo la miscelazione il carbonato di sodio si dissolve rapidamente, i dati della soluzione di contatto (**tabella 4.2**) mostrano infatti un aumento nel contenuto in sodio; anche il clinker inizia a disciogliersi, l'alite [Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>] reagisce secondo la reazione (1) rilasciando calcio e aumentando il pH (Taylor, 1990).

 $Ca_3SiO_5 + 4H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + H_3SiO_4^- + 5OH^-$  (1)

Il calcio aumenta in modo lento e progressivo rispetto agli altri elementi (**tabella 4.2**), poiché reagisce con lo ione carbonato proveniente dal Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> precipitando calcite che è una delle fasi stabili del sistema; è possibile che in una prima fase precipiti la gaylussite secondo la reazione (2) e solo in un secondo momento diventi instabile per la precipitazione delle fasi AFm, decomponendosi e cristallizzando calcite secondo la reazione (3), come avevamo visto similmente per i leganti privi di clinker, ma non abbiamo dati a sufficienza per poterlo stabilire.

 $5H_2O + 2Na^+ + Ca^{2-} \rightarrow Na_2Ca(CO_3)2 \cdot 5H_2O$ <sup>(2)</sup>

$$Na_{2}Ca(CO_{3})_{2} \cdot 5H_{2}O \rightarrow CaCO_{3}\downarrow + 2Na^{+} + Ca^{2-} + 5H_{2}O$$
(3)

Le condizioni alcaline generate a seguito della dissoluzione dell'alite e del carbonato di calcio permettono la dissoluzione della loppa da cui dipende soprattutto l'aumento delle concentrazioni di alluminio, sodio e magnesio (**tabella 4.2**). Dopo qualche ora in coincidenza del picco d'idratazione le concentrazioni di questi elementi diminuiscono per l'inizio della precipitazione di fasi AFm, come l'emicarbonato e l'idrotalcite; anche il calcio diminuisce per l'inizio della precipitazione del C-S-H secondo la reazione (4).

$$1,7Ca^{2+} + H_3SiO^{4-} + 2,4OH^{-} + 1,3H_2O \rightarrow (CaO)_{1,7}(SiO_2) \cdot 4H_2O$$
 (4)

Per quanto riguarda il C-S-H, questa è una fase con basso grado di cristallinità che rientra nel contenuto d'amorfo; la formazione del C-S-H è possibile nei CEM I, ovvero nei cementi Portland ordinari, come abbiamo visto in presenza di alto contenuto in alcali la formulazione della principale fase d'idratazione può cambiare modificando la struttura. In presenza di un cemento ibrido a base di loppa e attivato mediante carbonato di sodio e clinker la situazione si complica. È verosimile considerare la principale fase d'idratazione come un mix di due gel C-S-H e N-A-S-H (Palomo et al., 2007). La presenza di cenere volante favorisce la precipitazione della fase amorfa N-A-S-H, che è meno soggetta alla carbonatazione rispetto alla C-S-H o al C-A-S-H, questo spiegherebbe la crescita più lenta di calcite nel sistema CEM V/B (Provis, 2014). L'inserimento della cenere volante richiede l'aggiunta di un maggior contenuto in clinker al fine di non trasgredire la normativa EN 197-1. Il CEM V/B deve contenere almeno il 20% di clinker. La reattività di questo sistema è maggiore, dopo un giorno d'idratazione le fasi anidre del clinker sono ridotte e il grado d'idratazione è maggiore rispetto al CEM III/C. A differenza del sistema precedente la calcite non precipita velocemente, infatti a seguito di un mese di maturazione la sua percentuale aumenta; questa variazione è probabilmente legato al maggior contenuto in clinker. Dopo la miscelazione il carbonato di sodio va in soluzione immediatamente e inizia a precipitare la calcite aumentando il pH (Bernal et a., 2015), il calcio necessario per la precipitazione proviene in parte dalle fasi del clinker in dissoluzione. La dissoluzione del clinker avviene rapidamente, il calcio viene associato allo ione carbonato secondo la reazione (2), formando gaylussite che poi si stabilizza in calcite secondo la reazione (3), come abbiamo già detto. Nella ricetta CEM V/B la quantità di clinker è molto alta, dopo la dissoluzione del clinker si raggiungono prima le condizioni di stabilità del C-S-H, che inizia a precipitare secondo la reazione (4), questa reazione sottrae calcio al carbonato, che soltanto al termine potrà riprendere a precipitare calcite, per tale motivo i dati XRD mostrano un aumento di calcite dopo 28 giorni.

Da un punto di vista microstrutturale è possibile notare come a un mese di maturazione entrambi i sistemi mantengano ancora particelle di clinker non reagito (confermato per altro anche dai dati XRD), inoltre la ricetta CEM V/B è

caratterizzata dalla presenza di particelle sferiche di cenere volante (**figura 4.22**) a differenza della CEM III/C. La ricetta CEM III/C appare meno porosa e più compatta (**figura 4.14**) rispetto alla CEM V/B (**figura 4.19**), come confermano la densità maggiore della prima formulazione, questo potrebbe giustificare per altro anche la maggior resistenza meccanica della prima. Nonostante ciò la CEM V/B presenta una miglior reattività (**figura 4.4**), infatti i pichi d'idratazione sono più stretti e intensi, ciò è legato proprio alla presenza del 15% in più di clinker. Tornando alle caratteristiche microstrutturali, in entrambi i casi le particelle sono immerse all'interno di una matrice fine e omogenea, la cui composizione riflette quella delle particelle in dissoluzione presenti nell'intono microstrutturale (**figure 4.24**).

Utilizzando attivatori alternativi a base di solfato di sodio o di kiln dust riduce la reattività del sistema (**figure 4.26 e 4.28**), i cui valori di reattività sono comparabili con la ricetta CEM III/C ad alte aliquote d'acqua, poiché il solfato di sodio è un attivatore meno reattivo rispetto al carbonato di sodio, in quanto la presenza di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> spinge alla precipitazione di CaCO3, che è molto rapida, poiché si verifica già a basse concentrazioni in soluzione, essendo un sale meno solubile. Importante distinzione va fatta nei prodotti d'idratazione, infatti queste formulazioni oltre a contenere il gesso proveniente dal CEM I contengono anche il solfato di sodio o i solfati di sodio e potassio provenienti dal kiln dust, che favorisce la precipitazione dell'ettringite (Taylor, 1990).

# **CAPITOLO 5**

# Leganti a base di clinker alluminoso

Proseguiamo la realizzazione di leganti a base di loppa d'altoforno con la produzione a base di cementi alluminosi

I materiali alluminosilicati presentano generalmente un maggior contenuto di silice reattiva rispetto all'allumina, tramite l'utilizzo dei cementi calcio alluminosi è possibile aumentare il contenuto in alluminio necessario per produrre fasi refrattarie (C. Shi et al., 2011). La produzione di leganti ad attivazione alcalina di miscela contenenti cemento alluminoso è di recente studio. I leganti realizzati sono a base di loppa d'altoforno – distinta eventualmente dal punto di vista granulometrico in normale e fine con  $D_{50}$  rispettivamente di 10 µm e 3 µm. Le formulazioni sono state eseguite con cementi con tenore d'allumino differenti: i sistemi sono stati provati con CAC 40, CAC 50 e CAC 80 (**tabella 5.1**), dove il numero riportato indica la percentuale d'allumina presente a loro interno. I cementi alluminosi sono prevalentemente a base di krotite (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CA), che è la fase reattiva principale. Nei CAC 50 e 40 sono presenti anche piccole percentuali di melilite (Ca<sub>2</sub>(Al,Mg)(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>AS-C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub>) e nel CAC 40 di browmillerite (Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, C4AF).

Composizione (wt%)	CAC 40	CAC 50	CAC 80
Al2O3	37,5-41,5	50,8 - 54,2	79,5 - 82
CaO	36,5 - 39,5	35,9 - 38,9	16,2 – 17,8
SiO2	2,5 - 5	4 - 5,5	0,35
Fe2O3	14 - 18	1 - 2,2	0,2
TiO2	<4	<4	<0,3
MgO	<1,5	<1	<0,5
Na2O + K2O	<0,4	<0,5	<0,7
SO3	0	0	<0,3

Tabella 5.1 – Composizione chimica dei cementi alluminosi utilizzati

È possibile usare meno del 30% di CAC come sorgente reattiva d'alluminio in materiali ad attivazione alcalina con molto silicio reattivo per produrre un sistema refrattario a un costo più basso. Infatti, il principale limite dei cementi alluminosi è il costo di produzione più elevato rispetto al cemento Portland ordinario o ai cementi di miscela non refrattari.

In una prima fase sono state testate formulazioni composte solo da loppa e CAC 40 o 80. Sono state testate formulazioni con diverse percentuali di cemento alluminoso al fine di valutare quali sistemi fossero più reattivi (**tabella 5.2**). Le ricette realizzate sono state testate anche in presenza di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con formulazioni simili alla CEM III/C.

Componenti (wt%)	CAC 80	CAC 40	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lорра 10µm	<b>Loppa 3µm</b>
CAC80_5	5	0	0	63,3	31,6
CAC80_10	10	0	0	60	30
CAC80_20	20	0	0	53,3	26,6
CAC80_10+ Na2CO3	10	0	5	56,6	28,3
CAC40_5	0	5	0	63,3	31,6
CAC40_10	0	10	0	60	30
CAC40_20	0	20	0	53,3	26,6
CAC40_10+ Na2CO3	0	10	5	56,6	28,3

 Tabella 5.2 – Composizione delle formulazioni realizzate durante la prima fase d'analisi.

 CALORIMETRIA ISOPERIBOLICA

Le formulazioni a base di cementi alluminosi e loppa (**tabella 5.2**) sono state sottoposte ad analisi calorimetriche. Il rapporto acqua-solido scelto per le prove è di 0,5.

La **figura 5.1** mostra l'andamento del flusso di calore prodotto per le ricette a base di CAC 80. Il picco d'idratazione sopraggiunge a 4-5 ore dall'inizio della reazione; come si può notare maggiore è la percentuale di CAC inserito nella formulazione maggiore è il picco d'idratazione. La formulazione a base di CAC 80 e carbonato di sodio ha un andamento differente, infatti reagisce immediatamente dopo la miscelazione. Per quanto riguarda il grado d'idratazione la **figura 5.2** mostra, ovviamente, una netta dipendenza dal contenuto in cemento alluminoso. In coincidenza circa con il picco d'idratazione inizia a crescere il grado d'idratazione, ma a 60 ore dalla reazione i sistemi rimangono molto diversi. La maggior reattività della formulazione con carbonato di sodio è visibile dal maggior grado d'idratazione iniziale, ma a parità di contenuto di cemento alluminoso la formulazione contenente Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> presenta un grado d'idratazione finale minore.

La **figura 5.3** mostra l'andamento del flusso di calore prodotto per le ricette a base di CAC 40 (**tabella 5.2**). Il CAC 40 ha un contenuto di alluminio pari alla metà rispetto al CAC 80 (**tabella 5.2**). L'andamento dei grafici è uguale sia nel flusso che nel grado d'idratazione, cambiano però l'intensità dei picchi. Infatti, a parità di composizione i picchi del CAC 40 hanno un valore d'intensità pari a circa la metà di quelli con il CAC 80. Il grado d'idratazione, invece, è maggiore per le formulazioni contenenti CAC 40, ma in presenza di carbonato di sodio il grado d'idratazione finale è pari alla metà rispetto a quello nel sistema a base di CAC 80 (**figura 5.4**).

Il sistema dipende essenzialmente dal contenuto in alluminio che il cemento alluminoso apporta al sistema, infatti, il CAC 40\_20 e il CAC 80\_10 che hanno simili contenuti in alluminio hanno il medesimo andamento in calorimetria.



**Figura 5.1** - Flusso di calore (w/g) vs tempo (h) delle formulazioni CAC80\_5 (in blu), CAC80\_510 (in arancione), CAC80\_20 (in grigio) e CAC80\_10+Na2CO3 (in giallo).



**Figura 5.2** – Calore d'idratazione (j/g) vs tempo (h) delle formulazioni CAC80\_5 (in blu), CAC80\_510 (in arancione), CAC80\_20 (in grigio) e CAC80\_10+Na2CO3 (in giallo).



**Figura 5.3** - Flusso di calore (w/g) vs tempo (h) delle formulazioni CAC40\_5 (in blu), CAC40\_510 (in arancione), CAC40\_20 (in grigio) e CAC40\_10+Na2CO3 (in giallo).



**Figura 5.4** - Flusso di calore (w/g) vs tempo (h) delle formulazioni CAC40\_5 (in blu), CAC40\_510 (in arancione), CAC40\_20 (in grigio) e CAC40\_10+Na2CO3 (in giallo).

# DATI XRD

I dati XRD di **figura 5.3** mostrano i pattern dei cementi alluminosi anidri utilizzati nelle formulazioni, la composizione è in **tabella 5.3**. I cementi sono stati a contatto con l'atmosfera, questo giustifica la presenza di fasi idrate, come la gibbsite  $(Al_2(OH)_3, AH)$  e la katoite  $(Ca_3Al2(OH)_{12}, C_3AH_6)$ . Come è stato già detto in precedenza, la componente principale è la krotite  $(CaAl_2O_4, CA)$ , che reagisce a contatto con l'acqua.



**Figura 5.3** – Pattern di diffrazione dei CAC 40, 50 e 80 anidri. Br, brownmillerite; K, katoite; Ma, mayenite; G, gibbsite; Kr, krotitr; Gr, grossite; G-A, ghelenite-akermanite.

Fasi (wt%)	CAC 40	CAC 50	CAC 80	
Krotite	48,6	56,3	77,6	
Mayenite	1,5	2,6	1	
Akermanite-	10.7	12	0	
gehlenite	10,7	12	0	
Brownmillerite	14,6	0	0	
Katoite	0	2,5	2	
Gibbsite	0	0	3	
Grossite	0	0	0,4	
Amorfo	20,37	29,5	11,37	

Tabella 5.3 - Composizione dei CAC 40, 50 e 80 anidri.

I dati XRD raccolti a seguito dell'idratazione sono mostrati nelle figure sottostanti e in **tabella 5.4**, l'analisi di diffrazione è stata eseguita a seguito di un giorno di maturazione solo per le ricette più performanti in calorimetria. L'intensità dei picchi dipende direttamente dal tipo e dalla percentuale di cemento alluminoso. Insieme al pattern delle nuove fasi cristalline precipitate sono presenti anche i picchi caratteristici del 20% dello standard interno inserito.

La **figura 5.6** presenta il pattern di diffrazione della formulazione a base del 20% di CAC 40. La fase cristallina principale è la straetlingite, che descrive bene i picchi a 8°, 16,5° e 25° 20. Il carbonato di calcio è presente sotto forma di 3 polimorfi: calcite, vaterite e aragonite. La calcite è ben distinguibile dal picco a 34° 20 e insieme alla straetlignite rappresentano le fasi cristalline principali. I picchi a bassa intensità a 7° e 14,5° 20 sono stati assegnati al CAH - si tratta di un prodotto metastabile delle fasi iniziali d'idratazione del cemento alluminoso, legato alla reazione tra l'acqua e la krotite, che vedremo in dettaglio in seguito. Altre fasi minori presenti sono il quarzo e l'idrotalcite.

La **figura 5.9** mostra il pattern di diffrazione della formulazione a base di CAC 80 al 20%. La straetlingite è la fase cristallina principale ne costituisce quasi il 20%; i picchi sono molto intensi, come si vede a  $8^\circ$ ,  $16,5^\circ$  e  $25^\circ$  20. Il carbonato di calcio in questo caso si presenta in forma di vaterite e aragonite. Altre fasi cristalline minori presenti nel sistema sono l'idrotalcite e il quarzo. Questa è l'unica formazione in cui il CAH è assente.

Riducendo il contenuto di CAC 80 al 10% si presenta una drastica riduzione della cristallinità del sistema (**figura 5.7**). Le fasi principali sono la straetlingite e l'idrotalcite, tutte le altre presentano percentuali inferiori all'1%. Questo sistema, infatti, è costituito prevalentemente da materiale amorfo.

Inserendo nella formulazione il carbonato di sodio il pattern di **figura 5.8** mostra un aumento delle fasi cristalline; in particolare aumenta la percentuale di carbonato di calcio in diversi polimorfi: calcite, vaterite e aragonite, legata alla presenza del Na<sub>2</sub>CO<sub>3.</sub> Sono presenti anche la CAH e il quarzo. L'analisi qualitativa inoltre non ha riscontrato la presenza di fasi AFm.

I sistemi reagiscono tutti molto velocemente, come è dimostrato dall'assenza di fasi anidre dei cementi alluminosi, per quanto riguarda l'amorfo deriva principalmente dalla loppa inserita non reagita e da fasi d'idrate amorfe; l'unico campione che presenta un minor contenuto d'amorfo rispetto alla loppa inserita è il CAC80\_20,

Fasi (wt%)	CAC 40_20	CAC 80_20	CAC 80_10	CAC 80 10+Na2CO3
Calcite	4,9	0	0	4,6
Aragonite	0,4	0,2	0	1,5
Vaterite	0,2	3,9	0,6	3,7
Quarzo	0,5	0,7	0,7	0,5
Straetlingite	9,1	19,8	2,5	0
Idrotalcite	0,2	1,2	1,4	0
CAH	0,4	0	0,4	0,3
Amorfo	83,8	74,4	94,3	89,4

dovuto alla grande reattività di questo sistema, come conferma anche l'alto contenuto in straetlingite e l'assenza di CAH.

**Tabella 5.4** – Composizione mineralogica delle formulazioni a base di CAC e loppa a seguito di un giorno di maturzizone.



**Figura 5.6** – Pattern di diffrazione della ricetta CAC40\_20. Str, straetlingite; Ht, idrotalcite; Qz, quarzo; Cc, calcite; V, vaterite; Ar, aragonite; CHA, fase d'idratazione della krocite metastabile.


Figura 5.7 – Pattern di diffrazione della ricetta CAC80\_10. Str, straetlingite; Ht, idrotalcite; Qz, quarzo; Cc, calcite; V, vaterite; Ar, aragonite; CHA, fase d'idratazione della krocite metastabile.



**Figura 5.8** – Pattern di diffrazione della ricetta CAC80\_10 + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Str. straetlingite; Ht, idrotalcite; Qz, quarzo; Cc, calcite; V, vaterite; Ar, aragonite; CHA, fase d'idratazione della krocite metastabile.



**Figura 5.9** – Pattern di diffrazione della ricetta CAC80\_20. Str, straetlingite; Ht, idrotalcite; Qz, quarzo; Cc, calcite; V, vaterite; Ar, aragonite; CHA, fase d'idratazione della krocite metastabile.

#### **PROVE MECCANICHE**

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, è stata testata una ricetta con composizione simile alle precedenti a base di loppa e CAC50 (**tabella 5.5**). i campioni sono stati sottoposti a prove meccaniche, per valutare come un sistema alluminoso si comporti sia in compressione che in trazione in presenza di loppa. La prova è stata eseguita per 3 gradi di maturazione differente con rapporto acqua solido di 0,3 e 0,5: 2, 7 e 28 giorni in acqua di calce. Ogni misura è stata eseguita su 3 campioni con rapporto acqua-solido 0,3 e 0,5. Aumentando i giorni di maturazione migliorano le resistenze dei campioni con un rapporto acqua-solido 0,3 sia in compressione che in trazione indiretta, mentre aumentando il rapporto acqua-solido anche in questo caso, si verifica un calo di resistenza molto importante, in particolar modo dopo 28 giorni di maturazione (**figura 5.10 e 5.11**). La perdita di resistenza con rapporto acqua-solido di 0,5 è legata alla riduzione della densità (**figura 5.12**).

Componenti (wt%)	CAC50	Loppa 10µm	Loppa 3µm
CAC50_20	20	53,34	26,67

Tabella 5.5 – Composizione della formulazione elaborata per le prove meccaniche.



Figura 5.10 – Prove meccaniche di resistenza in<br/>resistenza in Figura 5.11 – Prove meccaniche di resistenza in<br/>trazione indiretta a 2, 7 e 28 giorni.trazione indiretta a 2, 7 e 28 giorni.



**Figura 5.12** – Correlazione tra resistenza in compressione e la densità per la ricetta cac50\_20 diversi rapporti acqua-solido.

### AGGIUNTA DI MGO

La reattività della loppa dipende dal suo contenuto in magnesio (Teresa Duràn et al., 2011). Il magnesio viene inglobato all'interno del layer brucitico [Mg(OH)<sub>2</sub>] dell'idrotalcite, ed eventualmente in altre fasi AFm o AFt minori. Nei sistemi proposti il contenuto in magnesio proviene principalmente dalla loppa; come avevamo già detto, la dissoluzione della loppa incomincia proprio dai legami Ca-O e Mg-O (A.F. Abdalqader et al., 2016), l'aumento di magnesio nella soluzione di contatto rende stabile l'idrotalcite che inizia a precipitare rapidamente. Ben Haha et al. (2011) hanno già dimostrato come a parità di altre condizioni il contenuto in magnesio influenzi sia la reattività che la resistenza meccanica, poiché i sistemi contenenti idrotalcite risultano avere una maggior resistenza meccanica e reattività. Questo è stato studiato sui leganti a base di clinker Portland (come abbiamo in parte visto nel capitolo 4, Liwu Mo et al., 2012), anche in presenza di un cemento alluminoso sembra potersi confermare tale supposizione (Teresa Duràn et al., 2011). Quindi per aumentare la reattività abbiamo provato ad aggiungere MgO come fase separata di miscela, per vedere se può avere lo stesso effetto.

Le formulazioni testate sono riportate in **tebella 5.6**, si tratta di sistemi a base esclusivamente di loppa e CAC 50 o 80 con un rapporto acqua-solido di 0,5. Successivamente i campioni sono stati sottoposti a calcinazione a 1100°C per 4 ore in muffola per valutare come influisse l'aumento del contenuto in magnesio sulla

Componenti	Loppa	CAC	CAC	MgO	
(wt%)	10µm	50	80		
CAC50_10	90	10	0	0	
CAC50_15	80	15	0	5	
CAC50_20	80	20	0	0	
CAC80_10	90	0	10	0	
CAC80_15	80	0	15	5	
CAC80_20	80	0	20	0	

stabilità termica del sistema, in particolare come evolve la soluzione solida della melilite.

**Tabella 5.6** – Composizione delle formulazioni testate con aggiunta di MgO. *Calorimetria isoperibolica* 

Nelle formulazioni a base di loppa e CAC 80 o 50 è stato inserito l'ossido di magnesio [MgO], i sistemi sono stati inoltre confrontati con quelli privi di MgO. L'aggiunta del 5% d'ossido di magnesio MgO accelera il picco d'idratazione (figura 5.13 e 5.15). Il sistema contenente il 15% di CAC 80 o CAC 50 presenta il picco d'idratazione anticipato di circa un'ora rispetto alle formulazioni con 20% o 10% di cemento alluminoso. Il grado d'idratazione è maggiore rispetto ai sistemi privi d'ossido di magnesio nel caso del CAC 80 (figura 5.14), mentre è minore per il CAC 50 rispetto alla formulazione con il 20% di CAC 50 (figura 5.16). Per quanto riguarda l'intensità del picco d'idratazione anche in questo caso sembra dipendere dal contenuto in CAC e, quindi, in alluminio del sistema: per cui la formulazione contenete il 15% di CAC e il 5% di MgO ha un'intensità intermedia tra il 10 e il 20% di CAC.



**Figura 5.13** - Flusso di calore (w/g) vs tempo (h) delle formulazioni CAC80\_20 (in giallo), CAC80\_15 (in verde) e CAC80\_10 (in blu).



**Figura 5.14** – Calore d'idratazione (j/g) vs tempo (h) delle formulazioni CAC80\_20 (in giallo), CAC80\_15 (in verde) e CAC80\_10 (in blu).



**Figura 5.15** - Flusso di calore (w/g) vs tempo (h) delle formulazioni CAC40\_20 (in giallo), CAC40\_15 (in verde) e CAC40\_10 (in blu).



**Figura 5.16** – Calore d'idratazione (j/g) vs tempo (h) delle formulazioni CAC40\_20 (in giallo), CAC40\_15 (in verde) e CAC40\_10 (in blu).

# Dati XRD

I campioni realizzati sono stati sottoposti ad analisi in diffrazione da polveri, anche a seguito della calcinazione a 1100°C. La **figura 5.17** mostra il pattern relativo alle formulazioni non calcinate, il prodotto d'idratazione principale è la straetlingite sia in presenza che in assenza di MgO, insieme a questo ha notevole importanza anche l'idrotalcite. Il picco a 13,5° 2θ dell'idrotalcite è più intenso in presenza di MgO, come era atteso (Ben Haha et al.,2011). La formulazione a base di MgO e CAC 80 è riconoscibile anche per la presenza di fasi minori: calcite e quarzo, mentre in presenza di CAC 50 la calcite è presente anche senza MgO e il quarzo risulta assente. Tutti i campioni contenenti il 5% di MgO presentano tracce di questa fase nel pattern.



**Figura 5.17** - Diffrattogramma della ricetta CAC80\_20, CAC80\_15, CAC50\_20 e CAC50\_15. Str, straetlingite; Cc, calcite; Ht, idrotalcite; MgO.

### Calcinazione

I campioni realizzati sono stati sottoposti a calcinazione a 1100°C in muffola per 4 ore. Al termine della calcinazione sono stati sottoposti ad analisi in diffrazione da polveri.

La **figura 5.18** mostra il pattern per i sistemi a base di CAC 80 calcinati a 1100°C: la fase principale è la melilite, questa soluzione solida è descritta dai picchi dei suoi end-members, la gehlenite e l'åkermanite; come è già capitato in precedenza il maggior contenuto in magnesio allarga i picchi poiché aumenta la componente akermanitica nel sistema. La merwinite è presente in entrambe le formulazioni, ma soprattutto in presenza di MgO. L'andamento del sistema a base di CAC 50 è molto simile al precedente (**figura 5.19**), in questo caso in presenza del 5% di MgO compare anche la monticellite.



**Figura 5.18** - Diffrattogramma della ricetta CAC80\_20 e CAC80\_15 calcinati a 1100°C. G, gehlenite; Ak, åkermanite; N, merwinite.



**Figura 5.19** - Diffrattogramma della ricetta CAC50\_20 e CAC50\_15 calcinati a 1100°C. G, gehlenite; Ak, åkermanite; M, merwinite; Mo, monticellite.

A 1400°C dopo 4 ore di calcinazione i sistemi si destabilizzano e fondono, come si vede in **figura 5.20**. Questo è legato alla composizione chimica, in particolare al contenuto di magnesio. Infatti, a seguito della calcinazione le fasi contenute nei provini testati si destabilizzano e precipitano nuove fasi mineralogiche: in particolar modo la soluzione solida åkermanite-gehlenite, detta melilite (Liu et al., 2016; Nagasawa, 2003). La melilite è una soluzione solida completa tra due fasi: l'åkermanite (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) e la gehlenite (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>). Questa soluzione solida si

forma ad alta temperatura, aumentando il contenuto di magnesio per migliorare la reattività l'equilibrio del sistema si sposta verso soluzioni meno alluminifere e, quindi, meno resistenti alle alte temperature, come si vede **in figura 5.21**. Infatti, l'åkermanite è meno resistente alle alte temperature e non permette al sistema di resistere a temperature maggiori di 1100°C.



**Figura 5.21** – Campioni di CAC80\_15 e CAC80\_20 a seguito della calcinazione a 1400°C per 4 ore.



**Figura 5.21** – Soluzione solida delle åkermanite -gehlenite (nagasawa, 2003).

# Sistemi refrattari

A seguito dello studio delle proprietà refrattarie dei sistemi con aggiunta di magnesio sono state elaborate ulteriori formulazioni con bassi tenori di magnesio e rapporti Ca/Si e Al/Si il più possibile simili alla gehlenite e, quindi, resistenti a temperature più alte. I rapporti Ca/Si e Al/Si sono rispettivamente pari a 1,86 e 1,69 per la gehlenite, per ogni formulazione sono riportati in **tabella 5.7**, insieme alla composizione delle 4 formulazioni testate. Le formulazioni sono a base di loppa

d'altoforno con D<sub>50</sub> di 10  $\mu$ m con cemento alluminoso, alcune di queste presentano anche metacaolino o cenere volante, necessari per aumentare raggiungere rapporti Ca/Si e Al/Si simili alla gehlenite. I campioni sono stati testati con rapporto acquasolido di 0,5 a calcinazione a 1100°C e 1250°C in muffola per 4 ore.

Componenti (wt%)	CAC 40	CAC 50	CAC 80	MK	FA	Loppa	Ca/Si	Al/Si
CAC40_65	65	0	0	0	10	25	2,08	1,79
CAC50_50	0	50	0	0	0	50	1,9	1,54
CAC50_40	0	40	0	20	0	40	1,13	1,25
CAC80_30	0	0	30	10	0	60	1,08	1,28

Tabella 5.7 – Composizione delle formulazioni refrattarie.

### CALORIMETRIA ISOPERIBOLICA

I sistemi sono stati studiati in calorimetria per valutare la reattività delle formulazioni. La figura 5.22 mostra l'andamento del flusso di calore per le prime 4 formulazioni della tabella 5.7. I sistemi a base di CAC 80 e CAC 40, contenenti rispettivamente il 10% di metacaolino e cenere volante, sono i più reattivi. Dopo pochi minuti dall'inizio della reazione si sviluppa subito il picco d'idratazione molto intenso; mentre il grado d'idratazione (figura 5.23) è più alto per le formulazioni a base esclusivamente di loppa e CAC. La velocità d'idratazione, dopo una breve fase in cui è molto alta, diminuisce (figura 5.22). Le 2 formulazioni a base di CAC 50 sono meno reattive: come per le ricette a base di CAC 40 e 80 (figura 5.1 e 5.3), il picco d'idratazione appare a circa 5 ore dall'inizio della miscelazione per la ricetta con il 40% di CAC 50, aumentando del 10% il tenore del CAC il picco si sposta ulteriormente sviluppandosi attorno a 13 ore dalla miscelazione, questo è leggermente più intenso rispetto al precedente. La formulazione contenente il 40% di CAC 50 ha un andamento simile alla CAC80\_20, questo è legato al contenuto in alluminio simile, ma una maggior percentuale in cemento alluminoso produce un ritardo di reattività. Infatti, l'intensità dei picchi dipende dal contenuto d'alluminio apportato al sistema dal cemento alluminoso, ma anche dalla cenere volante e dal metacaolino.

Le formulazioni a base di CAC 50 hanno una minor velocità d'idratazione, ma un grado d'idratazione finale più alto rispetto alle formulazioni a base di CAC 80 e 40 (**figura 5.23**). La velocità d'idratazione dipende dal contenuto di cemento alluminoso, maggiore è la percentuale di cemento, maggiore è la velocità d'idratazione, ecco perché il CAC80\_20, nonostante il flusso di calore, il grado d'idratazione finale è quasi la metà del CAC50\_50 (**figura 5.1**).



**Figura 5.22** - Flusso di calore (w/g) vs tempo (h) delle formulazioni CAC50\_50 (in blu), CAC40\_65 (in arancione), CAC50\_40 (in grigio) e CAC80\_30 (in giallo).



**Figura 5.23** – Calore d'idratazione (j/g) vs tempo (h) delle formulazioni CAC50\_50 (in blu), CAC40\_65 (in arancione), CAC50\_40 (in grigio) e CAC80\_30 (in giallo).

#### **PROVE MECCANICHE**

I sistemi sono stati sottoposti a prove meccaniche sia in compressione che in trazione indiretta (**figura 5.24 e 5.25**), al fine di valutare le resistenze meccanica. I provini – tre per ogni ricetta – sono stati lasciati a matura in acqua corrente rispettivamente per 2, 7 e 28 giorni, al termine dei quali sono stati sottoposti alle prove; inoltre sono stati testati provini calcinati dopo 7 giorni di maturazione a

1100°C. Ogni campione è stato realizzato con un rapporto acqua-solido di 0,5. La formulazione CAC50\_40 è stata sostituita dalla CAC80\_20, poiché la CAC50\_40 fonde a 1400°C (**figura 5.35c**).

È possibile notare in tutti i campioni un aumento di resistenza a seguito della calcinazione dopo 7 giorni di maturazione. I sistemi a base di loppa e cemento alluminoso subiscono una perdita di resistenza a 28 giorni, mentre le ricette CAC45\_65 e CAC80\_30 la resistenza meccanica aumenta con la maturazione. I sistemi a base di cementi alluminosi contenenti meno alluminio hanno resistenze migliori, anche a seguito della calcinazione. Le resistenze sono correlate alla densità: infatti aumentando la densità i provini mostrano una maggior resistenza meccanica (**figura 5.26**). La calcinazione non ha portato importanti variazioni di forma dei provini, sono visibili leggere fessurazioni e un evidente ritiro dei campioni accompagnato con una perdita di densità (**figura 5.35**). Infatti. a seguito della calcinazione a 1100°C tutti i provini vanno incontro a un ritiro, la **tabella 5.8** mostra gli effetti sui campioni: la densità si riduce in modo variabile nelle 4 formulazioni, maggiore è il contenuto in cemento alluminoso maggiore è la perdita di densità i campioni subiscono un miglioramento delle proprietà meccaniche (**figura 5.24 e 5.25**).



Figura 5.24 – Prove meccaniche di resistenza in compressione a 2, 7 e 28 giorni e calcinati.



Figura 5.25 – Prove meccaniche di resistenza in trazione indiretta a 2, 7 e 28 giorni e calcinati.



**Figura 5.26** – Correlazione tra resistenza in compressione e la densità per le formulazioni: cac40\_65 (in giallo), cac50\_50 (in verde scuro), cac80\_20 (in verde chiaro) e cac80\_30 (in blu).

Peso (g)	Densità (g/cm <sup>3</sup> )	L (mm)	h (mm)	b (mm)	
34,36	22,34	5,05	5,99	5,28	CAC50_50
36,68	24,90	4,77	5,37	6,43	CAC40_65
35,64	19,95	6,13	8,13	6,71	CAC80_30
31,90	16,88	5,81	6,59	6,87	CAC80_20

Figura 5.8 - Variazione di peso e densità per i campioni sottoposti a calcinazione a 1100°C.

# DATI XRD

I campioni realizzati sono stati sottoposti ad analisi in diffrazione da polveri. Sono state realizzate analisi qualitative e quantitative al fine di determinare anche la quantità d'amorfo presente nei singoli campioni. Per ogni sistema è stata studiata l'evoluzione temporale delle fasi mineralogiche attraverso campioni a 2, 7 e 28 giorni di maturazione con rapporto acqua-solido 0,5 (**tabella 5.9 e 5.10**). Si può notare in ogni pattern analizzato i picchi dello standard interno (ZnO), inserito per quantificare l'amorfo, e i picchi relativi alle fasi presenti nel sistema, che variano con i giorni di maturazione.

Fase (wt%)	C	CAC40_6	55	CAC50_50			
	<b>2GG</b>	<b>7GG</b>	<b>28GG</b>	<b>2GG</b>	<b>7GG</b>	<b>28GG</b>	
Calcite	4,56	5,76	3,02	7,33	6,23	0,98	
Vaterite	8,28	3,69	1,25	4,38	4,29	0	
Aragonite	0,97	1,75	0,5	4,1	1,35	0	
Mullite	1,3	1,49	1,6	-	-	-	
Quarzo	0,6	0,65	0,64	0,18	0,05	0	
Straetlingite	3,56	16,76	39,26	2,94	37,22	47,6	
Katoite	3,04	5,31	11,03	0,07	0,12	2,06	
CAH8	1,55	0	0	5,61	0,28	0	
Gibbsite	12,76	5,8	0,7	7,37	0,53	0,39	
Gehlenite	3,45	2,84	1,24	4,09	2,81	2,67	
Pirite	1,9	1,57	1	-	-	-	
Idrotalcite	-	-	-	0,25	3,19	2,06	
Amorfo	57,98	54,34	39,7	63,65	43,9	44,23	

**Tabella5.9** - Composizione mineralogica delle ricette CAC40\_65 e CAC50\_50 a diversi giorni di maturazione.

La **figura 5.27** mostra il pattern di diffrazione della ricetta CAC40\_65 dopo 2, 7 e 28 giorni di maturazione. Il pattern mostra fasi residue non reagite provenienti dalla cenere volante: quarzo e mullite, le cui percentuali rimangono costanti. Il carbonato di calcio si presenta in 3 polimorfi differenti: calcite, vaterite e aragnonite. Sono, inoltre, presenti altre fasi minori tra cui la pirite che descrive bene il picco a 33° 20 e la gehlenite a 36,5° 20, residuo del CAC 40 che tende a reagire a seguito dell'idratazione. Il CAH8 è una fase fondamentale per l'idratazione dei cementi alluminosi, questa fase è presente solo a 2 giorni di maturazione e descrive i picchi a 6° e 14° 20, dopo 2 giorni di maturazione questi picchi scompaiono, poiché è una fase metastabile che nel tempo reagisce facendo precipitare katoite e per reazione con il silicio proveniente dalla loppa la straetlingite. La gibbsite si forma durante la decomposizione della CAH8, successivamente si destabilizza e si riduce. Il pattern di **figura 5.27** mostra i picchi caratteristici della gibbsite a 21,5° 20, della katoite a  $20^{\circ} 20$  e della straetlingite a 8°, 16,5° e 23° 20.

Il carbonato di calcio a differenza delle formulazioni che avevamo visto negli altri capitoli non è stabile, per ciò a 28 giorni di maturazione si è ridotta la percentuale.

Fase (wt%)	0	CAC80_3	30	CAC80_20			
	<b>2GG</b>	<b>7GG</b>	<b>28GG</b>	<b>2GG</b>	<b>7GG</b>	28GG	
Calcite	5,83	4,4	3,85	2,78	5,75	1,27	
Vaterite	4,2	4,27	0	6,3	1,51	1,85	
Aragonite	1,36	2,02	0	1,14	3,3	0,67	
Quarzo	-	-	-	0,15	0	0,05	
Straetlingite	3,72	22,05	30,64	4,97	23,29	24,36	
Katoite	3,54	4,4	3,85	1,41	3,73	1,81	
CAH8	-	-	-	0,11	0	0	
Gibbsite	20,98	8,08	5,76	5	4,52	0,6	
Amorfo	60,26	55,52	56	78,13	57,88	69,38	

**Tabella 5.10** - Composizione mineralogica delle ricette CAC80\_30 e CAC80\_20 a diversi giorni di maturazione.

La **figura 5.28** mostra il pattern di diffrazione della ricetta CAC50\_50. Le fasi principali individuate sono i 3 polimorfi del carbonato di calcio (calcite, vaterite e aragonite) e la straetlingite. Anche in questo sistema sono stati individuati la katoite, la gibbsite e la fase CAH8. L'evoluzione del sistema è molto simile al caso precedente: drastico aumento di straetlingite e katoite e riduzione delle altre fasi. Sono stati individuate inoltre piccole percentuali di idrotalcite e quarzo.

Le **figure 5.29 e 5.30** presentano rispettivamente il pattern di diffrazione delle ricette CAC80\_30 e CAC80\_20, l'andamento delle fasi costituenti anche in questo caso è lo stesso delle ricette precedenti: idratazione a straetlingite con aumento anche della katoite e riduzione di gibbdite. La fase CAH presenta picchi meno intensi nella ricetta CAC80\_20, mentre è assente nella CAC80\_30. L'assenza della

fase CAH8 a un giorno di maturazione in **figura 5.8** è legata probabilmente all'uso della loppa a 3  $\mu$ m, che essendo più fine è più reattiva e facilita la decomposizione di questa fase.



**Figura 5.27** - Diffrattogramma della ricetta CAC40\_65 a 2, 7 e 28 giorni di maturazione. Str, straetlingite; CAH8, fase d'idratazione della krotite; Kt, katoite; Cc, calcite; V, vaterite; Ar, aragonite; A-G, åkermanite-gehlenite; Py, pirite.



**Figura 5.28** - Diffrattogramma della ricetta CAC50\_50 a 2, 7 e 28 giorni di maturazione. Str, straetlingite; CAH8, fase d'idratazione della krotite; Kt, katoite; Cc, calcite; V, vaterite; Ar, aragonite; A-G, åkermanite-gehlenite.

In queste formulazioni sono assenti residui del cemento non ancora reagite.

L'amorfo contenuto in tutti i sistemi è parzialmente derivato dai costituenti: come abbiamo già detto sia la loppa che i cementi alluminosi presentano percentuali più o meno alte d'amorfo. A seguito dell'idratazione si produce la fase C-(N)-A-S-H, le cui percentuali ricadono nell'amorfo, poiché essendo poco cristallina non può essere indagata tramite le tecniche di diffrazione classiche. Inoltre, in tutti i sistemi l'amorfo tende a diminuire in favore della straetlingite.



**Figura 5.29** - Diffrattogramma della ricetta CAC80\_30 a 2, 7 e 28 giorni di maturazione. Str, straetlingite; CAH8, fase d'idratazione della krotite; Kt, katoite; Cc, calcite; V, vaterite; Ar, aragonite; A-G, åkermanite-gehlenite.



**Figura 5.30** - Diffrattogramma della ricetta CAC80\_20 a 2, 7 e 28 giorni di maturazione. Str, straetlingite; CAH8, fase d'idratazione della krotite; Kt, katoite; Cc, calcite; V, vaterite; Ar, aragonite; A-G, åkermanite-gehlenite

### CALCINAZIONE

La calcinazione avvenuta all'interno della muffola è stata eseguita per 4 ore prima a 1100°C, successivamente a 1250°C su campioni con maturazione a 7 giorni. I sistemi realizzati reagiscono positivamente alle alte temperature senza fondere. Nelle figure sottostanti sono riportati i pattern di diffrazione dei campioni a seguito della calcinazione a 1100° e 1250°C. La **tabella 5.11** mostra una schematizzazione delle componenti individuate nei sistemi calcinati. La ricetta CAC40\_65 mostra i picchi caratteristici della gehlenite e della ye'elemite [Ca4[Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>]SO4], picchi più minuti son invece quelli dell'anortite e merwinite [Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. A seguito della calcinazione a 1250°C la gehlenite è l'unica fase rimanente insieme alla hercynite [FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], uno spinello ferrico di neoformazione (**figura 5.31**).

La **figura 5.32** mostra il pattern di diffrazione della ricetta CAC50\_40, a 1100°C la gehlenite e l'anortite. A 1250°, oltre alla gehelenite anche l'anortite rimane stabile. Anche il sistema CAC50\_50, presente in **figura 5.33**, mostra la gehlenite, l'anortite e la ye'elemite, ma sono presenti anche picchi descritti dalla krotite, come a 22° e  $35^{\circ}$  20. A 1250°C l'anortite si decompone, ma rimangono la gehlenite e la ye'elenite, insieme a fasi di neoformazione: merwinite e spinello.

La **figura 5.34** presenta il pattern di diffrazione della formulazione CAC80\_30, caratterizzato dalla presenza della anortite e dalla soluzione solida åkermanitegehlenite, la presenza di una maggior componente magnesiaca è giustificata anche dai picchi più larghi; insieme a queste fasi a 1100°C sono presenti anche krotite e grossularia. A 1250°C scompare la componente magnesiaca della soluzione åkermanite-gehlenite: come si può notare le fasi principali sono l'anortite e la ghelenite in soluzione solida con l'åkermanite, quest'ultima è fondamentale per la resistenza dei sistemi alle alte temperature.

La formulazione CAC80\_20 è stata testata soltanto a 1100°C, il suo pattern è stato mostrato a **figura 5.18** ed è caratterizzato dalla serie åkermanite-gehlenite e picchi poco intensi di merwinite.

I picchi caratteristici della gehlenite sono più intensi nella formulazione a base di CAC 40, l'anortite ha picchi poco intensi nella formulazione a base di CAC 80 e, invece, assente nella CAC50\_50. Infine, sono presenti picchi più minuti rappresentativi della grossularia e della merwinite.



**Figura 5.31** – Pattern di diffrazione della ricetta CAC40\_65 calcinata a 1100° e 1250°c. G, gehlenite; An, anortite; Gr, grossularia; K, krotite; M, merwinite; Y, ye'elemite; H, hercynite.



**Figura 5.32** – Pattern di diffrazione della ricetta CAC50\_40 calcinata a 1100° e 1250°c. G, gehlenite; An, anortite; Gr, grossularia; K, krotite.



**Figura 5.33** – Pattern di diffrazione della ricetta CAC50\_50 calcinata a 1100° e 1250°c. G, gehlenite; An, anortite; Gr, grossularia; K, krotite; M, merwinite; Y, ye'elemite; S, spinello.



**Figura 5.34** – Pattern di diffrazione della ricetta CAC80\_30 calcinata a 1100° e 1250°c. G, gehlenite; An, anortite; Gr, grossularia; K, krotite.

CAC40_65		CAC50_40		CAC50_50		CAC80_30	
<b>1100</b> °	1250°	<b>1100</b> °	<b>1250</b> °	<b>1100</b> °	<b>1250</b> °	<b>1100</b> °	<b>1250</b> °
Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
						Х	
Х		Х	Х	х		Х	Х
				Х		Х	
	х						
х					Х		
				х		Х	
					х		
				Х	Х		
	CAC4 1100° X X	CAC40_65 1100° 1250° X X X X X	CAC40_65 CAC3	CAC40_65       CAC50_40         1100°       1250°       1100°       1250°         X       X       X       X         X       X       X       X         X       X       X       X         X       X       X       X         X       X       X       X	CAC40_65       CAC50_40       CAC3         1100°       1250°       1100°       1250°       1100°         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X         X       X       X       X       X       X <th>CAC40_65       CAC50_40       CAC50_50         1100°       1250°       1100°       1250°         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X&lt;</th> <th>CAC40_65       CAC50_40       CAC50_50       CAC3         1100°       1250°       1100°       1250°       1100°       1250°       1100°         <math>X</math> <math>X</math></th>	CAC40_65       CAC50_40       CAC50_50         1100°       1250°       1100°       1250°         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X       X         X       X       X       X<	CAC40_65       CAC50_40       CAC50_50       CAC3         1100°       1250°       1100°       1250°       1100°       1250°       1100° $X$

 Tabella 5.11 - Composizione dei campioni refrattari calcinati.



**Figura 5.35** – a) campioni testati dopo le prove meccaniche; b) campioni calcinati a  $1100^{\circ}$ C; c) campioni calcinati a  $1400^{\circ}$ C.

# DATI SEM E EDS

Le formulazioni sono state sottoposte ad analisi morfologiche e microstrutturali tramite il microscopio elettronico a scansione (SEM) e sono stati campionati punti analisi tramite misure di fluorescenza X indotta dagli elettroni (EDX: energy dispersive X-ray fluorescence), associata al SEM, per determinare la composizione chimica.

# Campioni non calcinati

Le sezioni lucide realizzate per questi primi campioni sono state realizzati su campioni maturati per un giorno. La **figura 5.36** mostra le immagini al SEM della sezione lucida della ricetta CAC40\_20.



**Figura 5.36** - Immagine al SEM della ricetta CAC40\_20 a un giorno di maturazione con visibili fasi di straetlingite.

La struttura del materiale è molto eterogenea; la **figura 5.36b** mostra un'elevata porosità. Il campione è caratterizzato da piccole particelle di dimensioni micrometriche molto irregolari (**figura 5.36c e 5.36d**), immersi in una matrice fine e omogenea; i dati EDS confermano si tratta di loppa ancora non reagita (**figura 5.37**). La figura mostra diverse particelle di forma irregolare e più chiare rispetto alla loppa: si tratta probabilmente di particelle di cemento alluminoso ancora non reagite (**figura 5.37**). Infine, sono visibili i piccoli cristali stretti e allungati della straetlingite (**figura 5.37**, **5.38 e 5.39**), hanno un aspetto fibroso. La straetlingite cresce nelle porosità lasciate libere dalla loppa in dissoluzione.



**Figura 5.37** - Immagine al SEM della ricetta CAC40\_20 a un giorno di maturazione con visibili fasi di straetlingite.



**Figura 5.38** - Immagine al SEM della ricetta CAC40\_20 a un giorno di maturazione con visibili fasi di straetlingite.



**Figura 5.39** - Immagine al SEM della ricetta CAC40\_20 a un giorno di maturazione con visibili fasi di straetlingite.

La ricetta CAC80\_10 è molto porosa (**figura 5.40**), potrebbe derivare dallo shrinkage iniziale del materiale associato alla reazione del cemento alluminoso con la loppa e la formazione di stratlingite. La sezione mostra le particelle della loppa di dimensione di pochi  $\mu$ m (**figura 5.40**). La matrice è poco abbondante rispetto al caso precedente e ricca in alluminio, silicio e calcio (**figura 5.40**). La formulazione CAC 80\_20 mostra a differenza della prima una minor porosità (**figura 5.40 e 5.42**). Le particelle irregolari e micrometriche della loppa sono immerse in una matrice fine e omogenea (**figura 5.40 e 5.42**). Anche in questa formulazione sono ben visibili i cristalli di straetlingite (**figura 5.41 e 5.44**). La ricetta CAC80\_10+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mostra ancora una volta una minor porosità rispetto le formulazioni precedenti. Le particelle irregolari loppa sono immerse all'interno della matrice, fine e omogenea

(**figura 5.45**). Rispetto alle formulazioni precedenti non vi è traccia di straetlingite, confermando quanto visto in precedenza con le misure XRD.



Figura 5.40 - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_10 a un giorno di maturazione.



**Figura 5.41** - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_10 a un giorno di maturazione con idratazione a straetlingite ben visibile.



Figura 5.42 - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_20 a un giorno di maturazione.



**Figura 5.43** - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_20 a un giorno di maturazione con fasi di straetlingite ben evidenti.



Figura 5.44 - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_10+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a un giorno di maturazione.

Le sezioni lucide del campione CAC50\_50 sono state realizzate dopo 28 giorni di maturazione. La struttura della formulazione è molto eterogenea: la porosità è ben visibile in nero e le particelle di loppa ancora non reagite (**figura 5.45**). Insieme a queste sono visibili fasi d'idratazione del cemento alluminoso, ricchi in calcio e alluminio, vicino a prodotti di neoformazione generati dalla reazione tra il CAC 50 e la loppa in dissoluzione (**figura 5.46 e 5.47**).





Figura 5.45 - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_30 a 7 giorni di maturazione di maturazione.





**Figura 5.47** - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_30 a 7 giorni di maturazione di maturazione con particella di cemento alluminoso anidra residua.

La formulazione CAC40\_65 è stata sottoposta ad analisi al SEM dopo 7 giorni di maturazione. Il sistema è molto eterogeneo, sono distinguibili le porosità in nero, le particelle di loppa in grigio chiaro e le particelle di cenere volante riconoscibili per la forma sferica (**figura 5.48 e 5.49**). Le particelle di loppa sono di dimensione dell'ordine dei µm immerse in una matrice ricca in calcio e alluminio (**figura 5.49**), alcune di queste sono particolarmente ricche in calcio e ferro e, quindi, risultano più chiare (**figura 5.49**). La composizione della matrice dipende molto dall'intorno

microstrutturale che lo caratterizza, in generale risulta arricchita in alluminio e calcio, data la presenza del 65% di CAC40 (**figura 5.49 e 5.50**). Le particelle sferiche di cenere volante sono ricche in silicio e alluminio e sono grandi pochi  $\mu$ m. Insieme a queste componenti sono state individuate particelle di CAC40 residuo in dissoluzione, si tratta di grandi particelle arricchite in calcio e alluminio (**figura 5.49**). Inoltre, sono state individuate piccole particelle prismatiche presenti in **figura 5.49** ricche in calcio, silicio e alluminio.



Figura 5.48 - Immagine al SEM della ricetta CAC40\_65 a 7 giorni di maturazione di maturazione.



**Figura 5.49** - Immagine al SEM della ricetta CAC40\_65 a 7 giorni di maturazione di maturazione con particelle sferiche di cenere volante, particelle di loppa e particelle di CAC non reagite.



**Figura 5.50** - Immagine al SEM della ricetta CAC40\_65 a 7 giorni di maturazione di maturazione con particelle sferiche di cenere volante, particelle di loppa e particelle di CAC non reagite.

La sezione lucida della ricetta CAC80\_30 è stata anch'essa realizzata a 7 giorni di maturazione. Il sistema appare molto poroso ed è caratterizzato dalle particelle micrometriche della loppa (**figura 5.51**), alcune delle quali arricchite in ferro (**figura 5.52**). Le particelle di loppa sono circondate da una matrice fine e omogenea, ricca in calcio, allumino e silicio - la composizione è molto simile alla straetlingite, vista nelle formulazioni precedenti, ma presenta una morfologia molto diversa.



Figura 5.51 - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_30 a 7 giorni di maturazione.



**Figura 5.52** - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_30 a 7 giorni di maturazione di maturazione con particolare delle particelle di loppa non reagita.

# Campioni calcinati

I sistemi calcinati sono stati studiati a seguito della calcinazione a 1100°C, avvenuta dopo 7 giorni di maturazione. Tutte le composizioni mostrano un notevole aumento della porosità, causato dalla decomposizione delle fasi instabili alle alte temperature.

Il sistema CAC40\_65 (**figura 5.53**) mostra particelle di colore grigio chiaro ricche in alluminio e calcio, descrivibili come particelle di grossite; le particelle più chiare sono legate al maggior contenuto in calcio e in ferro, che nel CAC40 è maggiore rispetto agli altri, mentre le particelle più scure presentano un maggior contenuto in silicio, alcune di queste potrebbero giustificare la presenza di fasi della soluzione solida delle meliliti (**figura 5.54 e 5.56**). sono presenti anche particelle con nucleo arricchito in silicio e bordi arricchiti in calcio, dovuti a probabili reazioni della cenere volante (**figura 5.55**).



Figura 5.53 - Immagine al SEM della ricetta CAC40\_65 calcinata.





Figura 5.54 - Immagine al SEM della ricetta CAC40\_65 particolari calcinata con particelle arricchite in calcio e alluminio.



CAC40\_65 particolari particelle arricchite in silicio.



**Figura 5.56** - Immagine al SEM della ricetta CAC40\_65 calcinata con particolari particelle arricchite in silicio, calcio e alluminio.

La ricetta CAC50\_50 è caratterizzata da particelle poligonali ricche in calcio, silicio e alluminio, riconoscibili come fasi di meliliti (**figura 5.58**), la presenza di zolfo è attribuibile alla ye'elemite (**figura 5.59**). Le fasi a base esclusivamente di calcio e alluminio giustificano la presenza di grossite (**figura 5.59**).




Figura 5.57 - Immagine al SEM della ricetta CAC50\_50 calcinata.



 $\label{eq:Figura 5.58} \textbf{Figura 5.58} - \textbf{Immagine al SEM della ricetta CAC50\_50 calcinata contenete cristallo di gehlenite.}$ 



**Figura 5.59** - immagine al SEM della ricetta CAC50\_50 calcinata contenenti strutture derivate dal CAC.

La ricetta CAC80\_30 mostra una porosità molto tortuosa (**figura 5.60**). La composizione delle fasi è molto omogenea: ricche in calcio e silicio con alluminio, le piccole percentuali di magnesio confermano si tratti di meliliti (**figura 5.61 e 5.62**). Le fasi più scure a base di calcio e allumino con bassi tenori di zolfo potrebbero essere individuate come ye'elinite (**figura 5.63**).





Figura 5.60 - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_30 calcinata.



Figura 5.61 - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_30 calcinata con zone arricchite in calcio.



Figura 5.62 - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_30 calcinata con particelle di gehlenite.



Figura 5.63 - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_30 calcinata con particelle di ye'elemite.

La ricetta CAC80\_20 presenta una struttura molto complessa (**figura 5.64**). I componenti grigio chiaro con contorni ben definiti hanno una composizione a base di calcio e silicio, i tenori variabili di alluminio e magnesio indicano si possa trattare di minerali del gruppo delle meliliti (**figura 5.65**). Sono inoltre presenti particelle ricche in ferro, proveniente dalla loppa, e particelle ricche in silicio, probabilmente quarzo di neoformazione (**figura 5.65**).



Figura 5.64 - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_20 calcinata.



**Figura 5.65** - Immagine al SEM della ricetta CAC80\_20 calcinata con particelle di gehlenite e frammenti di arricchiti in ferro.

# Aggiunte minerarie

Proseguiamo lo studio dei sistemi a base di loppa d'altoforno e cementi alluminosi inserendo nelle formulazioni aggiunte minerarie. Le aggiunte minerarie sono materiali allo stato secco aggiunte in macinazione (se la miscela viene fatta in cementeria), lo scopo è di migliorare le proprietà del legante come la resistenza meccanica o la reattività (Taylor, 1990).

In questa fase sono stati aggiunti:  $Li_2CO_3$ , come accelerante, e la colemanite, come ritardante.

### AGGIUNTA DI LI2CO3

Alla formulazione CAC80\_20 è stato aggiunto una bassa percentuale di carbonato di litio  $(Li_2CO_3)$ : 0,12%. Il carbonato di litio ha eccellenti poteri acceleranti (Provis, 2004), i sistemi a base di cemento alluminoso accelerano la presa anche per piccole percentuali di sali di litio in meno di un'ora (Matusinovic et al., 1994). Aspetto negativo è il costo molto elevato, essendo il carbonato di litio poco comune (I.R. Oliveira et al., 2009).

Il sistema testato ha fatto presa molto velocemente, in 1-2 ore. Successivamente il campione è stato sottoposto ad analisi in diffrazione da polveri a 1 e 7 giorni di maturazione. La figura 5.66 mostra il pattern di diffrazione per il sistema contenente Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mentre i dati d'analisi quantitativa sono riportatati in tabella **5.12**. A 1 giorno di maturazione il sistema è costituito per più di metà d'amorfo, le principali fasi che si formano so: la gibbsite, la jennite (silicato di calcio,  $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6 \cdot 8H_2O$ , è parte del C-S-H che precipita) e la katoite. Le fasi minori sono, invece: la katoite, la bayanite, la calcite e piccole percentuali di grossite ancora non reagita. Insieme a queste precipita una fase a base di litio: LiH(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O. Dopo 7 giorni, i picchi caratteristici di jennite e gibbsite spariscono e si si riducono d'intensità i picchi di tutte le fasi precedentemente individuate, appaiono invece i picchi della straetlingite, che come avevamo già visto (tabella 5.3) rappresenta ancora una volta la principale fase dopo l'idratazione. L'amorfo, quantificata con l'utilizzo dello standard interno zincite, deriva in parte dalla loppa ed in parte è di neoformazione, dovuto alla precipitazione di C-A-S-H, aumenta dopo 7 giorni di maturazione.

Confrontando i dati appena discussi con quelli privi di  $Li_2CO_3$ , è possibile dedurre che il carbonato di litio in un primo momento inibisce la precipitazione di straetlingite, favorendo la formazione di gibbsite e jennite, quindi del C-S-H, a seguito della quale il sistema fa presa, mentre la percentuale d'amorfo è simile. A

151

7 giorni di maturazione la jennite e la gibbsite scompaiono e precipita la straetlingite, come già detto questo fenomeno è legato alla presenza del carbonato di litio, che a contatto con l'acqua va in soluzione e inibisce la formazione di straetlingite: infatti, la krotite del CAC 80 va in soluzione a contatto con l'acqua secondo la reazione (1), successivamente l'alluminio in soluzione si riduce, poiché reagisce con il litio, facendo precipitare LiA secondo la reazione (2).

$$Ca(AlO_2)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2AlO_2^{-} \tag{1}$$

$$\mathrm{Li}^{+} + 2\mathrm{AlO}_{2}^{-} + 6\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{LiH}(\mathrm{AlO}_{2})_{2} \cdot 5\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{OH}^{-}$$

$$\tag{2}$$

Il calcio in soluzione non forma più la straetlingite e reagisce con il silicio facendo precipitare il C-S-H (jennite), permettendo così la presa (Matusinovic et al., 1994). A 7 giorni di maturazione precipita la straetlingite e aumenta l'amorfo, i valori di percentuali ottenuti sono maggiori rispetto alla ricetta senza carbonato di litio. Le fasi formatesi ad un giorno si sono destabilizzate e probabilmente incomincia un'idratazione simile a quella del cemento alluminoso, come vedremo inseguito.

$\mathbf{F}_{0,0}$	CAC80_20		
Fase (wt%)	1 G	7 GG	
Straetlingite	0	27,95	
Jennite	5,88	0	
Gibbsite	7,43	0	
Grossite	0,8	0,1	
Katoite	4,87	3	
Bayenite	2,41	0	
LiA	3,4	1,5	
Calcite	2,37	0	
Amorfo	62,96	67,5	

Tabella 5.12 – Composizione della formulazione contenente Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> maturato 1 e 7 giorni.



**Figura 5.66** - Diffrattogramma della ricetta CAC80\_20 contenente Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Str, straetlingite; J, jennite;Li, LiA; K, katoite; Gb, gibbsite; Gr, grossite.

### AGGIUNTA DI COLEMANITE

Il boro è ampiamente utilizzato nei reattori nucleari per la sua capacità di assorbire i neutroni a causa della sua sezione d'urto molto grande (Oto et al., 2013). Scopo di questa fase d'analisi è stato quello di inserire all'interno del cemento alluminoso grandi quantità di boro per poterlo rendere un materiale valido per schermare i neutroni, la difficoltà di questo sistema è il tempo di setting tropo lungo. Infatti, il maggior limite della produzione di cementi contenenti lo ione borato sta nella reattività del sistema troppo bassa; già studi precedenti mostrano come il cemento Portland contenente borati sia fortemente poco reattivi (Davraz, 2015); il boro funge da ritardante (Shi et al., 2006). Il boro viene inserito nei nostri sistemi a base di CAC 80 e loppa d'altoforno sottoforma di colemanite. La colemanite  $[Ca(B_3O_4(OH)_3)(H_2O)]$  è uno dei principali minerali di boro presenti in natura, usato soprattutto per la produzione di acido borico.

È necessario alzare il pH del sistema per poter accelerare un sistema contenente borati, per far ciò esistono diverse strategie e prevedono la realizzazione di cementi di miscela a base di cemento Portland e una componente che si disciolga velocemente e reagisca in modo da intrappolare il boro all'interno di una fase B-AFm. Le strategie più comuni prevedono l'utilizzo di calce o cementi calcio solfoalluminosi o cemento alluminoso (Champenois et al., 2012). Le formulazioni testate sono riportate in **tabella 5.13**, si tratta di sistemi costituiti dal 50% di colemanite, loppa d'altoforno con  $D_{50}$  di 10µm e CAC 80. Al fine di migliorare la reattività è stato inserito anche il 5% di MgO e la cenere volante alla formulazione base. I sistemi sono stati testati in calorimetria con rapporto acquasolido di 0,5 per valutare la diversa reattività.

Componenti (wt%)	CAC80	Loppa	Colemanite	MgO	FA
CAC80_10	10	40	50	0	0
CAC80_20+Mg	20	25	50	5	0
CAC80_20 +Mg+FA5%	20	20	50	5	5
CAC80_20 +Mg+FA10%	20	15	50	5	10

 Tabella 5.13 - Composizione delle formulazioni a base di colemanite.

#### Calorimetria isoperibolica

La **figura 5.67** mostra l'andamento del flusso di calore a seguito della reazione. I sistemi sono molto poco reattivi: le formulazioni contenenti il 10% e 20% di CAC 80 non fanno presa del tutto e rimangono plastici, per tale motivo è stato necessario aspettare più di 4 giorni affinché i sistemi potessero reagire del tutto. Il principale picco d'idratazione sopraggiunge a circa 110 ore dall'inizio della reazione. La presenza di ossido di magnesio e cenere volante accelera la reazione fino a più 10 ore; la formulazione contenente il 5% di MgO e il 10% di cenere volante risulta, quindi, la più reattiva e il principale picco d'idratazione è a 96 ore. La formulazione a base del 10% di CAC80 è poco reattiva e anch'essa mostra 96 ore il picco principale, ma è poco intenso. La velocità d'idratazione dei sistemi è simile, ma il grado d'idratazione finale è più basso per la CAC80\_10 (**figura 5.68**).



**Figura 5.67** - Flusso di calore (w/g) vs tempo (h) della formulazione CAC80\_10 (in blu), CAC80\_20+mg (in grigio), CAC80\_20 +Mg+FA5% (in giallo) e CAC80\_20 +Mg+FA10% (in arancione).



**Figura 5.68** – Calore d'idratazione (j/g) vs tempo (h) della formulazione CAC80\_10 (in blu), CAC80\_20+mg (in grigio), CAC80\_20 +Mg+FA5% (in giallo) e CAC80\_20 +Mg+FA10% (in arancione).

### Dati XRD

Dalla prima fase d'analisi della reattività dei sistemi sono state realizzate prove empiriche per valutare quale composizione facesse presa più velocemente. Al termine del test è stata estratta una formulazione che inizia a indurirsi dopo un giorno e fa presa definitivamente dopo 4 giorni di maturazione. La **tabella 5.13** mostra la composizione: è un sistema contenete il 50% di colemanite e 20% di CAC 80, grazie ai dati calorimetrici raccolti in precedenza è stato possibile sostituire parte della loppa con  $D_{50}$  di 10 µm con il 10% di cenere volante e il 10% di calce. L'utilizzo della calce per accelerare i sistemi contenenti colemanite è già noto in letteratura, come è stato detto in precedenza.

Il sistema in diffrazione (**figura 5.69**) mostra fasi a base di boro di neoformazione: l'ettringite di boro, un'altra fase B-AFm e l'exaidroborite. L'ettringite al boro [Ca6Al2B4O6(OH)18·30H2O] è simile ad un ettringite normale, anch'essa è una fase AFt, quindi presenta un abito prismatico con una struttura interna a colonne, la cui composizione è {Ca<sub>3</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>]·12H<sub>2</sub>O}<sup>3+</sup>, costituita da ottaedri di (Al,Fe)(OH)<sub>6</sub> alternati a gruppi di poliedri CaO<sub>8</sub> che condividono gli spigoli. Ciascun atomo di calcio coordina inoltre 4 molecole di H<sub>2</sub>O i cui idrogeni formano la superficie esterna della colonna. Lo spazio tra i canali è occupato per 2/3 da tetraedri di borato B(OH)<sup>4-</sup>, invece del solfato (Champenois et al., 2012). La fase B-AFm [(C<sub>3</sub>A·Ca (B (OH)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Ca (OH)<sub>2</sub>·36H<sub>2</sub>O)] è costituita da un layer e positivo [Ca<sub>3</sub>Al (OH)<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O]<sup>3+</sup> alternato anziché al solfato da un gruppo anionico contenete boro B (OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, in cui ogni atomo di B coordina 4 gruppi OH. Ogni layer è impilato in direzione normale rispetto all'asse c e formano celle unitarie esagonali. L'exaidroborite [Ca<sub>2</sub>(B<sub>8</sub>O<sub>13</sub>(OH)<sub>2</sub>)] è un idrossido del boro.

Sono ancora presenti alte percentuali di colemanite residua. Tra le fasi individuate sono presenti piccole percentuali di calcite e quarzo e mullite, residua della cenere volante (**tabella 5.15**).

Componenti (wt%)	Colemanite	CAC 80	FA	Ca(OH) <sub>2</sub>	Loppa 10µm
CAC80_Col	50	20	10	10	10

 Tabella 5.14 – Composizione della formulazione a base di colemanite.

Fasi (wt%)	CAC80+COL50%		
Colemanite	28,17		
Ettringite al B	3,63		
B-AFt	12,54		
Exaidroborite	11,2		
Calcite	0,74		
Quarzo	0,44		
Mullite	0,6		
Amorfo	42,7		

Tabella 5.15 – Composizione del sistema a base di CAC 80 e colemanite.



**Figura 5.37** – Pattern di diffrazione della formulazione a base di CAC80 e colemanite. Et, ettringite al boro; B-AFt; B(OH), exaidroborite; C, colemantie; M, mullite; Cc, calcite; Qz, quarzo.

### Discussione

I sistemi analizzati in questo capitolo sono formulazioni refrattarie a base di loppa d'altoforno e cementi alluminosi, contenete differenti tenori di alluminio: come abbiamo già detto, il cemento alluminoso è un particolare legante molto reattivo e con ottime proprietà meccaniche e refrattarie. La presa da parte dei sistemi avviene in tempi rapidi, dopo circa 5 ore dall'inizio della reazione tutti i sistemi mostrano il picco d'idratazione (figura 5.1 e 5.3). L'intensità dei picchi d'idratazione dipende dal contenuto d'alluminio del sistema: infatti, le formulazioni a base di CAC 80 mostrano picchi d'idratazione più intensi. Nonostante le differenze chimiche, la velocità di idratazione sembra dipendere dal contenuto in loppa, indipendentemente dal tipo di CAC usato: le formulazioni a base di 40% e 50% di CAC 50 mostrano i picchi d'idratazione ritardati (figura 5.22). In presenza di carbonato di sodio i sistemi a base di cemento alluminoso risultano essere più reattivi (figura 5.1 e 5.3): la presenza del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> favorisce la precipitazione rapida di calcite e altri polimorfi, poiché il carbonato di sodio si discioglie rapidamente e reagisce con il calcio proveniente dal CAC facendo precipitare CaCO<sub>3</sub>. L'aggiunta di un ulteriore componente reattiva al sistema cambia la reattività delle formulazioni: l'aggiunta di metacaolino al sistema a base di CAC 80 e cenere volante per il CAC 40 rende le formulazioni molto più reattive (**figura 5.22**).

Tutti i sistemi presentano soprattutto per brevi maturazioni un abbondante percentuale d'amorfo, legato sia a fasi residue provenienti soprattutto dalla loppa, ma anche alla precipitazione di C-A-S-H. I sistemi a pochi giorni di maturazione mostrano i picchi caratteristici del CAH, che è una fase fondamentale durante l'idratazione del sistema. La krotite [CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] è uno dei costituenti principali del cemento alluminoso, a seguito dell'inizio della reazione la fase va incontro a un processo d'idratazione e si forma una nuova fase parzialmente cristallina CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (n=5-8): i pochi dati relativi alla struttura atomica di questo prodotto d'idratazione suggeriscono una struttura simile alla gibbsite, in cui l'alluminio coordina sei gruppi OH<sup>-</sup> (Guirado et al., 1998), insieme a questi sono presenti molecole d'acqua; a condizioni ambiente si forma un mix di fasi d'idratazione esagonali CAH<sub>10</sub> e CAH<sub>8</sub>, insieme a piccole percentuali di gibbsite (Taylor, 1990). Queste fasi sono metastabili, quindi dopo lunghi periodi d'idratazione o aumentando la temperatura al di sopra di 20°C si destabilizzano e iniziano a reagire secondo le reazioni (1) e (2):

$$3CAH_{10} \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3 + 18H \tag{1}$$

$$3CAH_8 \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3 + 12H \tag{2}$$

Questo processo di trasformazione dalla CAH<sub>10</sub> fino alla C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> prende il nome di conversione e produce una nuova fase cubica, detta katoite, con struttura idrogranato. La reazione impiega diversi anni prima di raggiungere il completamento e dipende dall'umidità e soprattutto dalla temperatura; insieme alla katoite si forma gibbsite e viene liberata acqua. La formazione della katoite implica un aumento di porosità con formazione di micro-crak e quindi una perdita di resistenza meccanica: infatti, la formazione della katoite attraverso il processo descritto dalla reazione (1) riduce il volume fin del 50%, come dimostrano anche le immagini SEM.

L'alto contenuto in straetlingite presente in tutte le formulazioni è dovuto alla reazione tra il cemento alluminoso e la loppa d'altoforno: infatti, le fasi  $CAH_{10}$  e  $CAH_8$  possono incorporare silicio proveniente dalla loppa in dissoluzione durante

la fase d'idratazione e precipitare straetlingite secondo le reazioni 3 e 4 (N.Y. Mostafa et al. 2012):

$$2CAH_{10} + S \rightarrow C_2ASH_8 + AH_3 + 9H$$
(3)

$$C_2AH_8 + S \to C_2ASH_8 \tag{4}$$

L'alto contenuto in silice favorisce anche la precipitazione del C-(N)-A-S-H per reazione tra la krotite e la silice proveniente ancora una volta dalla loppa. Il calcio e l'alluminio, provenienti dal CAC, reagiscono facendo precipitare il gel allumino silicatico, la cui composizione finale dipende dalle componenti del sistema (L. Reig et al., 2016). Nonostante ciò la precipitazione della straetlingite è fortemente favorita: infatti, la straetlingite è il prodotto d'idratazione primario (**tabella 5.9 e 5.10**), questo è ben visibile anche dalle immagini al SEM (**figura 5.37 e 5.43**), in cui è ben distinguibile la struttura fibrosa della straetlingite. Aggiungendo al sistema il Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> la precipitazione della straetlingite e inibita e si forma C-S-H che accelera il setting del sistema.

I sistemi prodotti per i test di calcinazione forniscono utili informazioni riguardo l'evoluzione mineralogica delle formulazioni. Tutti i sistemi (eccetto CAC80\_30) mostrano piccole quantità di CAH8 a 2 giorni di maturazione, successivamente la fase scompare e aumenta la straetlingite e katoite, a 2 giorni di maturazione le fasi sono già presenti in basse concentrazioni, a 28 giorni la straetlingite supera il 20% in tutte le formulazioni, mentre la katoite aumenta attestandosi però a basse percentuali. La gibbsite è uno tra i principali prodotti d'idratazione: come abbiamo visto si forma dalla decomposizione dei CAH<sub>10</sub> e CAH<sub>8</sub> secondo le reazioni 1 e 2, proseguendo l'idratazione si destabilizza e si riduce la percentuale di gibbsite presente.

I dati delle prove meccaniche mostrano una netta dipendenza dei sistemi dal rapporto acqua-solido. La formulazione CAC50\_20 mostra una perdita di resistenza meccanica con un rapporto di 0,5 legata alla riduzione della densità (**figura 5.10 e 5.11**). Le resistenze meccaniche dipendono, inoltre, anche dal contenuto in cemento alluminoso: le formulazioni elaborate CAC40\_65 e CAC50\_50 mostrano valori di resistenza meccanica più alti della CAC50\_20, poiché hanno percentuali maggiori di cemento alluminoso. La ricetta CAC80\_20 ha valori di resistenza maggiori e un

andamento simile alla CAC50\_20, ovvero entrambi sviluppano una perdita di resistenza dopo 7 giorni di maturazione, da ciò è possibile dedurre che: per le medesime formulazioni le resistenze dipendono dal contenuto d'alluminio del CAC e i sistemi composti esclusivamente da cemento alluminoso e loppa presentano una perdita di resistenza dopo 7 giorni di maturazione. La perdita di resistenza meccanica a 28 giorni di maturazione è una peculiarità riscontrata esclusivamente nelle formulazioni prive di metacaolino e cenere volante. L'utilizzo della cenere volante migliora le proprietà meccaniche, perché la cenere riduce la porosità (**figura5.24, 5.23 e 5.49**) e precipita il maggior tasso di straetlingite per reazione del silicio (N.Y. Mostafa et al., 2012), questo è visibile anche nella formulazione contenente metacaolino, CAC80\_30, che presenta un maggior contenuto in straetlingite rispetto alla CAC80\_20. La straetlingite è anche la fase che apporta maggior resistenza meccanica al sistema (I. Santacruz et al, 2015).

A seguito della calcinazione aumenta la porosità nei campioni, questo dato è confermato dalle immagini al SEM e dalla diminuzione di densità. Nonostante ciò, i campioni sottoposti a calcinazione a 1100°C mostrano un notevole miglioramento della resistenza meccanica, legata probabilmente alla precipitazione della gehlenite e dell'anortite. I cristalli di gehlenite sono visibili anche al SEM (**figura 5.58, 5.63, 5.65**).

Aggiungendo MgO al sistema aumenta la velocità d'idratazione e favorisce la precipitazione dell'idrotalcite. La presenza di un maggior contenuto in magnesio non produce problemi durante la calcinazione, dopo 4 ore a 1100°C il sistema non subisce fusione, ma si presenta un maggior contenuti in åkermanite (**figura 5.19 e 5.20**), per cui a temperature più alte si fonde prima.

L'aggiunta di colemanite alla formulazione ritarda il setting del sistema, tuttavia è stato possibile realizzare una formulazione contenete il 50% di colemanite sfruttando l'effetto combinato della cenere volante e della calce, che migliorano le proprietà di reattività del sistema. La formulazione fa presa dopo circa un giorno e trattiene il boro all'interno della fase di ettringite al boro.

# **CAPITOLO 6**

## Cementi supersolfatati

In quest'ultimo capitolo sono stati testati leganti a base di loppa d'altoforno e attivati tramite solfati di calcio (gesso, CaSO<sub>4</sub>) e una piccola percentuale di attivatore alcalino (clinker), questo tipo di leganti prende il nome di cementi supersolfatati. In questo caso è possibile, quindi, ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub>, riutilizzando materiali di scarto. I vantaggi dei cementi supersolfatati rispetto al cemento Portland ordinario sono: maggior resistenza all'attacco dai solfati e minor calore d'idratazione (Sha et al., 2014).

In quest'ultimo capitolo è stato utilizzato il gesso rosso, sottoprodotto ottenuto per neutralizzazione dell'acido usato per l'estrazione del  $TiO_2$  dall'ilmenite, si produce per reazione tra il carbonato di calcio e l'acido solforico secondo la reazione (1):

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \downarrow + H_2O \tag{1}$$

Questo processo favorisce la precipitazione di metalli ancora in soluzione, in particolare il ferro che precipita come solfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>), che dona il colore rosso al materiale.

Componenti (wt%)	CEM I	<b>Loppa</b> 10µm	Gesso rosso	Gesso Aldrich
CEM I_50	50	30	20	0
CEM I_30	30	50	20	0
CEM I_10	10	70	20	0
CEM I_5	5	75	20	0
CEM I_Gy_20	5	75	0	20
CEM I_Gy_15	5	80	0	15

**Tabella 6.1** – Formulazioni a base di gesso testate.

Le

formulazioni realizzate sono riportate in tabella 6.1. Le prime formulazioni

contengono il 20% di gesso rosso e CEM I e loppa variabile. Le ultime due formulazioni sono a base di gesso Aldrich e sono state scelte elaborate partendo dai risultati di M.E. Bazaldúa-Medellín et al. (2013).

Le formulazioni a base di gesso rosso sono state testate con rapporto acqua-solido 0,5 e 0,3 con lo 0,2% di PCE, mentre le formulazioni contenenti il gesso Aldrich sono state testate soltanto con rapporto acqua-solido di 0,5 senza l'utilizzo delle PCE.

#### **CALORIMETRIA ISOPERIBOLICA**

La **figura 6.1** mostra il flusso di calore per le formulazioni contenenti il 20% di gesso rosso con rapporto acqua-solido di 0,5. Dopo al picco di pre-induzione che si sviluppa nei primi istanti segue la fase dormiente la cui durata dipende essenzialmente dal contenuto in clinker presente: maggiore è il quantitativo di CEM I, prima sopraggiunge il picco d'idratazione principale. L'intensità del picco subisce una riduzione e un ritardo aumentando il contenuto in loppa e riducendo quello del CEM I. Il primo picco a sopraggiungere a circa 8 ore dall'inizio della reazione è quello della formulazione con il 50% di CEM I, usata come riferimento, il picco d'idratazione principale dell'altre formulazioni sopraggiunge successivamente a 12 e 48 ore dall'inizio della reazione. Il grado d'idratazione finale è simile eccetto per la formulazione a contenete il 50% di CEM I, che ha un grado d'idratazione molto più alto (**figura 6.2**).

Le ricette contenenti il 20% di gesso e un rapporto acqua-solido di 0,3 presentano l'aggiunta di PCE come additivo, la **figura 6.3** mostra il picco di pre-induzione nei primi istanti per tutte le formulazioni, a circa 12 ore si interrompe la fase dormiente e sopraggiunge il picco d'idratazione sia per la formulazione di riferimento a base di 50% di CEM I che per quella con il 30% di CEM I; le restanti formulazioni hanno picchi d'induzione ritardati e poco intensi. Rispetto alla formulazione priva di PCE, i picchi risultano essere più stretti e intensi in presenza di un alto contenuto in CEM I, mentre le formulazioni contenenti il 10% e il 5% di CEM I sviluppano un flusso di calore molto basso, simile ai sistemi con rapporto acqua-solido di 0,5. Il grado d'idratazione per la formulazione di riferimento è molto simile al sistema con rapporto acqua-solido di 0,5, mentre i 3 sistemi a base di gesso hanno gradi

d'idratazione più bassi, il grado d'idratazione aumenta in proporzione al CEM I (figura 6.4)

Passando adesso ai sistemi contenenti il gesso Aldrich, la **figura 6.5** mostra l'andamento del sistema con rapporto acqua-solido 0,5 senza l'utilizzo di PCE. Il picco d'idrazine principale sopraggiunge a 8 ore dall'inizio della reazione, nonostante il minor contenuto in CEM I, la formulazione presenta un andamento simile a quella contenente il 30% di CEM I, ma con un grado d'idratazione maggiore (**figura 6.6**); l'andamento di formulazioni simili è stato già osservato in letteratura (M.E. Bazaldúa-Medellín et al., 2015). Il picco d'idratazione della formulazione contenente il 15% di gesso è poco intenso, si sviluppa intorno a 20 ore dalla reazione e presenta un basso grado d'idratazione (**figura 6.5 e 6.6**).



**Figura 6.1** - Flusso di calore (w/g) vs tempo (h) delle formulazioni contenti il 20% di gesso e 5% di CEM I (in giallo), 10% di CEM I (in grigio), 30% di CEM I (in arancione) e 50% di CEM I (in blu) con rapporto acqua-solido a 0,5.



**Figura 6.2** – calore d'idratazione (j/g) vs tempo (h) delle formulazioni contenti il 20% di gesso e 5% di CEM I (in giallo), 10% di CEM I (in grigio), 30% di CEM I (in arancione) e 50% di CEM I (in blu) con rapporto acqua-solido a 0,5.



**Figura 6.3** - flusso di calore (w/g) vs tempo (h) delle formulazioni contenti il 20% di gesso e 5% di CEM I (in giallo), 10% di CEM I (in grigio), 30% di CEM I (in arancione) e 50% di CEM I (in blu) con rapporto acqua-solido a 0,3.



**Figura 6.4** – calore d'idratazione (j/g) vs tempo (h) delle formulazioni contenti il 20% di gesso e 5% di CEM I (in giallo), 10% di CEM I (in grigio), 30% di CEM I (in arancione) e 50% di CEM I (in blu) con rapporto acqua-solido a 0,3.



**Figura 6.5** - Flusso di calore (w/g) vs tempo (h) delle formulazioni contenti il 5% di CEM I e il 20% di gesso (in blu) e 15% di gesso (in arancione)



**Figura 6.6** – Calore d'idratazione (j/g) vs tempo (h) delle formulazioni contenti il 5% di CEM I e il 20% di gesso (in blu) e 15% di gesso (in arancione)

#### DATI XRD

I campioni studiati in calorimetria sono stati sottoposti ad analisi in diffrazione a raggi X, per determinare le fasi formatesi durante il processo d'idratazione.

Le figure 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10 mostrano il pattern di diffrazione delle ricette contenete il gesso rosso: i sistemi idratano producendo ettringite. I picchi dell'ettingite, ben distinguibili in tutti i pattern, sono più intensi nelle formulazioni con rapporto acqua-solido di 0,3. Insieme all'ettringite sono presenti altre fasi di neoformazione: il carbonato di calcio è presente sotto forma di calcite e vaterite soprattutto nelle formulazioni con rapporto acqua-solido di 0,5. Insieme a queste fasi è presenta la portlandite, tipico prodotto d'idratazione del cemento Portland, e residui del CEM I, come l'alite C3S e la belite C2S, e il gesso. La formulazione

contenete il 50% di CEM I presenta piccoli picchi ben descritti dall'idrotalcite (**figura 6.7**). La **figura 6.11** mostra, invece, il pattern relativo alle formulazioni contenenti il gesso Aldrich. Anche in questo caso i sistemi idratandosi formano ettringite; sono anche distinguibili i picchi della calcite e della vaterite e le fasi residue del gesso e del clinker, C2S e C3S.



**Figura 6.7** – Pattern di diffrazione delle formulazioni a base di 50% di CEM I e 20% di gesso senza PCE in rosso e con PCE in blu. Et, ettringite; Gy, gesso; V, vaterite; Cc, calcite; CH, portlandite; C2S, belite; C3S, alite; Ht, idrotalcite.



**Figura 6.8** – Pattern di diffrazione delle formulazioni a base di 30% di CEM I e 20% di gesso senza PCE in rosso e con PCE in blu. Et, ettringite; Gy, gesso; V, vaterite; Cc, calcite; CH, portlandite; C2S, belite; C3S, alite.



**Figura 6.9** – Pattern di diffrazione delle formulazioni a base di 10% di CEM I e 20% di gesso senza PCE in rosso e con PCE in blu. Et, ettringite; Gy, gesso; V, vaterite; cc, calcite; CH, portlandite; C2S, belite; C3S, alite.



**Figura 6.10** – Pattern di diffrazione delle formulazioni a base di 5% di CEM I e 20% di gesso senza PCE in rosso e con PCE in blu. Et, ettringite; Gy, gesso; V, vaterite; Cc, calcite; CH, portlandite; C2S, belite; C3S, alite.



**Figura 6.11** – Pattern di diffrazione delle formulazioni a base di 5% di CEM I e 15% % di gesso in rosso e 20% di gesso in blu. Et, ettringite; Gy, gesso; V, vaterite; Cc, calcite; C2S, belite; C3S, alite.

## Discussione

I sistemi indagati sono a base di loppa, CEM I e gesso (**tabella 6.1**). A contatto con l'acqua il gesso e il clinker vanno in soluzione, alzando il pH dell'acqua. La soluzione alcalina formatasi dissolve la loppa d'altoforno, i legami Ca-O e Mg-O della loppa iniziano a rompersi per primi; insieme agli ioni provenienti dal clinker e dal gesso precipita l'ettringite e il C-S-H, che sono i principali prodotti d'idratazione.

I sistemi mostrano una netta dipendenza dal contenuto in clinker e gesso della formulazione: aumentando il clinker e il gesso si producono formulazioni più reattive come confermano sia i dati di calorimetria che i pattern di diffrazione. Aumentando il contenuto in loppa si verifica una perdita di reattività del sistema: l'utilizzo del gesso Aldrich mostra come riducendo il tenore di gesso aumenti il tempo di setting e si riduca la reattività dei campioni (**figura 6.3**). Come è noto piccole percentuali di gesso vengono già inserite all'interno del CEM I per ritardare la reazione del C3A (Taylor, 1990). All'interno di formulazioni di miscela contenenti ingenti quantità di loppa d'altoforno la presenza di gesso influenza la reattività dei sistemi, agendo come agente accelerante (Shi et al., 2016).

I sistemi più reattivi (fatta eccezione per il CEM I-50%) mostrano i picchi d'ettringite più intesi. L'ettringite si forma per reazione tra il solfato di calcio e le fasi alluminate del clinker secondo la reazione (1):

 $Ca_3Al_2O_3 + 3CaSO_4 + 26H_2O \rightarrow [Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2H_2O$  (1) La presenza d'ettringite e C-S-H aumentano la densità del prodotto rendendolo più resistente (Sha et al., 2014). La presenza delle PCE all'interno delle formulazioni riduce la reattività dei sistemi, a parità di composizione le formulazioni a base di PCE producono picchi d'ettringite meno intensi, invece risultano più intensi i picchi rappresentativi delle fasi residue, quindi gesso e fasi anidre del clinker.

I prodotti testati, infine, sono materiali economici e poco impattanti, riducono la produzione di clinker rimettendo materiali di scarto nel ciclo produttivo. I prodotti ottenuti oltre a presentare buone proprietà meccaniche sono resistenti all'attacco da

parte dei solfati, che li rende ottimi per la stabilizzazione dei terreni, in quanto trattengono i solfati solubili.

# **CAPITOLO 7**

### Conclusione

In questo lavoro di tesi sono stati indagati i sistemi a base di loppa d'altoforno ad attivazione alcalina sia a base di silicati che a base d'alluminati.

Nella prima parte della tesi sono stati presi in esame i sistemi a base di silicati; partendo da uno studio preliminare che prende in considerazione un range di possibili attivazioni alcaline senza l'utilizzo di clinker è stata estratta la formulazione più performate.

I sistemi d'attivazione indagati sono a base di carbonato di sodio; il carbonato di sodio è stato scelto tra gli attivatori alcalini in quanto riesce a coniugare un modesto impatto ambientale con buone prestazioni meccaniche. Per migliorare la reattività del sistema è stato necessario introdurre una componente che andasse in soluzione velocemente e apportasse del calcio, in modo da reagire con il carbonato di sodio e far precipitare calcite. Sono state tentate due vie differenti, una totalmente clinker-free, l'altra con cementi di miscela:

- Nel caso del capitolo 3 l'utilizzo di Ca(OH)<sub>2</sub> cede il calcio al sistema accelerando la reattività senza l'utilizzo di clinker, quindi è stato testato un cemento privo di clinker, assente dalla classificazione UNI –EN 197.
- Nel caso del capitolo 4 la dissoluzione delle fasi anidre del clinker cede al sistema il calcio necessario per la precipitazione del CaCO<sub>3.</sub>

Le formulazioni a base di clinker e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sono meno reattive rispetto a quelle a base di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Ca(OH)<sub>2</sub>. Le **figure 7.1 e 7.3** mostrano le misure di calorimetria isoperibolica a per le ricette 8, 8 con marmettola e CEM III/C; come si può notare il picco d'idratazione della ricetta CEM III/C è ritardato di qualche ora rispetto alla ricetta 8, ma il grado d'idratazione ad un giorno dall'inizio della reazione è maggiore (**figure 7.2 e 7.4**). Si è anche provato ad utilizzare carbonato di calcio finemente macinato (un sottoprodotto industriale, la marmettola) come sorgente di Ca<sup>2+</sup> in soluzione. La ricettala 8 con marmettola è meno reattiva anche della CEM

III/C. Inoltre, il sistema contenente clinker è visibilmente meno sensibile al rapporto acqua-solido, il grado d'idratazione infatti è meno variabile rispetto ai sistemi privi di clinker.

L'idratazione del sistema è influenzata non solo dal tipo d'attivatore, ma anche dalla composizione del sistema e dal contenuto d'acqua. La presenza di cenere volante migliora la reattività dei sistemi per entrambi gli attivatori, mentre aumentando il contenuto d'acqua i sistemi subiscono tutti una perdita di reattività, come era atteso. I dati delle soluzioni di contatto mostrano per le due tipologie di sistemi un andamento piuttosto simile; infatti, i sistemi mostrano un primo aumento del contenuto di sodio nella soluzione, legato alla dissoluzione del carbonato di sodio, successivamente si riduce la concentrazione in soluzione a causa della sua fissazione nelle fasi idratate (C-(N)-A-S-H). Similmente si verifica per il calcio, che mostra una rapida diminuzione iniziale a causa della precipitazione di gaylussite e calcite, seguita da un aumento progressivo in soluzione per la dissoluzione del clinker o del Ca(OH)<sub>2</sub>, avvicinandoci al picco d'idratazione si verifica una riduzione di calcio per la precipitazione delle fasi C-S-H. È facile pensare, quindi, che nonostante il diverso attivatore entrambi i sistemi mostrino un'evoluzione durante la fase d'idratazione comune:

- 1. Rapida dissoluzione degli attivatori e precipitazione della gaylussite;
- Aumento progressivo dell'alluminio, del magnesio e del calcio in soluzione per dissoluzione della loppa e destabilizzazione della gaylussite;
- Precipitazione della calcite e aumento del contenuto sodico della soluzione, facilitando ulteriormente la dissoluzione della loppa;
- Riduzione del contenuto in calcio per il completamento della precipitazione di calcite e di alluminio, magnesio e sodio per l'inizio della precipitazione delle fasi AFm e del C-S-H.

I pattern di diffrazione da polveri mostrano in entrambe le due tipologie di sistemi fasi AFm (straetlingite, emicarbonato e idrotalcite) e carbonato di calcio in diversi polimorfi, ma la maggior parte delle formulazioni sono costituite da amorfo. La presenza delle fasi AFm è alla base delle resistenze meccaniche, i campioni con più alto contenuto in queste fasi, infatti, mostrano resistenze in compressione e trazione migliori, fatta eccezione per le formulazioni a base di marmettola e cristobalite.



**Figura 7.1** - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) della ricetta 8 (in giallo), 8 con marmettola (in arancione) e CEM III/C (in blu) con rapporto acqua-solido a 0,3.



**Figura 7.2** – Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) della ricetta 8 (in giallo), 8 con marmettola (in arancione) e CEM III/C (in blu) con rapporto acqua-solido a 0,3.



**Figura 7.3** - Flusso di calore (W/g) vs tempo (h) della ricetta 8 (in giallo), 8 con marmettola (in arancione) e CEM III/C (in blu) con rapporto acqua-solido a 0,6.



**Figura 7.4** – Calore d'idratazione (J/g) vs tempo (h) della ricetta 8 (in giallo), 8 con marmettola (in arancione) e CEM III/C (in blu) con rapporto acqua-solido a 0,6.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche dei sistemi, tramite l'equazione di Feret è possibile realizzare un confronto diretto tra la resistenza del CEM I e quella dei campioni testati. Il CEM I, insieme alle altre formulazioni contenenti clinker, risulta meno sensibile al rapporto acqua-solido. I valori di resistenza ottenuti mostrano dei sistemi estremamente validi sul piano delle resistenze (**figura 7.5**) L'equazione di Feret utilizzata per ricavare la resistenza in compressione del cemento Portland proviene da De Larrard (1999) ed è mostrata sotto:



$$Fc = 11.4 \cdot Rc \cdot \left(\frac{Vc}{Vp}\right)^{2,86} \tag{1}$$

**Figura 7.4** – Grafico di confronto delle resistenze in compressione di alcune formulazioni confrontate con il cemento Portland.

Dove  $R_c$  è pari a 5,52 MPa per le paste cementizie,  $V_c$  è il volume del cemento escluso i vuoti e  $V_p$  è il volume dell'impasto incluso di vuoti e acqua in eccesso.

Le formulazioni attivate con clinker sono state ulteriormente studiate con altri attivatori alcalini. L'utilizzo del solfato di sodio e del kiln dust (costituito da cloruri e solfasi di sodio e potassio) combinati con il clinker è meno reattivo rispetto al carbonato di sodio e produce ettringite.

Durante la seconda parte dell'elaborato sono stati presi in considerazione sistemi a base di cementi alluminosi. I sistemi studiati sono fortemente reattivi, subito dopo la miscelazione la krotite si destabilizza e precipita una fase metastabile idrata, la decomposizione della loppa favorisce la reazione con il silicio e la precipitazione della straetlingite. I sistemi sono ricchi in straetlingite che dona già a 7 giorni di maturazione resistenze meccaniche migliori dei sistemi non alluminosi. Inserendo nelle formulazioni piccole percentuali di MgO, i sistemi sono più reattivi. Successivamente si è provveduti all'analisi delle proprietà refrattarie dei campioni: il contenuto di magnesio svolge in questo caso un ruolo molto importante, in quanto sposta l'equilibrio della soluzione åkermanite-gehlenite verso composizioni più ricche in åkermanite, che fondono a temperature più basse.

Il sistema alluminoso CAC80\_20, infine, è stato testato in presenza di aggiunte minerarie che ne ha modificato la reattività. Il carbonato di litio, come era atteso, ha accelerato il setting, questo è dovuto alla precipitazione del C-S-H entro il primo giorno d'idratazione. Mentre è stato possibile grazie alla cenere volante e la calce produrre una formulazione contente il 50% di colemanite, che fa presa in meno di 4 giorni.

Nell'ultima parte di tesi sono stati testati sistemi supersolfatati. La reattività delle formulazioni testate è risultata dipendente dalla percentuale di gesso inserita, confermata anche dalla maggior percentuale d'ettringite presente.

## APPENDICE

I campioni testate sono stati a maturare in acqua di calce o di rubinetto. Confrontando i due sistemi è stato possibile dedurre che a parità di tutte gli altri fattori i campioni maturati in acqua di calce mostrano una miglior resistenza meccanica.



**Figura 1** – Resistenza in compressione delle formulazioni RIC 8 e CME III/C. In verde a parità di condizioni di maturazione, in blu maturate in acqua di calce.



**Figura 2** – Resistenza in trazione indiretta delle formulazioni RIC 8 e CME III/C. In verde a parità di condizioni di maturazione, in blu maturate in acqua di calce.

## BIBLIOGRAFIA

Freedonia Group (2009). World Cement to 2012. <u>http://www.freedoniagroup.com/</u> World-Cement.html

Gallucci, E., Scrivener, K., Groso, A., Stampanoni, M., Margaritondo, G. (2007) 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (ICT). Cement and Concrete Research 37 (3), 360–368.

WWF-Lafarge Conservation Partnership (2008). A Blueprint for a Climate Friendly Cement Industry: How to Turn Around the Trend of Cement Related Emissions. http://assets.panda.org/downloads/cement\_blueprint\_climate\_fullenglrep\_lr.pdf.

Sébastien Sauvé, Sophie Bernard, Pamela Sloan (2016) Environmental sciences, sustainable development and circular economy: Alternative concepts for transdisciplinary research. Environmental Development17 (2016) 48–56.

Francesco Cherubini, Silvia Bargigli, Sergio Ulgiati (2009) Life cycle assessment (LCA) of waste management strategies: Landfilling, sorting plant and incineration. Energy 34 (2009) 2116–2123.

Jannie S.J. van Deventer, John L. Provis, Peter Duxson (2012) Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. Minerals Engineering 29 (2012) 89–104.

Ellis M. Gartner, Donald E. Macphee (2011) A physico-chemical basis for novel cementitious binders. Cement and Concrete Research 41 (2011) 736–749.

G. Habert, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, N. Roussel (2011) An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. Journal of Cleaner Production 19 (2011) 1229e1238.

K.M. Liew, A.O. Sojobi, L.W. Zhang (2017) Green concrete: Prospects and challenges. Construction and Building Materials 156 (2017) 1063–1095.

Caijun Shi, A. Fernández Jiménez, Angel Palomo (2011) New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. Cement and Concrete Research 41 (2011) 750–763.

Capros, P., Kouvaritakis, N., Mantzos, L., (2001) Economic Evaluation of Sectoral Emission Reduction Objectives for Climate Change: Top-down Analysis of Greenhouse Gas Emission Possibilities in the E.U., Contribution to a Study for DG Environment.

UNI EN 197-1:2011. Cemento - Parte 1: Composizione, specificazioni e criteri di conformità per cementi comuni.

John L. Provis, Angel Palomo, Caijun Shi (2015) Advances in understanding alkaliactivated materials. Cement and Concrete Research 78 (2015) 110–125.

John Provis (2014) Alkali-activated materials. Rilem TC 224-AAM.

John Provis (2017) Alkali-activated materials. Cement and Concrete Research.

Susan A. Bernal, Rackel San Nicolas, Jannie S. J. van Deventer, John L. Provis (2015) Alkali-activated slag cements produced with a blended sodium carbonate/sodium silicate activator. Advances in Cement Research.

Tero Luukkonena, Zahra Abdollahnejada, Juho Yliniemia, Paivo Kinnunena,b, Mirja Illikainena (2018) One-part alkali-activated materials: A review. Cement and Concrete Research 103 (2018) 21–34.

Ahmed F. Abdalqader, Fei Jin, Abir Al-Tabbaa (2016) Development of greener alkali-activated cement: utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures. Journal of Cleaner Production 113 (2016) 66e7.

Hailong Ye, Aleksandra Radlin´ska (2016) Fly ash-slag interaction during alkaline activation: Influence of activators on phase assemblage and microstructure formation. Construction and Building Materials 122 (2016) 594–606.

Idawati Ismail, Susan A. Bernal, John L. Provis, Rackel San Nicolas, Sinin Hamdan, Jannie S.J. van Deventer (2014) Modification of phase evolution in alkaliactivated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. Cement & Concrete Composites 45 (2014) 125–135.

Nataša Marjanovića, Miroslav Komljenovića, Zvezdana Baščarevića, Violeta Nikolić (2015) Comparison of two alkali-activated systems: mechanically activated fly ash and fly ash-blast furnace slag blends. Procedia Engineering 108 231 – 238.

Ahmed F. Abdalqader, Fei Jin, Abir Al-Tabbaa (2016) Development of greener alkali-activated cement: utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures. Journal of Cleaner Production 113 (2016) 66e75.

N. Marjanovića, M. Komljenovića, Z. Baščarevića, V. Nikolića, R. Petrović (2015) Physical–mechanical andmicrostructuralpropertiesofalkali-activated fly ash–blast furnaceslagblends. Ceramics International41(2015)1421–1435.

Maxim Kovtun, Elsabe P. Kearsley, Julia Shekhovtsova (2015) Chemical acceleration of a neutral granulated blast-furnace slag activated by sodium carbonate. Cement and Concrete Research 72 (2015) 1–9.

Xinyuan Ke, Susan A. Bernal, John L. Provis (2016) Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides. Cement and Concrete Research 81 (2016) 24–37.

Susan A. Bernal, John L. Provis, Rupert J. Myers, Rackel San Nicolas, Jannie S. J. van Deventer (2015) Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders. Materials and Structures (2015) 48:517–529.

Rupert J. Myers, Susan A. Bernal, John L. Provis (2017) Phase diagrams for alkaliactivated slag binders. Cement and Concrete Research 95 (2017) 30–38.

Alexander J. Moseson, Dana E. Moseson, Michel W. Barsoum (2012) High volume limestone alkali-activated cement developed by design of experiment. Cement & Concrete Composites 34 (2012) 328–336.
Caijun Shi (2004) Steel Slag—Its Production, Processing, Characteristics, and Cementitious Properties. J. Mater. Civ. Eng., 2004, 16(3): 230-236.

Chao Li, Henghu Sun, Longtu Li (2010) A review: The comparison between alkaliactivated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. Cement and Concrete Research 40 (2010) 1341–1349.

Caijun Shi, Pavel V. Krivenko, Della Roy (2006) Alkali-Activated Cements and Concretes.

Hiroshi Nagasawa (2003) Kinetics of partial melting of melilite solid solution in the temperature range between solidus and liquidus. Lunar and Planetary Science XXXIV.

R. A. Mendybaev, F. M Richter, and A. M. Davis (2006) Reevaluation of the åkermanite-gehlenite binary system. Lunar and Planetary Science XXXVII

Chao Liu, Yu-zhu Zhang, Jie Li, Jun-guo Li and Yue Kang (2016) Thermodynamic simulation on mineralogical composition of CaO–SiO2–Al2O3–MgO quaternary slag system. SpringerPlus (2016) 5:1028.

Isabelle Rousselot, Christine Taviot-Gueho, Fabrice Leroux, Philippe Lieone, Pierre Palvadeau, and Jean-Pierre Besse (2002) Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series Ca2M3+(OH)6Cl\_2H2O (M3+: Al3+, Ga3+, Fe3+, and Sc3+) by X-Ray Powder Dijraction. Journal of Solid State Chemistry 167, 137–144.

Laetitia Vieille, Isabelle Rousselot, Fabrice Leroux, Jean-Pierre Besse, and Christine Taviot-Gue'ho (2003) Hydrocalumite and Its Polymer Derivatives. 1. Reversible Thermal Behavior of Friedel's Salt: A Direct Observation by Means of High-Temperature in Situ Powder X-ray Diffraction. Chem. Mater., Vol. 15, No. 23.

Tomče Runčevski, a Robert E., Dinnebier, Oxana V., Magdysyuka and Herbert, Pollmann (2012) Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated

calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data. Acta Cryst. (2012). B68, 493–500.

Maurizio Bellotto, Bernadette Rebours, Olivier Clause, John Lynch, Dominique Bazin and Eric Elkaım (1996) A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. J. Phys. Chem. 1996, 100, 8527-8534.

Isabel Santacruz, Ángeles G De la Torre, Gema Álvarez-Pinazo, Aurelio Cabeza, Ana Cuesta, Jesús Sanz, Miguel A. G Aranda (2015) Structure of stratlingite and effect of hydration methodology on microstructure. Advances in Cement Research Volume 28 Issue 1.

Rupert J. Myers, Susan A. Bernal, Rackel San Nicolas, and John L. Provis, Harold (2013) Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. Langmuir.

F.W. Taylor (1990) Cement Chemistry.

Karen Scrivener, Ruben Snellings, Barbara Lothenbaach (2016) A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials.

BS EN 196-1:2005. Methods of testing cement — Part 1: Determination of strength.

Marco Milanesio (2007) Diffrazione da materiali policristallini i: principi e campi di applicazione.

Alaa M. Rashad (2013) Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. Construction and Building Materials 41 (2013) 303–318.

Elmer T. Carlson and Horace A. Berman (1960) Some Observations on the Calcium Aluminate Carbonate Hydrates. JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry Vol. 64A, No.4, July- August 1960.

Raffaele Cioffi, Francesco Colangelo, Francesco Messina (2013) Life cycle analysis (lca) per la valutazione della sostenibilità ambientale dei geopolimeri.

Mahida Prashantsinh R, Prof. C G Bhagchandani, Mr Abhishek Gupta (2015) Environmental Impact of Soda Ash using LCA Tool. IJIRST –International Journal for Innovative Research in Science & Technology, Volume 1, Issue 12.

Ana Fernandez-Jimenez and Francisca Puertas (2003) Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. J. Am. Ceram. Soc., 86 [8] 1389–94.

Xinyuan Ke, Susan A. Bernal, John L. Provis (2016) Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides. Cement and Concrete Research 81 (2016) 24–37.

Francesc Guirado, Salvador Galí, Servando Chinchon, and Jordi Rius (1998) Crystal structure Solution of Hydrated High-Alumina Cement from X-ray Powder Diffraction Data. Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, No. 1/2.

S. Pourchet, L. Regnaud, J.P. Perez, A. Nonat (2009) Early C<sub>3</sub>A hydration in the presence of different kind of calcium sulfate. Cement and Concrete Research 39 989-996.

Berner (1975) The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. Geochimica et Cosmochimica ActaVL.

F. Puertas, M. Palacios, T. Va' Zquez (2016) Carbonation process of alkaliactivated slag mortars. J MATER SCI 41 (2006) 3071–3082

Teresa Duràn, Pilar Penaz, Salvador De Aza, Jesus Gòmez-Millàn, y Margarita Alvarez, and Antonio H. De Aza (2011) Interactions in Calcium Aluminate Cement (CAC)-Based Castables Containing Magnesia—Part II: Hydration–Dehydration Behavior of CAC and their Mixtures with Dead-Burned and Reactive-Grade MgO. J. Am. Ceram. Soc., 94 [3] 909–917.

R.Oliveira, F.S.Ortega, V.C.Pandolfelli (2009) Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives. Ceramics International Volume 35, Issue 4, May 2009, Pages 1545-155.

J. Bensted, I.C. Callaghan, A. Lepre, (1991) Comparative study of the efficiency of various borate compounds as set retarders of class G oilwell cement, Cem. Concr. Res. 21 663–668.

V.S. Ramachandran, M.S. Lowery (1992) Conduction calorimetric investigation of the effect of retarders on the hydration of Portland cement, Thermochim. Acta 195 373–387.

M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Winnefeld (2011) Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO. Cement and Concrete Research 41 (2011) 955–963.

Jean-Baptiste Champenois, Adel Mesbah, Céline Cau Dit Coumes, Guillaume Renaudin (2012) Crystal structures of Boro-AFm and sBoro-AFt phases. Cement and Concrete Research 42 (2012) 1362–1370.

M.E. Bazaldúa-Medellína, A.F. Fuentesa, A. Gorokhovskyb, J.I. Escalante-García (2013) Early and late hydration of supersulphated cements of blast furnace slag with fluorgypsum. Materiales de Construcción 65 (317), January–March 2015.

Ding Sha, Shui Zhonghe, Chen Wei, Lu Jianxin, Tian Sufang (2014) Properties of Supersulphated Phosphogysumslag Cement (SSC) Concrete. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.

Susan A. Bernal (2016) Advances in near-neutral salts activation of blast furnace slags. RILEM Technical Letters (2016) 1: 39-44.

Kaile Zhou, ShanlinYang (2016) Emission reduction of China's steel industry: Progress and challenges. RenewableandSustainableEnergyReviews61(2016)319– 327.

Stefano Merlino, Elena Bonaccorsi and Thomas Armbruster (2001) The real structure of tobermorite 11Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications. Eur. J. Mineral. 2001, 13, 577–590.

Ana Fernandez-Jimenez, Angel Palomo, and Tomas Vazquez (2008) Alkaline Activation of Blends of Metakaolin and Calcium Aluminate. Journal of the American Ceramic Society Vol. 91, No. 4.

De Larrard, F. (1999) Concrete Mixture Proportioning. E & FN Spon, London.

Nasser Y. Mostafa, Z.I. Zaki, Omar H. Abd Elkader (2012) Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature. Cement & Concrete Composites 34 (2012) 1187–1193.

M. Davraz (2015) The Effect of Boron Compound to Cement Hydration and Controllability of this Effect. ACTA PHYSICA POLONICA A No. 2-B.

Tomislav Matusinovic, Nevenka Vrbos, and Danijel Óurlin (1994) Lithium Salts in Rapid Setting High-Alumina Cement Materials. Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 2795—2800.

Frank Collins, J.G. Sanjaya (1999) Effects of ultra-fine materials on workability and strength of concrete containing alkali-activated slag as the binder. Cement and Concrete Research 29 (1999) 459–462.