



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Geoscienze
Direttore Prof. Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE
IN
GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**EFFETTO DI UN NUOVO ACCELERANTE
(Me-S-H) SULLA MICROSTRUTTURA E SULLE
CINETICHE DI IDRATAZIONE DEL SILICATO
TRICALCICO DEL CEMENTO PORTLAND:
STUDIO NUMERICO E SPERIMENTALE**

Relatore: Dott.ssa Maria Chiara Dalconi
Correlatore: Dott. Luca Valentini

Laureanda: Federica Boscaro

ANNO ACCADEMICO 2015 / 2016

*A Giulietta,
che ha creduto in me
e sempre mi ha incoraggiata.*

*Ai miei genitori,
in particolare a mia madre,
che mi ha insegnato ad essere forte
e che sempre sarà il mio esempio.*

*A Serena,
il mio orgoglio e la mia guida.*

Indice

<i>Abstract</i>	pg. 1
Introduzione	pg. 3
1 Il cemento Portland	pg. 5
1.1 L'industria del cemento: origini e problematiche ambientali	pg. 5
1.2 Produzione del cemento Portland	pg. 7
1.3 Le fasi principali del clinker	pg. 11
1.4 Idratazione del cemento Portland	pg. 14
1.5 Idratazione del silicato tricalcico	pg. 19
1.6 Prodotti di idratazione del silicato tricalcico	pg. 20
1.7 Additivi chimici	pg. 24
1.7.1 Classificazione	pg. 24
1.7.2 Me-S-H: una miscela accelerante di silicati di rame/ calcio idrati	pg. 27
2 Metodologie di analisi	pg. 29
2.1 Diffrazione di raggi X da polveri (XRPD)	pg. 29
2.1.1 Principi di base	pg. 29
2.1.2 Strumentazione	pg. 33
2.1.3 Analisi qualitativa e quantitativa di un profilo di diffrazione	pg. 36
2.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)	pg. 39
2.2.1 Principi di base	pg. 39
2.2.2 Strumentazione	pg. 41
2.3 Micro-tomografia computerizzata a raggi X (X- μ CT)	pg. 44
2.3.1 Principi di base	pg. 44

2.3.2	Ricostruzione e segmentazione di immagini tomografiche	pg. 46
2.4	Applicazione delle tecniche di imaging ai materiali cementizi	pg. 50
2.5	Software HydratiCA	pg. 52
2.5.1	Principi di base	pg. 54
3	Materiali e modalità di misura	pg. 57
3.1	Materiali e preparazione dei campioni	pg. 57
3.2	Setup strumentali e software utilizzati	pg. 60
3.2.1	Setup XRPD, TOPAS e <i>RieCalc</i>	pg. 60
3.2.2	Setup SEM	pg. 64
3.2.3	Setup X- μ CT, NRecon, ImageJ e MATLAB	pg. 65
3.2.4	Setup HydratiCA	pg. 68
4	Risultati e discussione	pg. 73
4.1	Risultati: diffrazione di raggi X da polveri (XRPD)	pg. 73
4.2	Risultati: software HydratiCA	pg. 76
4.3	Risultati: micro-tomografia computerizzata a raggi X (X- μ CT)	pg. 83
4.4	Risultati: microscopia elettronica a scansione (SEM)	pg. 91
4.5	Discussione	pg. 96
5	Conclusioni	pg. 101
	Ringraziamenti	pg. 103
	Bibliografia	pg. 105

Abstract

Nowadays, the details of the kinetics of cement hydration and microstructural development, as well as the influence of various additives on such processes, are still under investigation. In this thesis, the effects of the newly developed copper/calcium silicate hydrate accelerating admixture Mapefast Ultra (hereafter Me-S-H, standing for metal-silicate hydrate) on the permeability and mechanical properties of concrete are investigated. In this study, different tricalcium silicate and mortar specimens, with and without Me-S-H, are analysed at different times of hydration by means of numerical and experimental techniques. X-ray powder diffraction (XRPD) and HydratiCA, a new computer model of reaction-diffusion processes on cementitious systems, have provided a qualitative and quantitative analysis and monitoring of kinetics of C_3S hydration; X-ray computed micro-tomography (X- μ CT) and scanning electron microscopy (SEM) have allowed the monitoring of the microstructure development of cement pastes during hydration and the detailed examination of the interfacial transition zones, respectively. The data show that the new accelerating admixture promotes a faster hydration and nucleation and growth of C-S-H in the pore solution, inducing a decrease of the capillary porosity and permeability due to the increase of the geometrical tortuosity and fraction of disconnected pores.

Introduzione

Il cemento rientra tra i più comuni materiali di vitale importanza in molteplici ambiti attuali, in particolare nel settore delle costruzioni, ed è uno dei materiali sintetici più ampiamente prodotto: ne vengono consumate 4,18 miliardi di tonnellate ogni anno nel mondo (U.S. Geological Survey, 2015).

La norma europea EN 197-1 lo definisce come: “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”.

Nel corso degli anni la ricerca scientifica ha implementato le conoscenze in merito alle sue proprietà, produzione e deterioramento, incrementandone quindi la qualità e la resistenza. Tuttavia la comprensione delle cinetiche di idratazione, l’influenza di additivi industriali, la microstruttura dei prodotti di idratazione, come il silicato idrato di calcio (C-S-H), risultano ancora oggi delle questioni non totalmente chiarite. Attualmente particolare attenzione viene rivolta al ruolo di ritardanti ed acceleranti che influenzano fortemente il tasso di idratazione dei cementi.

Il seguente elaborato ha come scopo la comprensione degli effetti di un nuovo additivo denominato Mapefast Ultra, sviluppato presso i laboratori Mapei in collaborazione con l’università di Padova, ovvero una miscela accelerante di silicati di rame/calcio idrati (Me-S-H) ottenuta tramite la miscelazione di una soluzione di silicato di sodio con una di sali di calcio e rame, in condizioni alcaline, a temperatura ambiente. Tale miscela promuove la crescita e la nucleazione del C-S-H durante l’idratazione del cemento, un più rapido sviluppo della resistenza meccanica alla compressione e, infine, la riduzione della penetrazione dell’acqua, poiché agisce sulla porosità capillare della pasta cementizia. Lo studio è stato condotto su una fase pura del clinker del cemento Portland, ovvero il silicato tricalcico Ca_3SiO_5 (C_3S , come indicato dalla notazione chimica convenzionale specifica del cemento), poiché ne è il componente

principale (50-70 wt% del clinker) e la sua reazione con l'acqua è considerata il fattore fondamentale della presa e dell'indurimento dell'impasto cementizio, infatti è responsabile per ampia parte della resistenza meccanica a 28 giorni. Per queste ragioni, il silicato tricalcico viene spesso utilizzato come modello per lo studio dell'idratazione di una pasta cementizia (Bullard, 2008).

Lo studio è stato effettuato sia su un impasto puro sia in presenza del suddetto accelerante, entrambi idratati a 7 e a 28 giorni. Inoltre è stata eseguita un'analisi di malte idratate a 7, 21 e 25 giorni. Le misure sono state realizzate utilizzando: la micro-tomografia computerizzata a raggi X (X- μ CT), che ha permesso di studiare l'evoluzione della microstruttura del materiale con il procedere dell'idratazione e di monitorarla tramite mappe 3D; la diffrazione di raggi X da polveri (XRPD), da cui è stata ottenuta un'analisi qualitativa e quantitativa delle cinetiche di idratazione; la microscopia elettronica a scansione (SEM), che ha consentito un'osservazione dettagliata dell'interfaccia pasta-aggregato, indicata nel resto dell'elaborato come ITZ (dall'inglese *interfacial transition zones*); infine, il software HydratiCA, ovvero un modello per la simulazione di processi di reazione-diffusione in sistemi cementizi, sviluppato al National Institute of Standards and Technology (NIST), che, in questo studio, ha permesso di monitorare in maggior dettaglio le cinetiche di idratazione e l'effetto dell'additivo.

1. Il cemento Portland

1.1 L'industria del cemento: origini e problematiche ambientali

Il cemento, dal latino *opus caementicium*, è un legante idraulico noto sin dai tempi dell'Impero Romano, quando veniva prodotto miscelando ceneri vulcaniche, argilla macinata e calce aerea ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Tale miscela prendeva il nome di cemento Pozzolatico, poiché la pozzolana utilizzata, anticamente chiamata *Puteolanum*, proveniva dai Campi Flegrei nei pressi di Pozzuoli. Le proprietà di questo legante, come la capacità di fare presa e indurire a contatto con l'acqua e l'incremento della resistenza meccanica con il procedere del tempo, vennero descritte per la prima volta dall'ingegnere romano Vitruvio nel secondo libro del *De Architectura*, e si dimostrarono completamente diverse da qualsiasi altro materiale conosciuto.

Successivamente alla caduta dell'Impero Romano, la produzione del cemento subì un arresto, anche a seguito delle difficoltà nel reperimento delle ceneri vulcaniche. Solamente nel 1756 si vide una ripresa, con la produzione da parte di Smeaton di un cemento estremamente resistente. L'ultimo passo prima della scoperta del cemento Portland, fu compiuto nel 1818 dall'ingegnere francese Vicat, il quale realizzò il primo studio empirico sulla composizione di tale materiale.

Il cemento Portland oggi conosciuto è riconducibile al brevetto nr. 5022 del 1824 ad opera del muratore Joseph Aspdin; tuttavia il nome è puramente commerciale e deriva dalla somiglianza nel colore con la "Portland stone" nel Dorset, Inghilterra. La composizione chimica, rimasta sconosciuta per molti anni, venne studiata dal punto di vista scientifico unicamente nel 1860 da Le Chatelier. Tali progressi permisero un rapido sviluppo nella sua produzione, determinando un'espansione in vari settori di applicazione, come la costruzione di grattacieli, strade e dighe (MacLaren & White, 2003).

Ad oggi molti studi hanno permesso una sistematica conoscenza della chimica del cemento, delle cinetiche di idratazione e dei processi legati alla sua produzione.

Poiché risulta essere la prima sostanza più prodotta e la seconda più utilizzata al mondo dopo l'acqua, a seguito del continuo sviluppo delle infrastrutture, è altresì una delle più inquinanti: la sua produzione è responsabile per circa il 5% delle emissioni globali di diossido di carbonio, gas annoverato tra i colpevoli dell'incremento delle temperature medie superficiali della Terra. La media globale di emissioni di CO₂ per tonnellata di cemento prodotto risulta essere di 0.83 tonnellate (Gielen & Tanaka, 2006). Tale valore appare relativamente inferiore rispetto, ad esempio, alla produzione di acciaio, responsabile fino a 3 tonnellate di CO₂ emessa per tonnellata prodotta, o a quella dell'alluminio, fino a 15 t/t (Gartner & Macphee, 2011). Complessivamente le emissioni dovute all'industria del cemento sono legate alle materie prime, al carburante utilizzato, alla produzione e al trasporto finale (**Fig. 1.1**).

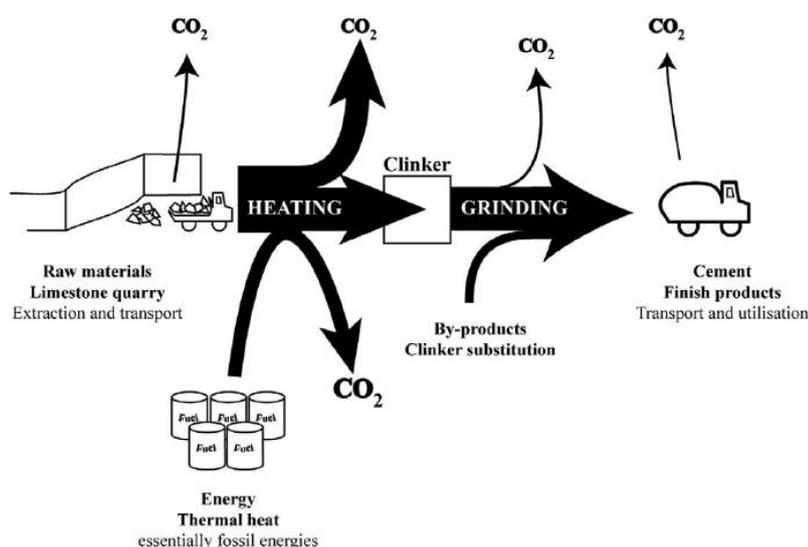


Fig. 1.1: - Schema semplificato del processo di produzione del cemento, con particolare attenzione alle emissioni di CO₂. Lo spessore delle frecce è proporzionale alla quantità di materiale (Habert et al., 2010).

Tra questi il problema principale va individuato nell'utilizzo di carbonato di calcio (*limestone*) come materia prima per la produzione del clinker: il processo di

decarbonatazione del calcare a temperature superiori a 600 °C causa il rilascio di CO₂ fossile in atmosfera, che contribuisce alla metà delle emissioni totali legate all'industria del cemento (Gartner & Macphee, 2011).

Al fine di individuare una soluzione al problema dell'innalzamento della temperatura media globale, dovuto al rilascio di CO₂ in atmosfera, la ICCP (*Intergovernmental Panel for Climate Change*) ha fissato come obiettivo la riduzione delle emissioni globali del 50% entro il 2050 e, parallelamente, alcune compagnie stanno sviluppando e valutando tecnologie alternative.

1.2 Produzione del cemento Portland

Nel settore delle costruzioni il cemento viene classificato come legante idraulico, ovvero è un materiale la cui principale proprietà è chiamata idraulicità, definita come la capacità di indurirsi e rimanere insolubile a contatto con l'acqua. Si distingue dai leganti aerei, come la calce aerea e il gesso da presa, poiché essi acquisiscono resistenza meccanica unicamente quando esposti all'aria. I leganti idraulici comprendono sia i cementi alluminosi sia i silico-calcarei, tra i quali distinguiamo quelli clinkerizzati, ovvero i cementi Portland, e quelli non clinkerizzati, come le calci idrauliche (**Fig. 1.2**).

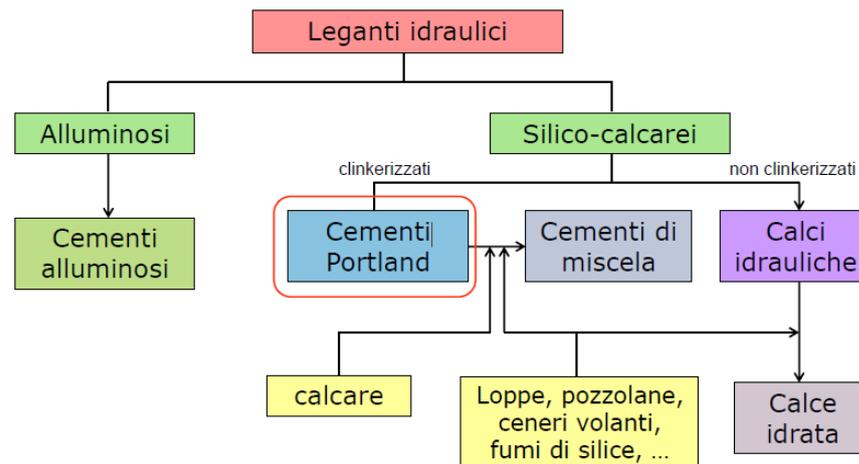


Fig. 1.2 – Classificazione dei leganti idraulici.

Complessivamente i leganti possono essere utilizzati da soli o miscelati con altri materiali, al fine di ottenere specifiche caratteristiche e al minor costo possibile. Ad esempio, unendo aggregati minerali di granulometria inferiore ai 2 mm alla pasta di cemento, si ottiene la malta cementizia dalla quale, aggiungendo ghiaia e pietrisco, si ricava il calcestruzzo.

Quando si tratta di cemento Portland, spesso ci si riferisce all'OPC, ovvero all'*Ordinary Portland Cement*, così definito in passato dagli standards inglesi e attualmente simile, ma non identico, alla Classe 42.5 di quelli europei (42.5 è indicativo della minima resistenza meccanica espressa in MPa) e alle Tipologie I e II previste dall'ASTM (*American Society for Testing and Materials*).

Il cemento Portland è un legante idraulico inorganico prodotto dalla macinazione fine del clinker di cemento Portland e di una ristretta quantità di solfati di calcio e altri costituenti minori (Taylor, 1997; Hewlett, 2007), approssimativamente in rapporto di 95%/5%.

Il clinker, termine coniato nel diciannovesimo secolo per descrivere un materiale lapideo residuo della produzione del carbone, si ottiene dalla fusione parziale, per riscaldamento sino a 1450°C, di una miscela di calcari e argille. La composizione del clinker può essere espressa in funzione degli ossidi presenti: 67% di CaO, 22% di SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% di Fe₂O₃, 3% di ossidi minori, principalmente SO₃, MgO, K₂O e Na₂O. Generalmente contiene quattro fasi principali: 50-70% di alite (Ca₃SiO₅), 15-30% di belite (Ca₂SiO₄), 5-10% di alluminati (Ca₃Al₂O₆), 5-15% di ferrite (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀). Tra le fasi minori troviamo i solfati alcalini, quali l'arcanite (K₂SO₄) e l'aphtitalite ((K, Na)SO₄), il periclasio (MgO) e la calce libera (CaO). Il solfato di calcio, ovvero gesso (CaSO₄·2H₂O), bassanite (CaSO₄·0.5H₂O) o anidrite (CaSO₄), viene utilizzato poiché controlla la velocità di presa e influenza lo sviluppo della resistenza meccanica.

Solitamente nella chimica del cemento la composizione delle fasi viene espressa come somma di ossidi, tuttavia questo non implica la presenza di ossidi separati entro la struttura. Ad esempio la fase principale del clinker del cemento Portland, ovvero il silicato tricalcico Ca₃SiO₅, può essere scritta come 3CaO·SiO₂.

Inoltre in letteratura le formule degli ossidi vengono abbreviate in singole lettere (**Tab. 1.1**).

Nome componente	Composizione	Formula empirica	Abbreviazione
Ossido di Calcio	CaO	CaO	C
Ossido di Silicio	SiO ₂	SiO ₂	S
Ossido di Alluminio	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	A
Ossido ferrico	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
Silicato dicalcico	2CaO-SiO ₂	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S
Silicato tricalcico	3CaO-SiO ₂	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S
Alluminato tricalcico	3CaO-Al ₂ O ₃	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C ₃ A
Ferroalluminato tetracalcico	4CaO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	C ₄ AF
Silicato di calcio idrato (gel)	(CaO) _x -SiO ₂ -yH ₂ O	variabile	C-S-H
Solfato di calcio biidrato	CaO-SO ₃ -2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CŠH ₂
Solfato di calcio	CaO-SO ₃	CaSO ₄	CŠ
Acqua	H ₂ O	H ₂ O	H

Tab. 1.1: - Nomi dei componenti comuni di un cemento, composizioni, formule e abbreviazioni (Barcherini, 2013).

Il processo di produzione del clinker prevede una serie di stadi. Inizialmente le materie prime vengono macinate, essiccate e omogeneizzate sino a formare una polvere di granulometria tipicamente minore di 160 µm. La farina così ottenuta subisce una fase di pre-riscaldamento, raggiungendo temperature massime di 800°C, e una di pre-calcinazione. Successivamente il materiale entra in un forno rotativo, inclinato del 3-4% rispetto all'orizzontale e lungo tipicamente 50-100 m, e segue un tragitto elicoidale in controcorrente ai gas caldi prodotti da una fiamma. Le pareti interne sono ricoperte di mattoni refrattari e la temperatura del crudo raggiunge un valore massimo di 1450°C. Infine il clinker viene raffreddato e macinato insieme ai solfati di calcio.

Taylor (1997) propone una suddivisione in tre gruppi delle principali reazioni che avvengono nel forno durante la produzione del clinker (**Fig. 1.3**):

- (1). *Reazioni al di sotto di 1300°C*: la calcinazione dei carbonati (calcite e dolomite), la decomposizione dei minerali delle argille ed infine le reazioni tra la calce (CaO), originatasi dalla calcite, con polimorfi di alta

temperatura della silice (SiO_2) e prodotti della decomposizione delle argille, da cui si ottiene la belite, gli alluminati e la ferrite. Queste ultime due fasi non corrispondono esattamente alle fasi finali che compongono il clinker. In questo stadio si forma una modesta quantità di fase liquida, che tuttavia promuove le sopracitate reazioni.

(2). *Reazioni comprese tra 1300 e 1450°C (clinkering)*: si forma un'elevata quantità di fuso, a partire principalmente dagli alluminati e dalla ferrite, che raggiunge il 20-30% dell'intera miscela a 1450°C. Inoltre la belite e quasi l'intera calce reagiscono dando origine all'alite. Infine, approssimativamente a 1350°C, il materiale si agglomera per formare noduli di clinker.

(3). *Reazioni durante il raffreddamento*: la fase liquida cristallizza, originando gli alluminati e la ferrite del prodotto finale, contestualmente alle transizioni polimorfiche dell'alite e della belite. Infine i noduli di clinker (con un diametro compreso tra 3 e 20 mm), posti su griglie orizzontali perforate e mosse da un movimento oscillatorio, solidificano completamente.

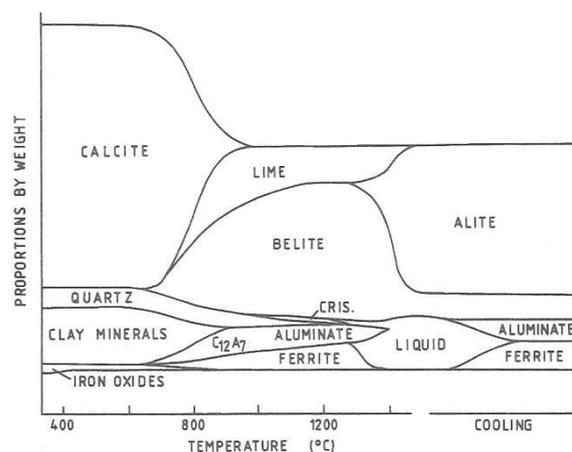


Fig. 1.3: - Schema semplificato delle variazioni nei contenuti delle fasi durante la formazione del clinker di cemento Portland (Taylor, 1997).

Tali reazioni si riflettono nella tessitura finale del clinker, ovvero nelle dimensioni, nella forma e nella distribuzione delle fasi. Quando un grano di clinker viene osservato utilizzando un microscopio ottico o elettronico (**Fig. 1.4**), l'alite si presenta nella forma di cristalli poligonali euedrali-subedrali (tipicamente di 20-60 μm) mentre la belite forma cristalli arrotondati, dal momento che viene parzialmente consumata dalla reazione con la calce per formare l'alite. Le fasi interstiziali a grana fine che circondano i grani di alite e belite sono principalmente alluminati e ferrite (Parisatto, 2008).

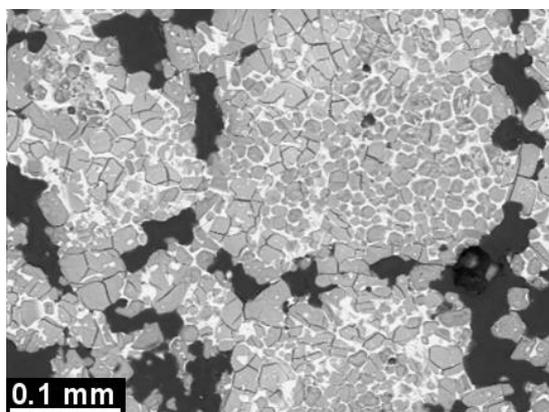


Fig. 1.4: - Immagine di un nodulo di clinker ottenuta al SEM-BSE (back-scattered electrons) utilizzando una sezione lucidata inserita in una resina epossidica (Parisatto, 2008).

1.3 Le fasi principali del clinker

Il clinker del cemento Portland è costituito da quattro fasi principali: l'alite, la belite, gli alluminati e la ferrite.

L'alite, ovvero il componente fondamentale, si riferisce al silicato tricalcico (C_3S) modificato nella composizione e nella struttura cristallina da sostituzioni ioniche, tra le quali le più significative sono Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} per il Ca^{2+} , mentre Al^{3+} , P^{5+} , S^{6+} per l' Si^{4+} . Tali sostituzioni contribuiscono largamente alla stabilizzazione a temperatura ambiente dei polimorfi di alta temperatura. Infatti il silicato tricalcico presenta una serie di polimorfi stabili a diversi intervalli di temperatura (**Tab. 1.2**).

$T_{\text{trans}} (^{\circ}\text{C})$	620	920	980	990	1060	1070
Polimorfi	$T_1 \leftrightarrow T_2$	$T_2 \leftrightarrow T_3$	$T_3 \leftrightarrow M_1$	$M_1 \leftrightarrow M_2$	$M_2 \leftrightarrow M_3$	$M_3 \leftrightarrow R$

Tab. 1.2: - Temperature in cui si verificano le transizioni di fase reversibili del C_3S (T= triclinico, M= monoclinico, R= romboedrico) (Taylor, 1997).

In particolare, i polimorfi M_3 e M_1 (monoclinici) e in alcuni casi il polimorfo T_2 (triclinico) sono i più comuni nei clinker (Taylor, 1997). Le transizioni di fase sono reversibili: in origine si forma il polimorfo R di alta temperatura che, a seguito del raffreddamento, diventa instabile e si trasforma nelle fasi monocline o tricline, caratterizzate da strutture cristalline differenti ma relate con la fase romboedrica (**Fig 1.5**).

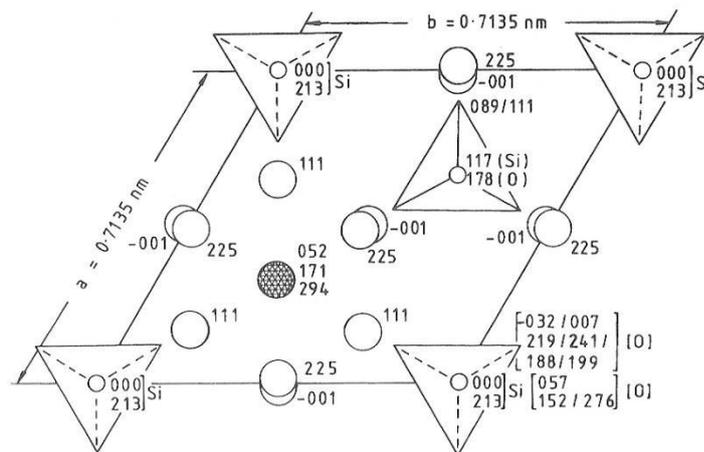


Fig. 1.5: - Struttura cristallina del polimorfo R del C_3S : i cerchi bianchi rappresentano gli atomi di Ca, quelli bianchi più piccoli atomi di Si, il cerchio tratteggiato più scuro gli ioni ossido, mentre i triangoli i tetraedri di ossigeno, mostrati nella loro orientazione media (Taylor, 1997).

La somiglianza di tutte le varianti giustifica il termine collettivo di alite che descrive la famiglia di fasi relative alla struttura romboedrica del C_3S . La prima determinazione della struttura cristallina fu eseguita da Jeffery nel 1952 (Taylor, 1997), il quale individuò la sopracitata somiglianza tra le strutture dei vari polimorfi. Tali similitudini consistono nella posizione degli ioni Ca^{2+} e O^{2-} e degli

atomi di Si, mentre differiscono marcatamente nell'orientazione dei tetraedri $(\text{SiO}_4)^{4-}$ che mostrano vari gradi di disordine. Complessivamente il C_3S è composto per il 73.7% da CaO e per il 26.3% da SiO_2 , mentre gli ossidi sostituenti presenti nell'alite raggiungono concentrazioni massime del 3-4%. Infine l'alite reagisce molto rapidamente con l'acqua diventando quindi la fase principale nello sviluppo della resistenza meccanica, specialmente per brevi tempi di idratazione. Circa il 70% di alite idrata nei primi 28 giorni mentre la restante frazione reagisce completamente entro un anno.

La belite, la seconda componente principale, corrisponde al silicato dicalcico (C_2S) modificato per sostituzioni ioniche, come ad esempio l' Fe^{3+} , l' Al^{3+} , il K^+ , l' Mg^{2+} e l' S^{6+} . Generalmente è presente interamente o per la maggior parte come polimorfo β , tuttavia esistono cinque polimorfi del C_2S la cui struttura cristallina è costituita da ioni Ca^{2+} e $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Contrariamente al C_3S , la belite reagisce molto lentamente con l'acqua, contribuendo in minima parte alla resistenza meccanica sviluppata a 28 giorni dall'idratazione. Tuttavia il suo contributo risulta massimo a lungo termine: ad un anno dall'idratazione, la resistenza meccanica derivata dal C_3S e dal C_2S è circa equivalente.

Allo stesso modo del C_3S e del C_2S , anche l'alluminato tricalcico (C_3A) viene notevolmente modificato nella composizione e nella struttura da sostituzioni ioniche. La fase pura ha simmetria cubica, non presenta polimorfismo e la struttura cristallina è costituita da ioni Ca^{2+} e anelli di sei tetraedri AlO_4 , di formula $(\text{Al}_6\text{O}_{18})^{18-}$. Tuttavia il Ca^{2+} può essere sostituito da ioni Na^+ , mentre l' Al^{3+} principalmente da Fe^{3+} e Si^{4+} . Generalmente nel clinker il C_3A è presente nella forma cubica o ortorombica. Infine tale componente reagisce velocemente con l'acqua, determinando una presa rapida ed indesiderata, che tuttavia può essere evitata aggiungendo solfati di calcio, essenzialmente gesso.

Per concludere, l'alluminoferrite tetracalcica (C_4AF) è la fase principale del gruppo delle ferriti, la cui composizione è espressa dalla soluzione solida $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$, dove x è compreso tra un valore di 0 e 0.7; la composizione standard del C_4AF si ottiene per $x = 0.5$. Il C_4AF mostra una struttura

ortorombica, è ampiamente modificato nella composizione da variazioni nel rapporto Al/Fe e da sostituzioni ioniche ed è il principale responsabile del tipico colore scuro del clinker. Infine la ferrite, come l'alluminato tricalcico, ha pochi effetti sulla resistenza meccanica (**Fig. 1.6**) e la velocità con cui reagisce con l'acqua risulta variabile; in generale appare elevata all'inizio dell'idratazione per poi diminuire con il tempo.

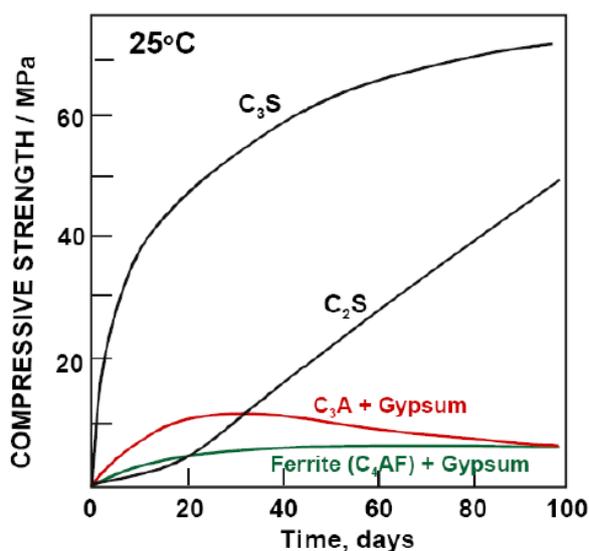


Fig. 1.6: - Resistenza a compressione, in funzione del tempo, delle componenti del clinker di cemento Portland.

1.4 Idratazione del cemento Portland

L'idratazione del cemento Portland è una sequenza di reazioni chimiche complesse tra le fasi del clinker, l'acqua e i solfati di calcio, che portano alla presa e all'indurimento (Gartner et al., 2002). Questi ultimi derivano dai cambiamenti chimico-fisici del cemento e determinano lo sviluppo delle proprietà meccaniche del prodotto finale. Più precisamente, la presa corrisponde ad una perdita di plasticità e lavorabilità della pasta originaria che non può più essere modellata, mentre l'indurimento è definito come un aumento della resistenza meccanica. Complessivamente l'idratazione è una reazione di dissoluzione di un composto anidro che determina la precipitazione di fasi idrate, molto meno solubili. Al fine di ottenere un'idratazione completa, il clinker deve essere miscelato con una

determinata quantità di acqua. Il contenuto iniziale di quest'ultima risulta particolarmente importante poiché controlla la porosità del cemento e le sue proprietà fisiche, quali il modulo elastico, la resistenza meccanica e il procedere dell'idratazione. Come indicato da MacLaren e White (2003), generalmente il cemento contiene il 30-40% in massa di acqua, presente in tre forme:

- *Acqua legata chimicamente nei prodotti di idratazione*: comprende più del 90% dell'acqua del sistema.
- *Acqua occupante i nanopori del C-S-H*
- *Acqua presente nella porosità capillare*: la quantità di quest'acqua dipende dalla struttura e dal volume dei pori, dall'umidità relativa e dall'acqua in contatto diretto con le superfici del clinker; al termine dell'idratazione è pari a zero, per un rapporto acqua/cemento approssimativamente di 0.4.

Un eventuale eccesso di acqua causa molteplici problemi, come la formazione di una patina superficiale, un'elevata porosità che non può essere riempita, basse resistenze meccaniche, formazione di fratture e una scarsa durabilità. Nel complesso sono preferibili bassi rapporti acqua/cemento in quanto determinano un maggior impacchettamento e lo sviluppo di legami più forti tra le particelle del cemento, ovvero portano ad un incremento nella resistenza meccanica e nella durabilità del prodotto finale. Ciononostante questi benefici vengono raggiunti a spese della lavorabilità. Il rapporto acqua/cemento ideale varia in base alla tipologia del cemento, e ad oggi è ancora una questione dibattuta: tipicamente ha valori compresi tra 0.45 e 0.65, tuttavia stime moderne propongono valori entro l'intervallo di 0.3-0.36.

La velocità di idratazione del cemento e il comportamento delle fasi del clinker nel corso del processo di idratazione possono essere influenzate da diversi fattori: la composizione e preparazione del cemento, la presenza di ioni sostituenti entro la struttura cristallina delle fasi del clinker, la distribuzione granulometrica e la superficie specifica dei granuli, la presenza di additivi, la temperatura, ed infine

il rapporto acqua/cemento iniziale. Le reazioni di idratazione possono procedere per anni, fino a che uno dei reagenti (cemento, acqua) viene completamente consumato oppure lo spazio disponibile per i nuovi prodotti di idratazione è totalmente riempito.

Le reazioni chimiche che avvengono nel corso dell'idratazione sono state descritte esaurientemente da Bullard et al. (2011), che le raggrupparono nelle seguenti categorie:

- (1) *Dissoluzione/dissociazione*: implica il distaccamento di unità molecolari dalla superficie di un solido a contatto con acqua.
- (2) *Diffusione*: descrive il trasporto di ioni in soluzione attraverso il volume dei pori della pasta di cemento oppure lungo le superfici dei solidi, in strati di adsorbimento.
- (3) *Nucleazione*: ha origine tramite la precipitazione di germi cristallini di una fase solida su una superficie di un solido (nucleazione eterogenea) o in soluzione (nucleazione omogenea).
- (4) *Crescita*: implica l'incorporazione di unità molecolari entro uno strato di adsorbimento nella struttura di un solido cristallino o amorfo.
- (5) *Complessazione*: definita come una reazione tra ioni semplici volta a formare ioni complessi.
- (6) *Adsorbimento*: descritto come l'accumulo di ioni o di altre unità molecolari su di un'interfaccia, come ad esempio una superficie di un solido in un liquido.

Questi processi possono operare sia in serie sia in parallelo, influenzandosi gli uni con gli altri. Complessivamente tutte le reazioni di idratazione sono esotermiche, ovvero l'entalpia dei prodotti risulta minore di quella dei reagenti. Tale funzione di stato esprime la quantità di energia che un sistema scambia con l'ambiente: nel caso dell'idratazione del cemento viene liberato calore in proporzione al grado di idratazione della pasta. La calorimetria isoterma è uno strumento efficiente per

determinarlo: misura la potenza termica, ovvero il calore di reazione prodotto nell'unità di tempo, sviluppata dal campione mantenendo costante la temperatura.

L'intero processo di idratazione viene convenzionalmente suddiviso in base alle curve calorimetriche in quattro o cinque stadi principali, a seconda dell'autore (**Fig. 1.7**). Sebbene i limiti di ogni periodo siano ancora difficili da definire, tale classificazione rappresenta un ottimo punto di partenza per la comprensione dell'idratazione del cemento. Seguendo il modello proposto da Gartner et al. (2002) è possibile distinguere quattro stadi principali nel processo di idratazione:

1. *Periodo iniziale*: corrisponde ai primi minuti dell'idratazione e comprende il primo contatto del cemento con l'acqua e la rapida dissoluzione iniziale delle fasi anidre e dei solfati. Gli alluminati e la ferrite producono ettringite (Aft), che forma uno strato di gel, incorporando gli ioni Ca^{2+} e SO_4^{2-} rilasciati dalla dissoluzione dei solfati. Il silicato tricalcico inizia ad idratare, mentre solamente una minima frazione di silicato dicalcico reagisce durante questo stadio. Inizialmente si osserva un picco nella produzione di calore, dovuto principalmente alla dissoluzione del C_3A e del C_3S . Tale reazione può essere controllata dall'aggiunta di gesso nella miscela.
2. *Periodo dormiente o di induzione*: durante questo periodo, della durata di alcune ore, si assiste ad una generale decelerazione dell'idratazione, ad una minima evoluzione nel rilascio di calore e ad una diminuzione della lavorabilità, ovvero ad un aumento della viscosità dell'impasto cementizio. Seppur lentamente, un gel di C-S-H inizia a precipitare.
3. *Periodo di accelerazione*: al termine del secondo stadio si verifica un aumento nel flusso di calore prodotto, a seguito di precipitazione di portlandite e conseguente accelerazione nell'idratazione del C_3S , che raggiunge il suo picco massimo. Di conseguenza si assiste ad un incremento nella formazione delle fasi idrate, quali il C-S-H e il $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Infine il solfato di calcio viene completamente disciolto in soluzione. Al

termine di questo periodo la porosità dell'impasto risulta largamente ridotta e si sviluppa un primo indurimento.

4. *Periodo di decelerazione*: la velocità di idratazione subisce un graduale rallentamento sino al raggiungimento di una lenta e continua reazione, controllata dalla diffusione delle molecole di acqua e degli ioni disciolti attraverso i nanopori del C-S-H. Nel complesso la velocità di formazione del C-S-H e della portlandite, sia a partire dal C_3S che dal C_2S , decresce; gli alluminati producono principalmente fasi Afm, mentre le fasi Aft dissolvono o ricristallizzano. Infine la porosità continua a diminuire, a seguito della formazione delle fasi idrate, determinando un prolungato incremento della resistenza meccanica.

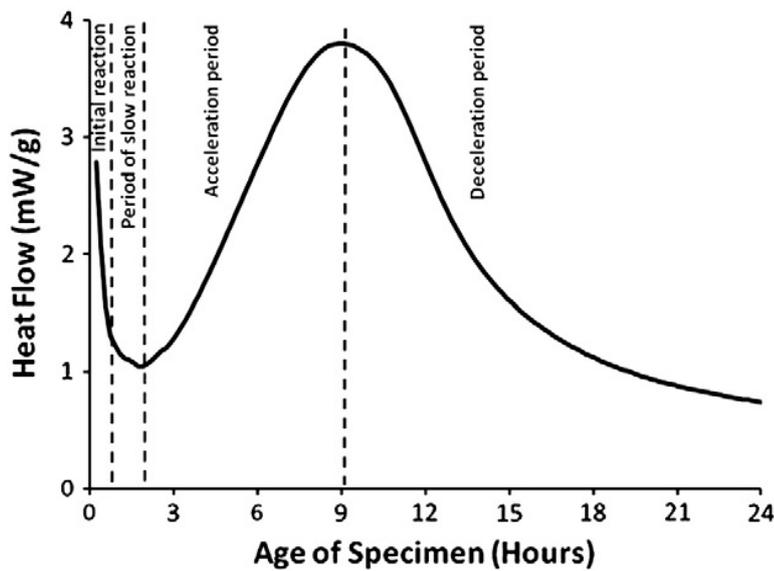


Fig. 1.7: - Curva calorimetrica rappresentante la velocità di idratazione dell'alite in funzione del tempo. Una curva simile si ottiene anche per un cemento Portland ordinario (Bullard et al., 2011).

Il processo di idratazione si conclude quando uno dei reagenti, ovvero il cemento o l'acqua, si esaurisce. A questo punto si assiste all'invecchiamento e al ritiro del materiale idratato. Esso è caratterizzato da un'ulteriore policondensazione dei tetraedri di SiO_4 presenti e da un aumento della lunghezza media della catena delle unità di SiO_4 che costituiscono il gel di C-S-H (Taylor, 1997).

1.5 Idratazione del silicato tricalcico

Lo studio dell'idratazione del cemento risulta particolarmente complesso a causa dell'elevato numero di componenti e fasi del sistema, le cui reazioni procedono simultaneamente, a velocità differenti e influenzandosi le une con le altre. Di conseguenza, è possibile analizzare le reazioni e le cinetiche di sistemi semplificati, ovvero viene isolata e studiata l'idratazione che interessa una singola fase del cemento. Tale approccio permette di stabilire come le cinetiche alla scala microscopica determinano lo sviluppo di una microstruttura a scala maggiore, la stretta dipendenza della velocità della reazione e della diffusione dalla temperatura, e infine, lo stato di saturazione. Il C_3S viene utilizzato come modello per molteplici ragioni: costituisce il 50-70% in massa del clinker; la sua idratazione è in larga parte responsabile della presa e dell'indurimento della pasta cementizia non a lungo termine, poichè è il reagente fondamentale da cui ha origine il prodotto principale dell'idratazione, ovvero il gel di silicato di calcio idrato (C-S-H); infine, le sue cinetiche di reazione sono simili a quelle del cemento Portland. Gli studi svolti negli ultimi 40 anni hanno fornito notevoli informazioni riguardo il sistema Ca_3SiO_5 /acqua, inclusa la chimica e gli equilibri delle fasi, i meccanismi di dissoluzione, le velocità di reazione e lo sviluppo della microstruttura (Bullard, 2008). Ciononostante un modello quantitativo delle cinetiche di tale sequenza di reazioni, in accordo con la maggior parte dei dati sperimentali, non è ancora stato individuato (Bullard, 2008). Inoltre, ad oggi, non è stato trovato un accordo neanche in merito alla natura qualitativa dei meccanismi cinetici, in particolare nelle prime ore dall'inizio dell'idratazione.

Come indicato da Thomas et al. (2009), l'idratazione del silicato tricalcico può essere descritta dalla reazione:



con x definita come la concentrazione molare di H_2O nel C-S-H. Tale reazione procede per un processo di dissoluzione-precipitazione, con le concentrazioni ioniche di Ca^{2+} e di SiO_4^{4-} nella soluzione nei pori che rimane pressochè costante nel tempo una volta raggiunto il picco di idratazione (Thomas et al., 2009).

L'evoluzione della velocità di idratazione del C_3S procede in maniera analoga a quella del cemento Portland.

1.6 Prodotti di idratazione del silicato tricalcico

L'idratazione del silicato tricalcico (C_3S) produce due fasi: il silicato di calcio idrato, C-S-H, e l'idrossido di calcio, CH o portlandite. L'accrescimento dei prodotti di idratazione genera, nel tempo, una struttura solida tridimensionale e nel corso della sua evoluzione il volume dei pori si riduce (**Fig. 1.8**).

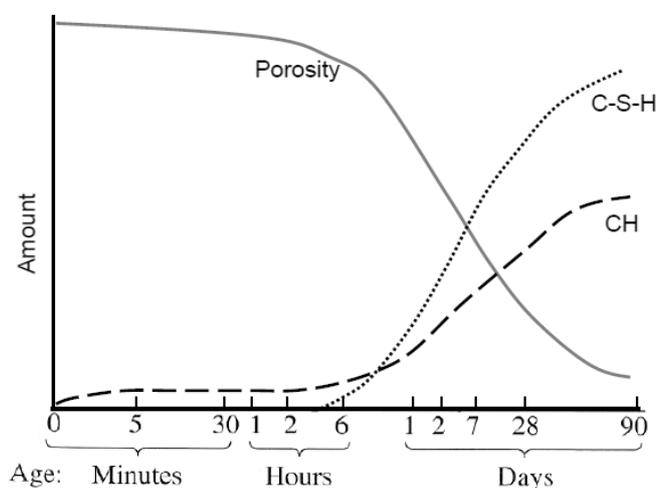


Fig. 1.8: - Riduzione della porosità nel tempo a seguito della formazione dei prodotti di idratazione del C_3S .

Il C-S-H è considerato il prodotto fondamentale dell'idratazione poiché costituisce circa il 60% del volume della pasta matura ed è il maggior responsabile delle sue proprietà, come le resistenze meccaniche ed il ritiro. È un solido nanoporoso, non stechiometrico e con composizione variabile, dipendente dalla concentrazione degli ioni in soluzione; difatti i trattini nella formula del C-S-H indicano una stechiometria indefinita. In aggiunta, la densità, la morfologia, la struttura dei pori e la distribuzione dei pori nel C-S-H sembrano dipendere dalla composizione della soluzione, oltre ad altri fattori come la temperatura (Bullard, 2008). Mediamente nelle paste mature il C-S-H ha composizione $(CaO)_{1.7}(SiO_2)(H_2O)_{2.6}$. È un composto scarsamente cristallino, pressochè

amorfo. Il rapporto Ca/Si è uno dei principali parametri che definiscono e controllano le proprietà del C-S-H. Questo valore varia da 1.2 a 2.1 e raggiunge una media di circa 1.75 (Richardson, 1999) nelle paste mature. Inoltre anche il contenuto in acqua risulta variabile. Come descritto da Raki et al. (2010), l'acqua può essere presente entro la struttura del C-S-H, sia sottoforma di H₂O che OH⁻, fisicamente adsorbita sulla superficie delle fasi solide, sia nella porosità capillare, come acqua libera.

La struttura cristallina del C-S-H è simile a quella di due silicati di calcio idrati cristallini, quali la tobermorite e la jennite, con un'approssimativa stechiometria rispettivamente di C₅S₆H₅ e C₉S₆H₁₁ (**Fig. 1.9**).

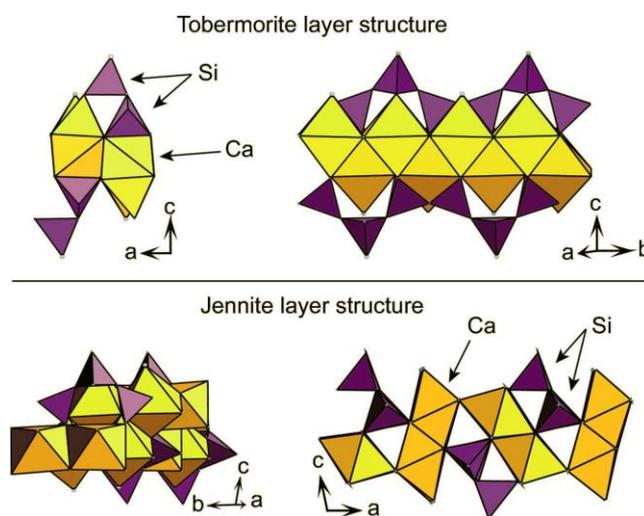


Fig. 1.9: - Struttura a strato della tobermorite e della jennite. L'acqua interstrato e il calcio sono stati omessi per chiarezza (Grangeon et al., 2013).

Più precisamente vengono distinte due varianti morfologiche del C-S-H, ovvero il C-S-H (I) con nanostruttura derivata dalla tobermorite, e il C-S-H (II), forma strutturalmente imperfetta della jennite, come riportato da Taylor (1997) e Raki et al. (2010). La nanostruttura del C-S-H è stata oggetto di numerosi studi nel corso degli anni, tuttavia non è stato ad oggi individuato un modello definitivo. Uno dei primi modelli, proposto da Powers e Brownyard tra il 1946 e il 1947, descrive il C-S-H come un materiale colloidale, le cui particelle sono legate principalmente da forze di Van der Waals e lo spazio presente tra loro, accessibile unicamente

dalle molecole di acqua, viene definito *gel porosity*. Un modello basato su studi sperimentali più dettagliati è stato sviluppato da Feldman e Sereda (1968, 1970), i quali proposero una struttura a strati tendenti a formare gruppi subparalleli tra i quali sono racchiuse molecole di acqua adsorbita (**Fig. 1.10**). La definizione colloidale della nanostruttura è ad oggi l'ipotesi più accreditata, in quanto è la più appropriata per descrivere le proprietà del silicato di calcio idrato. Una pietra miliare nello sviluppo dell'attuale modello colloidale del C-S-H è il lavoro pubblicato da Allen et al. (1987), nel quale la microstruttura dell'idratazione di una pasta di cemento viene monitorata utilizzando la tecnica SANS (Ridi et al., 2011), *Small-angle neutron scattering*. Essi ipotizzarono una crescita di globuli di gel di C-S-H immediatamente dopo il periodo di induzione, che si aggregano in strutture caratterizzate da una lunghezza di circa 40 nm.

In seguito, i numerosi progressi nelle tecnologie sperimentali hanno permesso lo sviluppo di nuovi modelli, tra i quali quello colloidale di Jennings (2008). L'idea di base è che la struttura a scala submicrometrica derivi dall'aggregazione di globuli elementari aventi forma e struttura interna peculiari (Ridi et al., 2011). Il globulo elementare viene descritto come un oggetto a forma di disco, caratterizzato da uno spessore di circa 4 nm e avente una struttura interna simile alla tobermorite e alla jennite; l'acqua all'interno del globulo si trova sia negli spazi interlamellari sia in cavità molto piccole, generalmente di 1 nm, definite *intraglobular pores* (IGP). L'aggregazione dei globuli origina una struttura porosa nella quale è possibile individuare altre due differenti tipologie di pori: *small gel pores* (SGP), con dimensione compresa tra 1 e 3 nm, e *large gel pores* (LGP), di 3-12 nm (**Fig. 1.11**).

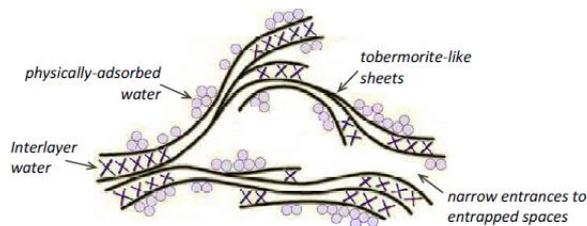


Fig. 1.10: - Modello semplificato della nanostruttura del C-S-H, sviluppato da Feldman e Sereda (Raki et al., 2010).

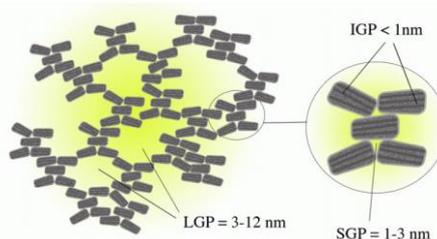


Fig. 1.11: - Modello della nanostruttura del C-S-H, sviluppato da Jennings (Ridi et al., 2011).

Il secondo prodotto di idratazione del C_3S , ovvero la portlandite $Ca(OH)_2$, presenta una struttura stratificata i cui strati sono legati da forze di Van der Waals (**Fig. 1.12**). In condizioni ideali di cristallizzazione, forma cristalli esagonali euedrali che tuttavia, con il procedere dell'idratazione, diventano massivi e di forma non ben definita. L'unità di cella è esagonale, con $a=0.3593$ nm, $c=0.4909$ nm, gruppo spaziale $P-3m1$ (Taylor, 1997).

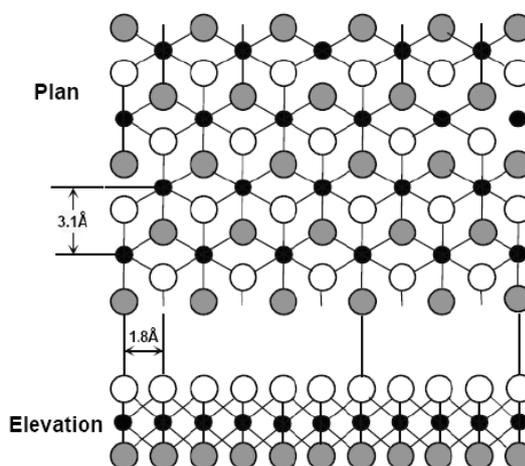


Fig. 1.12: - Struttura di un singolo strato di $Ca(OH)_2$. I cerchi neri rappresentano gli atomi di calcio, i cerchi grigi e bianchi atomi di ossigeno; un atomo di idrogeno, non mostrato, completa la coordinazione tetraedrica di ciascun atomo di ossigeno (Taylor, 1997).

1.7 Additivi chimici

1.7.1 Classificazione

La modifica delle proprietà del cemento e del calcestruzzo tramite l'aggiunta di esigue quantità di additivo è una pratica nota sin dal tempo dei Romani, tuttavia la loro applicazione ha subito un'estesa accelerazione negli ultimi 40 anni (Cheung et al., 2011). Attualmente diverse tipologie di additivi organici ed inorganici vengono utilizzate allo scopo di incrementare le proprietà meccaniche del cemento, quali la lavorabilità e la resistenza, di creare nuovi prodotti per l'industria del cemento, ed infine, di sviluppare una produzione industriale maggiormente controllata ed ecologica. L'obiettivo della ricerca scientifica in tale ambito consiste nello sviluppo di modelli sufficientemente flessibili che riflettano i molteplici impatti degli additivi.

Essi sono prodotti chimici aggiunti precedentemente o durante la miscelazione del clinker e dell'acqua. Come riportato da Collepari (2006), gli additivi vengono comunemente classificati, in base alla loro funzione, in diverse tipologie, tra le quali è possibile distinguere gli acceleranti e i ritardanti di presa e indurimento, gli aeranti, gli inibitori di corrosione, i battericidi, gli idrofobizzanti, gli anti-ritiro, i fluidificanti ed i superfluidificanti.

Complessivamente i ritardanti e gli acceleranti agiscono principalmente sulle cinetiche di idratazione del C_3S (Young, 1972). I ritardanti, prevalentemente costituiti da prodotti organici (gluconato, glucosio, saccarosio), determinano un decremento nella velocità di idratazione, successivo ad un'iniziale accelerazione, ed un incremento nel periodo di induzione. Solitamente si tratta di combinazioni di prodotti fluidificanti che presentano tipiche caratteristiche ritardanti, come ad esempio i ligninsolfonati e gli zuccheri (Collepari, 2006). Diversi meccanismi sono stati proposti al fine di chiarire l'azione di tali additivi: complessazione del calcio in soluzione e conseguente inibizione della precipitazione di portlandite, formazione di uno strato semipermeabile sulla superficie dei grani di C_3S in seguito rimosso da gradienti di pressione osmotica, l'adsorbimento superficiale

del ritardante direttamente sulle superfici anidre con possibile inibizione dei siti di dissoluzione, il rallentamento nella nucleazione e crescita degli idrati (Cheung et al., 2011).

I fluidificanti ed i superfluidificanti (SPs) vengono impiegati allo scopo di migliorare la lavorabilità, di incrementare la resistenza alla compressione, di controllare la porosità del cemento e di ottenere un impasto maggiormente fluido, evitando un aumento del rapporto acqua/cemento. I superfluidificanti risultano quattro volte più efficaci rispetto ai fluidificanti (Collepari, 2006) e sono basati su polimeri idrosolubili. Mentre i fluidificanti sono prodotti a base di ligninsolfonato, i superfluidificanti si distinguono in poli-naftalen-solfonati (PNS), poli-melammin-solfonati (PMS) e i più recenti poli-carbossilati (PC), formanti una famiglia molto vasta di nuovi polimeri, tra i quali il poli-carbossilato-etero (PCE) ed il poli-carbossilato-acrilato (PCA). Nel complesso, vengono ampiamente utilizzati a causa della loro azione dispersiva dovuta all'adsorbimento delle molecole di SPs sulla superficie dei grani di cemento in idratazione, nel corso delle reazioni iniziali (Mollah et al., 2000).

Gli acceleranti più comuni vengono suddivisi in due gruppi: i sali solubili inorganici, quali i cloruri, i bromuri, i carbonati, i tiocianati, i nitriti, i nitrati, i tiosolfati, i silicati, gli alluminati e gli idrossidi alcalini, tutti responsabili di un incremento nella velocità del processo di dissoluzione-precipitazione e di cambiamenti nelle caratteristiche dei prodotti di idratazione; i composti solubili organici, ovvero la trietanolanmina (TEA) e la trisopropanolanmina (TIPA), responsabili di un'accelerazione nella presa e nell'indurimento della pasta cementizia. Come riportato da Skalny e Maycock (1975), i cationi bivalenti sono acceleranti in genere più forti dei monovalenti, e le specie con raggio ionico minore risultano le più efficaci (Cheung et al., 2011). Il meccanismo di azione degli acceleranti non è ad oggi totalmente chiarito, ciononostante si ipotizza essi agiscano sull'idratazione del C_3S attraverso processi di adsorbimento superficiale, chelazione di ioni, precipitazione di sali insolubili e modifica della microstruttura delle fasi idrate (Ferrari et al., 2015). Inoltre numerose sono le problematiche connesse all'utilizzo di acceleranti classici, quali il cloruro di calcio ($CaCl_2$) e gli

acceleranti alcalini a base di silicato, alluminato o carbonato di sodio. Il primo, tra i più efficaci e conosciuti, non viene utilizzato nel calcestruzzo armato poiché induce la corrosione dell'armatura, riduce la resistenza meccanica finale e favorisce l'attacco solfatico (Taylor, 1997). I secondi, oltre ad essere caustici per l'uomo, penalizzano le resistenze meccaniche del calcestruzzo alle lunghe stagionature (Collepari, 2006).

Negli ultimi dieci anni ha incontrato un'ampia diffusione un nuovo approccio per il controllo delle cinetiche di idratazione del cemento, ovvero l'utilizzo di nanoparticelle, acceleranti di ultima generazione aggiunti alla miscela di acqua e clinker. Esse sono considerate un metodo universale per accelerare l'idratazione del cemento e per controllare direttamente l'area superficiale iniziale di nucleazione (Nicoleau, 2013). Tra i tipi di nanoparticelle maggiormente utilizzate come acceleranti vi sono i fumi di silice ed il C-S-H. Il primo, sottoprodotto del processo produttivo del Si metallico e delle leghe Si-Fe, è composto al 95-99.5% di microsfele vetrose di 0.1 μm , le cui superfici agiscono come siti per la nucleazione del C-S-H. Tali nanoparticelle vengono utilizzate poiché capaci di riempire gli interstizi tra i grani di cemento, consentono di ridurre il contenuto di acqua presente nella miscela, incrementano la resistenza meccanica a seguito della riduzione della porosità capillare e generano una microstruttura a densità maggiore (Land & Stephan, 2012). Inoltre determinano un aumento della velocità massima e della quantità di idratazione iniziale del C_3S , tuttavia il tempo necessario al raggiungimento del picco rimane inalterato (Thomas et al., 2009). Complessivamente il suo effetto sulle cinetiche di idratazione appare meno marcato rispetto all'aggiunta di nanoparticelle di C-S-H, che permettono una maggiore accelerazione nel processo di nucleazione dei prodotti di idratazione (**Fig. 1.13**). Più precisamente, le nanoparticelle di C-S-H hanno tre effetti principali sulle cinetiche di idratazione misurate: l'effettiva eliminazione del periodo di induzione a causa della numerosa quantità di nuclei disponibili per la crescita; un'accelerazione del processo di idratazione con un valore massimo di velocità maggiore; un incremento nella quantità totale di idratazione nel corso della nucleazione e crescita iniziale (Thomas et al., 2009). La formazione del C-S-

H avviene sia sulla superficie dei grani di C_3S , sia entro i pori capillari. Di conseguenza viene modificata la microstruttura, che risulta maggiormente compatta, e si verifica un aumento della resistenza meccanica (Badger et al., 2002).

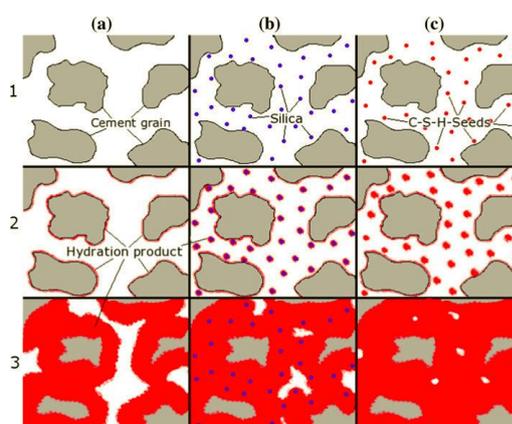


Fig. 1.13 – Confronto del processo di idratazione di un cemento puro (a), con l’aggiunta di fumi di silice (b) e con nanoparticelle di C-S-H (c), a diversi tempi (1-3) dopo il mescolamento (Land & Stephan., 2012).

1.7.2 Me-S-H: una miscela accelerante di silicati di rame/calcio idrati

Recentemente è stato sviluppato un nuovo additivo, ovvero una miscela accelerante di nanoparticelle di silicati di rame/calcio idrati (Me-S-H, dove Me è indicativo di “metallo”), sintetizzata miscelando una soluzione di silicato di sodio con una di sali di calcio e rame, in condizioni alcaline, a temperatura ambiente. Tale accelerante è composto da due fasi maggiori, differenti sia nella composizione chimica sia nella morfologia: una fase ricca in Si tipo tobermorite e una fase amorfa ricca in Cu, quest’ultimo più abbondante rispetto alla prima fase e a granulometria minore. L’introduzione di rame, con riduzione del rapporto Ca/Si, rende la fase ricca in Si tipo tobermorite instabile, determinando una perdita di cristallinità e la formazione di una fase amorfa contenente Cu caratterizzata da una struttura e una composizione differenti (Ferrari et al., 2015). Ferrari et al.

(2015) riportano un aumento approssimativo del 20% dell'area di superficie specifica, qualora vengano sostituite 10 mol% di atomi di calcio con atomi di rame. Nel complesso, l'aggiunta di nanoparticelle di Me-S-H promuove la nucleazione e la crescita delle fasi silicatiche del cemento Portland, lo sviluppo di una maggiore resistenza meccanica ed un raffinamento della microstruttura della pasta cementizia idratata, ottenuto a seguito della nucleazione e crescita di C-S-H sia sulla superficie dei grani di cemento sia nella porosità capillare. Inoltre, rispetto alle nanoparticelle acceleranti di C-S-H, le resistenze meccaniche del calcestruzzo generate da tale additivo risultano più elevate, quindi si verifica una maggiore accelerazione dell'idratazione, verosimilmente a seguito della più elevata superficie specifica dell' Me-S-H, che fornisce una maggiore quantità di substrato per la nucleazione e crescita dei prodotti di idratazione (Ferrari et al., 2015).

2. Metodologie di analisi

2.1 Diffrazione di raggi X da polveri (XRPD)

La diffrazione da polveri fu ideata nel 1916 da Debye e Scherrer a seguito dell'intuizione di Laue e Ewald nel 1912 riguardante la capacità dei cristalli di diffrangere i raggi X (Milanesio, 2007).

Complessivamente la diffrazione di raggi X da polveri consente un'analisi qualitativa e quantitativa delle fasi mineralogiche e della loro tessitura, difettività e morfologia, la determinazione della struttura cristallina ed eventuale evoluzione, solitamente in funzione della temperatura o del tempo, durante una trasformazione o reazione allo stato solido (Milanesio, 2007).

Tale tecnica ha subito numerosi miglioramenti, in particolare a partire dagli anni 80, a causa di due fattori principali: gli sviluppi strumentali legati alle sorgenti avanzate di radiazione, come la radiazione di sincrotrone e neutroni pulsati, e la possibilità di analizzare gli spettri di diffrazione con metodi di simulazione a profilo completo al fine di estrarre ulteriori informazioni di tipo strutturale e microstrutturale (Artioli, 2007a).

2.1.1 Principi di base

La tecnica della diffrazione di raggi X da polveri è basata sulla capacità dei cristalli di diffrangere i raggi X, ovvero onde elettromagnetiche con lunghezza d'onda (λ) compresa tra 0.1 e 100 Å (Milanesio, 2007). In un moderno tubo a raggi X la radiazione viene prodotta quando un fascio di elettroni colpisce un metallo, comunemente Mo, Cu o Fe, ovvero quando elettroni ad alta energia colpiscono gli atomi di un elemento (Klein, 2004). Il fenomeno della diffrazione di raggi X è legato ad un processo di interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia. Gli elettroni degli atomi investiti dalla radiazione incidente emettono una radiazione secondaria di identica lunghezza d'onda e frequenza rispetto al fascio incidente (**Fig. 2.1**).

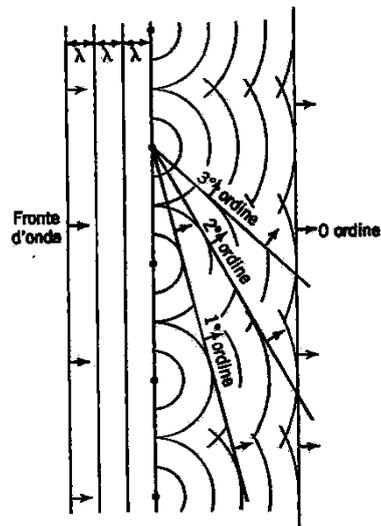


Fig. 2.1 – Diffrazione di raggi X da parte di un filare di atomi identici ed equispaziati (Klein, 2004).

In generale le onde diffuse interferiscono distruttivamente, tuttavia in alcune direzioni specifiche, ovvero quando le onde diffuse da tutti gli atomi appartenenti ad uno stesso reticolo cristallino sono in concordanza di fase, si ha un'interferenza costruttiva che dà origine alla diffrazione (Klein, 2004). I raggi X vengono diffratti da uno specifico piano atomico con un angolo θ , compreso tra la direzione del fascio incidente ed i piani del reticolo cristallino. I possibili raggi X diffratti formano dei coni assiali con vertice nel campione e apertura di $2 \cdot 2\theta = 4\theta$, ovvero i coni di Debye-Scherrer (**Fig. 2.2**).

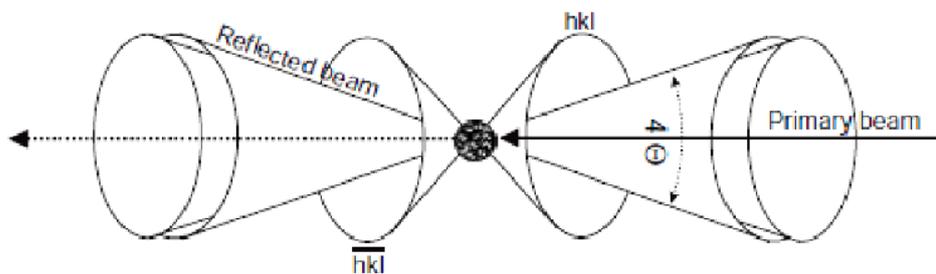


Fig. 2.2 – Coni di Debye-Scherrer generati dalla diffrazione di raggi X da polveri (Dinnebier & Billinge, 2008).

Le condizioni geometriche che garantiscono il fenomeno della diffrazione sono descritte dalla legge di Bragg:

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

dove d_{hkl} rappresenta la distanza interplanare tra due successivi piani paralleli hkl equispaziati, θ è l'angolo di incidenza e riflessione del fascio di raggi X da un dato piano atomico, ed infine n è un numero intero (1, 2, 3, ..., n). Complessivamente la legge di Bragg indica che i raggi X diffratti dai cristalli si comportano come se fossero riflessi da piani presenti entro il cristallo. Tuttavia, diversamente dalla riflessione della luce, i raggi X non vengono riflessi continuamente da un determinato piano, ma unicamente per quegli angoli θ che soddisfano la legge di Bragg. Più precisamente, i massimi di diffrazione si rilevano qualora, considerate due onde incidenti su piani contigui delle quali una percorre una distanza maggiore, la differenza di cammino ottico corrisponde ad un numero intero di lunghezze d'onda ($n\lambda$) (**Fig. 2.3**).

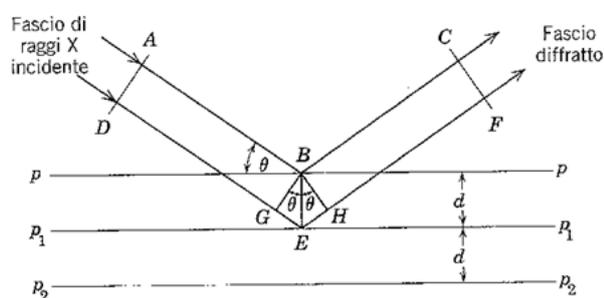


Fig. 2.3 – Geometria utilizzata per rappresentare il fenomeno della diffrazione nella legge di Bragg (Klein, 2004).

Come descritto dalla teoria cinematica della diffrazione, che semplifica la teoria dinamica dei raggi X in quanto considera unicamente l'intensità diffusa in modo elastico (I_{th}), l'intensità diffusa è rappresentata dall'equazione:

$$I_{th} = A_{th}^2 = I_i [e^4 / (m^2 c^4)] \cdot (1 + \cos^2 2\theta) / 2$$

dove I_i rappresenta l'intensità dei raggi incidenti, e la carica elettrica dell'elettrone, m la massa della particella diffondente, 2θ l'angolo di diffusione,

mentre $(1+\cos^2 2\theta)/2$ è un fattore di polarizzazione dei raggi X incidenti che corrisponde a 0.55 nel caso di raggi X prodotti da sorgenti convenzionali (Milanesio, 2007).

L'onda diffratta risultante dal contributo di diffusione di tutti gli atomi della cella elementare appartenenti al piano reticolare hkl viene definito fattore di struttura, il cui valore dipende dalla tipologia di atomi e dalle loro posizioni, ovvero dalla struttura cristallina del campione analizzato. Si tratta di un numero complesso composto da un modulo e da una fase:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

dove N è il numero di atomi nella cella elementare, hkl gli indici di Miller, x_j , y_j e z_j rappresentano le coordinate frazionarie di ciascun atomo del cristallo (Milanesio, 2007). Sperimentalmente è possibile calcolare unicamente il modulo, ovvero l'ampiezza del fattore di struttura, mentre la fase non può essere derivata direttamente: tale incognita viene definita come problema della fase. Il modulo viene misurato grazie alla relazione con l'intensità (I) di un riflesso di Bragg relativo ad un determinato piano hkl:

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2$$

Complessivamente, a causa di fattori strumentali e delle caratteristiche della microstruttura del campione in esame, l'intensità diffratta si distribuisce in una regione finita attorno ai punti del reticolo reciproco, dando origine al picco o profilo di diffrazione (Scardi, 2007). I fattori strumentali sono legati alle particolari ottiche di misura utilizzate e alla dispersione di lunghezze d'onda caratteristica della radiazione di fluorescenza generata dai tradizionali tubi a raggi X (Klug & Alexander, 1974); mentre il contributo del campione è legato alla forma e dimensione dei domini di diffrazione, a difetti lineari come le dislocazioni, a difetti planari, a domini di antifase in strutture ordinate, a microdeformazioni ed infine a fluttuazioni della stechiometria da dominio a dominio (Scardi, 2007).

2.1.2 Strumentazione

Utilizzando strumentazione da laboratorio, la misura può essere eseguita in riflessione o in trasmissione, a seconda dell'interazione del fascio con il campione. La prima viene effettuata su un campione piatto, dove il fascio incidente divergente dà origine ad un fascio convergente; mentre la seconda viene eseguita su campioni inseriti entro un capillare che non modifica le condizioni di divergenza o convergenza del fascio. I diffrattometri che utilizzano un fascio primario divergente ed un campione piatto, ovvero che operano in geometria Bragg-Brentano, sono i più versatili e diffusi (Artioli, 2007a). Tutte le componenti strumentali vengono disposte su di un cerchio goniometrico che ne regola la rotazione. I raggi diffratti vengono misurati in corrispondenza dell'intersezione tra il cerchio goniometrico, al cui centro giace il campione, ed una seconda circonferenza, ovvero il cerchio di focalizzazione (**Fig. 2.4**). Idealmente il campione è tangente al cerchio focale, tuttavia nei casi reali questo non si verifica poiché il campione non presenta una superficie curva; di conseguenza tale geometria strumentale viene definita parafoalizzante. La geometria Bragg-Brentano consente di eseguire misure anche in trasmissione, su di un campione inserito entro un capillare, generalmente utilizzando un fascio incidente convergente o reso tale per mezzo di monocromatori o specchi focalizzanti (**Fig. 2.5**). Nel complesso una misura effettuata con la suddetta geometria presenta numerosi vantaggi: determina una riduzione delle aberrazioni strumentali a bassi angoli, non risente di effetti di superficie del campione, la correzione per l'assorbimento è indipendente dall'angolo θ , ed infine l'inserimento del campione entro un capillare in vetro rende possibile l'analisi di solidi in sospensione. Tuttavia alcune complicazioni sono date dallo spessore del capillare, che contribuisce a bassi angoli al profilo di diffrazione, dall'assorbimento da parte del campione in esame e dalla ridotta intensità diffratta.

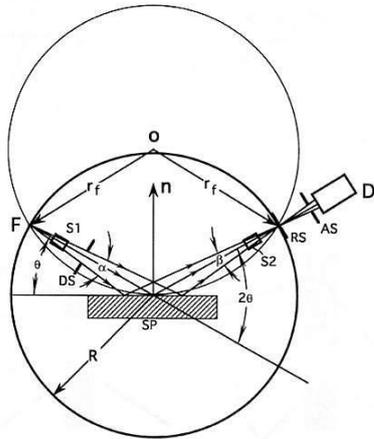


Fig. 2.4 – Geometria Bragg-Brentano in riflessione e rappresentazione del cerchio goniometrico e di focalizzazione.

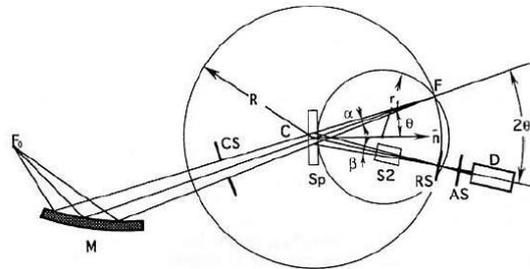


Fig. 2.5 – Geometria Bragg-Brentano in trasmissione costituita dalle seguenti componenti: F_0 è la sorgente del fascio incidente, M un monocromatore, F il punto in cui il fascio converge, CS sono slitte convergenti, S_p il campione, S_2 slitte sollar, RS slitte riceventi, AS slitte antiscatter e D il detector (Zevin & Kimmel, 1995).

Un esperimento di diffrazione di raggi X da polveri richiede la presenza di alcune componenti fondamentali: una sorgente di radiazione, un campione policristallino ed un sistema di rivelazione della radiazione, ovvero un detector. Inoltre, tra la sorgente ed il campione o fra il campione ed il rivelatore, vengono comunemente inseriti diversi componenti ottici al fine di modificare le caratteristiche energetiche, la forma o la direzione del fascio di raggi X (Artioli, 2007a).

Nei comuni laboratori la sorgente di radiazione è un tubo sigillato a raggi X, tuttavia qualora sia necessario un più alto flusso incidente vengono utilizzate sorgenti ad anodo rotante o le microsorgenti a raggi X (Artioli, 2007a). Complessivamente le caratteristiche fisiche richieste sono legate alla stabilità nel tempo e all'omogeneità spaziale della sorgente. Quest'ultima illumina un determinato volume e forma del campione in esame, in base alla geometria sperimentale utilizzata. Idealmente il campione dovrebbe essere caratterizzato da una distribuzione omogenea dei cristalliti e da una distribuzione statistica casuale delle loro orientazioni, condizioni difficilmente presenti in campioni reali. Di conseguenza generalmente il campione viene sottoposto a rotazione durante la

misura, incrementando quindi il numero di cristalliti che soddisfano le condizioni di diffrazione (Artioli, 2007a). I raggi X diffratti vengono registrati da un detector, basato sull'interazione dei fotoni X diffusi dal campione con un materiale idoneo (solido o gas) e sulla produzione di un segnale registrabile, normalmente un impulso elettrico (Knoll, 1989; Delaney & Finch, 1992). Attualmente sono disponibili diverse tipologie di detectors, classificati in base alla dimensionalità del sistema e al processo fisico di interazione (**Fig. 2.6**) (Artioli, 2007a).

<i>dimensionalità del sistema</i>	<i>processo fisico di interazione</i>			
	ionizzazione di gas	semiconduttori	fluorescenza	Processo chimico
0-D (riv. puntuali)	Contatori proporzionali	Rivelatori allo stato solido, Si(Li), Ge(Li)	Cristalli scintillatori NaI(Tl)	
1-D (riv. lineare)	PSD lineari	Matrici di fotodiodi		
2-D (riv. areale)	multiwires	CCD	Schermi fluorescenti, fosfori	Pellicole fotografiche, image plates

Fig. 2.6 – Schema dei sistemi di rivelazione per raggi X maggiormente utilizzati (Artioli, 2007a).

La maggior parte degli strumenti che utilizzano i tubi a raggi X impiegano rivelatori puntuali. Questi ultimi, unitamente ai detectors lineari, consentono la misura di una piccola porzione dei coni di diffrazione, ovvero la zona di intersezione fra il cerchio goniometrico ed i coni stessi (Monaco & Artioli, 2002). Al contrario, i rivelatori areali registrano contemporaneamente tutta l'intensità relativa ai coni di diffrazione e consentono l'analisi di una larga porzione dello spazio reciproco (Artioli, 2007a).

Infine, i componenti ottici permettono di controllare e modificare la divergenza angolare e la forma del fascio (collimatori e fenditure), la focalizzazione o la direzione del fascio (specchi) e la distribuzione energetica del fascio (filtri e monocromatori).

2.1.3 Analisi qualitativa e quantitativa di un profilo di diffrazione

La diffrazione di raggi X da polveri permette di misurare un profilo delle intensità diffuse dal campione nello spazio reciproco, che vengono modulate nei picchi di diffrazione. Ogni diffrattogramma è caratterizzato da una combinazione di posizione e intensità dei picchi caratteristica della fase presente, ovvero ogni composto cristallino è contraddistinto da una specifica impronta digitale che ne consente l'identificazione (Dapiaggi, 2007). Le informazioni estratte dal profilo misurato comprendono: la posizione dei picchi nello spazio reciproco, l'intensità integrata dei picchi e la distribuzione di intensità nell'intorno della posizione di Bragg, ovvero la forma del profilo del picco (Artioli, 2007b). La prima identifica i parametri della cella elementare, la seconda i parametri atomici, infine la terza individua i difetti, il disordine e la cristallinità (Pecharsky & Zavalij, 2009).

Solitamente l'analisi qualitativa, ovvero l'identificazione delle fasi, viene effettuata confrontando il pattern di diffrazione misurato con delle banche dati di riferimento. Il database più completo per la diffrazione da polveri è il *Powder Diffraction File* (PDF), pubblicato dall'*International Centre for Diffraction Data* (ICDD) e contenente informazioni sulla sostanza cristallina, le intensità e le relative distanze interplanari, gli indici di Miller (hkl) dei riflessi di ciascuna fase, i riferimenti bibliografici e le condizioni sperimentali con cui sono stati ottenuti i dati (Dapiaggi, 2007).

L'analisi quantitativa delle fasi può essere effettuata utilizzando diversi approcci sperimentali: i metodi tradizionali, che comprendono il metodo dell'assorbimento-diffrazione, dello standard interno, e il metodo RIR, impiegano le intensità di un picco o di un gruppo di picchi; il metodo Rietveld considera l'informazione sull'intensità diffratta dalla fase ottenuta da un'elaborazione estesa a tutto il profilo (Cruciani & Guagliardi, 2007). Entrambi i metodi hanno come obiettivo la determinazione o l'eliminazione del coefficiente di assorbimento di massa della miscela (μ_m^*), termine incognito nell'equazione dell'intensità diffratta di un riflesso hkl per ciascuna fase cristallina α di una miscela di più fasi:

$$I_{(hkl)\alpha} = K \cdot (w_{\alpha}/\rho_{\alpha}) \cdot (1/(\mu_m^*))$$

dove K è la frazione in peso della fase α e ρ_{α} la densità della fase (Cruciani & Guagliardi, 2007).

Il metodo Rietveld, sviluppato nella seconda metà degli anni 60 da H.M. Rietveld, rientra tra le tecniche di analisi a profilo completo, ovvero si basa sulla simulazione dell'intero profilo di diffrazione osservato attraverso la descrizione e parametrizzazione di tutti gli aspetti strumentali e relativi al campione (Artioli, 2007b). Successivamente i parametri del modello vengono ottimizzati mediante algoritmi matematici, generalmente basati sulla tecnica dei minimi quadrati non lineari, che minimizzano le differenze tra profilo calcolato e misurato (Guagliardi, 2007). Il metodo Rietveld utilizza un modello della struttura cristallina per simulare l'intensità dei riflessi e funzioni analitiche per rappresentare la forma e la larghezza dei picchi (Guagliardi, 2007). Generalmente la precisione e l'accuratezza dei risultati dipende dalla qualità dei dati misurati, dalla modalità di preparazione del campione e di raccolta dei dati, ovvero la configurazione strumentale ed il tempo di raccolta, dalla complessità del modello strutturale ed infine dalle strategie di raffinamento. I parametri raffinati comprendono: i fattori di scala di ciascuna fase; i parametri strumentali come la lunghezza d'onda, il background ed il coefficiente di calibrazione angolare (*zero shift*); i parametri reticolari ovvero la cella elementare; quelli strutturali tra cui le coordinate atomiche, l'occupazione dei siti ed i valori di spostamento atomico; i fattori di correzione come il microassorbimento e l'eventuale spostamento del campione (Artioli, 2007b). Teoricamente tutti i parametri sono raffinati simultaneamente, tuttavia alcuni tendono a correlare ostacolando la convergenza del raffinamento; di conseguenza generalmente viene seguita una specifica strategia di raffinamento. In generale il background comprende le componenti del profilo che non contribuiscono allo scattering di Bragg, ovvero include sia contributi strumentali, come lo scattering dell'aria e del porta-campione, che contributi da scattering incoerente del materiale, come lo scattering Compton, quello di diffusione termica, effetti di disordine statico e lo scattering dovuto alla presenza di un'eventuale componente amorfa (Canton, 2007; Guagliardi, 2007). Qualora il

background sia pressochè piatto, il raffinamento viene eseguito per mezzo dei polinomi di Young (Young, 1993), mentre se il fondo presenta forme più complesse, ad esempio nel caso di misure effettuate con capillari di vetro, i polinomi più utilizzati sono quelli di Chebyshev (Press et al., 1992). La forma dei picchi di diffrazione è funzione sia del campione (dimensione dei domini di diffrazione, stress/strain, eventuali difetti) che dello strumento (sorgente dei raggi X, geometria, ottiche utilizzate), e varia in funzione dell'angolo 2θ (McCusker et al., 1999). Il raffinamento può essere eseguito per mezzo di molteplici funzioni analitiche tra le quali la più comune è la funzione Pseudo-Voigt, approssimazione della funzione Voigt, ovvero una combinazione lineare di una componente Gaussiana e di una Lorentziana nel rapporto di $\eta/(1-\eta)$, dove η è un parametro di mescolamento (McCusker et al., 1999). Complessivamente le principali correzioni da applicare alle intensità del profilo comprendono lo spostamento del campione (Gozzo et al., 2010), le aberrazioni, l'assorbimento di massa, il microassorbimento superficiale e l'orientazione preferenziale. Quest'ultima comporta l'alterazione delle intensità sperimentali a causa della distribuzione non statistica delle particelle nel campione (Lutterotti, 2007) e viene implementata mediante il modello di March-Dollase oppure per mezzo di armoniche sferiche (Whitfield et al., 2010).

La qualità del raffinamento viene monitorata mediante opportuni indicatori statistici come l'*R-weighted profile* (R_{wp}), definito dall'equazione:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum_i w_i [y_i(\text{obs})]^2} \right\}^{1/2}$$

dove $y_i(\text{obs})$ corrisponde all'intensità osservata mentre $y_i(\text{calc})$ a quella calcolata (McCusker et al., 1999). Tale indice dovrebbe idealmente avvicinarsi ad un valore statisticamente atteso (R_{exp}):

$$R_{exp} = \left\{ \frac{\sum_i (N - P)}{\sum_i w_i [Y_0(i)]^2} \right\}^{1/2}$$

dove N è il numero di osservazioni e P i parametri raffinati. Il rapporto tra i due indici corrisponde ad un altro indicatore statistico, ovvero il *Goodness of Fit* (GoF), il cui valore atteso è 1.

2.2 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM)

La microscopia elettronica a scansione (SEM), ideata nei primi anni del 1960, rientra tra le tecniche più versatili per l'analisi delle caratteristiche microstrutturali dei materiali organici ed inorganici (Goldstein et al., 1981). Più precisamente tale metodologia consente un dettagliato studio del contrasto morfologico e composizionale tra le diverse fasi di un sistema.

2.2.1 Principi di base

La microscopia elettronica a scansione prevede la focalizzazione di un fascio di elettroni ad alta energia, per mezzo di opportune bobine, sulla superficie di un campione e la successiva misurazione delle loro interazioni, visualizzate sotto forma di immagini digitali (Stutzman, 2004).

Il fascio di elettroni viene generato da una sorgente stabile attraverso un processo termoionico. Tale processo avviene in presenza di una temperatura sufficientemente elevata, quando una determinata percentuale di elettroni raggiunge un'energia termica tale da consentire il superamento della barriera energetica necessaria alla produzione del fascio elettronico (Goldstein et al., 1981).

Le possibili interazioni tra il fascio elettronico prodotto ed il campione vengono generalmente suddivise in due classi: la diffusione elastica, che influenza le traiettorie del fascio entro il campione senza alterarne l'energia in modo significativo; la diffusione anelastica, che determina un trasferimento di energia al materiale. Nella prima categoria rientra la generazione di elettroni retrodiffusi, mentre la seconda comprende la formazione di elettroni secondari, di raggi X, di elettroni Auger, di oscillazioni elettroniche, di vibrazioni del reticolo cristallino e di una radiazione elettromagnetica nelle regioni del visibile, dell'ultravioletto e dell'infrarosso (Goldstein et al., 1981). In particolare, le due principali tecniche di acquisizione di immagini si basano sull'utilizzo di elettroni retrodiffusi (BSE) ed elettroni secondari (SE). I primi, generati dalla riflessione del fascio incidente, sono elettroni ad alta energia (>50 eV) che vengono sottoposti a numerose

collisioni entro il campione (Stutzman, 2004). Gli elettroni secondari sono generati in porzioni più superficiali del campione irradiato e sono caratterizzati da energie minori (<50 eV) (**Fig. 2.7**) (Scrivener, 2004).

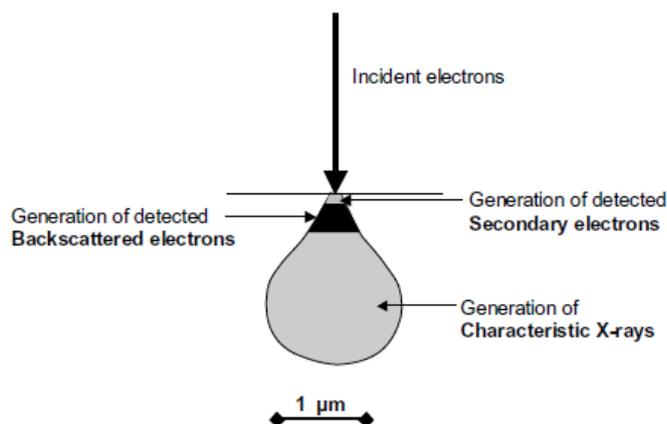


Fig. 2.7 – Generazione del segnale in un microscopio elettronico a scansione: gli elettroni secondari vengono generati in prossimità della superficie, gli elettroni retrodiffusi ad una profondità maggiore, mentre i raggi X vengono generati nelle restanti porzioni del campione (Scrivener, 2004).

L'intensità del segnale BSE è proporzionale al numero atomico medio delle diverse componenti del campione (Lawes, 1987). Una misura del quantitativo di elettroni retrodiffusi è rappresentata dal coefficiente di retrodiffusione η definito dall'equazione:

$$\eta = \sum_i C_i \eta_i$$

dove C_i indica le frazioni in massa di ciascun elemento di un composto (Stutzman, 2004). Differenti valori del coefficiente riflettono eventuali disomogeneità nella composizione chimica delle fasi presenti nel campione: componenti caratterizzate da un'elevata densità elettronica possiedono alti valori del coefficiente e, di conseguenza, mostrano una maggior luminosità nelle immagini finali; al contrario, componenti con densità elettronica inferiore presentano coefficienti minori e appaiono più scuri (Diamond, 2004). Al fine di visualizzare tali contrasti composizionali alla scala del μm , le irregolarità presenti sulla superficie dei

campioni devono essere rimosse, ovvero il campione deve presentare una superficie piana e lucida (Diamond, 2004).

Gli elettroni secondari, appartenenti al campione in esame, vengono rilasciati entro profondità di 10 nm dalla superficie del campione (Lawes, 1987), a seguito dell'interazione tra il fascio elettronico incidente ed elettroni di legame debolmente conduttivi (Streitwolf, 1959). Il coefficiente di elettroni secondari (δ) è indicato dall'equazione:

$$\delta = (n_{SE}/n_B) = (i_{SE}/i_B)$$

dove n_{SE} corrisponde al numero di SE emessi dal campione, n_B gli elettroni del fascio incidente, mentre i_{SE} e i_B rappresentano le rispettive correnti elettriche (Goldstein et al., 1981). Le immagini prodotte dalla rivelazione di elettroni secondari forniscono un elevato effetto tridimensionale, dipendente dal basso angolo tra la superficie del campione ed il fascio elettronico e dall'utilizzo di basse energie, consentendo di visualizzare alcune caratteristiche morfologiche del campione.

In generale, la risoluzione di immagini acquisite mediante un microscopio elettronico a scansione è limitata a 5 nm ed è inversamente proporzionale al diametro del fascio elettronico (Lawes, 1987).

2.2.2 Strumentazione

Il microscopio elettronico a scansione è costituito da una serie di componenti: la sorgente del fascio elettronico, un sistema di lenti elettromagnetiche, un detector ed infine un tubo a raggi catodici, responsabile della visualizzazione e registrazione del segnale (**Fig. 2.8**) (Goldstein et al., 1981). Al fine di produrre un fascio stabile ed impedire la perdita di risoluzione, lo strumento deve essere sottoposto ad elevate condizioni di vuoto.

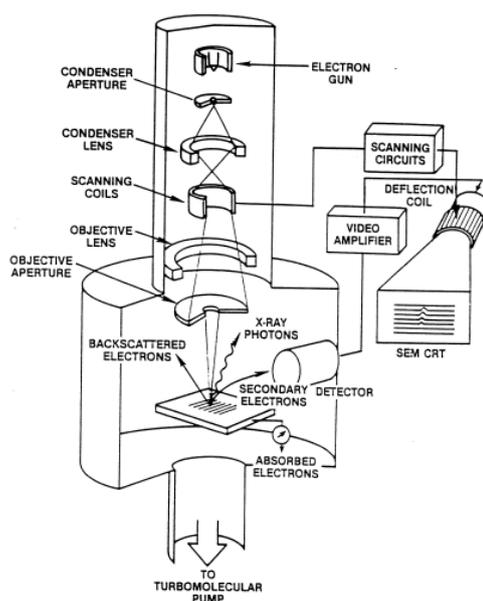


Fig. 2.8 – Schema delle componenti di un microscopio elettronico a scansione.

Il fascio elettronico può essere generato da tre differenti sorgenti: un filamento di tungsteno, l'esaboruro di lantanio (LaB_6) e la sorgente definita a "emissione di campo". Ad eccezione di quest'ultima, la produzione del fascio avviene mediante il processo termoionico. Il filamento di tungsteno è caratterizzato da un diametro approssimativamente di 0.1 mm e termina in una punta di raggio 100 μm (Goldstein et al., 1981). Il fascio elettronico, prodotto riscaldando il filamento, viene focalizzato verso l'anodo per mezzo di una griglia, definita cilindro di Wehnelt. Un'alternativa a tale sorgente è rappresentata dall'esaboruro di lantanio, costituito da atomi di lantanio contenuti entro un reticolo di atomi di boro. Il fascio di elettroni viene prodotto mediante il riscaldamento del materiale che determina una diffusione degli atomi di lantanio verso le zone superficiali del reticolo, sostituendo così il materiale evaporato e causando una minor *work function*. Rispetto al filamento di tungsteno, l'esaboruro di lantanio fornisce una brillantezza più elevata e consente un incremento nella risoluzione; tuttavia richiede maggiori condizioni di vuoto al fine di evitare la formazione di ossidi che altrimenti comprometterebbero la misura (Goldstein et al., 1981). Infine il fascio elettronico può essere generato dal processo di

emissione di campo: la sorgente è rappresentata da un filamento di tungsteno caratterizzato da una punta particolarmente fine, ovvero con un diametro dell'ordine di 100 nm. Il fascio elettronico viene prodotto sottoponendo il filamento ad una notevole differenza di potenziale generando quindi un forte campo elettrico, presso la punta ($>10^7$ V/cm), che determina una riduzione della *work function* (Goldstein et al., 1981).

Il fascio elettronico generato viene focalizzato verso il campione per mezzo di tre lenti elettromagnetiche, due condensatrici ed un obiettivo, riducendo il diametro del fascio da un valore di 10-50 μm a 5-200 nm (Goldstein et al., 1981). Tali lenti sono comunemente soggette ad alcune aberrazioni responsabili di una riduzione nella qualità delle immagini finali: l'aberrazione sferica, quella cromatica, la diffrazione e l'astigmatismo. La prima si verifica poiché i raggi più esterni del fascio elettronico subiscono una maggior focalizzazione rispetto a quelli in prossimità dell'asse ottico. Tale effetto viene ridotto mediante una limitazione del diametro del fascio oppure diminuendo la distanza tra il campione e l'obiettivo. L'aberrazione cromatica si sviluppa a seguito di una differente focalizzazione degli elettroni dovuta ad una variazione nel campo magnetico delle lenti oppure ad una modifica del voltaggio e, di conseguenza, della velocità del fascio elettronico. La diffrazione è determinata dalla natura ondulatoria degli elettroni e viene limitata incrementando l'angolo compreso tra il raggio convergente e l'asse ottico (Goldstein et al., 1981). Infine l'astigmatismo, causato da piccole imperfezioni delle lenti, genera due fuochi a distanze focali leggermente differenti, limitando quindi la nitidezza dell'immagine. Generalmente tale aberrazione viene corretta mediante delle bobine che producono a loro volta astigmatismo.

Il campione, collocato entro la camera del SEM, viene dapprima sottoposto ad essiccamento al fine di eliminare eventuali molecole di acqua, successivamente ne viene lucidata la superficie ed infine viene applicato un sottile rivestimento metallico, rendendo conduttiva la superficie del campione ed impedendone quindi il danneggiamento dovuto alle elevate temperature prodotte dal fascio elettronico (Lawes, 1987).

La radiazione emessa dal campione viene convertita in un segnale elettrico mediante un detector. Infine, il segnale registrato dal detector viene trasmesso ad un amplificatore e successivamente ad un tubo a raggi catodici, il quale ne consente la visualizzazione.

2.3 Micro-tomografia computerizzata a raggi X (X- μ CT)

La tomografia, dal greco *tomos* e *graphein*, ovvero “tagliare” e “scrivere”, viene utilizzata per numerosi metodi che forniscono immagini 3D. Come indicato da Banhart (2008), questi ultimi vengono comunemente suddivisi in tre gruppi principali: tecniche non-distruttive che utilizzano semplici proiezioni, tecniche non-distruttive che si avvalgono di ulteriori informazioni in aggiunta ai dati ricavati dalle proiezioni, ed infine le tecniche distruttive che necessitano di una completa disintegrazione del campione al fine di analizzare le sue caratteristiche interne. Più precisamente, un metodo distruttivo determina un danneggiamento non desiderato del materiale che tuttavia permette di ottenere informazioni 3D (Banhart, 2008).

2.3.1 Principi di base

La micro-tomografia computerizzata a raggi X è una tecnica di acquisizione di immagini basata sulla ricostruzione virtuale della struttura interna di un oggetto a partire da radiografie 2D a raggi X, o proiezioni, ottenute a differenti angoli di vista, mentre il campione ruota di 180° o di 360° attorno ad un asse verticale perpendicolare al fascio, rispetto ad una coppia fissa sorgente-detector. Generalmente la quantità di radiografie acquisite è compresa tra mille e tremila, in funzione dello step angolare e della rotazione complessiva selezionata.

Tale tecnica prevede l'irradiazione di un campione per mezzo di raggi X e la misura della quantità di radiazione trasmessa, in funzione dell'angolo di rotazione, rilevata da un detector generalmente planare (tipicamente un CCD). Quando interagisce con la materia, l'intensità dei raggi X incidenti viene progressivamente ridotta. Attraverso un materiale omogeneo, l'attenuazione risulta dipendente

dall'energia dei raggi X, dalla composizione atomica e dalla densità del campione (Noiriel, 2015). Tale attenuazione nell'intensità dei raggi X è descritto dalla legge di Beer-Lambert che relaziona l'intensità incidente (I_0) e l'intensità trasmessa (I) con il coefficiente di attenuazione lineare dei raggi X (μ) del materiale (i):

$$I = I_0 \exp(-\mu_{Ti(E)} x)$$

dove x rappresenta il percorso compiuto dai raggi X attraverso il campione ad una data energia (E). In generale i valori di μ diminuiscono con l'incremento dell'energia dei raggi X. Complessivamente questi ultimi interagiscono principalmente con gli elettroni del guscio atomico. Nell'intervallo di energia di 1-100 keV, tali interazioni comprendono lo scattering elastico (*Rayleigh scattering*), lo scattering anelastico (*Compton scattering*) e l'effetto fotoelettrico; quest'ultimo risulta dominante nell'intervallo di 5-30 keV (Noiriel, 2015).

Generalmente le sorgenti di raggi X possono produrre un fascio parallelo (*parallel beam geometry*), nel caso più semplice, oppure a forma di cono (*cone-beam geometry*). In quest'ultimo caso, normalmente implementato negli strumenti da laboratorio, l'immagine ottenuta e registrata dal detector risulta ingrandita (**Fig. 2.9**). Il grado di ingrandimento viene selezionato variando la distanza reciproca tra sorgente, campione e detector.

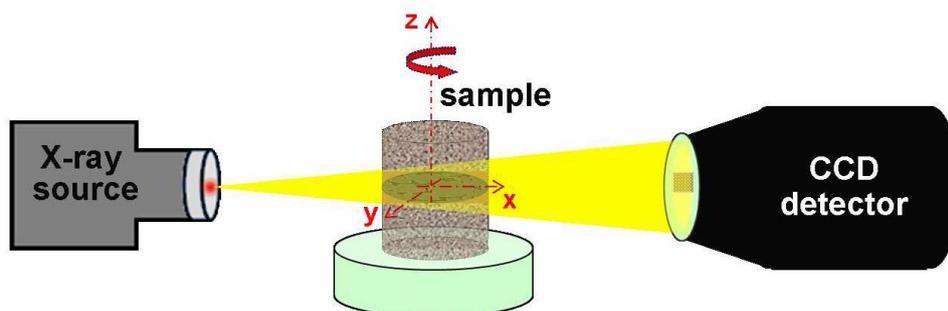


Fig. 2.9 – Rappresentazione schematica di un tipico setup sperimentale per un sistema X- μ CT che utilizza una *cone-beam geometry*.

2.3.2 Ricostruzione e segmentazione di immagini tomografiche

Una volta effettuata l'acquisizione, le radiografie vengono sottoposte ad una serie di correzioni volte ad eliminare il rumore di fondo, la struttura a celle corrispondenti alle fibre ottiche del detector, i difetti del detector e l'eventuale fluttuazione nell'intensità del fascio (Noiriel, 2015). Quest'ultima viene abitualmente corretta mediante la sottrazione del *dark field* e del *flat field* dalle radiografie originarie, secondo la formula:

$$I^{\text{cor}} / I_0^{\text{cor}} = (I - I_{\text{dark}}) / (I_{\text{flat}} - I_{\text{dark}})$$

dove I_0^{cor} e I^{cor} rappresentano rispettivamente l'intensità corretta incidente e trasmessa del fascio, I_{dark} l'intensità dell'immagine del *dark field*, I_{flat} quella del *flat field* e I l'intensità dell'immagine (Noiriel, 2015). Il *dark field*, acquisito spegnendo la sorgente a raggi X, rappresenta una misura della corrente generata nel detector CCD, mentre il *flat field* è una radiografia acquisita utilizzando le medesime condizioni di energia e tempo di esposizione di tutte le proiezioni, spostando il campione al di fuori del campo di vista (**Fig. 2.10**).

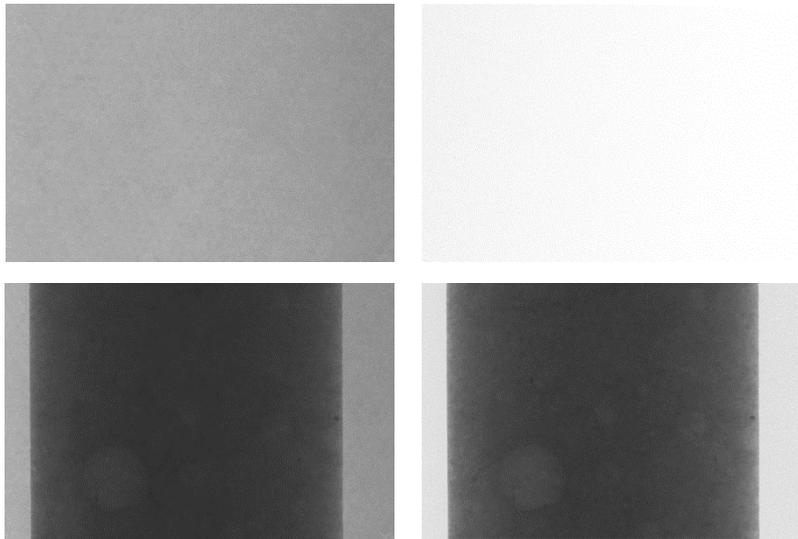


Fig. 2.10 – Correzione del *flat field*: in alto a sinistra è visibile la struttura a celle corrispondenti alle fibre ottiche del detector, a destra è stata applicata la correzione. In basso viene mostrata la medesima correzione, includendo il campione nel campo di vista.

Successivamente viene effettuato il processo di ricostruzione (**Fig. 2.11**) dal quale si ottiene una serie di immagini di sezioni trasversali che, una volta impilate, forniscono una mappa 3D delle variazioni spaziali del coefficiente di attenuazione lineare dei raggi X (μ) entro l'oggetto studiato.

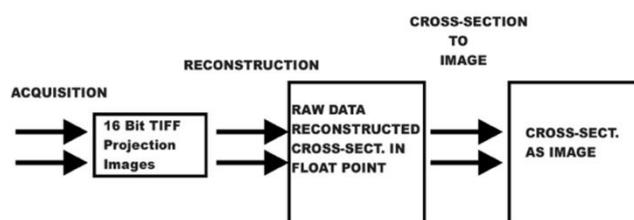


Fig. 2.11 – Rappresentazione schematica delle fasi del processo di ricostruzione (SkyScan, 2005).

Ogni sezione è composta da una matrice di *pixel* i cui valori di grigio sono proporzionali al valore medio di attenuazione nel volume corrispondente del campione reale; generalmente il grigio scuro (o nero) è associato a materiali con basso assorbimento, mentre il grigio chiaro (o bianco) a materiali con alti valori di assorbimento (Parisatto et al., 2015). La ricostruzione viene effettuata per mezzo di algoritmi di ricostruzione analitici, come il *filtered back projection* (FBP), o ricorsivi, ad esempio le *algebraic reconstruction techniques* (ART) (Herman, 1980; Natterer, 1986). Il primo, più comunemente impiegato, garantisce un ottimo equilibrio tra la precisione spaziale, la riduzione del rumore e le spese dei tempi di calcolo, ed è basato sulla trasformata inversa di Radon (Herman, 1980). Tale metodo prevede inizialmente la conversione nel dominio della frequenza di tutte le proiezioni 1D ottenute per le diverse posizioni angolari, utilizzando la trasformata di Radon (Noiriel, 2015). Le proiezioni, per ogni riga del detector, vengono rappresentate come una singola immagine denominata sinogramma, poiché ogni punto dell'oggetto descrive una traiettoria sinusoidale. Infine, la ricostruzione 3D viene eseguita applicando il *filtered back projection algorithm*, ovvero ad ogni punto dell'oggetto viene assegnato il valore medio di tutte le proiezioni nella posizione corrispondente, per ogni rotazione, applicando un filtro adeguato che rimuove la sfocatura dell'oggetto (**Fig. 2.12**).

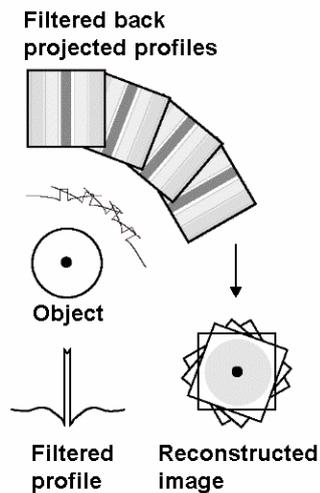


Fig. 2.12 – Rappresentazione schematica del *filtered back projection*.

Di frequente la qualità delle immagini tomografiche risulta degradata dalla presenza di diversi artefatti che dipendono dalle caratteristiche del fascio, dal setup strumentale e dalla composizione del campione. Nelle immagini 3D ricostruite appaiono come distinte forme geometriche (linee, strisce o anelli) oppure come un rumore diffuso, e vengono rimossi, parzialmente o totalmente, per mezzo di specifici algoritmi comunemente inclusi nei software di ricostruzione. Gli artefatti più frequenti sono i *ring artefacts* e il *beam hardening*. I primi, causati da risposte anomale del detector o da difetti o impurità nei cristalli scintillatori, appaiono come anelli concentrici centrati attorno all'asse di rotazione e sovrapposti all'immagine tomografica. Complessivamente determinano una variazione nelle tonalità di grigio, che impedisce una corretta analisi quantitativa dell'immagine (Banhart, 2008). I *ring artefacts* vengono parzialmente rimossi per mezzo della *flat-field correction*, ovvero dividendo le proiezioni acquisite per le *flat field images*. Davis & Elliott (1997) suggerirono un ulteriore metodo, che consiste nella vibrazione del campione o del detector secondo definiti percorsi verticali e orizzontali nel corso dell'acquisizione, al fine di eliminare la risposta non uniforme dei pixels del detector (Banhart, 2008). Inoltre tali artefatti possono essere ridotti utilizzando diversi algoritmi (*image-processing algorithms*), come il

size and shape filtering e il *sinogram processing* (**Fig. 2.13**) (Raven, 1998; Antoine et al., 2002; Sijbers & Postnov, 2004; Boin & Haibel, 2006).

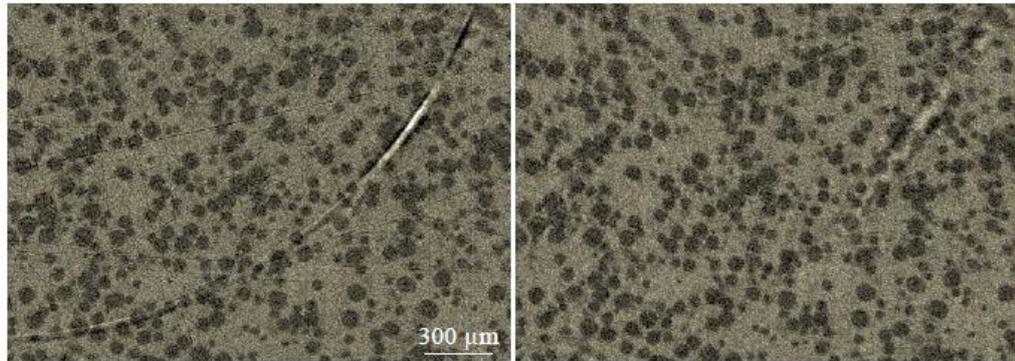
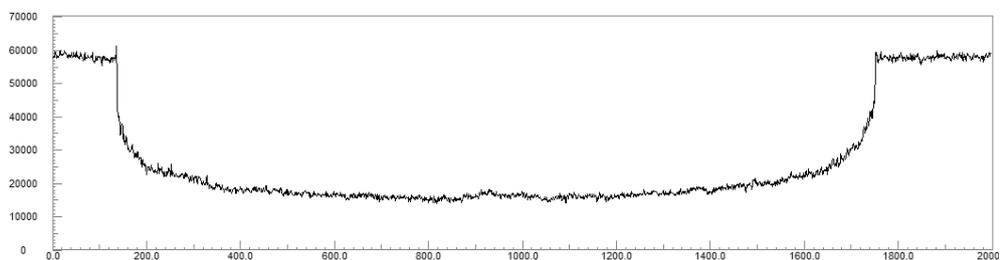


Fig. 2.13 – Correzione dei *ring artefacts* presenti in una *limestone* sinterizzata mediante il *sinogram processing* (Noiriel, 2005).

Infine il *beam hardening* è un fenomeno che si verifica qualora venga utilizzata una radiazione policromatica, come per i comuni tubi a raggi X. Quando il fascio si propaga attraverso il campione, i fotoni a minor energia vengono attenuati maggiormente rispetto a quelli ad alta energia, spostando l'energia media del fascio di raggi X a valori più elevati. Nelle immagini ricostruite, il *beam hardening* induce un gradiente nell'attenuazione della radiazione, con le regioni interne del campione che appaiono più attenuanti rispetto a quelle esterne (**Fig. 2.14**). Un metodo per ridurre tale artefatto consiste nell'utilizzo di un filtro adeguato collocato davanti alla finestra di uscita dei raggi X; tuttavia solitamente non risulta sufficiente, di conseguenza ulteriori correzioni vengono applicate nel corso della ricostruzione.



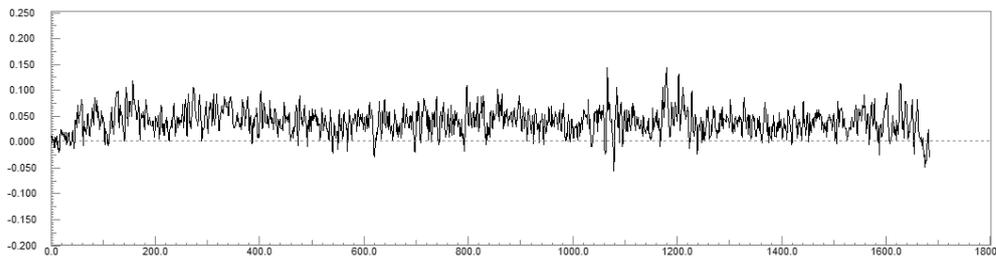


Fig. 2.14 – Correzione del *beam hardening* di una malta costituita da C_3S e sabbia silicea come aggregato: in basso viene riportata una correzione del 60% rispetto all'assenza di correzione, rappresentata in alto.

Una volta ricostruite, le immagine tomografiche possono essere sottoposte a segmentazione, ovvero i *voxels* vengono classificati in due o più fasi di interesse. Più precisamente, le diverse tonalità di grigio dell'immagine vengono assegnate, in caso di segmentazione binaria, ai valori corrispondenti a nero e bianco, a seconda che essi siano minori o maggiori di un opportuno valore di soglia (*threshold*) (Noiriel, 2015). L'efficienza della segmentazione dipende dall'algoritmo utilizzato, dalla qualità iniziale dell'immagine, ovvero il rapporto segnale-rumore, e dalla risoluzione. Inoltre è considerato un punto cruciale nell'analisi di immagine, poiché la qualità della segmentazione influenza direttamente le proprietà calcolate (Andrä et al., 2013).

2.4 Applicazione delle tecniche di imaging ai materiali cementizi

L'analisi della microstruttura dei materiali cementizi è di fondamentale importanza, poiché essa determina le proprietà meccaniche e di durabilità. Tra le molteplici metodologie sperimentali utilizzate per l'analisi microstrutturale, la microscopia elettronica a scansione (SEM) è considerata uno strumento affidabile nel suddetto ambito di ricerca. L'utilizzo di elettroni retrodiffusi (BSE) in combinazione ad un rivelatore a dispersione di energia (EDS), permette un'agevole identificazione e quantificazione delle fasi del clinker e dei prodotti di idratazione (Scrivener, 2004; Stutzman, 2004). Inoltre, eccellenti informazioni morfologiche possono essere ottenute utilizzando elettroni secondari (SE) su superfici fresche (Walsh et al., 1974). Tuttavia, l'analisi microstrutturale mediante

SEM presenta alcune intrinseche limitazioni, in primo luogo la perdita di informazioni 3D, poiché tale tecnica può studiare unicamente sezioni 2D. Si tratta inoltre di una tecnica distruttiva, per via del taglio e della lucidatura, ma anche a causa dell'esposizione alle alte condizioni di vuoto entro la camera del SEM, le quali possono indurre modifiche nella microstruttura della pasta cementizia idratata (Parisatto et al., 2015). E' tuttavia possibile ovviare a quest'ultima limitazione utilizzando un microscopio elettronico a scansione ambientale (ESEM).

Negli ultimi dieci anni, è stata posta particolare attenzione allo sviluppo di metodi sperimentali non-invasivi volti ad una dettagliata investigazione della struttura interna dei materiali cementizi. Attualmente la micro-tomografia computerizzata a raggi X ($X\text{-}\mu\text{CT}$) offre il notevole vantaggio di visualizzare la microstruttura interna di campioni indisturbati in 3D. La $X\text{-}\mu\text{CT}$ presenta numerosi vantaggi: fornisce una rappresentazione 3D di dettagli microstrutturali, che può in seguito essere utilizzata per calcolare proprietà come permeabilità, conducibilità, diffusività, utilizzabili al fine di migliorare la prevedibilità e l'affidabilità dei modelli numerici.

Inoltre, la non-distruttività della tecnica consente di eseguire analisi sequenziali in-situ su un medesimo campione, fornendo la possibilità di investigare le modifiche microstrutturali durante l'idratazione.

Nel corso degli anni, la micro-tomografia computerizzata è stata associata all'utilizzo della radiazione a sincrotrone (SR), in quanto permette tempi di acquisizione più rapidi, un processo di ricostruzione più accurato, incrementa il rapporto segnale/rumore e fornisce una generale minimizzazione dei possibili errori. La principale limitazione del metodo è rappresentata dalla scarsa risoluzione temporale: i lunghi tempi di esposizione pongono un serio problema per la mappatura delle fasi ai primi stadi di idratazione, quando le cinetiche di idratazione sono così rapide da rendere complessa la risoluzione della microstruttura (Valentini et al., 2011). Inoltre, come riportato da Artioli et al. (2010), tale tecnica non permette una chiara distinzione di fasi cristalline o amorfe

aventi densità e composizione simile, a causa delle piccole differenze di assorbimento e per l'estrema complessità della microstruttura del cemento.

Recentemente una tecnica innovativa, ovvero la *X-ray diffraction micro-tomography* (XRD-CT), che unisce le potenzialità della tomografia a raggi X e della diffrazione di raggi X da polveri, è stata applicata alla ricostruzione della microstruttura di materiali cementizi (Artioli et al., 2010). Contrariamente alla micro-tomografia computerizzata a raggi X, tale tecnologia permette il riconoscimento delle fasi in base ad informazioni cristallografiche e consente l'identificazione spaziale diretta di molteplici fasi cementizie (Parisatto et al., 2015). La scelta di un'appropriata regione angolare 2θ consente di identificare fasi semi-amorfe come il C-S-H (Voltolini et al., 2013).

2.5 Software HydratiCA

Negli ultimi quaranta anni sono state sviluppate diverse simulazioni e modelli matematici al fine di conoscere e predire le cinetiche di idratazione dei cementi e lo sviluppo della microstruttura. Aris (1978) e Garboczi e Bentz (1991) proposero una distinzione tra le due differenti terminologie: un modello è un costrutto matematico teorico che viene utilizzato per ipotesi quantitative riguardanti le proprietà e la struttura di un materiale; mentre una simulazione è definita come una rappresentazione numerica o analitica di un sistema che utilizza diversi algoritmi per ottenere dati numerici su quantità fisiche di interesse (Thomas et al., 2011). Nel complesso entrambe rendono possibile un confronto tra le osservazioni e le teorie formulate, l'estrazione di parametri fisici da dati sperimentali e la predizione del comportamento di un sistema. In particolare, applicati all'idratazione del cemento, consentono di stimare i parametri cinetici che governano i processi di idratazione, di predire fenomeni complessi come la presa e l'indurimento e di comprendere come tali meccanismi alla scala microscopica influenzano la chimica e la cinetica alla scala macroscopica. Inoltre permettono una valutazione degli effetti di vari additivi chimici e una stima accurata delle *bulk properties*, ovvero la resistenza a compressione e la

permeabilità. Tuttavia, una componente critica di ogni modello e simulazione è rappresentata dalle assunzioni, che vengono introdotte al fine di semplificare il problema e renderlo trattabile matematicamente e computazionalmente.

Il primo modello riguardante la simulazione dell'idratazione di una microstruttura cementizia è stato sviluppato nel 1986 da Jennings e Johnson. Le particelle del clinker vengono rappresentate da sfere collocate all'interno di un volume cubico, mentre l'idratazione è simulata dalla riduzione del raggio delle fasi anidre e dalla crescita concentrica del C-S-H sulla superficie di tali fasi (Thomas et al., 2011). Tuttavia gli effetti della diffusione chimica e una precisa cinetica non sono inseriti nel modello; allo stesso modo la chimica delle soluzioni nei pori e la nucleazione del C-S-H non sono esplicitamente implementate. Al fine di superare tali limitazioni furono sviluppati due ulteriori modelli: l'*HymoStruc model* e il CEMHYD3D. Il primo, acronimo di *HYdration, MO morphology and STRUCtural development*, analogamente al modello di Jennings e Johnson, utilizza una microstruttura 3D virtuale costituita da particelle sferiche egualmente spaziate e prevede un unico prodotto di idratazione (Van Breugel, 1995). Tuttavia, poiché non permette la quantificazione della porosità e della connettività, tale modello non risulta adatto ad uno studio quantitativo dell'evoluzione della microstruttura cementizia. Contrariamente ai due precedenti software, il CEMHYD3D (Bentz & Garboczi, 1991; Bentz, 2005) è basato su un modello discreto, ovvero la microstruttura di una pasta cementizia 3D viene digitalizzata entro un reticolo cubico uniforme e ad ogni elemento del volume (*voxel*) del reticolo viene assegnata una fase del cemento (Thomas et al., 2011). Tale modello risulta maggiormente idoneo per simulare la distribuzione spaziale di diverse fasi e le loro differenti morfologie; inoltre le operazioni del sistema appaiono più rapide. Cionostante tale modello presenta alcune limitazioni, come la scarsa quantità di informazioni termodinamiche, utili a prevedere la stabilità dei prodotti di idratazione, e una discretizzazione del dominio spaziale con risoluzione fissa (1 μm /voxel). Infine, recentemente è stato sviluppato un nuovo modello: *mic microstructural modeling platform* (Bishnoi & Scrivener, 2009). Allo stesso modo di quello di Jennings e Johnson, l'evoluzione della microstruttura è rappresentata

dalla crescita di particelle sferiche multistrato e dalla loro aggregazione. In generale *μic* risulta adatto allo studio di molteplici fenomeni alla scala microstrutturale, come la distribuzione dei prodotti di idratazione e gli effetti della granulometria delle particelle sulle cinetiche di idratazione (Thomas et al., 2011).

Un modello innovativo che ha consentito di ovviare ai suddetti limiti, è rappresentato da HydratiCA (Bullard, 2007a-b), sviluppato presso il National Institute of Standards and Technology (NIST). La capacità di includere l'effetto della chimica della soluzione, della temperatura e delle variabili termodinamiche sulle cinetiche di idratazione e sull'evoluzione della microstruttura, lo rende unico rispetto ad ogni altro modello che simula l'idratazione del cemento (Thomas et al., 2011). Questo software permette un accurato controllo delle concentrazioni delle fasi ed una dettagliata previsione dell'evoluzione della microstruttura e delle cinetiche dei cambiamenti di fase (Bullard & Flatt., 2010). Inoltre HydratiCA può essere applicato ad un ampio intervallo di scale spaziali, dalla scala nanometrica a quella micrometrica (Bullard, 2008), poiché il dominio spaziale può essere discretizzato secondo una risoluzione arbitraria. Tuttavia, l'accuratezza e il dettaglio dal punto di vista chimico-fisico lo rende dispendioso dal punto di vista computazionale. Complessivamente, il software HydratiCA può essere utilizzato per testare i possibili meccanismi di idratazione del silicato tricalcico e dell'alluminato tricalcico (Thomas et al., 2011).

2.5.1 Principi di base

Il software HydratiCA utilizza degli algoritmi basati sull'implementazione di automi cellulari finalizzati a simulare cinetiche di reazione-diffusione e fa affidamento su una programmazione orientata agli oggetti, che lo rende applicabile a diversi contesti. Attraverso l'esecuzione di tali algoritmi, il modello simula in maniera ricorsiva l'evoluzione della microstruttura nel tempo, mediante incrementi temporali infinitesimi. Inoltre permette una simulazione diretta della dissoluzione e crescita di fasi mineralogiche, della diffusione di specie mobili in soluzione, di reazioni di complessazione fra specie in soluzione, o in corrispondenza delle superfici dei solidi, e della nucleazione di nuove fasi (Thomas

et al., 2011). La microstruttura del materiale viene discretizzata in un reticolo cubico regolare avente una distanza reticolare λ entro cui le particelle iniziali di cemento e acqua vengono mappate assegnando una fase ad ogni sito (Bullard, 2008). I materiali stessi vengono successivamente discretizzati in quanti di concentrazione, denominati celle: la concentrazione locale di un dato materiale è definita dal numero di celle in un determinato punto del reticolo. Inoltre ogni fase solida stechiometrica, come il C_3S e il $Ca(OH)_2$, l'acqua e le specie in soluzione vengono modellate in componenti chimiche separate, come ad esempio in Ca^{2+} o OH^- . Nel complesso tale approccio consente un'accurata risoluzione della microstruttura sia dal punto di vista chimico che spaziale.

La diffusione delle specie mobili viene eseguita mediante un algoritmo di tipo "random walk" che permette ad ogni cella del reticolo di effettuare uno spostamento casuale nel sito (voxel) adiacente; la probabilità (p) dello spostamento dipende dalla diffusività effettiva (D) della specie mobile nel sito e dall'incremento di tempo (τ):

$$p = (\tau D) / \lambda^2$$

Allo stesso modo, vengono utilizzate regole probabilistiche anche per la simulazione di reazioni chimiche nei siti del reticolo. La probabilità che una data reazione avvenga in un intervallo temporale (τ) dipende dalla costante cinetica k della reazione stessa e dalla quantità di celle (N_α) di ogni reagente (α) coinvolto (equivalente alla concentrazione del reagente). Nel caso di una reazione omogenea tale dipendenza è espressa dall'equazione:

$$p = k \xi \left(\sum_{\alpha} v_{\alpha}^{(r)} \right)^{-1} \tau \prod_{\alpha} \max \left[0, \prod_{m=1}^{v_{\alpha}^{(r)}} N_{\alpha} - m + 1 \right]$$

dove ξ è un parametro costante che relaziona N_α con la concentrazione molare effettiva della specie α , mentre $v_{\alpha}^{(r)}$ è il coefficiente stechiometrico molare del reagente (Bullard, 2008). In ogni sito del reticolo, un evento di diffusione o reazione chimica avviene qualora sia soddisfatta la relazione $p > q$, dove q è un numero casuale compreso tra 0 e 1, estratto da una distribuzione uniforme. Nel

caso in cui la reazione avvenga in un sito del reticolo, il numero di celle di ogni reagente (prodotto) viene diminuito (incrementato) del valore richiesto dai coefficienti stechiometrici molari della reazione.

Per ottenere una corretta implementazione delle reazioni, il software necessita dell'inserimento di alcuni input. Per ogni reazione viene richiesta la costante cinetica, il prodotto di solubilità o la costante di equilibrio ad una temperatura di riferimento, l'entalpia di reazione, l'energia di attivazione, le barriere di energia per la nucleazione, ed infine i coefficienti stechiometrici. In aggiunta a tali parametri, vengono inserite diverse proprietà relative ad ogni componente. Nel caso di semplici fasi condensate, come l'acqua ed i solidi stechiometrici, vengono specificati la densità, il volume molare ed il fattore di trasporto, ovvero un indice della resistenza alla diffusione. Nel caso di specie ioniche in soluzione viene fornita la carica elettrica, il coefficiente di diffusione a diluizione infinita ed i parametri necessari al calcolo dei coefficienti di attività utilizzando l'equazione estesa di Debye-Hückel. Infine, nel caso di solidi non-stechiometrici come il C-S-H, il modello simula la variabilità composizionale e strutturale per mezzo della coprecipitazione microscopica di due fasi stechiometriche *end-member* che coprono l'intervallo desiderato di composizione e di proprietà fisiche (Bullard & Flatt, 2010).

Di conseguenza, contrariamente ad altri modelli, HydratiCA non necessita di una calibrazione empirica per simulare l'idratazione del sistema cementizio prescelto, poiché i parametri fisici e termodinamici che controllano i meccanismi di base della reazione, ovvero dissoluzione e precipitazione, vengono specificati all'inizio della simulazione (Thomas et al., 2011).

3. Materiali e modalità di misura

3.1 Materiali e preparazione dei campioni

Lo studio delle cinetiche di idratazione e della porosità del materiale in presenza dell'accelerante è stato condotto su un impasto di silicato tricalcico puro, al fine di individuare l'area di azione dell'additivo che, come riscontrato da Ferrari et al. (2015), determina una riduzione della permeabilità e più elevate resistenze meccaniche nel calcestruzzo. In aggiunta, sono state preparate delle malte per un'osservazione dettagliata delle *interfacial transition zones*, ovvero le zone di contatto tra l'aggregato e la pasta cementizia, in quanto l'azione dell'accelerante può essere legata alla riduzione della permeabilità in tali zone di transizione (Scrivener et al., 2004).

Lo studio è stato condotto su una fase pura del clinker del cemento Portland, ovvero il silicato tricalcico Ca_3SiO_5 (C_3S secondo la nomenclatura riportata in tabella 1.1) che rappresenta la fase più abbondante nei comuni cementi. Il C_3S utilizzato per le malte, la cui composizione chimica viene indicata in **Tab. 3.1-3.2**, è stato acquistato dalla Mineral Research Processing, mentre il C_3S impiegato per i restanti campioni è stato fornito dal Finger-Institut für Baustoffkunde dell'Università di Weimar.

Elementi (wt. %)		Ossidi (wt. %)	
Ca	52.66	CaO	73.68
Si	12.36	SiO ₂	26.32
O	35.04		

Tab. 3.1 – Concentrazione degli elementi maggiori, e degli ossidi corrispondenti, entro il C_3S impiegato nella preparazione delle malte.

Elementi minori (ppm)											
Fe	Al	Mg	Ti	Alcali	Fluoruri	Zn	As	Cd	Sb	Cu	Cr
85	1200	3000	80	30	50	5	3	1	1	1	5

Tab. 3.2 – Concentrazione degli elementi in traccia entro il C₃S impiegato nella preparazione delle malte.

L'analisi granulometrica di quest'ultimo, effettuata presso la suddetta Università, ha evidenziato una maggior concentrazione di particelle con diametro approssimativamente di 10 μm (**Fig. 3.1**). Inoltre l'area di superficie specifica (SSA), esaminata per mezzo di analisi BET, ha mostrato valori di 0.464 m²/g.

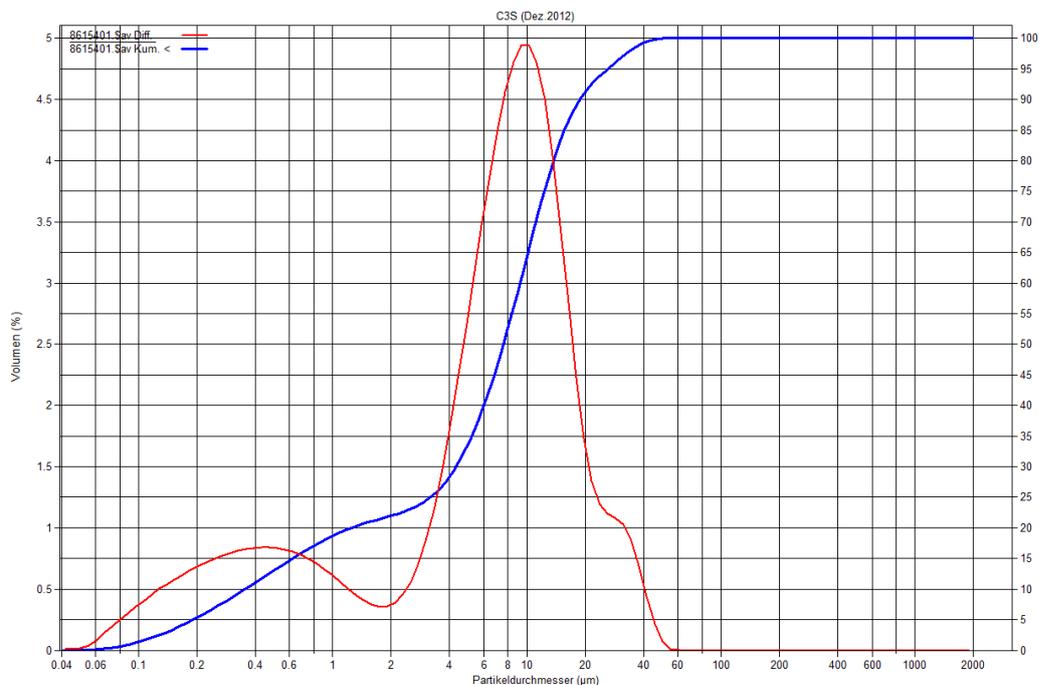


Fig. 3.1 – Analisi granulometrica e distribuzione delle dimensioni delle particelle della polvere di C₃S in esame.

L'additivo in esame, ovvero una miscela accelerante di silicati di rame/calcio idrati (Me-S-H) prodotta dalla Mapei S.p.A., presenta un'area di superficie specifica di 388 m²/g, un rapporto teorico Cu/Ca di 10 mol%, (Cu+Ca)/Si di 1.1 molare, una concentrazione totale di solidi del 21.7% (Ferrari et al., 2015).

Lo studio ha previsto la preparazione di sei campioni: due impasti puri di C_3S e due contenenti l'accelerante a una concentrazione del 3% rispetto alla massa del C_3S , idratati a 7 e a 28 giorni; una malta composta da C_3S e da sabbia silicea CEN conforme alla normativa UNI EN 196-1, ed una con incluso l'additivo, entrambe idratate unicamente a 7 giorni. La sabbia naturale impiegata è costituita da particelle isometriche di forma arrotondata e con granulometria compresa tra 1.60 e 0.08 mm. Gli impasti sono stati ottenuti miscelando per un minuto la polvere di C_3S con acqua deionizzata, unitamente all'additivo e alla sabbia quando presenti, mantenendo un rapporto acqua/cemento (w/c) di 0.6 (Tab. 3.3).

Composizione degli impasti			
C_3S 7 e 28g	Me-S-H 7 e 28g	Malta 7g	Malta_Me-S-H 7g
15 gr C_3S	15 gr C_3S	15 gr C_3S	15 gr C_3S
9 gr H_2O	8.64 gr H_2O	9 gr H_2O	8.64 gr H_2O
	0.45 gr Me-S-H	45 gr sabbia	0.45 gr Me-S-H
			45 gr sabbia

Tab. 3.3 – Composizione dei singoli campioni preparati in questo studio.

Ad accezione delle malte, per le quali sono stati impiegati contenitori con diametro di 6.53 mm, gli impasti sono stati inseriti manualmente entro contenitori di plastica, ognuno contenente una cannuccia di diametro 3.47 mm, successivamente utilizzate per le misure in micro-tomografia computerizzata a raggi X. Contestualmente, un impasto di C_3S puro e uno contenente l'additivo è stato inserito entro capillari di vetro per le analisi in situ in diffrazione di raggi X da polveri. I capillari utilizzati, con diametro di 0.5 mm, sono stati in seguito sigillati con della cera d'api, al fine di prevenire l'evaporazione dell'acqua della miscela, e rapidamente inseriti nel diffrattometro, riducendo quindi il tempo trascorso tra l'inizio dell'idratazione e l'avvio della misura, di cui complessivamente non si hanno informazioni. Per le analisi effettuate

quest'ultimo ha raggiunto valori di 12 minuti per l'impasto di C_3S , mentre di 17 minuti per quello contenente l'accelerante.

Le malte sono state analizzate dapprima mediante micro-tomografia computerizzata a raggi X e successivamente in microscopia elettronica a scansione. Nel primo caso lo studio è stato effettuato dopo 7 giorni dall'idratazione di entrambi i campioni, nel secondo dopo 21 e 25 giorni, rispettivamente per l'impasto contenente l'additivo e per quello puro. Le misure in microscopia elettronica a scansione hanno richiesto l'inserimento dei due campioni entro un sistema adesivo, ovvero una resina epossidica bicomponente, l'Araldite 2020. Il campione così ottenuto è stato posto sottovuoto per la durata di 10 minuti ad una pressione 0.17 bar, in seguito è stato riscaldato per 24 ore ed infine ne è stata levigata la superficie mediante fogli al carburo di silicio. La lucidatura è stata eseguita applicando un peso di 2 kg sul campione collocato su di un panno sintetico e su uno di seta, utilizzando come abrasivo il diamante policristallino con diametro di 6 μm e di 1 μm rispettivamente. In seguito il campione è stato pulito mediante ultrasuoni da eventuali polveri depositate nel corso della levigatura; infine per mezzo di un metallizzatore è stato applicato un rivestimento di grafite dello spessore di 30 nm.

3.2 Setup strumentali e software utilizzati

3.2.1 Setup XRPD, TOPAS e *RieCalc*

Inizialmente sono state eseguite le analisi in diffrazione di raggi X da polveri al fine di monitorare le cinetiche di idratazione degli impasti ed eseguirne un'analisi qualitativa e quantitativa. È stato utilizzato il diffrattometro in dotazione al Dipartimento, ovvero il PANalytical X'Pert PRO che opera in geometria Bragg-Brentano in modalità θ - θ in trasmissione ed è dotato di un rivelatore PIXcel (**Fig. 3.2**).



Fig. 3.2 – Diffratometro PANalytical X'Pert PRO in geometria Bragg-Brentano in modalità θ - θ in trasmissione, in dotazione al Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova.

La sorgente di radiazione è un tubo a raggi X in ceramica con fuoco lineare (*Ceramic Tube Cu LFF*) e con anodo in Cu; fornisce una differenza di potenziale di 40 kV e una corrente di 40 mA. Il campione, inserito entro il capillare di vetro, viene collocato su di un supporto e sottoposto a rotazione attorno all'asse cilindrico. L'accurato allineamento del capillare in corrispondenza del centro della testina goniometrica consente l'eliminazione di eventuali movimenti che tuttavia, seppur ridotti, risultano sempre presenti (Gozzo et al., 2010). È stato utilizzato un capillare come porta campione in quanto consente la riduzione o l'eliminazione delle orientazioni preferenziali delle fasi cristalline (Artioli, 2007a) e permette l'investigazione di fasi sensibili all'aria o miscelate con liquidi. Il detector in dotazione è un rilevatore lineare PIXcel con apertura angolare di $3.347^\circ 2\theta$, mentre le ottiche utilizzate comprendono slitte Soller di 0.04 rad, fenditure di divergenza fisse e fenditure di antivergenza, entrambe da 0.5° .

La strategia di acquisizione adottata ha previsto l'esecuzione di 73 scansioni sequenziali nel caso dell'impasto di C_3S puro e 75 nel caso del campione con incluso l'additivo. In entrambe le misure, eseguite ad una temperatura di $23.4^\circ C$, le scansioni sono state effettuate da 3° a $66^\circ 2\theta$, con step di $0.026^\circ 2\theta$ e con un tempo nominale per step di 120 s, per un tempo totale di 20 minuti a scansione.

La caratterizzazione delle cinetiche di idratazione, ottenute dalle misure in diffrazione, è stata eseguita mediante il raffinamento Rietveld utilizzando il software TOPAS. Le fasi mineralogiche ed i rispettivi modelli strutturali utilizzati nel raffinamento sono indicati in **Tab. 3.4**.

Fase mineralogica	Sistema cristallino	Gruppo spaziale	Modello strutturale
C ₃ S	Triclino	P-1	Golovastikov et al. (1975)
Ca(OH) ₂	Trigonale	P-3m1	ICDD n. 40733

Tab. 3.4 – Fasi mineralogiche e modelli strutturali utilizzati nel raffinamento

I parametri strumentali implementati nel raffinamento Rietveld sono stati descritti per mezzo dell'approccio ai Parametri Fondamentali (Cheary et al., 2004); mentre lo spostamento del capillare rispetto al cerchio di focalizzazione, parallelamente e perpendicolarmente al fascio di raggi X durante le misure, è stato corretto per mezzo di una macro, ovvero la *Mythen_SD* (Gozzo et al., 2010). Infine il raffinamento del background è stato eseguito mediante la polinomiale di Chebyshev, a 7 coefficienti nel caso del campione di C₃S puro mentre a 8 coefficienti nel caso dell'impasto contenente l'additivo. Nel corso dell'intero raffinamento il background ed i fattori di scala delle singole fasi sono stati lasciati liberi di raffinare. Per il primo e ultimo profilo di diffrazione (**Fig. 3.3**) di entrambi i campioni è stato raffinato dapprima solamente il crystal size lorentziano del C₃S, mentre in seguito unitamente alla cella elementare del composto. Per l'ultimo profilo il raffinamento è proseguito con il crystal size lorentziano della portlandite, in seguito raffinato insieme alla cella elementare.

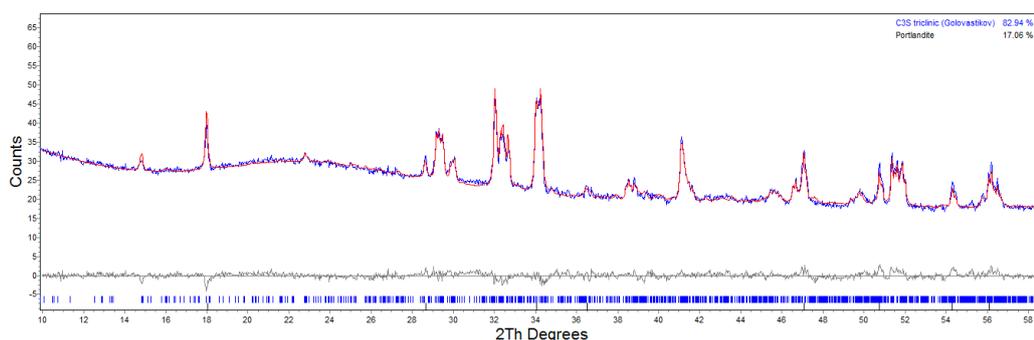
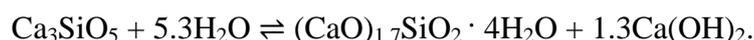


Fig. 3.3 – Diffratogramma dell’ultima scansione eseguita sul campione di C₃S puro idratato.

L’analisi quantitativa delle fasi cristalline ottenuta mediante raffinamento Rietveld di misure in diffrazione di raggi X da polveri in situ fornisce le frazioni in peso delle singole componenti. Tuttavia nel caso di paste cementizie idratate la presenza di una componente amorfa, ovvero il C-S-H, e di acqua capillare causa una sovrastima delle frazioni in peso raffinate (Nonat, 2004). Tale limitazione del metodo può essere superata utilizzando uno standard interno, uno esterno o per mezzo di un bilancio di massa. Queste tecniche consentono di calcolare il contenuto di amorfo e riscalare adeguatamente le frazioni in peso delle fasi cristalline. In questo studio, la stima delle fasi amorfè viene eseguita mediante bilancio di massa. Questa tecnica ha il vantaggio di non alterare il tasso delle reazioni poiché non comporta l’aggiunta di uno standard interno che può agire da centro di nucleazione, e consente di discriminare sia la componente amorfa sia l’acqua capillare (Valentini, 2013). In particolare, il bilancio di massa è stato eseguito mediante l’algoritmo implementato nel software *RieCalc*, scritto in linguaggio MATLAB (Valentini, 2013). La quantità di C-S-H precipitata viene calcolata in base al quantitativo di C₃S dissolto, secondo la reazione (Taylor, 1997)



I dati necessari al calcolo sono rappresentati dalle frazioni in peso ottenute dal raffinamento Rietveld e dal rapporto acqua/cemento, mentre le informazioni relative alla massa molare, alla densità di ogni fase, al numero di moli di acqua consumata nelle reazioni di dissoluzione e alle entalpie di dissoluzione sono

contenuti in un database (Valentini, 2013). In aggiunta, *RieCalc* fornisce le curve teoriche della quantità di calore che simulano quelle ricavate da misure in calorimetria isoterma.

3.2.2 Setup SEM

L'osservazione dettagliata delle aree di contatto tra l'aggregato e la pasta cementizia, ovvero le *interfacial transition zones*, è stata eseguita mediante il microscopio elettronico a scansione in dotazione al Dipartimento. Lo strumento, un CamScan MX3000, dispone di due differenti sorgenti, l'esaboruro di lantanio oppure un filamento di tungsteno, quest'ultimo utilizzato per lo studio dei campioni in esame, di un rilevatore di elettroni secondari e retrodiffusi, ed infine di un sistema di microanalisi semi-quantitativo (EDAX), dotato di un detector di raggi X SUTW- Sapphire (**Fig. 3.4**).

Sono state acquisite immagini sia ad elettroni secondari sia retrodiffusi (**Tab. 3.5**), ad ingrandimenti compresi tra 40 x e 2000 x che hanno fornito risoluzioni di 200, 10 e 5 μm .



Fig. 3.4 – Microscopio elettronico a scansione in dotazione al Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova.

Parametri	Valori
Voltaggio (kV)	25
Corrente di emissione (μA)	62
Distanza campione - detector BSE (mm)	20
Lente C1 (A)	1.11
Lente C2 (A)	0.92
Lente C3 (A)	0.99

Tab. 3.5 – Configurazione strumentale adottata per l'acquisizione di immagini al SEM.

3.2.3 Setup X- μ CT, NRecon, ImageJ e MATLAB

Lo studio dell'evoluzione della microstruttura degli impasti cementizi con il procedere dell'idratazione è stato eseguito per mezzo del micro-tomografo a raggi X SkyScan 1172 (Bruker) in dotazione al Dipartimento (Fig. 3.5).

Lo strumento è dotato di una sorgente a raggi X al tungsteno con micro-fuoco sigillata e di un detector areale, un CCD con fibre ottiche unito ad uno scintillatore (SkyScan, 2005). I campioni sono stati collocati su due differenti supporti in base alle loro dimensioni (Fig. 3.6).

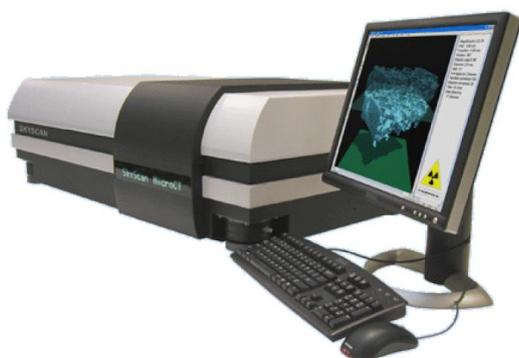


Fig. 3.5 – Micro-tomografo computerizzato a raggi X, SkyScan 1172 micro-CT, in dotazione al Dipartimento di Geoscienze dell'Univeristà di Padova.

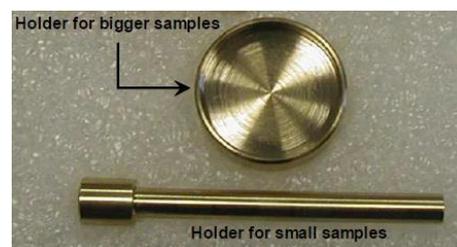


Fig. 3.6 – Porta campioni utilizzati: il supporto in alto è stato utilizzato per le malte, mentre quello in basso per i restanti impasti.

Complessivamente sono state acquisite 778 proiezioni per gli impasti di C_3S puro e per quelli contenenti l'additivo, mentre 663 per le malte. La configurazione dello strumento adottata per le singole analisi (Tab. 3.6) rappresenta il miglior compromesso tra risoluzione e tempo di acquisizione.

La ricostruzione delle proiezioni 2D acquisite è stata effettuata per mezzo del programma NRecon, che utilizza l'algoritmo di Feldkamp-Davis-Kress (FDK) (Feldkamp et al., 1984). Le correzioni apportate (Tab. 3.7) sono state rivolte all'eventuale presenza di *ring artefacts*, al *beam hardening*, allo *smoothing* (per l'eliminazione di rumore di fondo residuo), ad eventuali fluttuazioni spaziali della sorgente dei raggi X nel corso delle misure (*thermal drift*) ed infine al potenziale non allineamento del campione.

Parametri	Valori	
	C₃S	Malta
Voltaggio (kV)	100	85
Corrente (μ A)	100	118
Posizione del detector	mid	near
Dimensione dei pixel del detector	small	mid
Dimensione dei pixel (μ m)	1.3	3.89
Dimensione dello step di rotazione (180°)	0.25°	0.3°
Media delle proiezioni	8	10
Tempo di acquisizione (s)	7.5	1.5
Filtro	Al 0.5 mm	Al 0.5 mm

Tab. 3.6 – Configurazioni strumentali adottate per le misure in X- μ CT.

	C₃S 7g	Me-S-H 7g	Malta 7g	C₃S 28g	Me-S-H 28g	Malta_Me-S-H 7g
<i>Smoothing</i>	1	1	0	1	1	0
<i>Thermal drift (Si/No)</i>	Si	Si	Si	Si	Si	Si
<i>Misalignment compensation</i>	5	3	5	4	4	4
<i>Ring artefacts reduction</i>	14	14	14	14	14	14
<i>Beam hardening correction</i>	70	60	60	60	80	70

Tab. 3.7 – Correzioni apportate per la ricostruzione delle radiografie 2D dei singoli campioni in esame.

Le sezioni trasversali ottenute dalla ricostruzione dei campioni di C₃S puro e contenenti l'additivo rappresentano mappe della variazione spaziale del coefficiente di attenuazione lineare dei raggi X (μ) entro i campioni in esame. Immagini tridimensionali sono state realizzate, a partire dalle sezioni, utilizzando

il programma di rendering 3D CTVox. Da un punto di vista quantitativo, l'insieme delle sezioni trasversali è stato impiegato per una dettagliata analisi della topologia della porosità capillare delle paste cementizie idratate, in presenza ed in assenza dell'additivo. A tal fine, si è proceduto dapprima effettuando una segmentazione delle sezioni trasversali, ovvero i dati presentati in diverse tonalità di grigio sono stati convertiti, in base alle differenti proprietà di assorbimento dei raggi X, in serie di *voxels* corrispondenti a fasi distinte. Tale processo è stato eseguito mediante ImageJ, un software di analisi di immagine; i dati così ottenuti sono stati in seguito rielaborati attraverso MATLAB, un programma di calcolo.

La segmentazione è stata eseguita utilizzando due differenti metodi, ritenuti maggiormente idonei (**Fig. 3.7**): il metodo Huang (Huang & Wang, 1995) ed il metodo Mean (Glasbey, 1993).

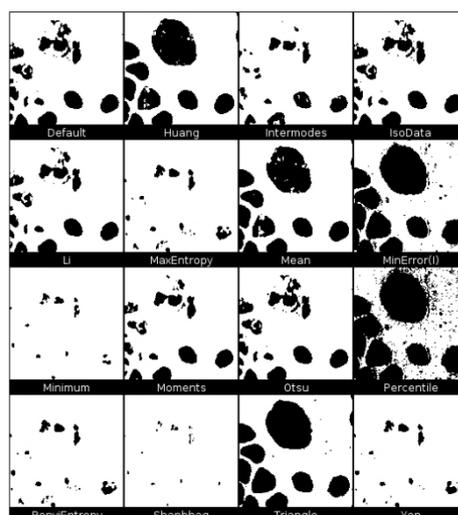


Fig. 3.7 – Confronto tra i possibili metodi di segmentazione offerti dal programma di analisi di immagine ImageJ, tra i quali il metodo Huang ed il metodo Mean.

Per ogni campione e per ogni metodo utilizzato sono quindi stati selezionati tre differenti volumi entro le sezioni trasversali, di dimensione 300x300x300. Le stime quantitative relative a tali volumi, eseguite mediante il software MATLAB, hanno fornito i valori di tortuosità geometrica (τ), che ha consentito una stima indiretta della permeabilità del materiale: tali grandezze sono correlate da

differenti relazioni empiriche (Satterfield, 1970; Guéguen & Palciauskas, 1994; Clennell, 1997). Più precisamente è stato utilizzato un algoritmo che fornisce una misura della tortuosità geometrica, definita come il rapporto tra la lunghezza del percorso più breve fra due punti nello spazio poroso (L_G) e la distanza diretta che li collega (L_E), ovvero la distanza geodetica ed euclidea rispettivamente (Adler & Thovert, 1999; Gommès et al., 2009):

$$\tau = \lim_{L_G \rightarrow \infty} (L_G/L_E).$$

3.2.4 Setup HydratiCA

Il monitoraggio delle cinetiche di idratazione e dell'effetto dell'accelerante in esame è stato eseguito mediante il software HydratiCA. Complessivamente sono state effettuate quattro simulazioni, in assenza ed in presenza del suddetto additivo: dapprima è stata simulata l'idratazione di una singola particella di C_3S , successivamente di un'intera microstruttura. Quest'ultima, di dimensione $75 \times 75 \times 75 \mu m^3$, è stata realizzata mediante il software VCCTL (*Virtual Cement & Concrete Testing Laboratory*) ed in seguito implementata in HydratiCA (**Fig. 3.8**).

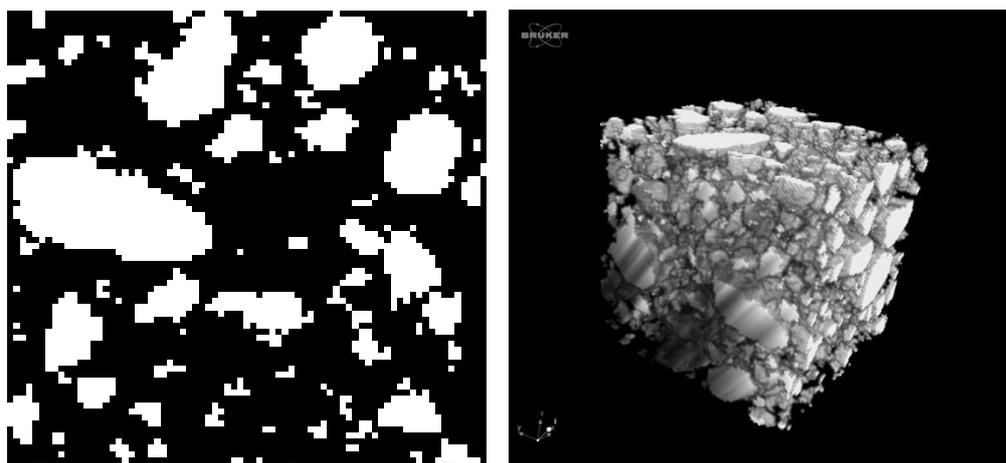


Fig. 3.8 – Sezione 2D di una dispersione di particelle di C_3S e relativo rendering 3D utilizzata come microstruttura di partenza per la simulazione mediante HydratiCA.

Le simulazioni sono state eseguite mediante il cluster di calcolo parallelo del Laboratorio Interdipartimentale di Chimica Computazionale, utilizzando 16 processori per la singola particella e 32 per la microstruttura.

Il processo di idratazione è stato simulato ad una temperatura di 25°C per la durata di otto ore nel caso della singola particella, di 30 minuti per la multi-particella in assenza dell'additivo ed infine di 52.5 minuti nel caso della microstruttura con incluso l'accelerante. La simulazione di una microstruttura necessita di tempi maggiori dal punto di vista computazionale: è stato necessario un mese al fine di simulare l'idratazione sia in presenza che in assenza dell'Me-S-H, mentre 3 giorni per la singola particella. Allo stesso modo degli impasti preparati per le misure sperimentali, l'idratazione è stata simulata impiegando concentrazioni del 3% di additivo, di cui l'80% è rappresentato da acqua; mentre è stato utilizzato un rapporto acqua/cemento di 0.63.

I dati e le informazioni necessarie alle simulazioni sono stati opportunamente inseriti entro cinque differenti database: il database dei materiali, contenente le fasi incluse nelle simulazioni e le specifiche proprietà fisiche, quello delle specie ioniche, il file delle reazioni, il "curing" database con inclusi i tempi di idratazione e la temperatura, ed infine un file di immagine relativo alla particella e alla microstruttura iniziale del C₃S. In quest'ultimo database, realizzato mediante il software MATLAB, sono state inserite le diverse componenti, con le corrispondenti concentrazioni. Nelle simulazioni in presenza dell'additivo, il suddetto file è stato modificato convertendo i quantitativi di H₂O, C₃S e C-S-H (I) nei rispettivi volumi e inserendo il Me-S-H come C-S-H (I). Quest'ultimo corrisponde ad una delle due fasi che compongono la soluzione solida del C-S-H: il C-S-H (I) presenta un rapporto Ca/Si compreso tra 0.8 e 1.5, mentre nel C-S-H (II) è approssimativamente di 2 (Taylor, 1997).

I valori delle proprietà fisiche dei materiali implementate nel software (**Tab. 3.8**) sono stati ricavati da diverse fonti: la densità (ρ) da dati riportati da Taylor (1997), il volume molare è stato calcolato a partire dalle masse molari e

dalla densità, i fattori di trasporto di ogni fase condensata da Bullard & Flatt (2010) ed il coefficiente di diffusione ionica da Mills & Lobo (1989).

Componenti	$\rho(\text{g/cm}^3)$	V_m (cm^3/mol)	Fattore di trasporto	D_0 (cm^2/s)
H ₂ O	1	18	1	0
Ca ₃ SiO ₅	3.12	73.18	0	
C-S-H (I)	2.08	72.98	0.01	
C-S-H (II)	1.88	139.16	0.05	
Ca(OH) ₂	2.24	33.078	0	
Ca ²⁺				0.04
CaOH ⁺				0.03
OH ⁻				0.05
H ₂ SiO ₄ ²⁻				0.03
H ₃ SiO ₄ ⁻				0.03

Tab. 3.8 - Elenco dei materiali e delle rispettive proprietà, utilizzati nella simulazione.

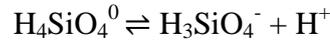
Le reazioni implementate nelle simulazioni sono riassunte in **Tab. 3.9**. Il prodotto di solubilità (K_{eq}) del C₃S è stato tratto da dati sperimentali ottenuti recentemente (Nicoleau et al., 2013), i quali forniscono un valore di 9.6×10^{-23} per la reazione di dissoluzione del C₃S:



Come riportato da Walther (2008), la speciazione del Si in soluzione acquosa risulta fortemente dipendente dal pH: ad una temperatura di 25°C, per valori di pH compresi tra 9.82 e 13.1 la specie dominante è l'H₃SiO₄⁻, mentre per pH superiori a 13.1 è l'H₂SiO₄²⁻. Poiché il pH della soluzione acquosa di sistemi cementizi varia solitamente tra valori di 12 e 13, la specie prevalente per l'acido silicico risulta essere l'H₃SiO₄⁻. Di conseguenza la reazione di dissoluzione del C₃S implementata nel database è la seguente:

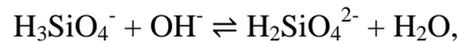


Il prodotto di solubilità è stato ricalcolato considerando che la costante di equilibrio della reazione

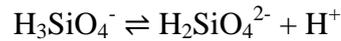


è pari a $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-][\text{H}^+] / [\text{H}_4\text{SiO}_4^0] = 1.5 \times 10^{-10}$ (Walther, 2008) e che $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$. Sostituendo quest'ultima nella prima si è ottenuto che $[\text{H}_4\text{SiO}_4^0] = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] / [\text{OH}^-] \times (6.6 \times 10^{-5})$, successivamente inserito nella K_{eq} della reazione di dissoluzione del C_3S riportata da Nicoleau et al. (2013) ottenendo così il prodotto di solubilità della reazione implementata: $[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{H}_3\text{SiO}_4^-][\text{OH}^-]^5 = (9.6 \times 10^{-23}) / (6.6 \times 10^{-5}) = 1.45 \times 10^{-18}$.

Inoltre è stato ricalcolato il prodotto di solubilità della reazione tampone inserita nel database



considerando che la K_{eq} dell'equazione



è pari a $[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}][\text{H}^+] / [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = 7.9 \times 10^{-14}$ (Walther, 2008) e che $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$. Il valore così ottenuto risulta essere $[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] / [\text{H}_3\text{SiO}_4^-][\text{OH}^-] = 7.9$.

Infine le costanti di equilibrio del C-S-H (I) e del C-S-H (II), rispettivamente di 1.27×10^{-9} e 8.56×10^{-15} , sono state calcolate seguendo il medesimo procedimento a partire da dati forniti da Bullard (2008) e da Bullard et al. (2015).

Reazioni	K_{eq}	Tasso di reazione (mol/m²/s)
$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 5\text{OH}^-$	1.45×10^{-18}	1×10^{-4}
$\text{C-S-H (I)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1.27×10^{-9}	2×10^{-8}
$\text{C-S-H (II)} \rightleftharpoons 2\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	8.56×10^{-15}	3×10^{-8}
$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	6.31×10^{-6}	7.18×10^{-6}
$\text{CaOH}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	0.06026	0.06026
$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	7.9	0.06026

Tab. 3.9 – Lista delle reazioni simulate ed i corrispondenti parametri implementati.

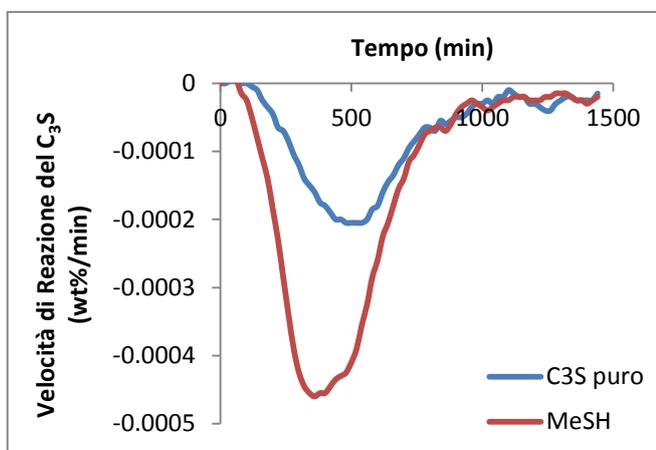
4. Risultati e discussione

4.1 Risultati: diffrazione di raggi X da polveri (XRPD)

I dati ottenuti dalle misure in diffrazione di raggi X da polveri, eseguite su paste cementizie inserite entro capillari di vetro a rapporto acqua/cemento di 0.6, e dalla successiva analisi quantitativa mediante raffinamento Rietveld e bilancio di massa mediante il software *RieCalc*, hanno consentito di investigare le cinetiche di idratazione del silicato tricalcico del cemento Portland, in presenza ed in assenza dell'accelerante in esame. Più precisamente è stato possibile investigare l'effetto dell'additivo sulla variazione della concentrazione delle fasi presenti nel corso della reazione di idratazione durante le prime 24 ore e del grado di idratazione della pasta cementizia.

I dati ottenuti per l'impasto di C_3S puro sono stati confrontati con quelli acquisiti per il campione contenente l'additivo. Le concentrazioni delle fasi sono state riportate come percentuali in peso.

Complessivamente, nel campione contenente l'accelerante è stato possibile osservare una maggiore velocità di dissoluzione del C_3S con conseguente più rapido consumo di H_2O e diminuzione della porosità (**Fig. 4.1**), ed un concomitante incremento nella velocità di precipitazione dei prodotti di idratazione: C-S-H e portlandite (**Fig. 4.2**).



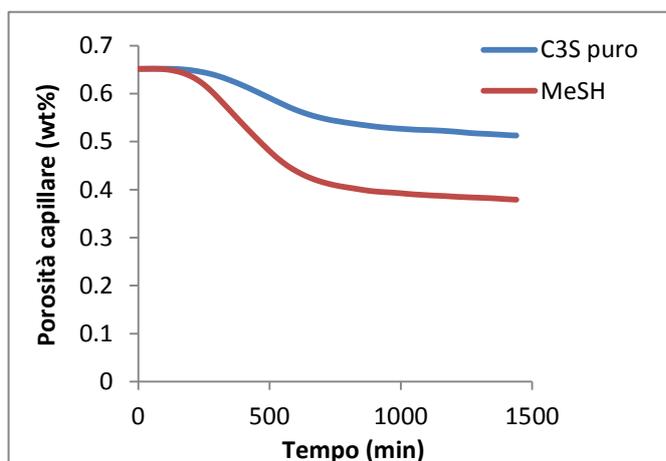


Fig. 4.1 – Andamento delle frazioni in peso del C_3S in alto e della porosità capillare in basso, rispetto al tempo per il campione di C_3S puro e per quello contenente l'Me-S-H.

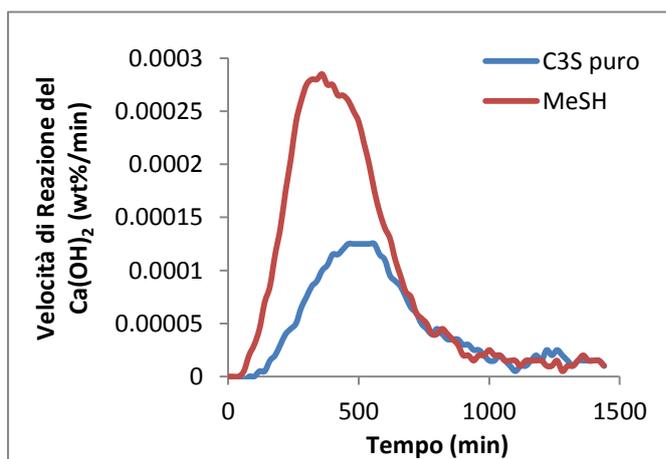
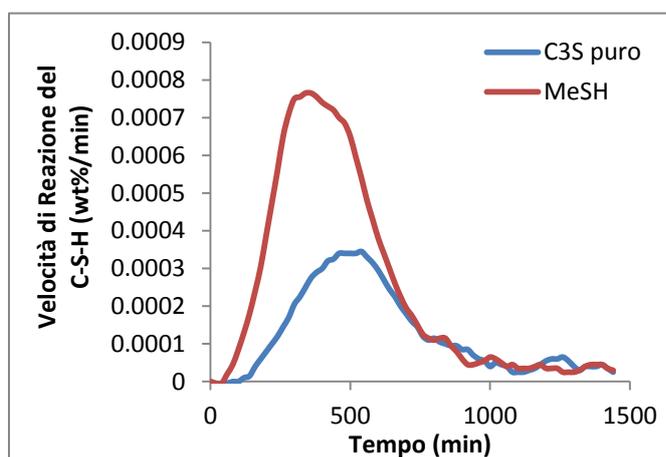


Fig. 4.2 – Andamento delle frazioni in peso dei prodotti di idratazione, il C-S-H in alto ed in basso il $Ca(OH)_2$, per entrambi i campioni.

Il grado di idratazione complessivo della pasta cementizia è stato calcolato come il rapporto tra la differenza della percentuale in peso del C_3S iniziale e quella del C_3S al tempo x di idratazione, e la percentuale in peso del C_3S iniziale:

$$\frac{[(C_3S_{t=0}) - (C_3S_{t=x})]}{[(C_3S_{t=0})]}.$$

In generale, il grado di idratazione del campione contenente l'additivo risulta più elevato, ovvero raggiunge un valore finale di 0.612 mentre di 0.311 nel campione di C_3S puro (**Fig. 4.3**).

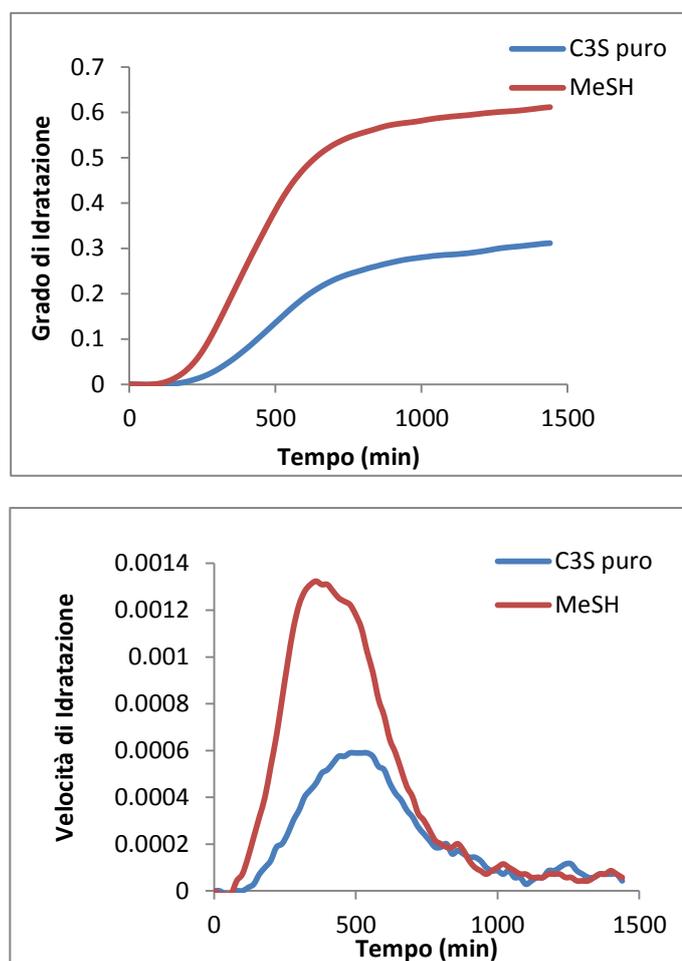


Fig. 4.3 – Confronto tra il grado di idratazione del campione contenente l'additivo e quello di C_3S puro: in alto è rappresentata la curva cumulativa, in basso la velocità.

Infine la reazione di idratazione appare procedere più rapidamente come indicato dalla curva calorimetrica teorica, ottenuta mediante il software *RieCalc*, che

mostra un'anticipazione nel picco del flusso di calore prodotto nel corso del processo di idratazione (**Fig. 4.4**).

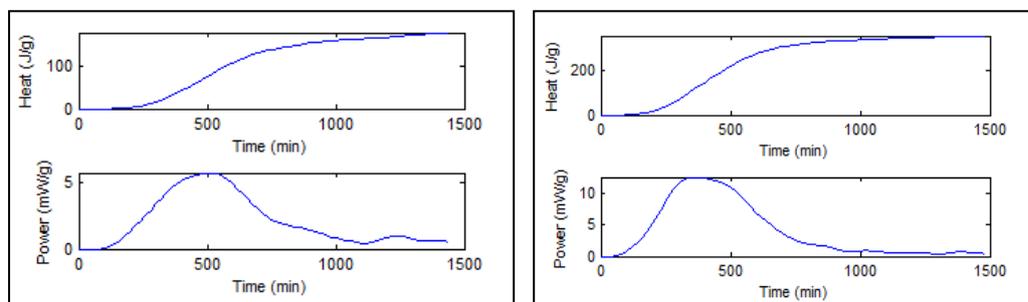


Fig. 4.4 – Curva teorica della quantità di calore rilasciata durante il processo di idratazione, a sinistra per il campione di C₃S puro, a destra per quello contenente l'accelerante.

In generale le misure in diffrazione di raggi X da polveri effettuate hanno dimostrato che, qualora venga utilizzato l'Me-S-H, si verifica un incremento nella nucleazione e crescita dei prodotti di idratazione del C₃S ed una maggiore e più rapida idratazione. Infine, analogamente a quanto riportato da Thomas et al. (2009) per nanoparticelle di C-S-H aggiunte come accelerante, l'aggiunta dell'Me-S-H determina una riduzione del periodo di induzione, ovvero della durata del secondo stadio del processo di idratazione durante il quale si verifica una decelerazione nella dissoluzione del C₃S, come evidenziato nelle curve calorimetriche ottenute.

4.2 Risultati: software HydratiCA

Le simulazioni del processo di idratazione di una singola particella di silicato tricalcico e di un'intera microstruttura, in assenza ed in presenza dell'accelerante in esame e con un rapporto acqua/cemento di 0.63, hanno consentito il monitoraggio delle cinetiche di idratazione della pasta cementizia e dei molteplici effetti dell'additivo, in seguito confrontati con i dati ottenuti sperimentalmente.

Il processo di idratazione della singola particella di C₃S, simulato per la durata di otto ore, ha fornito il grado di idratazione della pasta cementizia, il rapporto Ca/Si relativo al C-S-H precipitato, le variazioni nella concentrazione

delle fasi e nelle specie ioniche presenti in soluzione, espresse in frazioni di volume. Complessivamente, in presenza dell'Me-S-H le simulazioni evidenziano una maggiore e più rapida dissoluzione del C_3S e dell' H_2O ed una generale riduzione del periodo di induzione, come riportato da Thomas et al. (2009) (**Fig. 4.5**).

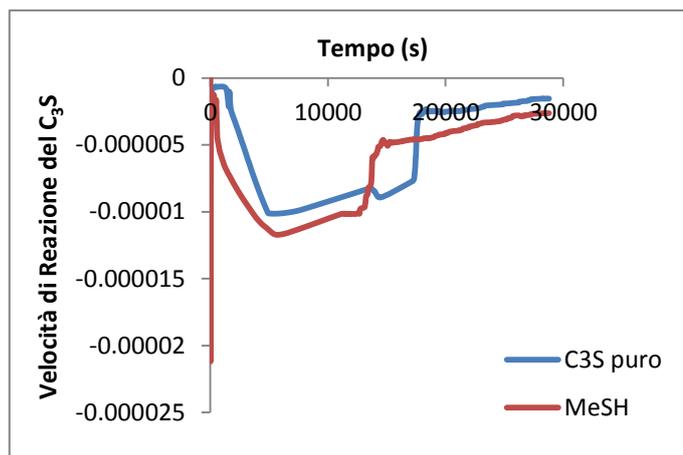
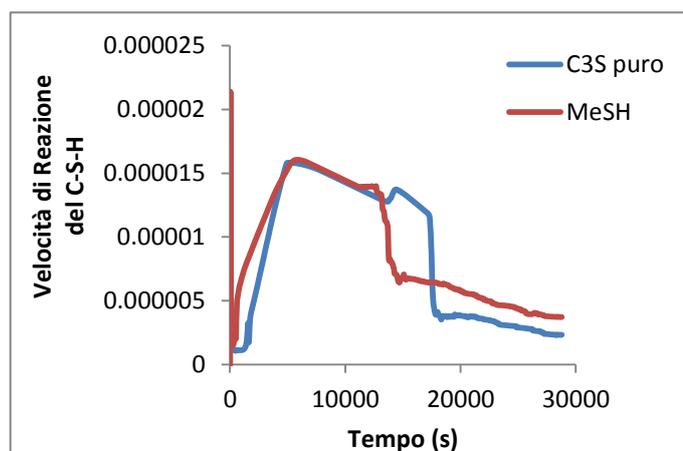


Fig. 4.5 – Andamento delle frazioni in volume del C_3S nel corso delle prime otto ore dall'inizio dell'idratazione di una singola particella, in assenza ed in presenza dell'Me-S-H.

Inoltre la nucleazione e crescita dei prodotti di idratazione risulta più elevata ed anticipata, allo stesso modo della concentrazione del Ca^{2+} in soluzione, rispetto alla simulazione in assenza dell'additivo (**Fig. 4.6**).



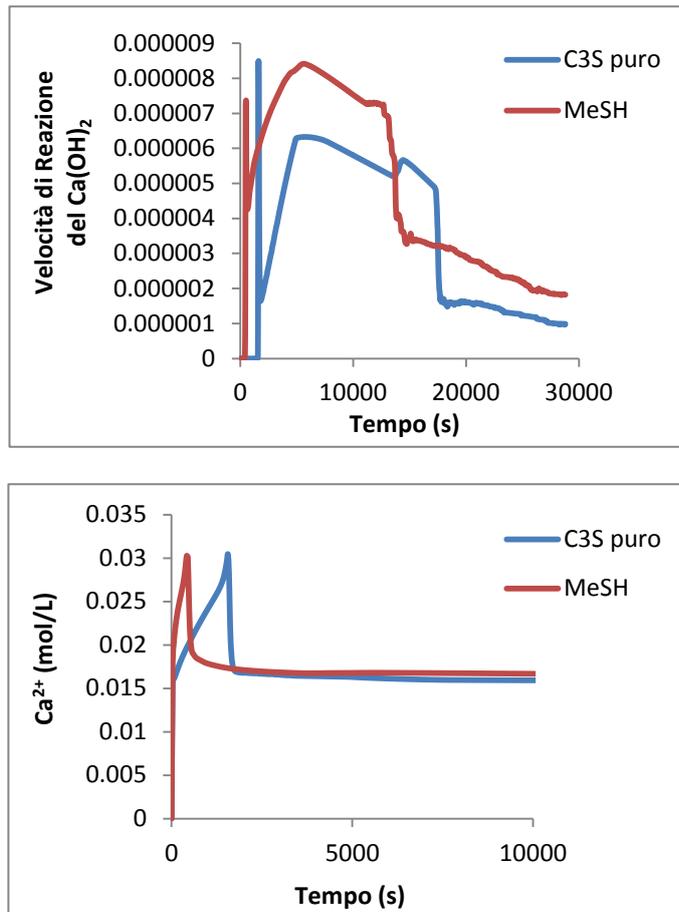


Fig. 4.6 – Andamento della nucleazione e crescita dei prodotti di idratazione di una singola particella e la variazione della concentrazione del Ca^{2+} in soluzione, nelle prime otto ore di idratazione.

In aggiunta, il rapporto Ca/Si del C-S-H subisce una riduzione in presenza di Me-S-H: il valore finale risulta essere di 1.39, rispetto al valore di 1.60 nel caso del C_3S puro (**Fig. 4.7**). Infine il grado di idratazione del silicato tricalcico risulta maggiore in presenza dell'additivo (**Fig. 4.8**).

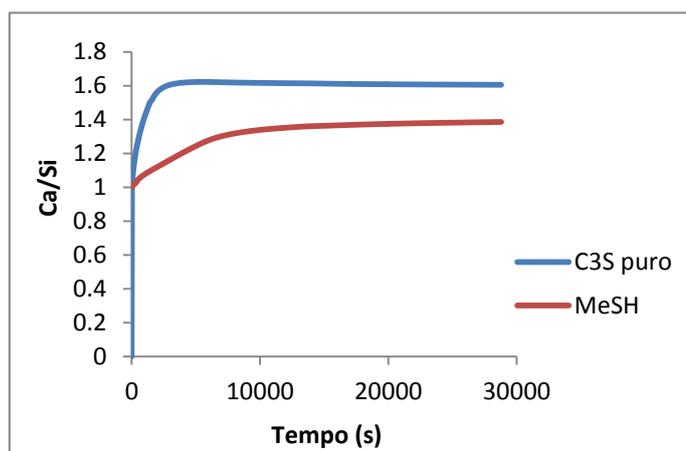


Fig. 4.7 – Variazione del rapporto Ca/Si nel corso dell'idratazione, in presenza ed in assenza dell'Me-S-H.

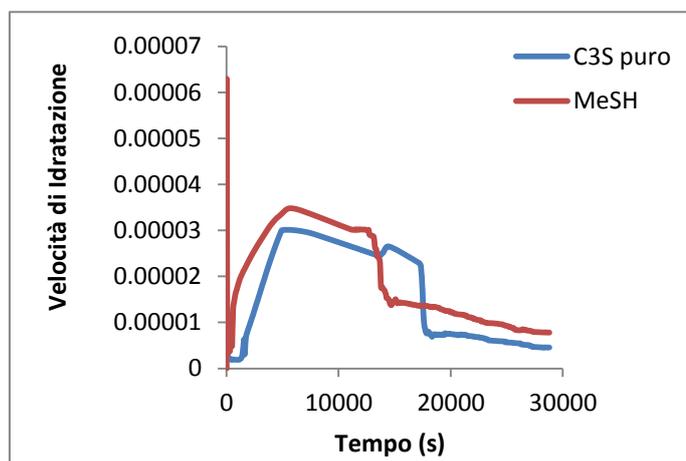


Fig. 4.8 – Confronto tra il grado di idratazione della pasta cementizia in presenza ed in assenza dell'Me-S-H.

Al fine di individuare eventuali limitazioni dovute all'utilizzo di un sistema semplificato, costituito da una singola particella di C_3S , sono state eseguite delle simulazioni su una microstruttura delle dimensioni di $75 \times 75 \times 75 \mu m^3$, costituita da un insieme di particelle di silicato tricalcico, per la durata di 30 e di 52.5 minuti di idratazione, rispettivamente in assenza ed in presenza dell'Me-S-H.

Complessivamente il comportamento risulta equivalente da un punto di vista qualitativo a quello mostrato da una singola particella, tuttavia sono state rilevate alcune differenze. In assenza dell'accelerante in esame l'idratazione di un sistema multi-particella di C_3S e la nucleazione e crescita di entrambi i prodotti di

idratazione risultano maggiormente elevate, in particolare la precipitazione di portlandite appare anticipata rispetto alla singola particella di C_3S (**Fig. 4.9**).

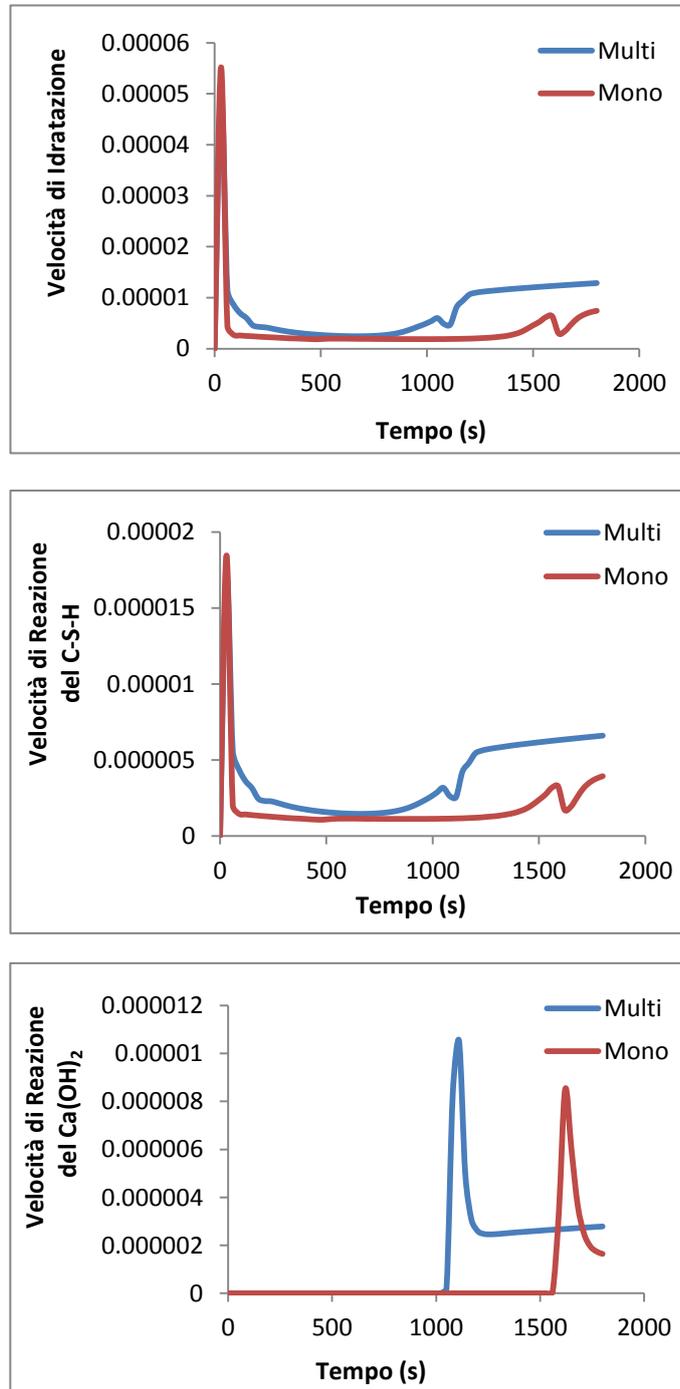
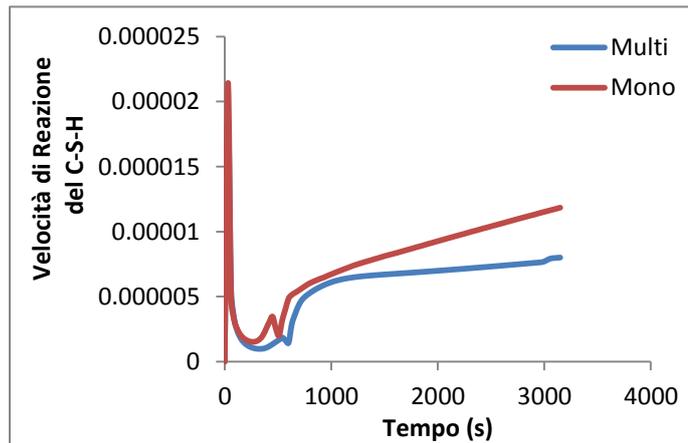
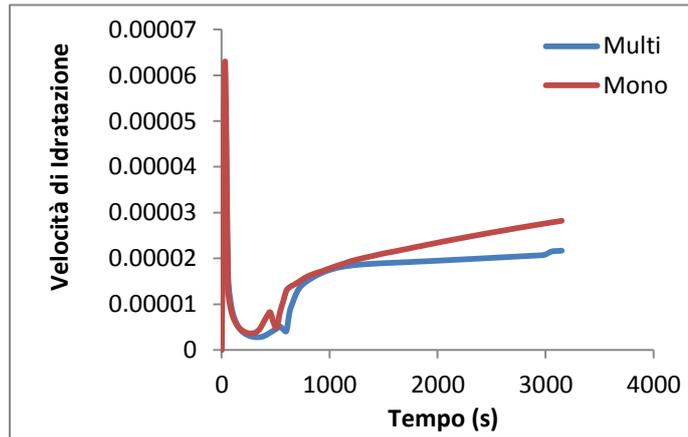


Fig. 4.9 – Andamento del grado di idratazione e della nucleazione e crescita del C-S-H e della portlandite per la microstruttura di C_3S e per la singola particella, in assenza dell'Me-S-H.

In presenza di additivo, l'idratazione di un'intera microstruttura di silicato tricalcico risulta lievemente inferiore come indicato dalla minor nucleazione e crescita del C-S-H e della portlandite, la cui precipitazione appare leggermente posticipata (**Fig. 4.10**).



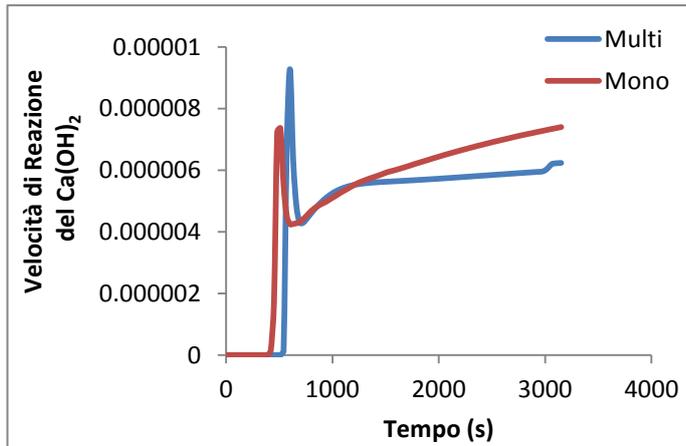
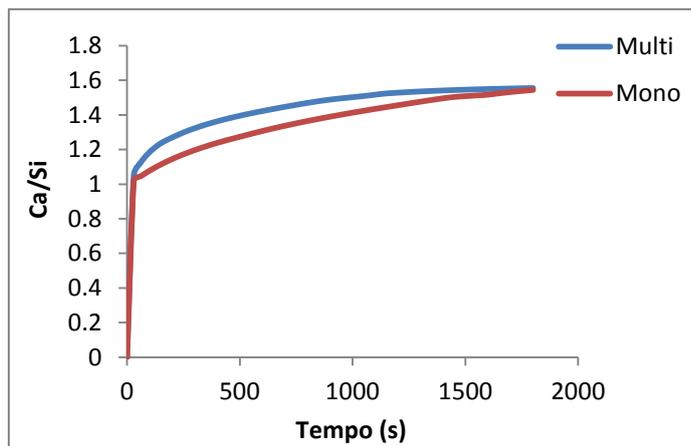


Fig. 4.10 - Andamento del grado di idratazione e della nucleazione e crescita del C-S-H e della portlandite per la microstruttura di C_3S e per la singola particella, in presenza dell'Me-S-H.

Inoltre, in assenza dell'accelerante il rapporto Ca/Si raggiunge approssimativamente il medesimo valore a 30 minuti dall'inizio del processo di idratazione sia nel caso di una singola particella sia di una microstruttura di C_3S ; allo stesso modo, in presenza dell'additivo è stato individuato un generale incremento nel rapporto Ca/Si, che tuttavia appare più graduale e mostra un valore finale inferiore nel caso della multi-particella, verosimilmente a seguito della minor nucleazione e crescita di C-S-H (**Fig. 4.11**).



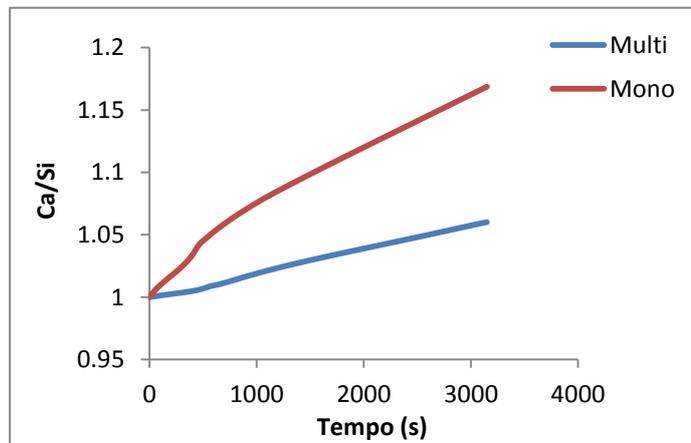


Fig. 4.11 – Confronto tra la variazione nel rapporto Ca/Si durante l'idratazione di una singola particella e di una microstruttura di C_3S : in alto in assenza dell'Me-S-H, in basso quando presente.

Complessivamente l'intera microstruttura risulta essere un sistema maggiormente realistico rispetto ad una singola particella di C_3S che, di conseguenza, fornisce informazioni qualitativamente e quantitativamente meno precise.

4.3 Risultati: micro-tomografia computerizzata a raggi X (X- μ CT)

Le misure eseguite mediante la micro-tomografia computerizzata a raggi X hanno fornito uno studio dettagliato dell'evoluzione della microstruttura con il procedere dell'idratazione e un'analisi topologica della porosità capillare delle paste cementizie idratate. Lo studio è stato effettuato al fine di individuare un'eventuale riduzione nella permeabilità di una pasta cementizia, composta unicamente da silicato tricalcico, a seguito dell'utilizzo dell'Me-S-H, come riportato nel caso di campioni di calcestruzzo (Ferrari et al., 2015).

I cambiamenti microstrutturali avvenuti nel corso dell'idratazione nei campioni di silicato tricalcico, in assenza ed in presenza dell'additivo, sono stati monitorati mediante immagini tridimensionali (**Fig. 4.12-4.13**).

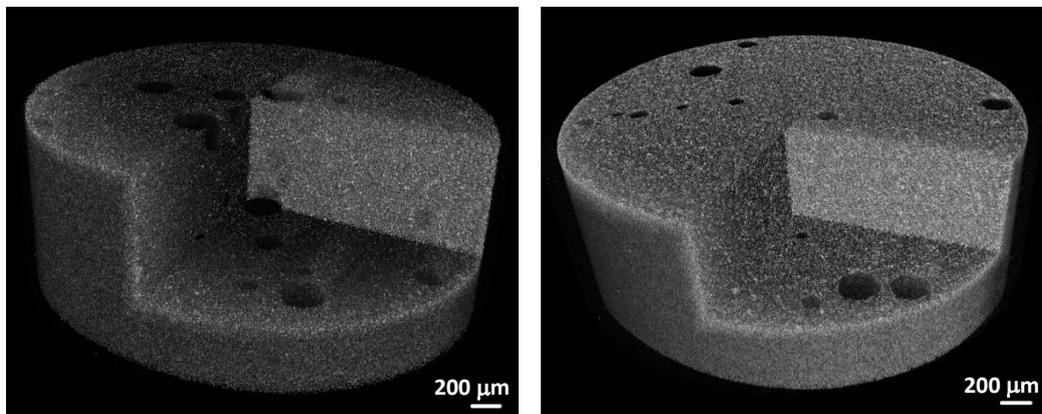


Fig. 4.12 – Mappe 3D della microstruttura dei campioni di silicato tricalcico in assenza dell'accelerante: a sinistra il campione idratato a 7 giorni, a destra a 28 giorni.

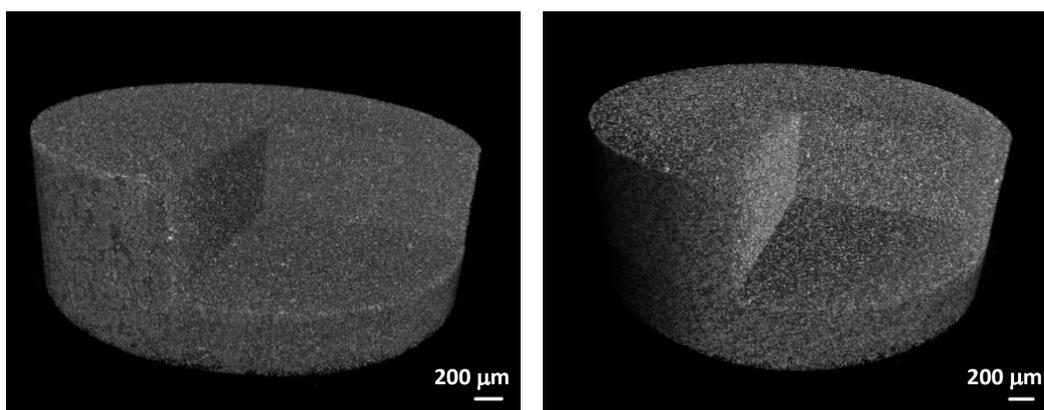


Fig. 4.13 – Mappe 3D della microstruttura di campioni di silicato tricalcico contenenti l'Me-S-H: a sinistra il campione idratato a 7 giorni, a destra a 28 giorni.

Eventuali variazioni di permeabilità sono state investigate mediante un'analisi quantitativa del network di porosità capillare, fornendo misure sulla tortuosità e connettività. L'analisi è stata eseguita su tre differenti volumi di dimensioni 300x300x300 ricavati dall'insieme delle sezioni trasversali, ricostruite e successivamente segmentate mediante il metodo Mean ed il metodo Huang, di campioni di C_3S idratati a 7 e a 28 giorni in assenza (**Fig. 4.14**) ed in presenza dell'accelerante in esame (**Fig. 4.15**).

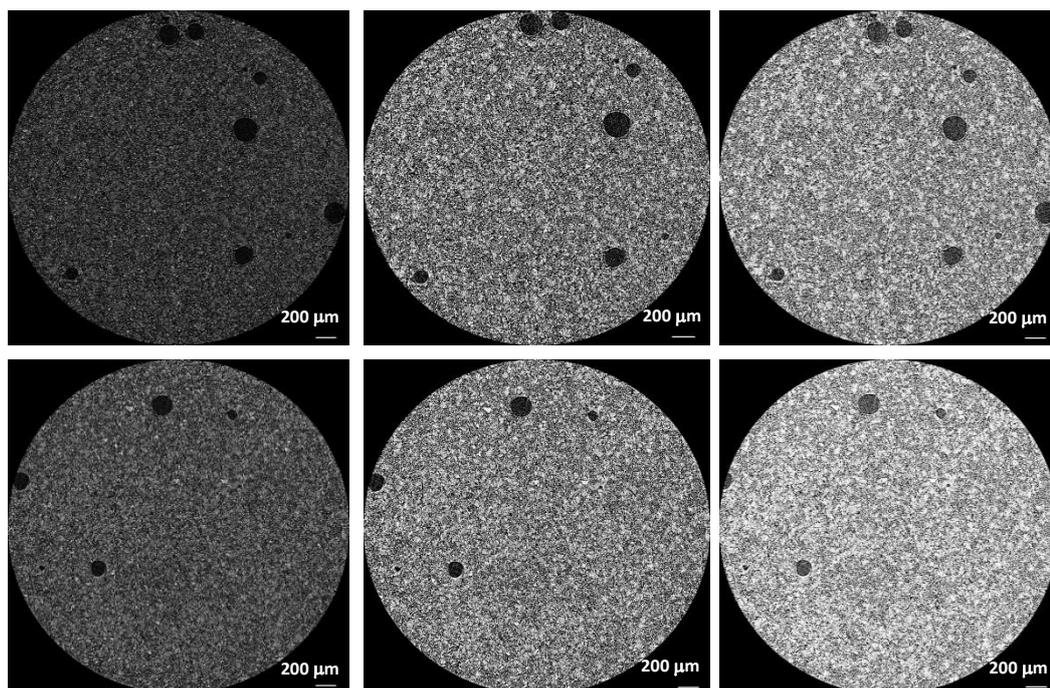


Fig. 4.14 – Rappresentazione di una sezione trasversale dei campioni di silicato tricalcico idratati a 7giorni (in alto) e a 28 giorni (in basso): a sinistra viene riportata la sezione ricostruita, al centro quella segmentata mediante il metodo Mean, a destra mediante il metodo Huang.

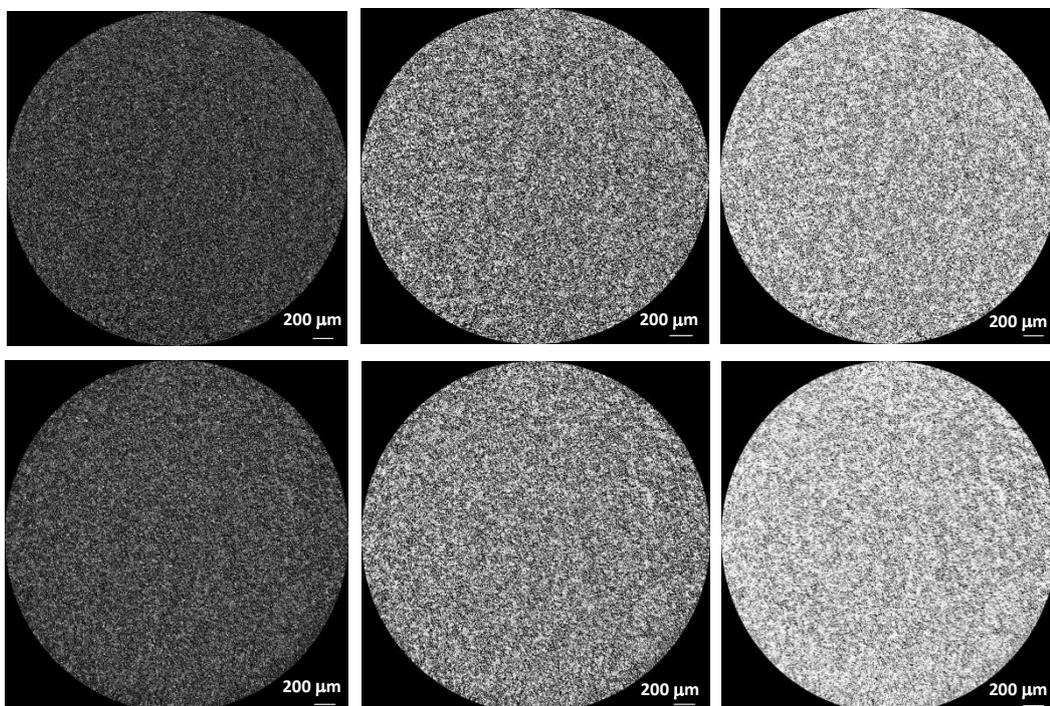


Fig. 4.15 – Rappresentazione di una sezione trasversale dei campioni di silicato tricalcico con incluso l' Me-S-H, idratati a 7 giorni (in alto) e a 28 giorni (in basso): a sinistra viene riportata la sezione ricostruita, al centro quella segmentata mediante il metodo Mean, a destra mediante il metodo Huang.

Le due modalità di segmentazione utilizzate hanno fornito variazioni uniformi per i differenti parametri oggetto di studio (**Tab. 4.1-4.2**). Complessivamente si assiste ad una generale diminuzione della porosità capillare delle paste cementizie in presenza di Me-S-H: il metodo Huang mostra una riduzione più marcata, compresa tra il 9 e il 12% per i campioni idratati a 7 giorni, tra il 3 e il 6% a 28 giorni; mentre il metodo Mean fornisce una diminuzione tra il 2 e il 5% e tra il 2 e il 3%, rispettivamente per i campioni idratati a 7 e a 28 giorni. Inoltre, per entrambi i metodi di segmentazione utilizzati, in presenza di accelerante si verifica un incremento nel quantitativo di pori isolati, ovvero disconnessi dal network di porosità, sia a 7 che a 28 giorni dall'idratazione. Infine la tortuosità geometrica, definita come il cammino effettivo compiuto dall'H₂O per attraversare un volume di materia da un'estremità all'altra, ovvero, più precisamente, il rapporto tra distanza geodetica ed euclidea, subisce un generale incremento quando incluso l'Me-S-H, ad entrambi i tempi di idratazione e per entrambi i metodi utilizzati, suggerendo quindi una generale riduzione nella permeabilità delle paste cementizie (**Fig. 4.16-4.17**).

Tempi di idratazione	METODO MEAN				
	Campioni		Parametri		
			Porosità (%)	Tortuosità	Pori non connessi
7 g	C ₃ S	Vol. 1	55	1.1311	0.0013
		Vol. 2	55	1.1365	0.0014
		Vol. 3	54	1.1378	0.0014
	Me-S-H	Vol. 1	50	1.1571	0.0022
		Vol. 2	52	1.1331	0.0021
		Vol. 3	50	1.1595	0.0024
28 g	C ₃ S	Vol. 1	49	1.1778	0.0033
		Vol. 2	49	1.1723	0.0026
		Vol. 3	49	1.176	0.0034
	Me-S-H	Vol. 1	46	1.1916	0.0055
		Vol. 2	47	1.1876	0.0053
		Vol. 3	47	1.1894	0.0055

Tempi di idratazione	METODO HUANG				
	Campioni	Parametri			
		Porosità (%)	Tortuosità	Pori non connessi	
7 g	C ₃ S	Vol. 1	44	1.1929	0.004
		Vol. 2	43	1.2017	0.0055
		Vol. 3	43	1.2007	0.0045
	Me-S-H	Vol. 1	32	1.2931	0.0161
		Vol. 2	33	1.2876	0.0135
		Vol. 3	34	1.274	0.0118
28 g	C ₃ S	Vol. 1	32	1.3149	0.0182
		Vol. 2	32	1.3204	0.0199
		Vol. 3	32	1.3193	0.0172
	Me-S-H	Vol. 1	28	1.3765	0.0356
		Vol. 2	29	1.3647	0.0336
		Vol. 3	26	1.4048	0.0406

Tab. 4.1 – Valori di porosità capillare, tortuosità e frazione di pori disconnessi relativi ai tre differenti volumi selezionati nelle sezioni trasversali dei campioni idratati a 7 e a 28 giorni, in assenza ed in presenza dell'Me-S-H.

Tempi di idratazione	METODO MEAN			
	Campioni	Medie dei Parametri		
		Porosità (%)	Tortuosità	Pori non connessi
7 g	C ₃ S	54.7	1.1351	0.0014
	Me-S-H	50.7	1.1499	0.0025
28 g	C ₃ S	49	1.1754	0.0031
	Me-S-H	46.7	1.1895	0.0054

Tempi di idratazione	METODO HUANG			
	Campioni	Medie dei Parametri		
		Porosità (%)	Tortuosità	Pori non connessi
7 g	C ₃ S	43.3	1.1984	0.0047
	Me-S-H	33	1.2849	0.0138
28 g	C ₃ S	32	1.3182	0.0184
	Me-S-H	27.6	1.382	0.0366

Tab. 4.2 – Medie dei valori di porosità capillare, tortuosità e pori disconnessi ottenuti per i tre differenti volumi selezionati nelle sezioni trasversali dei campioni idratati a 7 e a 28 giorni, in assenza ed in presenza dell' Me-S-H.

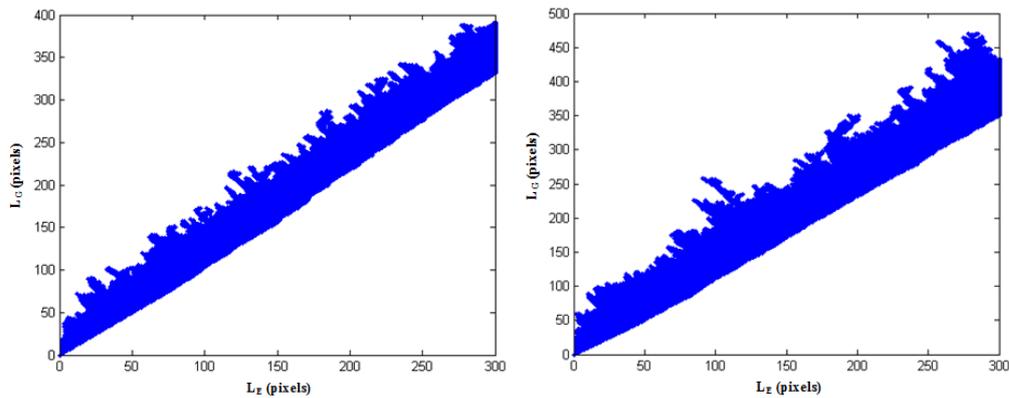
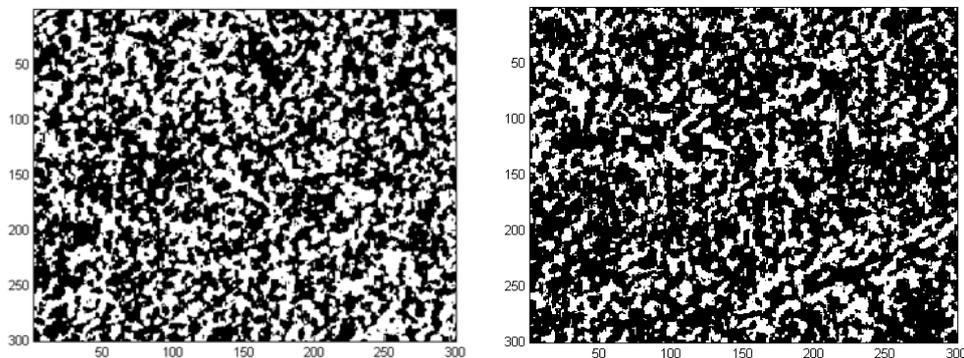


Fig. 4.16 – Grafico “distanza geometrica” vs. “distanza euclidea”. Il coefficiente angolare della retta di regressione rappresenta la tortuosità, relativa al primo volume, ottenuto mediante il metodo Huang, del campione di C₃S puro (a sinistra) e per quello contenente l' Me-S-H (a destra), entrambi idratati a 7 giorni.



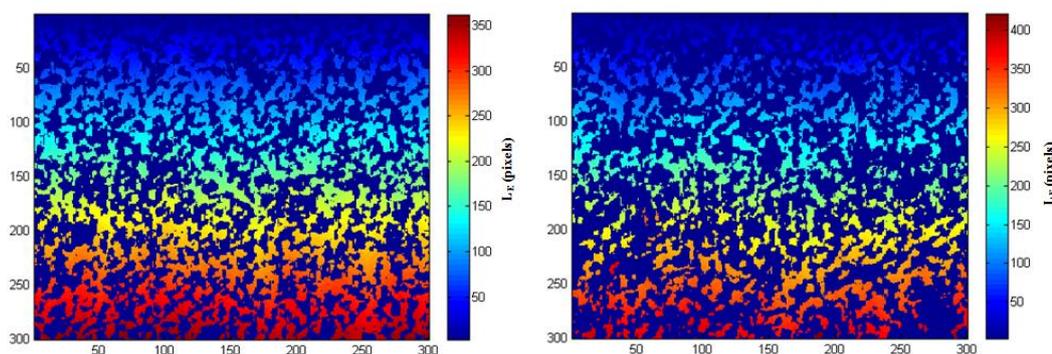


Fig. 4.17 – Immagine binaria (in alto) e distanza geodetica (in basso) relative alla *slice* 150 del primo volume, ottenute mediante il metodo Huang, del campione di C_3S puro (a sinistra) e di quello contenente l’Me-S-H (a destra), entrambi idratati a 7 giorni.

Tali analisi confermano quanto riportato da Ferrari et al. (2015) per misure di permeabilità eseguite su campioni di calcestruzzo contenenti l’Me-S-H, ovvero avvalorano l’ipotesi di un’azione diretta dell’Me-S-H sulla tortuosità geometrica e di conseguenza sulla permeabilità del silicato tricalcico puro idratato.

In aggiunta è stato ipotizzato un’eventuale effetto dell’accelerante sulle zone di contatto tra gli aggregati e la pasta cementizia, ovvero le *interfacial transition zones*. Tali regioni sono comunemente caratterizzate da una porosità significativamente più elevata rispetto ai valori medi della pasta cementizia; in particolare, come riportato da Scrivener (1989), nelle porzioni più interne, ovvero entro uno o due μm di distanza dai grani, mostrano valori di porosità approssimativamente del 30% (Diamond, 2004). Di conseguenza l’elevata porosità e la verosimile alta connettività corrispondente suggeriscono un maggiore e più rapido trasporto delle specie chimiche in corrispondenza delle *interfacial transition zones*; tuttavia allo stesso tempo, un elevato contenuto di aggregati determina un incremento della tortuosità ed una riduzione del volume della pasta cementizia (Scrivener et al., 2004). Inoltre come riportato da Prokopski e Halbiniak (2000) e da Scrivener et al. (2004), l’utilizzo di additivi, ad esempio i fumi di silice aggiunti al calcestruzzo, determinano un peggioramento nelle proprietà di trasporto poiché inducono una riduzione della permeabilità nelle *interfacial transition zones* incrementando l’adesione della pasta cementizia ai grani dell’aggregato. Di conseguenza, mediante la micro-tomografia a raggi X,

sono state eseguite delle analisi su campioni di malta, in quanto composta da aggregati e quindi da *interfacial transition zones*. Gli impasti, costituiti da sabbia silicea e da silicato tricalcico puro, sono stati idratati a 7 giorni in assenza ed in presenza dell'accelerante. Le sezioni trasversali ottenute sono state dapprima ricostruite (**Fig. 4.18**) ed in seguito segmentate utilizzando unicamente il metodo Huang in quanto la metodologia Mean non forniva dati ragionevolmente plausibili.

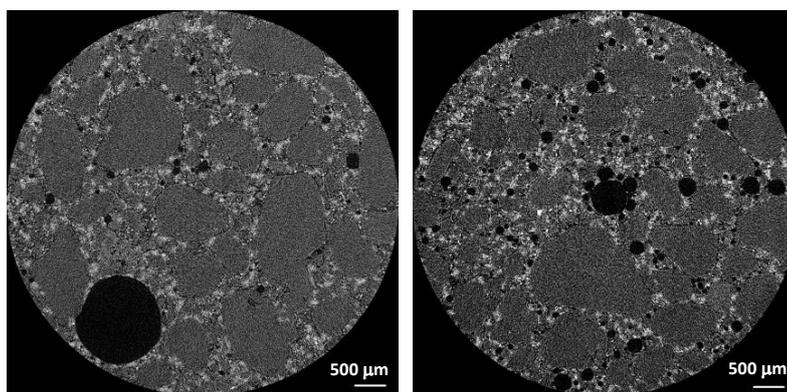


Fig. 4.18 - Rappresentazione di una sezione trasversale ricostruita dei campioni di malta idratati a 7 giorni: a sinistra il campione puro, a destra quello contenente l'Me-S-H

Complessivamente, da un punto di vista qualitativo, si nota una leggera riduzione nella porosità in corrispondenza delle *interfacial transition zones* quando presente l'Me-S-H, che tuttavia risulta difficile da quantificare in termini di permeabilità effettiva (**Fig. 4.19**). Infine, in presenza di accelerante, è stato osservato un notevole incremento nel quantitativo di vuoti d'aria, che risultano omogeneamente distribuiti entro il campione e di dimensione inferiore rispetto a quelli individuati nel campione puro, come indicato anche dalle mappe 3D (**Fig. 4.20**).

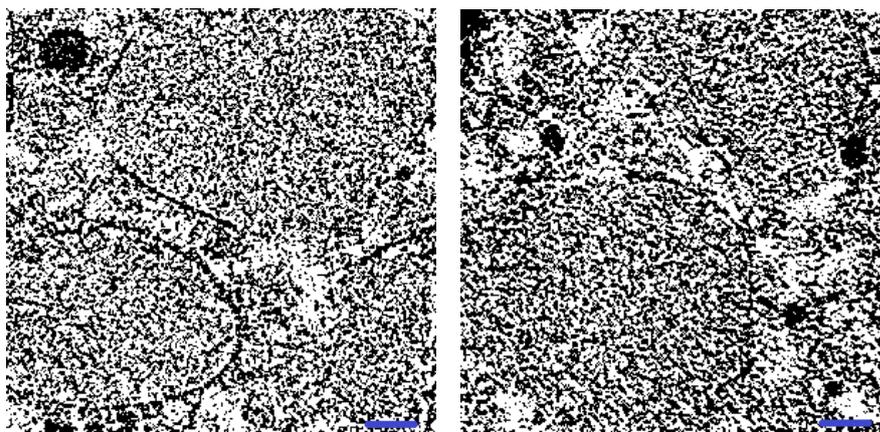


Fig. 4.19 – Confronto tra le *interfacial transition zones* del campione di malta puro (a sinistra) e di quello contenente l’Me-S-H (a destra), presenti in un volume selezionato da una sezione trasversale segmentata mediante il metodo Huang. La scala rappresenta 100 μm .

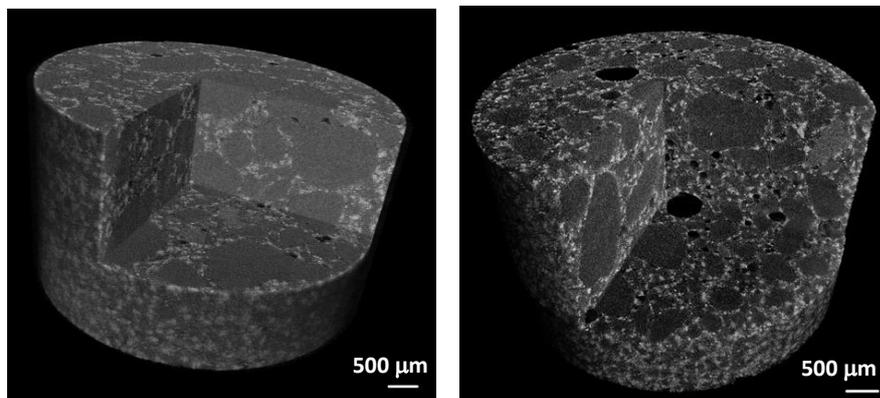


Fig. 4.20 - Mappe 3D della microstruttura dei campioni di malta idratati a 7 giorni: a sinistra l’impasto puro, a destra quello contenente l’Me-S-H.

4.4 Risultati: microscopia elettronica a scansione (SEM)

I due campioni di malta analizzati mediante la micro-tomografia a raggi X, sono stati successivamente studiati per mezzo del microscopio elettronico a scansione al fine di consentire un’osservazione dettagliata e puntuale delle *interfacial transition zones*, eseguita a 21 e 25 giorni dall’inizio dell’idratazione, rispettivamente in presenza ed in assenza dell’Me-S-H.

Nelle immagini panoramiche ad elettroni retrodiffusi di entrambi i campioni, costituiti da grani di quarzo e feldspato in una matrice di silicato tricalcico, C-S-H e portlandite, è possibile individuare la presenza di vuoti d’aria e di cristalli allungati di portlandite: nel campione contenente l’accelerante questi

ultimi sono presenti in quantità maggiore in prossimità delle macro-porosità, ovvero le *interfacial transition zones*, ed in corrispondenza delle regioni di contatto tra differenti grani dell'aggregato (**Fig. 4.21**).

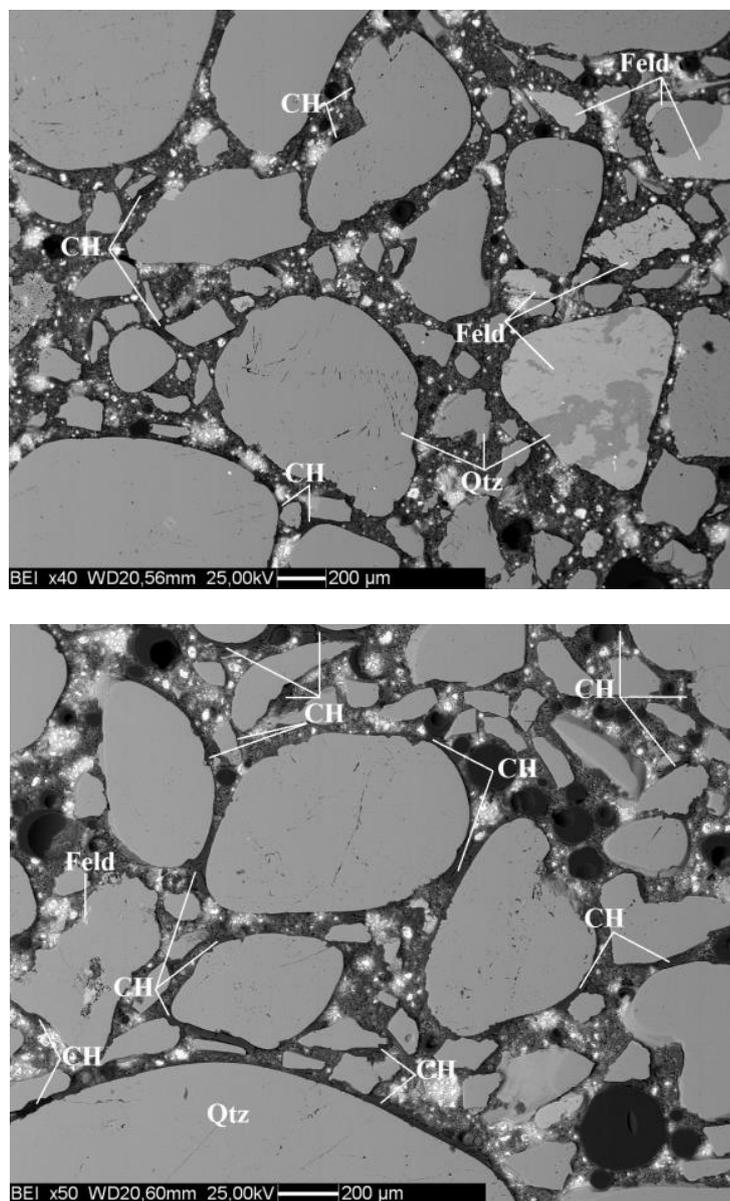


Fig. 4.21 – Confronto tra le immagini panoramiche ad elettroni retrodiffusi del campione di malta puro (in alto) e di quello contenente l'Me-S-H (in basso), idratati rispettivamente a 25 e a 21 giorni.

In assenza dell'accelerante si distingue una generale omogeneità delle *interfacial transition zones*, che nel complesso risultano distaccate (**Fig. 4.22**) ad eccezione

di alcuni punti in cui si verifica una maggior precipitazione di prodotti di idratazione e di conseguenza una minor porosità. Inoltre la portlandite si rinviene localmente nelle macro-porosità (Fig. 4.23).

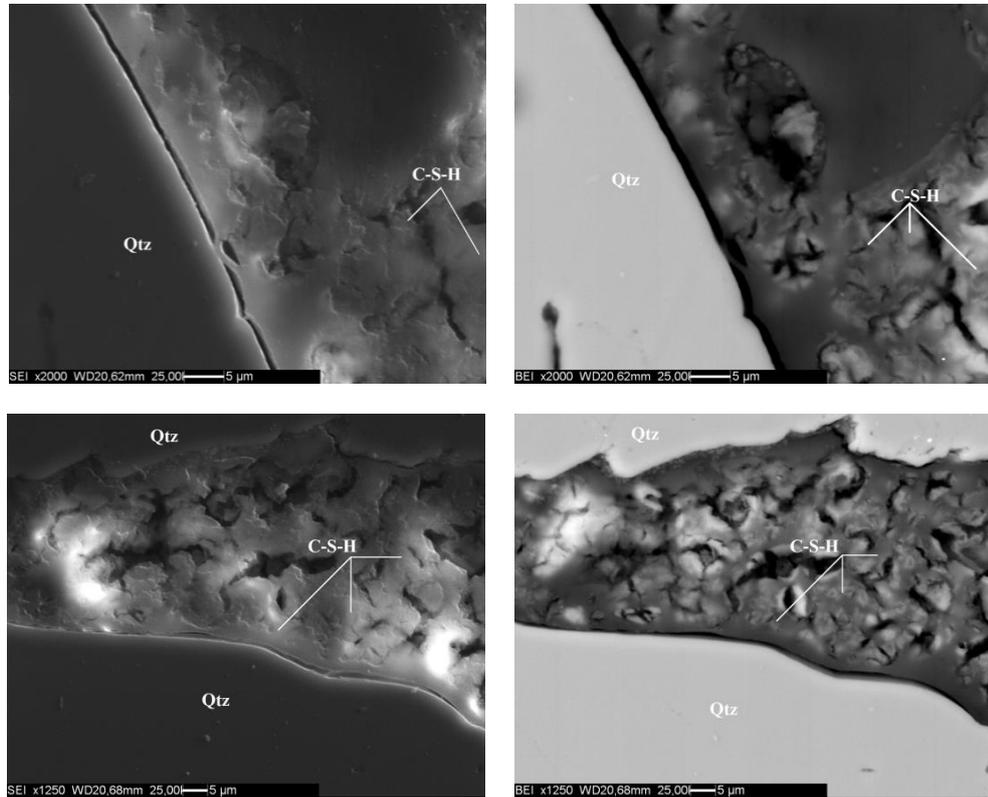
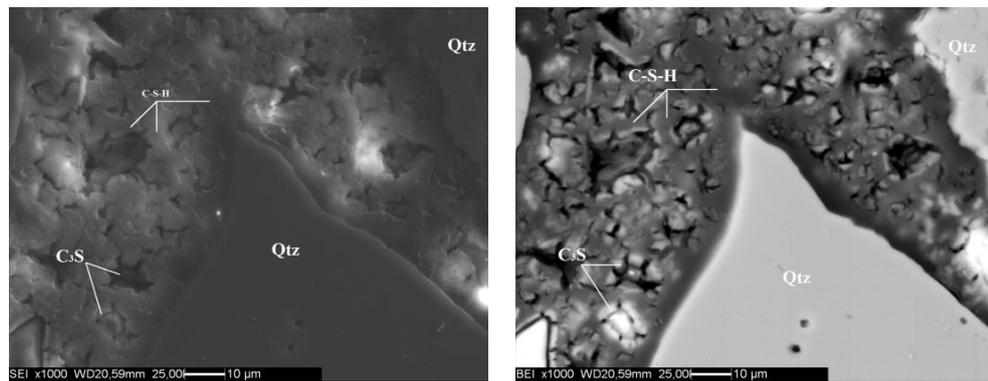


Fig. 4.22 – Immagini ad elettroni secondari (a sinistra) e retrodiffusi (a destra) del campione di malta puro: è possibile notare il distacco delle *interfacial transition zones*.



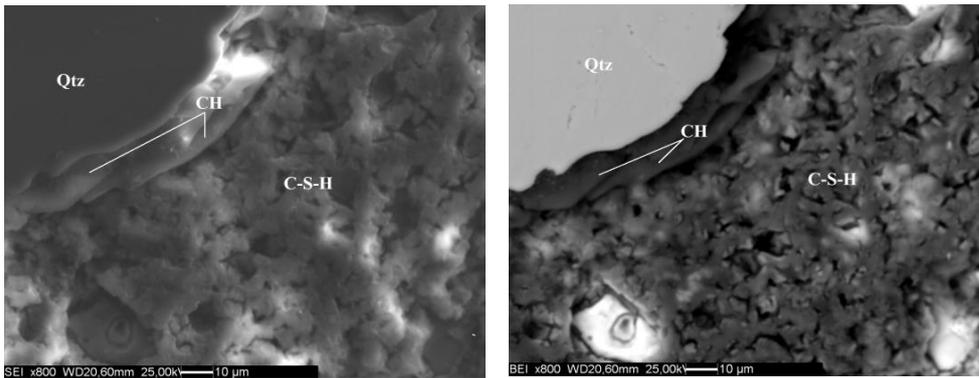
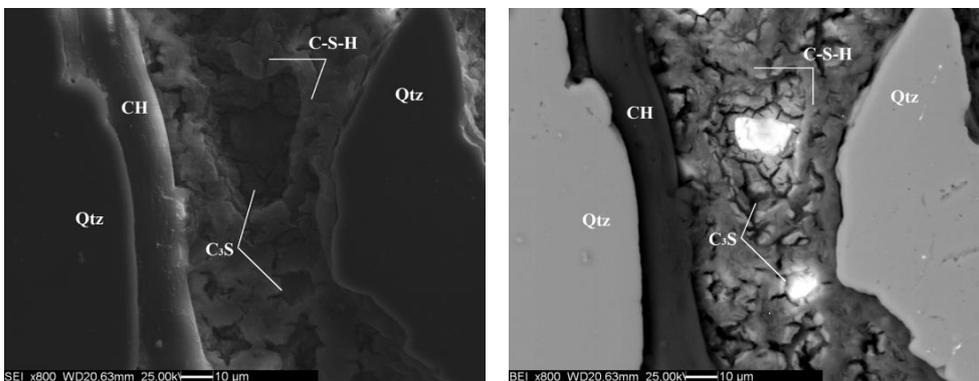


Fig. 4.23 – Immagini ad elettroni secondari (a sinistra) e retrodiffusi (a destra) del campione di malta puro: si nota un minor distacco (in alto) e la precipitazione di cristalli allungati di portlandite (in basso) nelle *interfacial transition zones*.

Il campione con incluso l'additivo mostra una generale e abbondante precipitazione di portlandite nelle *interfacial transition zones* (**Fig. 4.24**), che unicamente in alcuni punti risultano distaccate; inoltre è possibile notare un più elevato ritiro, ovvero una maggior densità della pasta cementizia idratata (**Fig. 4.25**), e la presenza di granuli di silicato tricalcico non idratato.



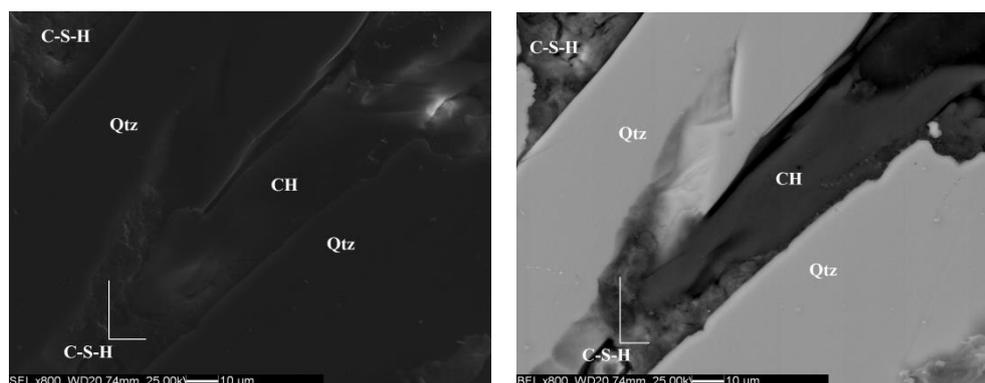


Fig. 4.24 – Immagini ad elettroni secondari (a sinistra) e retrodiffusi (a destra) del campione di malta contenente l'Me-S-H: sono presenti cristalli allungati di portlandite e granuli di silicato tricalcico non idratato (in alto).

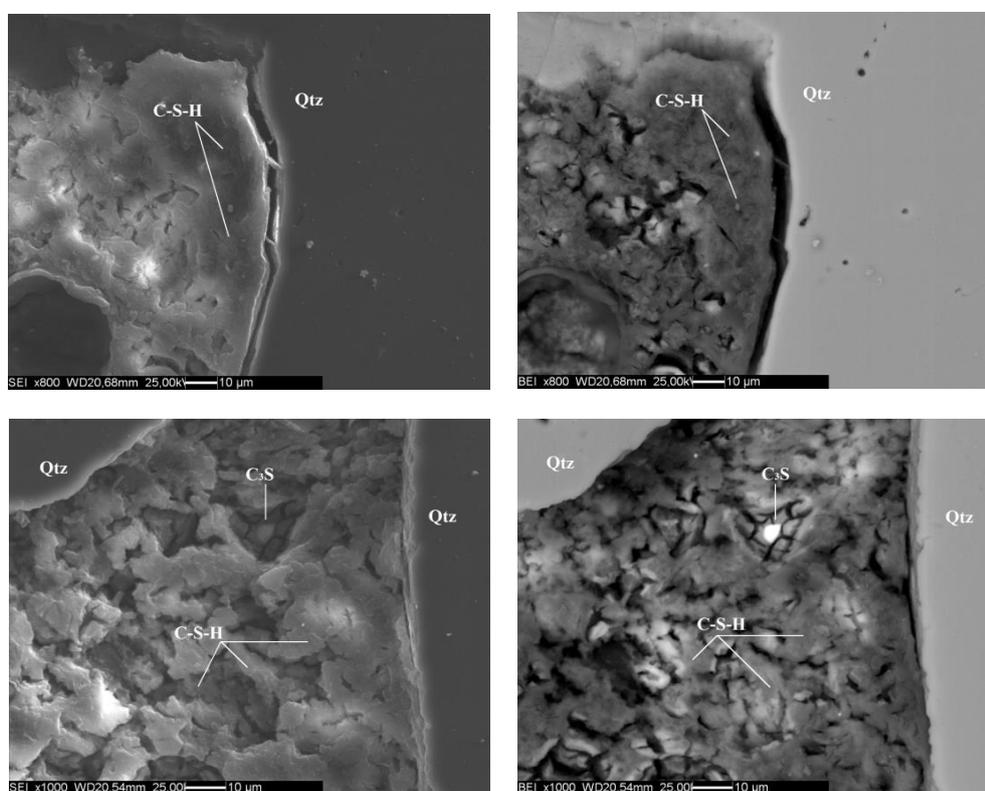


Fig. 4.25 – Immagini ad elettroni secondari (a sinistra) e retrodiffusi (a destra) del campione di malta contenente l'Me-S-H: è possibile notare il distacco delle *interfacial transition zones*, il ritiro della matrice di C-S-H in alcuni punti (in alto) e la presenza di granuli di silicato tricalcico non idratato (in basso).

Complessivamente le osservazioni eseguite su entrambi i campioni avvalorano quanto riportato in letteratura, ovvero confermano un ampio

incremento nel quantitativo di portlandite in corrispondenza delle *interfacial transition zones* e delle regioni di contatto tra grani di aggregato (Taylor, 1997; Scrivener, 2004; Scrivener et al., 2004; Diamond, 2004). Inoltre lo studio risulta in linea con quanto riportato da Ferrari et al. (2015) per campioni di calcestruzzo, ovvero l'accelerante in esame induce un incremento nel grado di idratazione della pasta cementizia, come indicato dalla maggior precipitazione di portlandite evidenziata anche dalle analisi eseguite mediante la diffrazione di raggi X da polveri ed il software HydratiCA, e determina pertanto una diminuzione nella porosità capillare e nella permeabilità del materiale.

4.5 Discussione

Questo studio ha fornito un'analisi e un'osservazione dettagliata delle eventuali cause all'origine della variazione delle cinetiche di idratazione e della riduzione della permeabilità in campioni di calcestruzzo contenenti l'accelerante in esame riportata nei tests eseguiti da Ferrari et al. (2015) (**Fig. 4.26**). Nel complesso tale fenomeno può essere dovuto all'azione dell'additivo sulla geometria della porosità capillare del clinker del cemento Portland oppure nelle *interfacial transition zones*, ovvero le regioni di contatto tra gli aggregati e la pasta cementizia. In questo elaborato sono state testate entrambe le ipotesi.

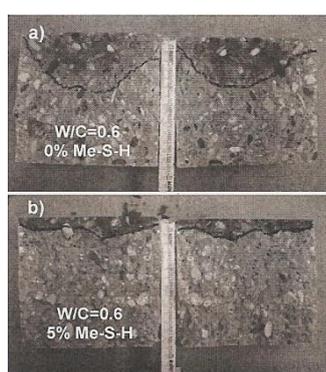


Fig. 4.26 – Risultati dei tests di resistenza alla penetrazione dell'acqua di campioni di calcestruzzo: a) in presenza b) in assenza dell'Me-S-H (Ferrari et al., 2015).

In generale le informazioni ottenute dallo studio dei campioni di silicato tricalcico e di malte, eseguito mediante le diverse metodologie strumentali e numeriche sopracitate, ovvero la diffrazione di raggi X da polveri, il software HydratiCA, la micro-tomografia computerizzata a raggi X ed il microscopio elettronico a scansione, risultano complessivamente concordanti.

Le analisi in diffrazione di raggi X da polveri e le simulazioni eseguite mediante il software HydratiCA, sia di una singola particella di C_3S che di una multi-particella, riportano i medesimi effetti dell'accelerante in esame sull'evoluzione della microstruttura e sulle cinetiche di idratazione del silicato tricalcico. Entrambe le metodologie mostrano, unicamente per le paste cementizie contenenti l'Me-S-H idratate sia a 7 che a 28 giorni, un incremento nel grado di idratazione che risulta anticipata e caratterizzata da una maggior rapidità. Di conseguenza si verifica una generale maggior precipitazione dei prodotti di idratazione, la portlandite ed il C-S-H, ed una riduzione del periodo di induzione, ovvero del secondo stadio del processo di idratazione durante il quale avviene una decelerazione nella dissoluzione del C_3S . Allo stesso modo tale incremento nell'idratazione complessiva e nella nucleazione e crescita della portlandite viene evidenziato nelle immagini acquisite mediante il microscopio elettronico a scansione, in cui si osserva un quantitativo maggiore di cristalli allungati di portlandite in corrispondenza della porosità della pasta cementizia. Tali risultati denotano pertanto una riduzione della porosità capillare del materiale qualora venga aggiunto un quantitativo di Me-S-H, che di conseguenza determina il raffinamento della microstruttura della pasta cementizia.

Lo studio eseguito per mezzo della micro-tomografia computerizzata a raggi X su campioni di silicato tricalcico avvalorava le suddette osservazioni: complessivamente i campioni idratati sia a 7 che a 28 giorni mostrano una notevole diminuzione della porosità capillare, indicando quindi un maggior grado di idratazione delle paste cementizie in presenza dell'accelerante. Inoltre le misure puntuali relative alla tortuosità geometrica e al quantitativo di pori disconnessi riportano un incremento qualora venga utilizzato l'Me-S-H, determinando di conseguenza una diminuzione della permeabilità della pasta cementizia.

L'analisi eseguita mediante la micro-tomografia computerizzata a raggi X ed il microscopio elettronico a scansione su campioni di malta, composta da silicato tricalcico e sabbia silicea, ha mostrato una riduzione nella porosità in corrispondenza delle *interfacial transition zones*, che di conseguenza risultano meno distaccate, e delle regioni di contatto tra due differenti grani di aggregato, a seguito della maggior precipitazione di cristalli di portlandite.

Infine sia le immagini ottenute mediante la micro-tomografia computerizzata a raggi X che per mezzo del microscopio elettronico a scansione denotano la presenza, nel campione di malta contenente l'accelerante, di un quantitativo maggiore di vuoti d'aria, caratterizzati da una ridotta dimensione.

Nel complesso lo studio effettuato conferma entrambe le ipotesi formulate per valutare l'origine della riduzione della permeabilità e di conseguenza l'aumento della resistenza alla penetrazione dell'acqua, riportate da Ferrari et al. (2015) per campioni di calcestruzzo con incluso l'additivo in esame. Più precisamente la miscela di silicati di rame/calcio idrati agisce sia sulla porosità capillare di una pasta cementizia composta da silicato tricalcico puro sia sulle aree di contatto tra gli aggregati e l'impasto, le *interfacial transition zones*. Questo poichè si verifica un notevole incremento del grado di idratazione, della nucleazione e crescita del C-S-H e della portlandite, della tortuosità geometrica e dei pori disconnessi, inducendo quindi una riduzione della porosità capillare e della permeabilità del materiale.

Infine gli effetti dell'Me-S-H sulle paste cementizie studiate risultano in linea con l'azione di acceleranti comuni come i fumi di silice e le nanoparticelle di C-S-H. I primi sono responsabili di una riduzione della porosità capillare e della formazione di una microstruttura a maggior densità, incrementando di conseguenza la resistenza meccanica della pasta cementizia, come indicato da Land e Stephan (2012). Allo stesso modo, analogamente all'Me-S-H, l'aggiunta di nanoparticelle di C-S-H determina una più omogenea distribuzione dei prodotti di idratazione, la cui nucleazione avviene nella porosità capillare della pasta cementizia lontano dai granuli di C_3S , come indicato qualitativamente e quantitativamente dalle curve relative alla funzione di distribuzione radiale (RDF)

riportate da Artioli et al. (2014) (**Fig 4.27**). Complessivamente, in assenza dell'additivo il valore dell'RDF tende a diminuire con la distanza dalle particelle di C_3S , indicando di conseguenza una riduzione nella concentrazione di C-S-H all'aumentare della distanza; al contrario rimane approssimativamente costante a qualsiasi distanza dai granuli di C_3S mantenendosi a valori prossimi all'unità in presenza delle nanoparticelle di C-S-H, testimoniando quindi una distribuzione omogenea del C-S-H attraverso lo spazio poroso disponibile (Artioli et al., 2014). Tali effetti generano quindi un incremento nella resistenza meccanica della pasta cementizia, come riportato da Badger et al. (2002).

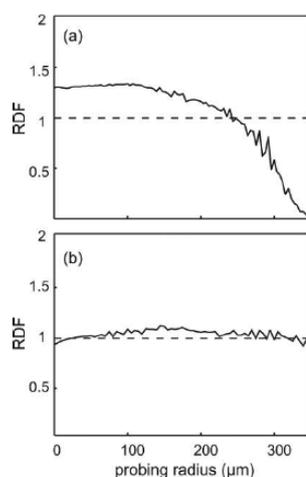


Fig. 4.27 – Curve della funzione di distribuzione radiale (RDF) relative al clinker del cemento Portland in assenza (a) ed in presenza (b) di nanoparticelle di C-S-H (Artioli et al., 2014).

Infine la riduzione del periodo di induzione del processo di idratazione del silicato tricalcico, riscontrata a seguito dell'aggiunta di nanoparticelle di Me-S-H, conferma quanto riportato da Thomas et al. (2009) per nanoparticelle di C-S-H.

5. Conclusioni

Questo elaborato ha avuto come obiettivo lo studio dei molteplici effetti sulle paste cementizie di un nuovo additivo, ovvero una miscela accelerante di silicati di rame/calcio idrati (Me-S-H) prodotta dalla Mapei S.p.A. Come riportato dai tests eseguiti da Ferrari et al. (2015), su campioni di calcestruzzo composti da cemento Portland, tali nanoparticelle determinano una notevole riduzione della permeabilità e una più elevata resistenza meccanica alla compressione e una maggior durabilità. La riduzione della permeabilità può avere origine da due differenti fattori, ovvero l'accelerante può agire direttamente incrementando la tortuosità del network di pori, a seguito di precipitazione di C-S-H nell'acqua capillare, piuttosto che sulla superficie del C_3S , oppure riducendo la porosità delle *interfacial transition zones*, regioni di contatto tra gli aggregati e la pasta cementizia. In questo elaborato è stato fornito uno studio di entrambe le ipotesi, realizzato mediante molteplici metodologie strumentali: la diffrazione di raggi X da polveri (XRPD), che ha fornito una precisa analisi qualitativa e quantitativa delle cinetiche di idratazione; il software HydratiCA, ovvero un modello per la simulazione di processi di reazione-diffusione in sistemi cementizi attraverso il quale è stato possibile monitorare le cinetiche di idratazione ed i molteplici effetti dell'accelerante; la micro-tomografia computerizzata a raggi X (X- μ CT), che ha consentito il monitoraggio dell'evoluzione della microstruttura delle paste cementizie con il procedere dell'idratazione, per mezzo di mappe 3D, ed un'analisi topologica della porosità capillare; infine la microscopia elettronica a scansione (SEM), che ha permesso un'osservazione puntuale delle variazioni nelle *interfacial transition zones*, determinate dall'additivo.

Nel complesso le analisi effettuate hanno confermato entrambe le ipotesi considerate responsabili della riduzione della permeabilità riscontrata nello studio di Ferrari et al. (2015), ovvero l'Me-S-H determina una riduzione sia della porosità capillare delle paste cementizie sia della porosità in corrispondenza delle *interfacial transition zones*. Più precisamente le analisi eseguite mediante la

diffrazione di raggi X da polveri ed il software HydratiCA riportano, quando presente l'Me-S-H, un incremento del grado di idratazione, che risulta anticipata e caratterizzata da una maggior rapidità, e della nucleazione e crescita dei prodotti di idratazione del silicato tricalcico, il C-S-H e la portlandite, determinando quindi un miglioramento delle proprietà meccaniche alle brevi stagionature. Allo stesso modo le immagini ad elettroni secondari e retrodiffusi ottenute mediante il microscopio elettronico a scansione confermano un aumento nella precipitazione di cristalli allungati di portlandite in corrispondenza delle *interfacial transition zones*. Inoltre le misure fornite dalla micro-tomografia computerizzata a raggi X riportano una riduzione della porosità capillare ed un notevole incremento della tortuosità geometrica e del quantitativo di pori disconnessi nelle paste cementizie contenenti l'Me-S-H, confermando quindi l'ipotesi di una diminuzione della permeabilità del materiale a seguito dell'aggiunta del suddetto accelerante.

Riassumendo, l'aggiunta di nanoparticelle di Me-S-H determina un incremento nel grado di idratazione e nella nucleazione e crescita dei prodotti di idratazione del silicato tricalcico del cemento Portland, una riduzione della porosità capillare e della permeabilità a seguito dell'aumento della tortuosità geometrica e dei pori disconnessi, una maggior resistenza meccanica alla compressione ed un raffinamento della microstruttura della pasta cementizia idratata.

In futuro analisi aggiuntive potranno essere rivolte al chiarimento di eventuali ulteriori effetti dell'Me-S-H, come ad esempio il ritiro della matrice di C-S-H della pasta cementizia, parzialmente osservato nelle immagini acquisite al SEM sul campione di malta, la penetrazione del cloruro e la carbonatazione nel calcestruzzo.

Ringraziamenti

Il lavoro svolto per la stesura di questa tesi è parte del progetto di ricerca basato sulla convenzione tra Mapei S.p.A. e Università di Padova.

Si ringrazia la Mapei S.p.A. per aver fornito l'additivo studiato, il Prof. Thomas Sowoidnich del Finger-Institut für Baustoffkunde dell'Università di Weimar, per aver fornito l'analisi granulometrica del silicato tricalcico utilizzato nei campioni non contenenti l'aggregato, ed il Prof. Antonino Polimeno del Laboratorio Interdipartimentale di Chimica Computazionale dell'Università di Padova, per aver fornito il tempo macchina del cluster di calcolo parallelo per le simulazioni effettuate mediante il software HydratiCA.

Infine si ringrazia il Dott. Marco Favero per il prezioso aiuto offerto nelle analisi in diffrazione di raggi X da polveri.

Bibliografia

Adler P.M. & Thovert J.F. (1999) *Fractures and Fractures Networks*. Kluwer Academic Publishers.

Allen A.J., Oberthur R.C., Pearson D., Schofield P. & Wilding C.R. (1987) Development of the fine porosity and gel structure of hydrating cement. *Philosophical Magazine*, **B (56)**, 263-288.

Andrä H., Combaret N., Dvorkin J., Glatt E., Han J., Kabel M., Keehm Y., Krzikalla F., Lee M., Madonna C., Marsh M., Mukerji T., Saenger E.H., Sain R., Saxena N., Ricker S., Wiegmann A., & Zhan X. (2013) Digital rock physics benchmarks - Part I: Imaging and segmentation. *Comput Geosci*, **50**, 25–32.

Antoine C., Nygård Per Gregersen Ø., Holmstad R., Weitkamp T. & Rau C. (2002) 3D images of paper obtained by phase-contrast X-ray microtomography: image quality and binarisation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **490**, 392.

Aris R. (1978) *Mathematical Modeling Techniques*. Pitman, London.

Artioli G. (2007a) Diffrazione da materiali cristallini II: geometrie e componenti strumentali. *In: Guagliardi A. & Masciocchi N., Analisi di Materiali Policristallini Mediante Tecniche di Diffrazione*. Insubria: Insubria University Press, 2007, 27-38.

Artioli G. (2007b) Tecniche di affinamento Rietveld. *In: Guagliardi A. & Masciocchi N., Analisi di Materiali Policristallini Mediante Tecniche di Diffrazione*. Insubria: Insubria University Press, 2007, 120-130.

Artioli G., Cerulli T., Cruciani G., Dalconi M.C., Ferrari G., Parisatto M., Rack A. & Tucoulou R. (2010) X-ray diffraction microtomography (XRD-CT), a novel tool for non-invasive mapping of phase development in cement materials. *Anal Bioanal Chem*, **397**, 2131-2136.

Artioli G., Valentini L., Dalconi M.C., Parisatto M., Voltolini M., Russo V. & Ferrari G. (2014) Imaging of nano-seeded nucleation in cement pastes by X-ray diffraction tomography. *Int. J. Mater. Res.*, **105 (7)**, 628-631.

Badger S.R., Tikalsky P.J. & Scheetz B.E. (2002) Increased Durability Through Nano-Scale Seeding in Portland Cement. *Draft Paper for Publication to Transportation Research Board*.

Banhart J. (2008) *Advanced Tomographic Methods in Materials Research and Engineering*, Oxford University Press.

Barcherini M. (2013) Idratazione del silicato tricalcico (C₃S) del cemento Portland: studio mediante diffrazione di raggi X *in situ*. Tesi di Laurea Magistrale in Scienza dei Materiali.

Bentz D.P. (2005) CEMHYD3D: A Three-dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modeling Package, Version 3.0, NISTIR 7232, U.S. Department of Commerce.

Bentz D.P. & Garboczi E.J. (1991) A digitized simulation model for microstructural development., *Ceram. Trans.*, **16**, 211-226.

Bishnoi S. & Scrivener K.L. (2009) μ ic: a new platform for modelling the hydration of cements. *Cem. Concr. Res.*, **39**, 266-274.

Boin M. & Haibel A. (2006) Compensation of ring artefacts in synchrotron tomographic images. *Optics Express*, **14**, 12071.

Bullard J.W. (2007a) Approximate rate constants for nonideal diffusion and their application in a stochastic model. *J. Phys. Chem.*, **A (111)**, 2084-2092.

Bullard J.W. (2007b) A three-dimensional microstructural model of reactions and transport in aqueous mineral systems. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **15**, 711-738.

Bullard J.W. (2008) A Determination of Hydration Mechanisms for Tricalcium Silicate Using a Kinetic Cellular Automaton Model. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91 (7)**, 2088-2097.

Bullard J.W. & Flatt R.J. (2010) New Insights Into the Effect of Calcium Hydroxide Precipitation on the Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 1894-1903.

Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A., Nonat A., Scherer G.W., Schweitzer J.S., Scrivener K.L. & Thomas J.J. (2011) Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concret Research*, **41**, 1208-1223.

Bullard J.W., Scherer G.W. & Thomas J.J. (2015) Time dependent driving forces and the kinetics of tricalcium silicate hydration. *Cement and Concret Research*, **74**, 26-34.

Canton P. (2007) Tecniche di analisi di materiali semi-cristallini. *In: Guagliardi A. & Masciocchi N., Analisi di Materiali Policristallini Mediante Tecniche di Diffrazione*. Insubria: Insubria University Press, 2007, 175-185.

- Cheary R.W., Coelho A.A. & Cline J.P. (2004) Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. *J. Res. Natl. Stand. Technol.*, **109**, 1-25.
- Cheung J., Jeknavorian A., Roberts L. & Silva D. (2011) Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. *Cem. Concr. Res.*, **41**, 1289-1309.
- Clennell M.B. (1997) Tortuosity: a guide through the maze. *In: Lovell M.A. & Harvey P.K. editors. Developments in Petrophysics, Vol. 122, London: Geological Society Special Publication, 1997, 299-344.*
- Collepari M. (2006) Il nuovo calcestruzzo. 4 ed. Villorba: Grafiche Tintoretto.
- Cruciani G. & Guagliardi A. (2007) Analisi quantitativa: metodi tradizionali e Rietveld. *In: Guagliardi A. & Masciocchi N., Analisi di Materiali Policristallini Mediante Tecniche di Diffrazione. Insubria: Insubria University Press, 2007, 146-161.*
- Dapiaggi M. (2007) Analisi qualitativa. *In: Guagliardi A. & Masciocchi N., Analisi di Materiali Policristallini Mediante Tecniche di Diffrazione. Insubria: Insubria University Press, 2007, 139-145.*
- Davis, R. & Elliott, J.C. (1997) X-ray microtomography scanner using time-delay integration for elimination of ring artefacts in the reconstructed image. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A (394)*, 157-162.
- Delaney C.F.G. & Finch E.C. (1992) Radiation detectors, physical principles and applications. Clarendon Press.
- Diamond S. (2004) The microstructure of cement paste and concrete – a visual primer. *Cement & Concrete Composites*, **26**, 919-933.
- Dinnebier R.E. & Billinge S.J.L. (2008) Powder Diffraction: Theory and Practice. edited by Dinnebier R.E., Billinge S.J.L., Cambridge, The Royal Society of Chemistry Publishing, 2008.
- EN 197-1 (2011) Cemento – Parte 1: Composizione, specificazioni e criteri di conformità per cementi comuni.
- Feldkamp L.A., Davis L.C. & Kress J.W. (1984) Practical cone-beam algorithm. *J. Opt. Soc. Am.*, **1 (6)**, 612-619.
- Feldman R.F. & Sereda P.J. (1968) A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Matériaux et Construct*, **1**, 509-520.

Feldman R.F. & Sereda P.J. (1970) A new model for hydrated Portland cement paste and its practical implications. *Eng. J. Can.*, **53**, 53-59.

Ferrari G., Russo V., Salvioni D., Surico F., Artioli G., Dalconi M.C., Secco M. & Valentini L. (2015) The influence of a new metal silicate hydrate accelerating admixture on concrete strength and durability. Ottawa Conference.

Garboczi E.J. & Bentz D.P. (1991) Fundamental Computer Simulation Models for Cement-based Materials. *In: Skalny J. & Mindess S. (Eds.) Materials Science of Concrete II*, American Ceramic Society, Westerville, OH, 249-273.

Gartner E.M. & Macphee D.E. (2011) A physico-chemical basis for novel cementitious binders. *Cem. Concr. Res.*, **41**, 736-749.

Gartner E.M., Young J.F., Damidot D.A. & Jawed I. (2002) Hydration of Portland cement. *In: Bensted J. & Barnes P. (Eds.), Structure and performance of cements*, Spon Press, New York.

Gielen D. & Tanaka K. (2006) Energy efficiency and CO₂ emission reduction potentials and policies in the cement industry: towards a plan of action. Proceedings of the IEA/WBCSD Workshop on Energy Efficiency and CO₂ Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry, Paris, 4-5 September 2006. International Energy Agency, Paris, 2007.

Glasbey C.A. (1993) An analysis of histogram-based thresholding algorithms. *CVGIP: Graphical Models and Image Processing*, **55**, 532-537.

Goldstein J.I., Newbury D.E, Echlin P., Joy D.C., Fiori C. & Lifshin E. (1981) Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. A Text for Biologists, Material Scientists, and Geologists. Plenum Press.

Gommes C.J., Bons A-J., Blacher S., Dunsmuir J.H. & Tsou A.H. (2009) Practical Methods for Measuring the Tortuosity of Porous Materials from Binary or Gray-Tone Tomographic Reconstructions. *AIChE J.*, **55** (8), 2000-2012.

Gozzo F., Cervellino A., Leoni M., Scardi P., Bergamaschi A. & Schmitt B. (2010) Instrumental profile of MYTHEN detector in Debye-Scherrer geometry. *Z. Kristallogr.*, **225**, 616-624.

Grangeon S., Claret F., Linard Y. & Chiaberge C. (2013) X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates. *Acta Cryst.*, **B** (69), 465-476.

- Guagliardi A. (2007) Tecniche di “Whole Powder Profile Fitting”. *In: Guagliardi A. & Masciocchi N., Analisi di Materiali Policristallini Mediante Tecniche di Diffrazione*. Insubria: Insubria University Press, 2007, 67-78.
- Guéguen Y. & Palciauskas V. (1994) Introduction to The Physics of Rocks. Princeton University Press. Princeton, New Jersey.
- Habert G., Billard C., Rossi P., Chen C. & Roussel N. (2010) Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. *Cement and Concrete Research*, **40**, 820-826.
- Herman G.T. (1980) Image Reconstruction from Projections: Fundamentals of Computerized Tomography. Academic Press, New York.
- Hewlett P.C. (Ed.) (2007) Lea’s chemistry of cement and concrete (fourth edition). Elsevier, Amsterdam (Netherlands).
- Huang L-K. & Wang. M-J.J. (1995) Image thresholding by minimizing the measures of fuzziness. *Pattern Recognition Society*, **28 (1)**, 41-51.
- Jennings H.M. (2008) Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. *Cement and Concret Research*, **38**, 275-289.
- Klein C. (2004) Mineralogia. Zanichelli, Bologna.
- Klug H.P. & Alexander L.E. (1974) X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed, Wiley, New York.
- Knoll G.F. (1989) Radiation detection and measurement. John Wiley and Sons Inc. New York.
- Land G. & Stephan D. (2012) The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *J Mater Sci*, **47**, 1011-1017.
- Lawes G. (1987) Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. John Wiley and Sons Inc. New York.
- Lutterotti L. (2007) Tessitura: teoria ed applicazioni all’analisi Rietveld. *In: Guagliardi A. & Masciocchi N., Analisi di Materiali Policristallini Mediante Tecniche di Diffrazione*. Insubria: Insubria University Press, 2007, 162-174.
- MacLaren C. & White M.A. (2003) Cement: Its Chemistry and Properties. *J Chem Ed*, **80 (6)**, 623-635.
- McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D. & Scardi P. (1999) Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst*, **32**, 36-50.

Milanesio M. (2007) Diffrazione da materiali policristallini I: principi e campi di applicazione. In: Guagliardi A. & Masciocchi N., *Analisi di Materiali Policristallini Mediante Tecniche di Diffrazione*. Insubria: Insubria University Press, 2007, 3-26.

Mills R. & Lobo V.M.M. (1989) *Self-Diffusion in Electrolyte Solutions*. Elsevier, Amsterdam.

Mollah M.Y.A., Adams W.J., Schennach R. & Cocke D.L. (2000) A review of cement-superplasticizer interactions and their models. *Advances in Cement Research*, **12** (4), 153-161.

Monaco H.L. & Artioli G. (2002) Experimental methods in X-ray and neutron crystallography. In: C. Giacovazzo ed. *Fundamentals of crystallography*, 2nd edition, Oxford Science Publications, 295-411.

Natterer F. (1986) *The mathematics of computerized tomography*. Teubner, Stuttgart.

Nicoleau L. (2013) The acceleration of cement hydration by seeding: influence of the cement mineralogy. *ZKG International*, **1**, 40-49.

Nicoleau L., Nonat A. & Perrey D. (2013) The di- and tricalcium silicate dissolutions. *Cem. Concr. Res.*, **47**, 14-30.

Nonat A. (2004) The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cem. Concr. Res.*, **34**, 1521-1528.

Noiriel C. (2005) Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurées carbonatées. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.

Noiriel C. (2015) Resolving Time-dependent Evolution of Pore-Scale Structure, Permeability and Reactivity using X-ray Microtomography. *Mineral Society of America*, **80**, 247-285.

Parisatto M. (2008) Applications of X-ray tomographic techniques to the study of cement-based materials. Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra.

Parisatto M., Dalconi M.C., Valentini L., Artioli G., Rack A., Tucoulou R., Cruciani G. & Ferrari G. (2015) Examining microstructural evolution of Portland cements by in-situ synchrotron micro-tomography. *J Mater Sci*, **50**, 1805-1817.

Pecharsky V.K. & Zavalij P.Y. (2009) Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Springer.

Press H., Fannery B.P., Teukolsky A.A. & Vetterling W.T. (1992) Numerical Recipes. Cambridge University Press.

Prokopski G. & Halbiniak J. (2000) Interfacial transition zone in cementitious materials. *Cement and Concret Research*, **30**, 579-583.

Raki L., Beaudoin J.J., Alizadeth R., Makar J.M. & Sato T. (2010) Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. *Materials*, **3**, 918-942.

Raven C. (1998) Numerical removal of ring artifacts in microtomography. *Review of Scientific Instruments*, **69**, 2978.

Richardson I.G. (1999) The nature of C-S-H in hardened cements. *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1131-1147.

Ridi F., Fratini E. & Baglioni P. (2011) Cement: A two thousand year old nano-colloid. *Journal of Colloid and Interface Science*, **357**, 255-264.

Satterfield C.N. (1970) Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. Cambridge: MIT Press.

Scardi P. (2007) Il profilo di diffrazione di polveri. *In: Guagliardi A. & Masciocchi N., Analisi di Materiali Policristallini Mediante Tecniche di Diffrazione*. Insubria: Insubria University Press, 2007, 54-66.

Scrivener K.L. (1989) The microstructure of concrete. *In: Skalny J., editor. Materials Science of Concrete*, vol. 1. Westerland, OH: American Ceramic Society, 127-162.

Scrivener K.L. (2004) Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement & Concrete Composites*, **26**, 935-945.

Scrivener K.L., Crumbie A.K. & Laugesen P. (2004) The Interfacial Transition Zones (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete. *Interface Science*, **12**, 411-421.

Sijbers J. & Postnov A. (2004) Reduction of ring artifacts in high resolution micro-CT reconstructions. *Physics in Medicine and Biology*, **49**, 247.

Skalny J. & Maycock J.N. (1975) Mechanisms of acceleration by calcium chloride: a review. *ASTM J. Test. Eval.*, **3**, 303-311.

SkyScan (2005) SkyScan 1172, Desktop X-ray microtomograph, Instruction Manual. SkyScan N.V. Vluchtenburgstraat 3C 2630 - Aartselaar Belgium.

Streitwolf H.W. (1959) Zur Theorie der Sekundärelektronenemission von Metallen. Der Anregungsprozess. *Ann Phys*, (Leipzig), **3**, 183.

Stutzman P. (2004) Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. *Cement & Concrete Composites*, **26**, 957-966.

Taylor H.F.W. (1997) Cement chemistry. 2nd edition. Thomas Telford Publishing.

Thomas J.J., Biernacki J.J., Bullard J.W., Bishnoi S., Dolado J.S., Scherer G.W. & Luttge A. (2011) Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. *Cement and Concret Research*, **41**, 1257-1278.

Thomas J.J., Jennings H.M. & Chen J.J. (2009) Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement. *J. Phys. Chem.*, **113** (11), 4327-4334.

UNI EN 196-1 (2005) Metodi di prova dei cementi – Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche.

Valentini L. (2013) *RieCalc*: quantitative phase analysis of hydrating cement pastes. *J. Appl. Cryst.*, **46**, 1-4.

Valentini L., Dalconi M.C., Parisatto M., Cruciani G. & Artioli G. (2011) Towards three-dimensional quantitative reconstruction of cement microstructure by X-ray diffraction microtomography. *J. Appl. Cryst.*, **44**, 272-280.

Van Breugel K. (1995) Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement paste (II): applications. *Cement and Concret Research*, **25**, 522-530.

Van Oss H.G. (2015) Cement. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, 38-39.

Voltolini L., Dalconi M.C., Artioli G., Parisatto M., Valentini L., Russo V., Bonnin A. & Tucoulou R. (2013) Understanding cement hydration at the microscale: new opportunities from ‘pencil-beam’ synchrotron X-ray diffraction tomography. *J Appl Crystallogr*, **46** (1), 142-152.

Walsh D., Otooni M.A., Taylor M.E. Jr & Marcinkowski M.J. (1974) Study of Portland cement fracture surfaces by scanning electron microscopy techniques. *J Mater Sci*, **9**, 423-429.

Walther J. (2008) Essentials of Geochemistry. Jones & Bartlett Learning.

Whitfield P.S., Davidson I.J., Mitchell L.D., Wilson S.A. & Mills S.J. (2010) Problem solving with the TOPAS macro language: corrections and constraints in simulated annealing and Rietveld refinement. *Materials Science Forum*, **651**, 11-25.

Young J.F. (1972) A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures. *Cement and Concret Research*, **2** (4), 415-433.

Young R.A. (1993) The Rietveld Method. Oxford University Press.

Zevin L.S. & Kimmel G. (1995) Quantitative X-Ray Diffractometry, edited by Murenik I., Springer-Verlag, New York, Inc.