



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**  
**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE**

**STUDIO DI FORMULAZIONI CEMENTIZIE AD  
ATTIVAZIONE ALCALINA A BASE DI CENERE  
VULCANICA E METACAOLINO: OTTIMIZZAZIONE  
DEI PARAMETRI MEDIANTE DOE**

Relatore: Prof. Gasparotto Alberto

Correlatore: Prof. Luca Valentini

Controrelatore: Prof. Conti Fosca

LAUREANDO: Gatta Marco

ANNO ACCADEMICO 2022/2023



## Abstract

Mai come nell'ultimo decennio i problemi connessi ai cambiamenti climatici sono stati oggetto di attenzione nel dibattito pubblico, economico e tecnico-scientifico, evidenziando la necessità di apportare delle modifiche sostanziali alla nostra società e al modo di porci nei confronti del pianeta. Il settore edile ha un peso significativo sull'inquinamento ambientale: la produzione di cemento Portland è responsabile del 5-7% delle emissioni antropogeniche di CO<sub>2</sub> su scala globale, nonché del consumo di un'ingente quantità di materie prime grezze. Il cemento Portland è ad oggi un materiale edilizio indispensabile, economico e dalle elevate prestazioni. Tuttavia, considerando l'allarmante impatto che ha sull'ambiente, è imperativo apportare un cambio di rotta, trovando altre soluzioni. Questo lavoro di tesi ha svolto ricerche su una di queste possibili alternative, i cementi ad attivazione alcalina. Essi sono leganti privi di cemento Portland, realizzati mescolando una soluzione alcalina attivante con ceneri vulcaniche del Kenya e metacaolino. Le prime fasi del lavoro sperimentale si sono concentrate sulla caratterizzazione delle ceneri con tecniche di granulometria laser, fluorescenza a raggi X (XRF) e diffrazione a raggi X (XRD). Successivamente sono state studiate le proprietà meccaniche di resistenza a compressione e *yield stress* del cemento al variare delle proporzioni della composizione della formulazione cementizia. Per organizzare gli esperimenti ed analizzare i risultati sono stati applicati i principi del *Design of Experiment* (DoE), un metodo di pianificazione degli esperimenti basato sull'impiego dell'analisi statistica. I risultati ottenuti con tale approccio sono stati verificati preparando campioni in cemento e in malta, applicando la formulazione ottimizzata nelle fasi precedenti.

Va precisato, inoltre, che si è deciso di utilizzare una risorsa grezza inutilizzata presente sul territorio del Kenya, con l'intento di favorire lo sviluppo e la produzione di cemento locale. Attualmente l'importazione del cemento nei paesi africani è molto diffusa, con conseguente lievitazione dei prezzi. Si potrebbe fornire alla popolazione la possibilità di acquistare cemento a prezzi ribassati, favorendo la costruzione di nuove infrastrutture.

## Legenda

DoE = Design of Experiment

XRF = fluorescenza a raggi X

XRD = diffrazione a raggi X

AAM = materiali ad attivazione alcalina

N-A-S-H = prodotto di reazione nei cementi ad attivazione alcalina ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

w/c = rapporto in peso acqua-cemento

PN = pozzolane vulcaniche naturali

mk = metacaolino ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )

M = rapporto in peso  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  della soluzione alcalina attivante

## Sommario

<b>CAPITOLO 1</b> .....	<b>8</b>
1.1 Introduzione .....	8
1.2 Cemento Portland.....	12
1.3 Obiettivi della tesi .....	14
<b>CAPITOLO 2</b> .....	<b>15</b>
2.1 Introduzione ai cementi ad attivazione alcalina .....	15
2.2 Cementi ad attivazione alcalina - Definizione .....	16
2.3 Sistemi a basso contenuto di calcio .....	17
2.4 Linee guida per la formulazione dei cementi ad attivazione alcalina .....	19
2.5 Pozzolane Vulcaniche Naturali (PN) .....	20
2.6 Metacaolino .....	22
<b>CAPITOLO 3</b> .....	<b>25</b>
3.1 DoE – <i>Design of Experiment</i> .....	25
3.2 Principi di base della progettazione.....	26
3.3 Design sperimentali/fattoriali.....	27
<b>CAPITOLO 4 - Tecniche sperimentali</b> .....	<b>31</b>
4.1 Macinazione.....	31
4.2 Granulometria laser .....	32
4.3 Diffrazione a raggi X.....	34
4.4 Fluorescenza a raggi X.....	36
4.5 Calorimetria .....	38
4.6 Prove a compressione .....	39
4.7 Prove di Reologia .....	40
4.8 Miscelatori.....	45
<b>CAPITOLO 5 - Lavoro sperimentale</b> .....	<b>48</b>
5.1 Materiali .....	48
5.1.1 Ceneri vulcaniche .....	48

5.1.1.1	Macinazione .....	48
5.1.1.2	Granulometria laser .....	50
5.1.1.3	XRD e XRF .....	52
5.1.2	Attivatore.....	58
5.2	Campioni preliminari.....	61
5.2.1	Ceneri e silicato di sodio .....	61
5.2.2	Ceneri, metacaolino, NaOH e silicato di sodio .....	63
5.2.3	Prove di calorimetria.....	65
5.3	Design of experiment.....	67
5.3.1	Programmazione esperimenti .....	67
5.3.2	Preparazione dei campioni per le prove di resistenza a compressione .....	68
5.3.3	Esecuzione delle prove di resistenza a compressione .....	70
5.3.4	Preparazione dei campioni per le prove di reologia .....	72
5.3.5	Esecuzione delle prove di reologia .....	73
5.3.6	Discussione risultati.....	76
5.3.7	Formulazione ottimizzata .....	83
5.3.8	Prove di resistenza a compressione .....	83
5.3.9	Prove di reologia .....	86
5.3.10	Preparazione campioni standard in malta .....	87
5.3.11	Prove di compressione per campioni in malta .....	89
5.3.12	Discussione risultati.....	90
	<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>92</b>
	<b>Bibliografia.....</b>	<b>95</b>



# CAPITOLO 1

## 1.1 Introduzione

Negli ultimi decenni i problemi ambientali e sociali connessi ai cambiamenti climatici sono diventati sempre più evidenti, sottolineando la necessità di apportare delle modifiche sostanziali al nostro stile di vita su questo pianeta. È fondamentale adottare un sistema economico e produttivo più sostenibile, in grado di valorizzare al massimo le risorse di cui disponiamo. Lo sfruttamento delle risorse globali, infatti, ha ormai raggiunto ritmi allarmanti, portando alla distruzione degli ecosistemi, all'esaurimento dei sistemi di acqua dolce e delle risorse naturali e diminuendo la copertura forestale. Tutto ciò ha anche determinato un aumento delle emissioni di gas serra, responsabili del riscaldamento climatico.<sup>1</sup>

È dall'inizio della prima rivoluzione industriale che la quantità di anidride carbonica e altri gas serra in atmosfera ha iniziato ad aumentare, a causa della combustione di quantità crescenti di carbone, petrolio e gas naturale, unitamente alla distruzione delle foreste per favorire l'urbanizzazione (Fig. 1.1). Nel 2018 la concentrazione di CO<sub>2</sub> ha raggiunto e superato le 408 ppm, che equivale al 31% in più rispetto a 60 anni fa e al 45% rispetto all'inizio della rivoluzione industriale.<sup>2</sup>

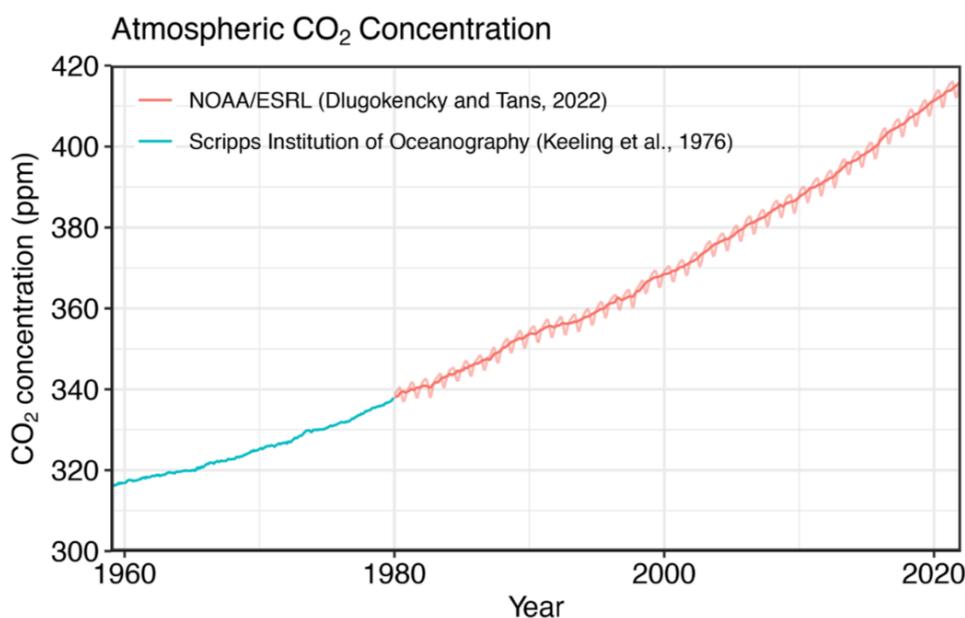


Fig. 1.1 – Concentrazione atmosferica di CO<sub>2</sub> in ppm dal 1958 al 2022.<sup>3</sup>

In tale contesto di inquinamento ambientale, la filiera del cemento ha un peso significativo sui fattori di inquinamento.

Il calcestruzzo, in particolare, è oggi il materiale più utilizzato al mondo dopo l'acqua ed il suo impatto sull'ambiente, derivante in larga parte dalla sua produzione, non si può più trascurare. Le problematiche principali sono 3: lo sfruttamento delle risorse (rocce calcaree, sabbia, ghiaia), l'emissione di CO<sub>2</sub> e il dispendio energetico.<sup>4</sup>

Il calcestruzzo è un materiale da costruzione costituito da una miscela di un legante (il cemento), aggregati inerti fini e grossi (sabbia e ghiaia) ed eventuali additivi. Con il significativo aumento della popolazione mondiale è cresciuta anche la domanda di questo importante materiale per far fronte alla creazione di nuove infrastrutture (Fig. 1.2). Si stima che nel 2022 la produzione mondiale annua di calcestruzzo ammontasse a 6 miliardi di tonnellate. Ciò ha portato ad uno sfruttamento eccessivo delle materie prime, danneggiando il paesaggio e l'habitat della flora e della fauna.<sup>4</sup>

Un altro aspetto di vitale importanza è l'inquinamento legato alla produzione del cemento Portland, il principale legante del calcestruzzo. La sua produzione è aumentata vertiginosamente negli ultimi 100 anni, fino a superare 4.26 miliardi di tonnellate nel 2019.<sup>5</sup>

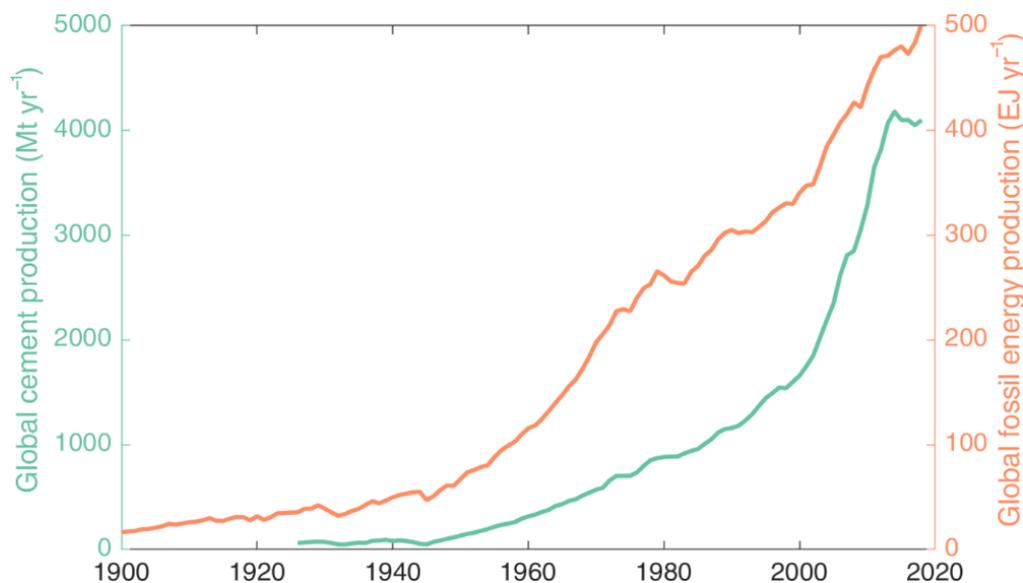
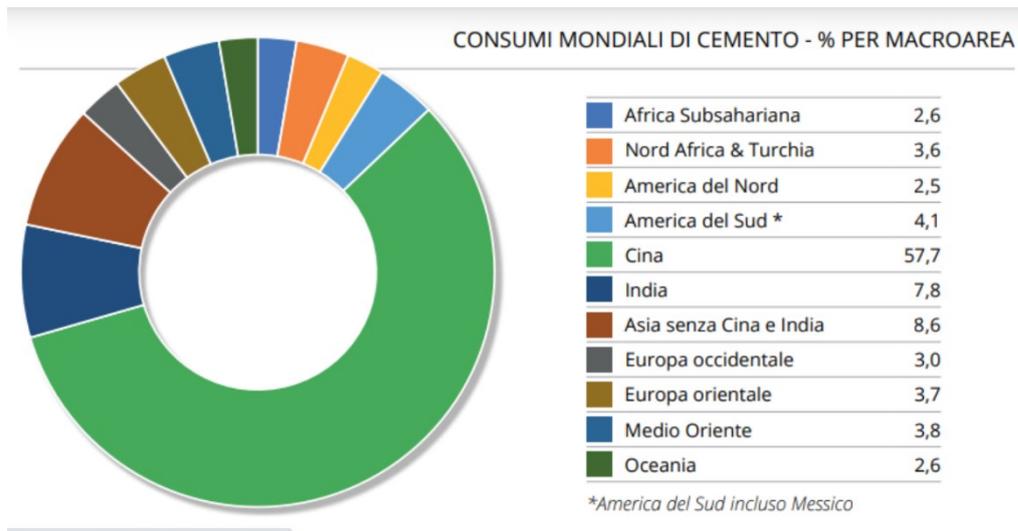


Fig. 1.2 – Produzione di cemento dal 1900 al 2020 (curva verde) e energia fossile generata per il processo di produzione (curva arancione).<sup>6</sup>

Il contributo maggiore è dato dalla Cina, che ha consumato 2.46 miliardi di tonnellate nel 2019, ovvero il 57.7 % del totale consumo mondiale.<sup>5</sup> (Fig.1.3)



*Fig. 1.3 – Contributo percentuale di macroaree geografiche al consumo mondiale di cemento nel 2019.<sup>5</sup>*

Il crescente utilizzo di cemento ha portato anche ad un aumento del consumo energetico e delle emissioni di CO<sub>2</sub>, sottoprodotto del processo di produzione. L'industria del cemento, infatti, è responsabile del 5-7% delle emissioni antropogeniche di CO<sub>2</sub> e circa del 2-8% del consumo energetico globale, valori destinati a crescere con il passare degli anni a venire con l'aumento della popolazione.<sup>4</sup>

Il cemento Portland è ad oggi un materiale edilizio indispensabile, economico e dalle elevate prestazioni. Tuttavia, considerando l'allarmante impatto che ha sull'ambiente è imperativo apportare un cambio di rotta, trovando soluzioni alternative.

Questa tesi parte da tale contesto e si ripropone di vagliare una di queste possibili alternative, che possa sostituire o affiancare il cemento Portland, abbassando le emissioni e sfruttando materie prime inutilizzate presenti sul territorio. Il focus è diretto ai paesi africani e in particolare al Kenya, dal quale provengono le ceneri vulcaniche utilizzate nel corso della tesi.

Gli stati africani sono grandi importatori di cemento, ma scarsi produttori a causa della mancanza di giacimenti di roccia calcarea ad alta purezza. Questa politica di esportazione,

però, espone a diverse problematiche, tra cui l'aumento delle emissioni locali di CO<sub>2</sub> legate al trasporto delle merci e alla fluttuazione dei prezzi del cemento, come si può osservare nel grafico seguente (Fig. 1.4).

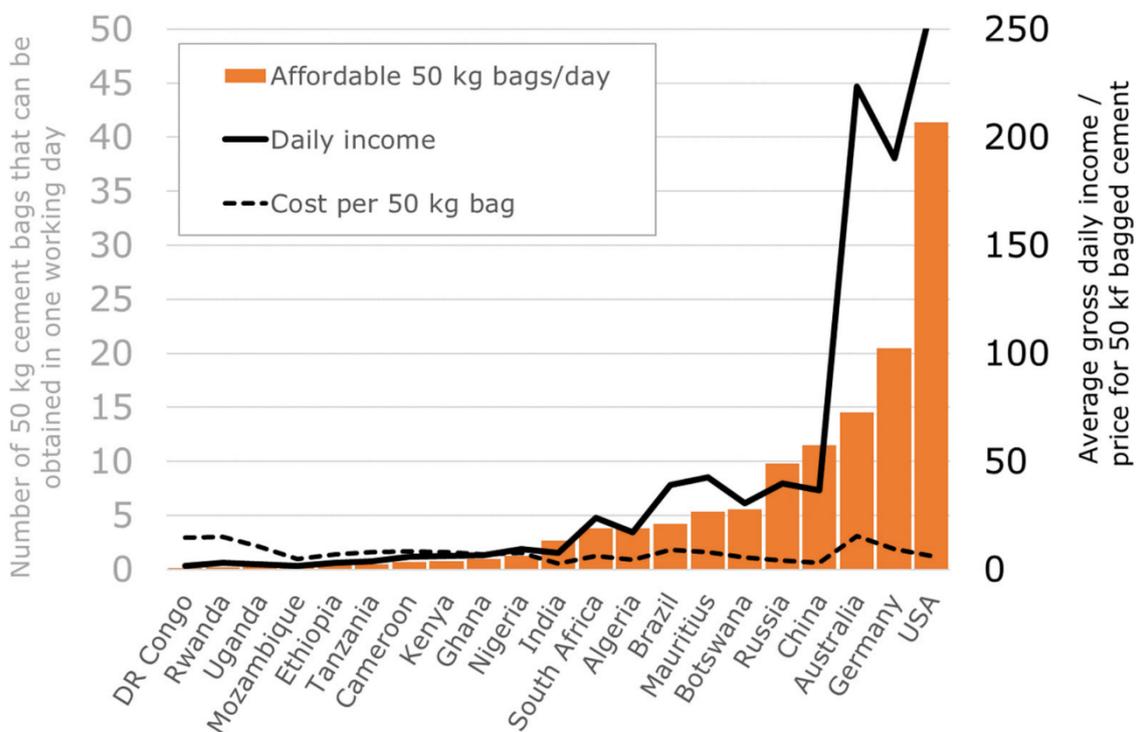


Fig. 1.4 – Comparazione tra lo stipendio medio giornaliero, costo di un sacco da 50 kg di cemento e numero di sacchi che possono essere comprati al giorno per differenti stati.<sup>7</sup>

Inoltre, va considerato che il reddito medio della popolazione africana è molto inferiore a quello di altri paesi come quelli europei o americani. Il numero di persone che vivono nelle baraccopoli è sempre più elevato e si stima che solo il 5-10% della popolazione possa permettersi di acquistare un'abitazione formale. Circa il 90% della popolazione in Africa vive in alloggi informali, in cui le condizioni di vita sono molto basse.<sup>8</sup> Il maggior ostacolo alla realizzazione di abitazioni a prezzi inferiori è legato al costo dei materiali da costruzione. Per abbassare i prezzi, quindi, è fondamentale imparare a valorizzare meglio le risorse locali disponibili.

## 1.2 Cemento Portland

Per comprendere meglio il problema delle emissioni di CO<sub>2</sub>, è importante approfondire il processo di produzione del cemento e le reazioni coinvolte.

Il cemento Portland è un legante idraulico, cioè un materiale che mescolato con acqua forma una pasta che fa presa ed indurisce a temperatura ambiente, sia in aria che in acqua. Viene prodotto mediante la cottura ad elevate temperature di roccia calcarea ed una combinazione di argilla, sabbia di quarzo e minerali ferrosi. La roccia calcarea rappresenta circa l'80-85% del materiale grezzo di partenza. Queste materie prime contengono silice, ossidi di alluminio, ossidi di calcio e di ferro e in piccole quantità anche ossidi di magnesio e di potassio.<sup>9</sup>

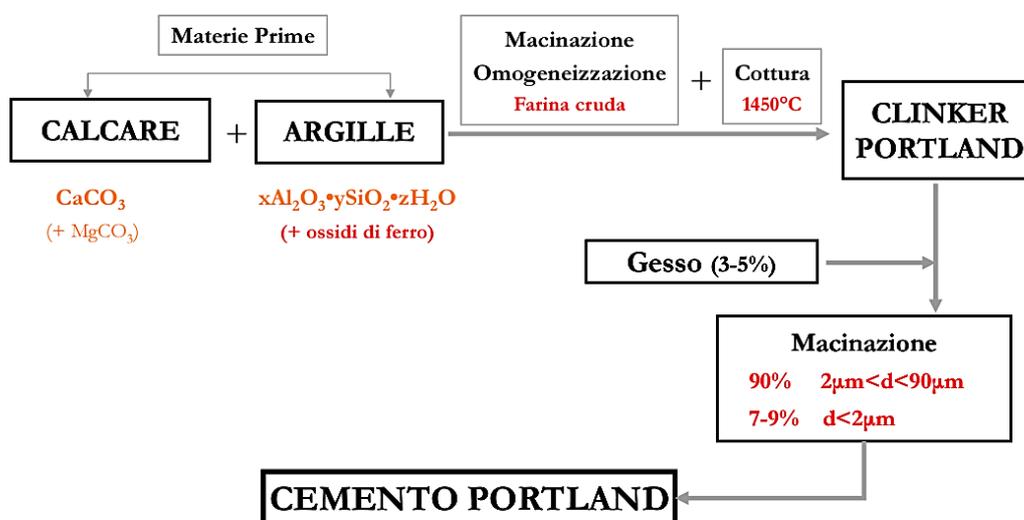


Fig. 1.5– Rappresentazione schematica del processo di produzione del cemento Portland.

Il processo di produzione si può schematicamente suddividere in tre fasi: macinazione del materiale grezzo, trattamento termico, macinazione del clinker. La polvere ottenuta dalla macinazione delle materie prime, chiamata “farina”, viene introdotta nella parte superiore di un forno cilindrico rotante, leggermente inclinato e rivestito al suo interno di materiale refrattario. La farina avanza all’interno del forno in controcorrente rispetto al flusso di calore, generato per combustione di un mix di petcoke, carbone e petrolio all’estremità inferiore del cilindro.<sup>9</sup>

Avanzando all'interno del forno il materiale grezzo subisce una serie di trasformazioni:<sup>9</sup>

- Espulsione dell'acqua libera intorno ai 100 °C;
- Perdita di acqua legata all'interno delle argille tra i 100 e i 750 °C (zona di preriscaldamento del forno);
- Decarbonizzazione del calcare tra i 750 e i 1000 °C



- Parziale fusione della miscela che porta alla formazione del clinker, costituito prevalentemente da silicati di calcio, tra i 1000 e i 1450 °C.
- Raffreddamento della miscela con parziale cristallizzazione della massa fusa e con la formazione di alluminati di calcio (1350 °C).<sup>9</sup>

All'uscita dal forno il materiale viene ulteriormente raffreddato rapidamente con una corrente d'aria; in questo modo le fasi metastabili formatesi (Tabella 1.1), importanti in quanto idraulicamente attive, ovvero reattive in acqua, vengono preservate. Il materiale si presenta in forma di particelle sferiche di diametro variabile tra 3 e 25 mm.

In fine viene aggiunto del gesso per controllare la reattività e il tutto viene macinato in appositi mulini a sfera per ottenere una polvere costituita da particelle di dimensioni inferiori a 100 µm.<sup>9</sup>

Formula	Ossidi	Nome	Notazione
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	3CaO·SiO <sub>2</sub>	Alite	C <sub>3</sub> S
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2CaO·SiO <sub>2</sub>	Belite	C <sub>2</sub> A
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Celite	C <sub>3</sub> A
Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ferrite	C <sub>4</sub> AF

*Tabella 1.1– Fasi del clinker e la loro composizione nominale. Nella chimica del cemento convenzionalmente si usa la seguente notazione: C = CaO; S = SiO<sub>2</sub>; A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; F=Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>9</sup>*

Tra le reazioni coinvolte nel processo di produzione e la combustione delle fonti fossili utilizzate per la cottura, si stima che vengano liberate più di 0.8 tonnellate di CO<sub>2</sub> per tonnellata di cemento. Inoltre, va considerato che anche la fase di macinazione e di

trasporto contribuiscono ad innalzare ulteriormente le emissioni, anche se da questo punto di vista è più difficile intervenire.

### 1.3 Obiettivi della tesi

- **Testare formulazioni cementizie ad attivazione alcalina a base di ceneri vulcaniche:** come già detto nelle pagine precedenti, il cemento Portland ha un notevole impatto ambientale, sia per le emissioni di gas serra, sia per lo sfruttamento delle risorse naturali; inoltre, in Kenya, la presenza di giacimenti di calcare, cioè la materia prima del cemento Portland, è limitata e ciò provoca un notevole aumento dei prezzi del cemento, rendendolo poco accessibile alla popolazione. Quindi, questa tesi si pone come obiettivo la formulazione di un legante privo di cemento Portland, che sfrutti le materie prime presenti sul territorio, cioè le ceneri vulcaniche.
- **Applicare i principi del *Design of Experiment*:** un metodo di pianificazione degli esperimenti, che si basa sull'impiego dell'analisi statistica. L'applicazione di tale approccio consente di ridurre il numero di esperimenti e un maggiore controllo sulle variabili di processo.
- **Ottimizzare le formulazioni per trovare il range ottimale di applicazione.** Per testare le prestazioni dei campioni cementizi è stato deciso di valutare principalmente due proprietà meccaniche: la resistenza a compressione dei campioni dopo la presa e la lavorabilità dell'impasto fresco, rispettivamente con prove di compressione e prove di reologia.
- **Verificare i risultati ottenuti:** Dopo la realizzazione di un modello predittivo basato sui principi del *design of experiment* i risultati predetti dal modello devono essere confermati con ulteriori esperimenti per confermarne l'attendibilità.

## CAPITOLO 2

### 2.1 Introduzione ai cementi ad attivazione alcalina

Il cemento ad attivazione alcalina (anche detto “materiale ad attivazione alcalina”, AAM) è un materiale solido paragonabile al cemento Portland, noto almeno dal 1908, quando fu brevettato per la prima volta dal noto chimico e ingegnere tedesco Kühl. Egli scrisse di aver realizzato un materiale con prestazioni equivalenti al cemento Portland, combinando una scoria vetrosa con un solfato o carbonato alcalino. Ulteriori studi sono poi stati condotti da Pourdou, che nel 1940 pubblicò una ricerca su più di trenta scorie d'altoforno attivate da soluzioni di NaOH e combinazioni di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e sali di sodio.<sup>10</sup>

La durabilità dei cementi ad attivazione alcalina è stata dimostrata da diverse costruzioni in Belgio, Finlandia, nell'ex Unione Sovietica e in Cina. Infatti, dopo i primi studi in Europa occidentale, la ricerca si è spostata a oriente: nella seconda metà del Novecento Unione Sovietica e Cina hanno attraversato un periodo di difficoltà nell'approvvigionamento di cemento che li ha portati alla necessità di sviluppare dei materiali alternativi. L'attivazione alcalina è stata sfruttata per superare questo problema, utilizzando, in particolare, scorie ricavate da lavorazioni metallurgiche.<sup>10</sup>

Nel mondo occidentale, invece, la ricerca su questi materiali è stata abbastanza limitata fino agli anni 80. Solo a partire dagli anni 90 c'è stata una notevole crescita a livello mondiale nel suo sviluppo, con più di cento centri di ricerca attivi su questo tema. Nonostante ciò, i cementi ad attivazione alcalina non hanno riscontrato la stessa popolarità del cemento Portland e fanno ancora molta fatica ad affermarsi nel mercato globale. Ci sono diverse motivazioni alla base di questo problema. La ragione principale è che il calcare, la materia prima alla base del cemento Portland, è più facilmente reperibile. Invece, i precursori degli AAM, come le ceneri volanti o le scorie metallurgiche non sono reperibili dappertutto e in più non hanno una catena di approvvigionamento ben sviluppata. Un secondo motivo è legato agli additivi aggiunti al cemento per migliorarne le prestazioni; negli anni 70 gli additivi del cemento Portland hanno avuto notevole sviluppo, mentre quelli degli AAM non sono ancora disponibili. Inoltre, va anche considerato che il cemento Portland viene ormai utilizzato da 150 anni, perciò, non è facile competere con un materiale così ben radicato nel mercato e nelle abitudini dei produttori e dei consumatori.<sup>10</sup>

## 2.2 Cementi ad attivazione alcalina - Definizione

Si definiscono leganti ad attivazione alcalina quei materiali derivati dalla reazione tra una o più componenti minerali amorphe, contenenti ossidi di alluminio e di silicio, e uno o più attivatori alcalini. L'attivatore, che genera un ambiente a pH elevato ( $\text{pH} > 13$ ), è un sale di un metallo alcalino e può trovarsi in forma solida o liquida (in soluzione). Per realizzare questi leganti si può agire in due modi: i) lavorando con un attivatore secco, premiscelandolo con il materiale alluminosilicato e poi aggiungendo dell'acqua per avviare la reazione; ii) preparando una soluzione alcalina attivante da miscelare successivamente con le componenti minerali e aggiungendo ulteriore acqua, se necessario. Gli attivatori alcalini più utilizzati sono:<sup>10</sup>

- $\text{NaOH} / \text{KOH} \rightarrow$  idrossido di sodio/potassio
- $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  silicato di sodio
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$  carbonato di sodio
- $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4 \rightarrow$  solfato di sodio/potassio



I materiali di base utilizzati per la produzione del legante possono essere classificati in “materiali grezzi primari”, come ad esempio:<sup>10</sup>

- **Metacaolino** (vedi approfondimento nel Capitolo 5);
- **Pozzolana**, è il termine che si utilizza per riferirsi ad alluminosilicati vetrosi; ne fanno parte le ceneri vulcaniche che presentano composizione mineralogica molto variabile a seconda dell'origine geografica e alla temperatura magmatica.

Oppure in “materiali grezzi secondari”, ricavati da scarti di altre attività industriali. Alcuni esempi sono:<sup>11</sup>

- **Cenere volante**, sottoprodotto della combustione del carbone nelle centrali termoelettriche, sono di natura amorfa e ricche di Si e Al;
- **Ceneri pesanti**, ricavate dall'incenerimento dei rifiuti urbani e industriali, sono ricche di minerali e metalli;
- **Scorie d'altoforno**, ottenute come sottoprodotto della lavorazione dell'acciaio, sono costituite da fasi amorphe ricche di Ca e Si;
- **Fumo di silice**, sottoprodotto della produzione di silicio e leghe ferro-silicio mediante arco elettrico.

Alcuni di questi materiali possono essere utilizzati direttamente, mentre altri richiedono di essere lavorati ulteriormente, sottoponendoli, ad esempio, a procedure preliminari di macinazione, calcinazione o attivazione termica.<sup>11</sup>

### 2.3 Sistemi a basso contenuto di calcio

I cementi ad attivazione alcalina possono essere classificati in due categorie: quelli ad alto tenore di calcio e quelli a basso tenore di calcio. Ai fini di questa tesi vengono discussi solamente i sistemi a basso tenore, poiché le materie prime con cui vengono creati sono ad esempio il metacaolino e la pozzolana, entrambi usati nel corso della tesi. Questo tipo di AAM necessita di condizioni fortemente basiche per essere attivate e generare il prodotto di reazione desiderato, chiamato N-A-S-H ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>10</sup>

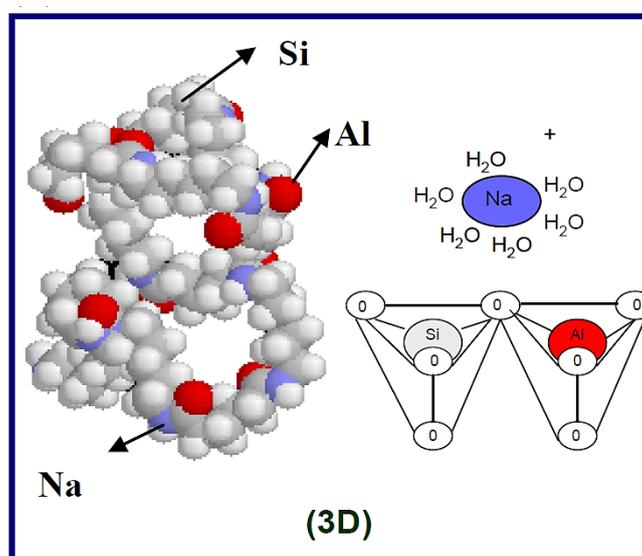


Fig. 2.1 - Schema della struttura del N-A-S-H. Nella chimica del cemento convenzionalmente si usa la seguente notazione: C = CaO; S = SiO<sub>2</sub>; A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; F=Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; H = H<sub>2</sub>O.<sup>12</sup>

Esso è il responsabile dei fenomeni di presa e indurimento del cemento. Si tratta di un gel amorfo alluminosilicatico, di fatto costituito da un polimero inorganico. È caratterizzato da una struttura simile a quella di una zeolite difettuale, al cui interno Si e Al hanno

configurazione tetraedrica e ciascun tetraedro è collegato agli altri mediante i vertici (Fig. 2.1).<sup>10</sup>

Nel 1950 Glukhovsky propose un meccanismo per spiegare la formazione dei materiali alluminosilicatici, che, opportunamente modificato e integrato, è ancora oggi utilizzato (Fig. 2.2).

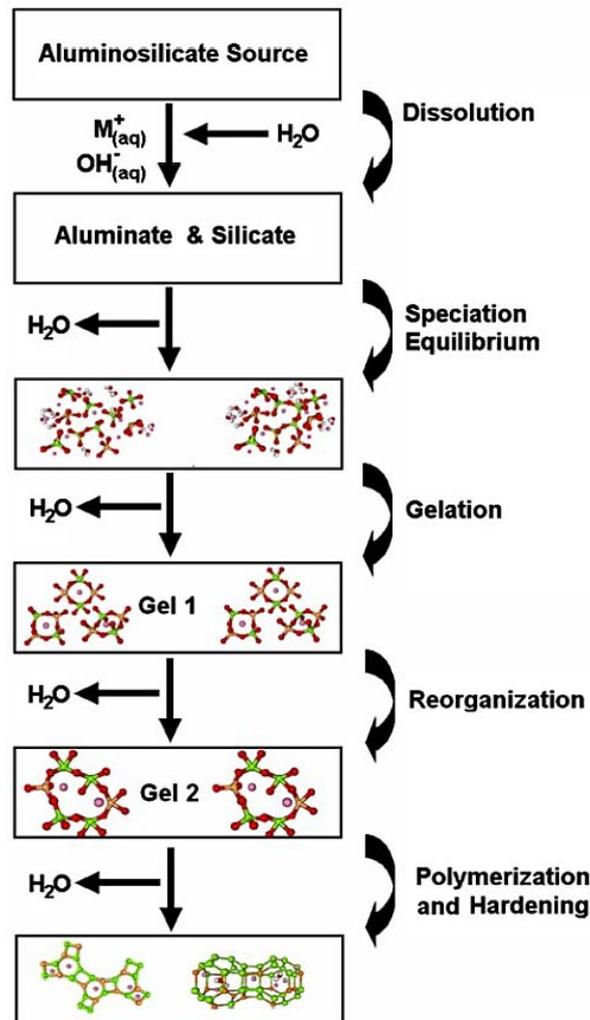


Fig. 2.2 - Schema dei fenomeni coinvolti nel processo di attivazione alcalina.<sup>11</sup>

Tale modello può essere riassunto in tre stadi principali: i) inizialmente vi è una fase di dissoluzione del materiale alluminosilicatico all'interno della soluzione acquosa, formando così un mix complesso di silicati, alluminati e alluminosilicati in equilibrio con la soluzione. La dissoluzione degli alluminosilicati amorfi è molto rapida a pH elevato e

ciò porta velocemente alla formazione di una soluzione sovrassatura; ii) l'elevata concentrazione delle specie suddette, porta ad una fase di coagulazione, nella quale si ha la formazione di un gel, e il rilascio dell'acqua consumata durante la dissoluzione. L'acqua risiede all'interno dei pori del gel, perciò tale struttura viene comunemente definita bifasica; ii) dopo la gelazione, nel sistema avviene una fase di condensazione/cristallizzazione, subendo numerosi riarrangiamenti man mano che il network del gel si sviluppa. Il processo termina con la formazione di un network alluminosilicato tridimensionale. Solitamente quest'ultimo passaggio si verifica solo ad alte temperature.<sup>11</sup> La descrizione del meccanismo di reazione sopra discussa è di fatto molto semplicistica e non rappresenta a pieno la reale complessità dei processi in gioco. Tali aspetti non verranno qui approfonditi, in quanto non cruciali ai fini di questo progetto di tesi.

In forma altrettanto generale, vengono di seguito riportate le reazioni esemplificative del processo globale, che evidenziano la dissoluzione e successiva condensazione del metacaolino a seguito della reazione con silicato di sodio e acqua (Fig. 2.3).<sup>13</sup>

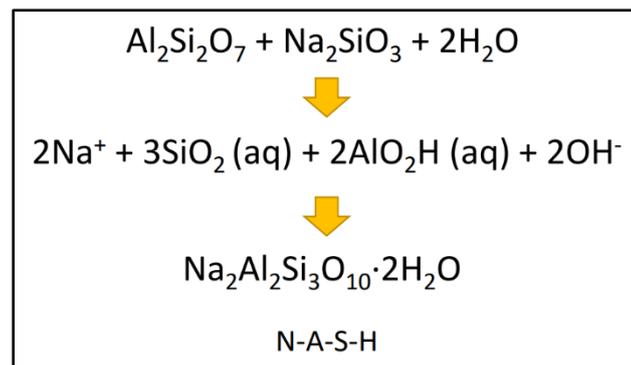


Fig. 2.3 - Reazione di attivazione alcalina del metacaolino da parte del silicato di sodio.

## 2.4 Linee guida per la formulazione dei cementi ad attivazione alcalina

Per ottenere dei cementi facilmente utilizzabili e dalle buone proprietà meccaniche è necessario tenere in considerazione alcuni parametri chiave. Il primo da considerare è il rapporto w/c (water/cement), cioè il rapporto in peso tra quantità di acqua e la quantità totale di polveri utilizzate. Questo parametro influenza la lavorabilità della pasta cementizia. Se troppo basso ( $w/c < 0.45$ ), la pasta risulterà troppo viscosa e difficilmente

lavorabile; di contro se troppo elevato ( $w/c > 0.6$ ) avrà una buona lavorabilità, ma il prodotto finito sarà caratterizzato da un'elevata porosità interna e di conseguenza una resistenza meccanica ridotta.<sup>14</sup>

Un altro parametro importante riguarda la quantità di attivatore utilizzato. Per valutare la proporzione tra attivatore e materiale alluminosilicato, si può sfruttare il rapporto in peso Na/Al nel bulk del mix:<sup>15</sup>

- $Na/Al < 0.8 \rightarrow$  bassa reattività della miscela cementizia;
- $Na/Al > 1 \rightarrow$  eccesso di attivatore (responsabile dei fenomeni di efflorescenza).

L'efflorescenza rappresenta uno dei maggiori problemi dei cementi ad attivazione alcalina. Nel corso del processo di indurimento del cemento può verificarsi questo fenomeno, che è legato alla formazione di carbonati alcalini idrati sulla superficie del materiale o anche al suo interno. Questi carbonati tendono ad espandersi creando la cosiddetta efflorescenza. Tale fenomeno non è da sottovalutare perché può inficiare le proprietà meccaniche e la durabilità del cemento.

Le reazioni che generano questi carbonati sono legate alla reazione degli ioni  $Na^+$ , rilasciati dagli attivatori alcalini, con la  $CO_2$  atmosferica. Per controllare la loro formazione e prevenire l'efflorescenza è opportuno formulare correttamente le miscele cementizie; se l'attivatore alcalino è in eccesso, rimarranno degli ioni liberi nel mix, che potranno reagire con l'anidride carbonica aumentando l'efflorescenza.<sup>15</sup>

## 2.5 Pozzolane Vulcaniche Naturali (PN)

Come già detto in precedenza le materie grezze per l'attivazione alcalina provengono spesso da scarti di lavorazione industriale (materiali grezzi secondari) e ciò pone un freno all'utilizzo degli AAM in quanto la disponibilità di tali materie non riuscirebbe a soddisfarne totalmente la domanda. L'utilizzo delle pozzolane vulcaniche naturali potrebbe sopperire a questa mancanza. Si stima che i depositi di PN rappresentino circa lo 0.84 % dei suoli mondiali, che equivale a 124 milioni di ettari in tutto il mondo. In paesi come Giappone, Cina, Italia, Grecia, Turchia, la presenza di questi suoli a livello locale è molto elevata.<sup>16</sup>

La composizione chimica delle pozzolane è variabile a seconda del luogo di provenienza, ma una caratteristica che le accomuna è l'elevato contenuto di silice. Inoltre, sono ricche

di feldspati, cioè dei tectosilicati molto abbondanti nella crosta terrestre, pirosseni, miche e, in minore quantità, da quarzi e argille. Nella Fig. 2.4 possiamo vedere come la composizione tipica delle rocce vulcaniche differisca da altri materiali, primari o secondari, ad attivazione alcalina,

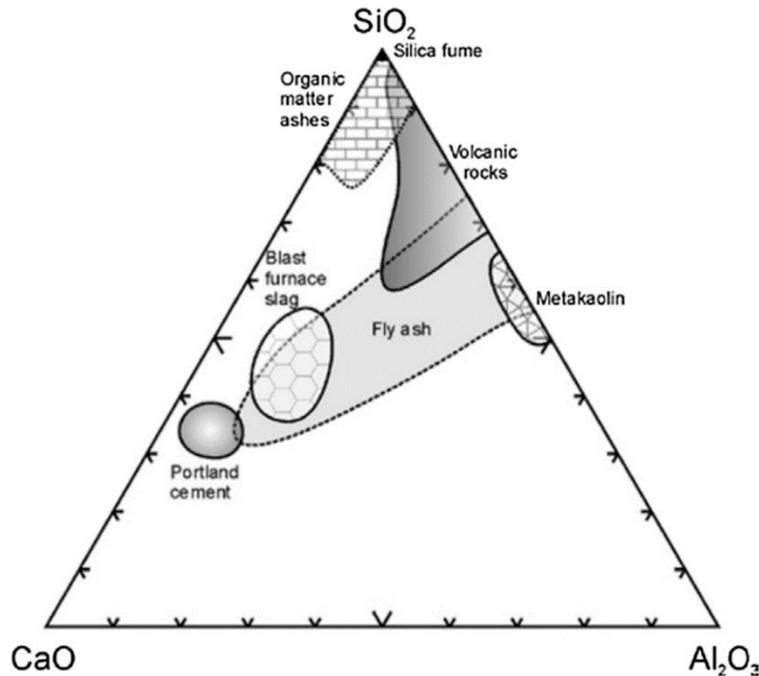


Fig. 2.4 - Diagramma ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che evidenzia la composizione chimica (Wt %) delle rocce vulcaniche rispetto ad altri materiali attivabili alcalinamente.<sup>16</sup>

La reattività delle pozzolane non dipende dalla parte cristallina, bensì dal contenuto di fase vetrosa (amorfa) e dal suo rapporto interno tra silice e allumina (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). È stato dimostrato che considerando questo rapporto, le PN possono essere classificate come idonee (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 3.9) e non idonee (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 3.9) all'attivazione alcalina.<sup>16</sup> Perciò, nel caso non ci si trovi nella situazione di idoneità risulta necessario aggiustare questo rapporto, aggiungendo allumina o miscelando le ceneri con un'altra materia prima più reattiva. Ciò non costituisce un grande problema, in quanto nonostante alcune ceneri molto reattive possano raggiungere da sole elevata resistenza meccanica, è in generale vantaggioso miscelare le pozzolane con altri precursori, come metacaolino o loppa d'altro forno, per migliorare le prestazioni del prodotto finito.<sup>16</sup>

La frazione amorfa delle pozzolane vulcaniche è chiamata vetro vulcanico, che si forma durante le eruzioni per raffreddamento molto rapido del magma; dove la repentina variazione di temperatura (condizioni molto lontane dall'equilibrio termodinamico) non consente la cristallizzazione.<sup>17</sup>

## 2.6 Metacaolino

Il metacaolino ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) è caratterizzato da un'elevata reattività ed è uno dei materiali da costruzione classificati come additivi minerali di nuova generazione, cioè può essere utilizzato, nella sua forma finemente macinata, come parziale sostituto del cemento nelle miscele cementizie.

Il metacaolino è un tipo di argilla prodotta mediante la calcinazione della caolinite ( $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ). La principale fonte di caolinite è il caolino, una roccia clastica costituita prevalentemente da questo minerale argilloso appartenente alla classe dei fillosilicati. Quando sottoposta a trattamento termico a temperature superiori ai  $500^\circ\text{C}$ , la caolinite subisce il fenomeno della deidrossilazione formando il metacaolino, che ha un intervallo di stabilità compreso tra i  $600^\circ\text{C}$  e i  $900^\circ\text{C}$ . Questo fenomeno può avvenire in due modi:<sup>18</sup>

- Con la perdita di acqua *inter-layer*
- Con la perdita di acqua *inner-layer*; questo secondo processo porta ad una significativa diminuzione della distanza tra i *layer* ed è associato alla maggior parte dei cambiamenti strutturali che di conseguenza si verificano.

Nella Fig. 2.5 viene riportata la struttura della caolinite, costituita dall'alternanza di fogli paralleli formati di tetraedri  $\text{SiO}_4$  (collegati tra loro da ossigeno condivisi) e fogli ottaedri formati da ottaedri  $\text{AlO}_6$ . Gli strati  $\text{SiO}_4/\text{AlO}_6$  sono collegati tra loro da forti legami ionico-covalenti tramite l'ossigeno apicale e poi ognuno di questi pacchetti è legato a quelli adiacenti da deboli legami idrogeno.<sup>18</sup>

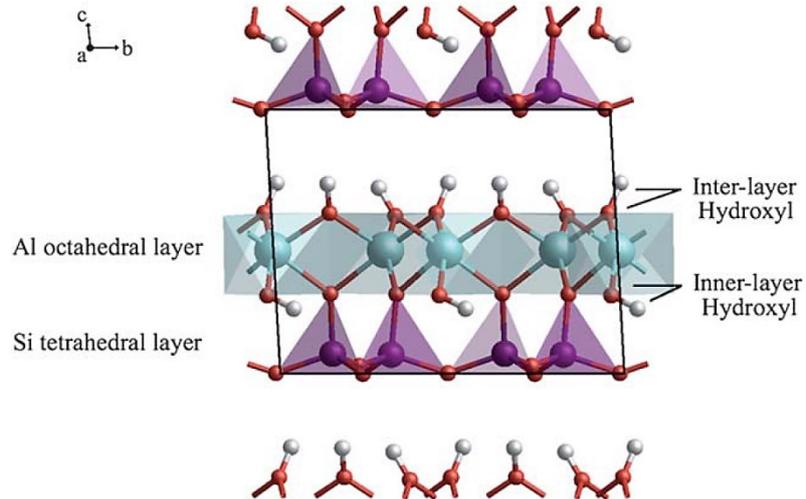
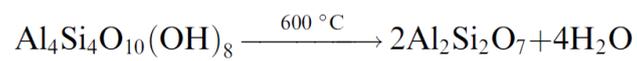
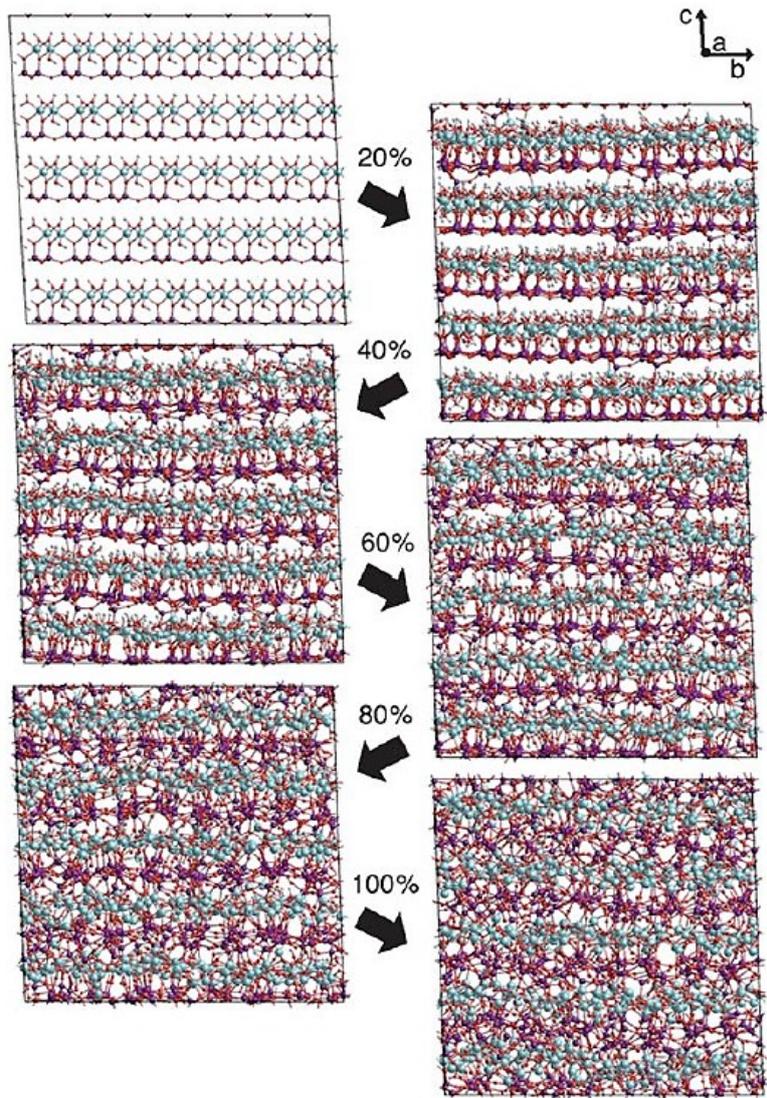


Fig. 2.5 - Struttura ideale della caolinite.<sup>18</sup>

La deidrossilazione endotermica della caolinite a formare la fase metastabile metacaolino, avviene nell'intervallo di temperatura da 450 C a 700 C secondo la seguente reazione:



Il metacaolino appare amorfo ai raggi X, poiché gli strati che caratterizzavano la caolinite sono così strettamente impilati che la periodicità tridimensionale viene persa (Fig. 2.6).<sup>18</sup>



*Fig. 2.6 - Schema esemplificativo delle modifiche strutturali della caolinite durante il processo di deidrossilazione.*<sup>18</sup>

## CAPITOLO 3

### 3.1 DoE – *Design of Experiment*

Il DoE è un metodo di pianificazione degli esperimenti che si basa sull'impiego dell'analisi statistica. Il suo scopo è quello di ridurre al minimo il numero degli esperimenti e consentire un miglior controllo sulle diverse variabili di processo, con conseguente miglioramento di quest'ultimo. È un metodo sistematico ed efficace che consente di studiare la relazione tra più variabili di *input* (per esempio, con riferimento al presente lavoro di tesi, il rapporto  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  della soluzione attivante e il contenuto di metacaolino nella formulazione di pasta cementizia) e variabili chiave di *output* (quali la resistenza a compressione e lo *yield stress* del cemento ottenuto).<sup>19</sup>

La sua applicazione può trovare impiego in svariate discipline, poiché è uno strumento importante per facilitare lo sviluppo di vecchi e nuovi processi produttivi. I vantaggi che può apportare sono molteplici:<sup>19</sup>

- Miglioramento della resa;
- Riduzione della variabilità;
- Riduzione del tempo di sviluppo;
- Abbassamento dei costi generali;
- Individuazione dei fattori chiave di processo.

Nel mondo scientifico molti ricercatori sfoggiano, in modo improprio, il termine ottimizzazione nei loro articoli, ma quello che davvero fanno è utilizzare un approccio che si può definire “da un fattore alla volta”: si sceglie un valore base per ciascun fattore e li si fa variare uno alla volta entro un certo intervallo, mantenendo costanti tutti gli altri. Purtroppo, questo metodo non garantisce che venga raggiunto il risultato migliore, poiché sarebbe valido solo se i diversi fattori fossero totalmente indipendenti tra loro. Spesso però non è così e le interazioni hanno un peso significativo.<sup>19</sup>

Un altro metodo diffuso è quello che si potrebbe definire “a tentativi”, che consiste nel provare combinazioni casuali dei diversi fattori in gioco. Questa strategia viene usata di frequente, portando a volte anche a dei buoni risultati se lo sperimentatore ha un buon bagaglio di esperienze in quel determinato ambito di ricerca. Questo approccio, però, non è molto sicuro e può non produrre alcun risultato utile. Supponiamo ad esempio che il tentativo iniziale non porti ai risultati sperati; si dovrà procedere con un secondo tentativo

per cercare di trovare la giusta combinazione dei livelli dei fattori (i livelli rappresentano i possibili valori che il fattore può assumere). Questi tentativi potrebbero continuare a lungo, senza nessuna garanzia di successo. Se invece il tentativo produce un risultato accettabile, lo sperimentatore potrebbe essere tentato di non procedere oltre, senza avere la certezza che quella sia la combinazione migliore. L'approccio corretto, per condurre esperimenti con più fattori, consiste nel realizzare un esperimento fattoriale, secondo una strategia sperimentale in cui i fattori possono variare sia indipendentemente che congiuntamente. Inoltre, i risultati ottenuti vengono correlati con i fattori di processo mediante un modello, cioè un'equazione empirica che consente di rendere la tecnica predittiva.<sup>19</sup>

### 3.2 Principi di base della progettazione

Prima di iniziare ad utilizzare l'approccio statistico della progettazione degli esperimenti è fondamentale che si abbia un'idea ben chiara su quello che si andrà ad indagare e di ciò che si vorrà ottenere. Schematicamente i passaggi che vanno eseguiti per una buona applicazione del DoE si possono riassumere in questi 6 punti:<sup>19</sup>

1. **Identificazione e formulazione del problema:** può sembrare scontato, ma capita spesso che le persone inizino la sperimentazione senza avere le idee ben chiare, ritenendo di poter poi trarre le informazioni una volta ottenuti i risultati. Può essere utile preparare una lista di tutti i possibili problemi e domande legate al caso, identificando tra di esse gli obiettivi generali;
2. **Scelta dei fattori, livelli e intervalli:** l'identificazione dei fattori coinvolti e loro importanza nell'esperimento è un passaggio fondamentale, in quanto andrà a determinare i risultati ottenuti e la possibile riuscita del progetto. È quindi necessario indagare a fondo il soggetto dell'esperimento per comprendere quali variabili potrebbero avere un'influenza sul risultato che si vuole ottenere e quali no. Possiamo classificare i fattori nel modo seguente: *fattori di processo*, cioè quelli sui quali si vuole effettivamente indagare durante l'esperimento; *fattori tenuti costanti*, cioè variabili che possono esercitare un qualche effetto sulla risposta, ma che ai fini dell'esperimento corrente non sono d'interesse;

*fattori che vengono lasciati variare*, che, anche se lasciati liberi non hanno un peso significativo sul risultato dell'esperimento o che possono essere variati a piacimento per regolare i fattori di processo e quelli costanti. Una volta identificati i diversi fattori bisogna assegnarvi livelli e intervalli di variazione;

3. **Scelta del design sperimentale:** questo passaggio è piuttosto rapido. Una volta definiti i fattori e il loro range di variazione si può decidere il numero e l'ordine degli esperimenti necessari (un esempio pratico è riportato nel prossimo paragrafo);
4. **Esecuzione dell'esperimento:** è importante eseguire con attenzione e precisione ogni esperimento, per accertarsi che tutto sia in linea con il design sperimentale;
5. **Analisi statistica dei dati:** alla base dell'analisi statistica dei dati c'è sempre un modello empirico, cioè un'equazione ricavata dai dati, che esprime una relazione tra i fattori di progetto e la risposta. Essa può svolgere una duplice funzione: predittiva, consentendo di prevedere il comportamento del soggetto sperimentale in un *range* che dipende dai limiti scelti al punto 2; di ottimizzazione, consentendo di trovare, all'interno dello spazio sperimentale studiato, le condizioni migliori possibili. Tutte queste operazioni ad oggi possono essere eseguite mediante molti validi *software* progettati per aiutare l'analisi dei dati;
6. **Conclusioni e raccomandazioni:** dopo aver analizzato i dati, lo sperimentatore deve giungere a delle conclusioni pratiche e prevedere una linea d'azione, eseguendo anche delle prove di controllo e di conferma.<sup>19</sup>

### 3.3 Design sperimentali/fattoriali

I design fattoriali rappresentano degli esperimenti completi o repliche degli stessi, in cui sono provate tutte le possibili combinazioni di fattori e livelli. Ad esempio, in un piano fattoriale  $3^k$ , cioè con  $k$  fattori ciascuno a tre livelli, si avranno  $3^k$  possibili combinazioni. I fattori vengono indicati con lettere maiuscole ed i tre livelli come basso (-1), intermedio (0) e alto (+1).<sup>19</sup>

Perciò ciascuna combinazione dei  $k$  fattori sarà identificata da  $k$  cifre. Consideriamo per esempio il caso più semplice, un piano  $3^2$ , con due fattori e tre livelli ciascuno. In totale quindi ci saranno  $3^2 = 9$  possibili combinazioni (Fig. 3.1), cioè dovranno essere eseguiti nove esperimenti. Questo tipo di design fattoriale viene definito “*Central Composite design*”, per il quale si considerano i due livelli estremi di un fattore e il loro valore centrale, eseguendo tutte le possibili iterazioni tra i fattori e i loro livelli.<sup>20</sup>

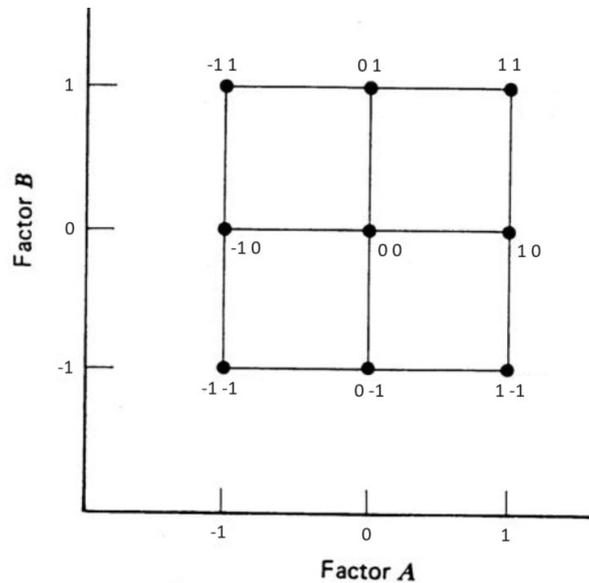


Fig. 3.1 – Combinazione dei fattori per un piano  $3^2$ .

I nove esperimenti vengono riassunti in una “*matrice sperimentale*” (Tabella 3.1), cioè una tabella costituita da  $k$  colonne e  $n$  righe, che raggruppa le condizioni sperimentali del piano fattoriale;  $k$  rappresenta il numero di fattori di processo e  $n$  il numero degli esperimenti.<sup>19</sup>

Esperimenti	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
1	1	1
2	1	0
3	1	-1
4	0	1
5	0	0
6	0	-1
7	-1	1
8	-1	0
9	-1	-1

Tabella 3.1 –Matrice sperimentale per un piano fattoriale 3<sup>2</sup>. X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub> rappresentano le due variabili di processo codificate.

In questo caso un modello di regressione che lega la risposta sperimentale Y (variabile di *output*) a X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub> (variabili di *input*) è il seguente (Eq. 3.1):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

dove X<sub>1</sub> rappresenta il valore codificato del fattore A, X<sub>2</sub> il valore codificato del fattore B e i  $\beta$  sono i coefficienti di regressione del modello matematico.<sup>19</sup> Per calcolare i fattori codificati in maniera immediata si può sfruttare la seguente equazione (Eq. 3.2):

$$X = \frac{R - (R_{min} + R_{max})/2}{(R_{max} - R_{min})/2} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

dove X è il fattore codificato, R è il valore da codificare, R<sub>max</sub> e R<sub>min</sub> sono rispettivamente il valore massimo e minimo che il fattore può assumere nel design sperimentale utilizzato.

Solitamente l'analisi dati può essere eseguita utilizzando modelli lineari o quadratici. Quindi se si è certi che ci sia una relazione lineare tra i fattori e la proprietà sperimentalmente studiata, allora si può approssimare il modello sopracitato ai soli termini lineari. In caso contrario è consigliabile utilizzare un modello “*full quadratic*”, cioè che tenga in considerazione i termini lineari, quelli quadratici e anche la correlazione tra i fattori di processo.

Come già detto in precedenza, questo esempio riporta un design fattoriale di tipo “central composite”, caratterizzato da tre livelli. Tale design è particolarmente indicato per generare una “*response surface*” (Fig. 3.2), cioè una rappresentazione grafica tridimensionale che mostra come la proprietà sperimentale in esame vari con i fattori di processo.<sup>21</sup>

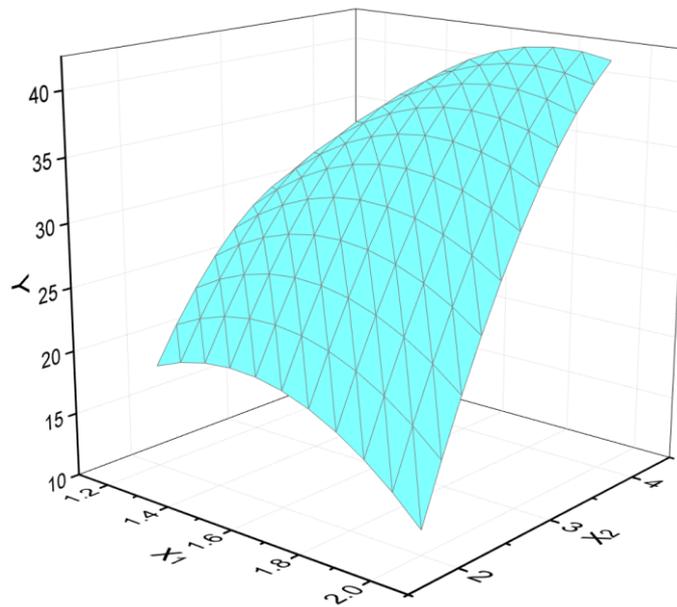


Fig. 3.2 – *Response surface* di una generica grandezza  $Y$  in funzione di  $X_1$  e  $X_2$ .

Come si può notare, risulta chiaro che utilizzare un modello *full quadratici* è molto importante quando si vuole generare una “*response surface*”, in modo da poter descrivere in maniera precisa le curvature che la caratterizzano.

Questo tipo di rappresentazioni permettono di cogliere in maniera visiva e immediata la variazione della grandezza sperimentale  $Y$  e il peso di ciascun fattore. Inoltre, si può sfruttare anche per individuare le condizioni più favorevoli e quindi ottimizzare i fattori di processo.

## CAPITOLO 4 - Tecniche sperimentali

### 4.1 Macinazione

Per la fase di macinazione sono stati utilizzati due strumenti delle Retsch, uno per la sgrossatura iniziale ed uno per la rifinitura. Il primo era un mulino a mascelle modello BB 50 (Fig. 4.1).



*Fig. 4.1 – Strumento Retsch BB 50.<sup>22</sup>*

Questo strumento è dotato di ganasce interne removibili, la cui distanza reciproca può essere regolata, mediante una rotella, per inserire il materiale in esame. L'apparato è caratterizzato da una elevata efficienza di frantumazione, con materiale in entrata fino a 40 mm e in uscita fino a 0.5 mm.<sup>22</sup>

L'altro strumento invece era il modello RS 100 (Fig. 4.2). Si tratta di un mulino ad anelli a vibrazione, che macina per pressione, impatto e attrito. È caratterizzato da un set di macinazione, contenente cilindri mobili, posizionato sulla piastra di vibrazione (Fig. 4.3). Vibrando circolarmente consentono la macinazione del materiale posizionatovi nel mezzo. La velocità di rotazione circolare può essere regolata tra 700 e 1400 giri/min.



*Fig. 4.2 – Strumento Retsch RS 100.<sup>23</sup>*

Il materiale d'alimentazione può aver particelle con diametro massimo di 15 mm, mentre la finezza massima delle particelle in uscita è inferiore a 40  $\mu\text{m}$ . La finezza finale dipende dalla velocità di vibrazione e dal tempo di macinazione.<sup>23</sup>



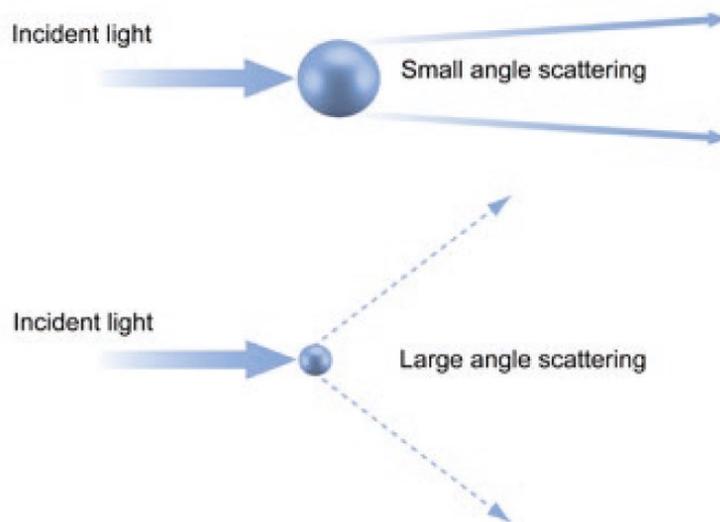
*Fig. 4.3 – Set di macinazione caratterizzato da 2 dischi cilindrici mobili e uno fisso.<sup>23</sup>*

## **4.2 Granulometria laser**

Per effettuare le analisi di distribuzione granulometrica è stato utilizzato un granulometro laser della Malvern, modello Mastersizer 3000.

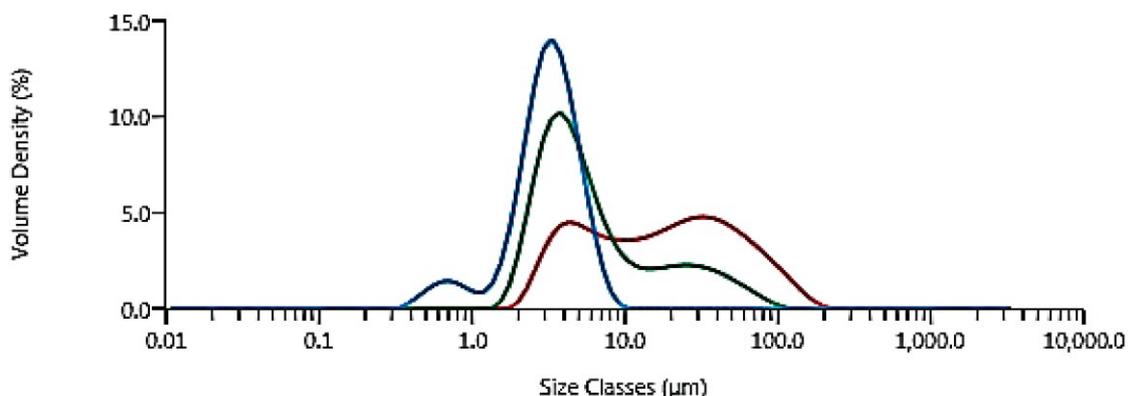
Questo strumento utilizza le tecniche di diffrazione laser per misurare la distribuzione granulometrica delle particelle in un range che va da 10 nm a 3.5 mm.

Le misure di diffrazione laser utilizzano un fascio laser incidente, che viene fatto passare attraverso una soluzione diluita contenente il campione in esame. Il fascio, urtando contro le particelle, viene diffratto a diversi angoli, a seconda delle dimensioni delle particelle. Con le particelle piccole la luce viene diffratta ad angoli ampi, mentre con quelle grandi a piccoli angoli (Fig. 4.4). L'intensità della luce diffratta a diversi angoli viene poi raccolta da un detector e analizzata dal software di sistema.<sup>24</sup>



*Fig. 4.4 – Schema esemplificativo della diffrazione della luce da parte di particelle grandi e piccole.<sup>24</sup>*

Grazie a questa analisi si possono ottenere dei grafici di densità di volume in funzione della dimensione delle particelle (Fig. 4.5), consentendo di capire quale sia la distribuzione dimensionale delle particelle che compongono il campione.



*Fig. 4.5 – Grafico che evidenzia la distribuzione granulometrica di 3 diversi campioni esemplificativi.<sup>24</sup>*

### 4.3 Diffrazione a raggi X

La diffrazione a raggi X su polveri (PXRD) è un metodo di analisi non distruttivo, che consente di ottenere informazioni strutturali qualitative e quantitative su campioni puri o miscele. Questa tecnica consente di identificare l'ordine a lungo raggio dei materiali cristallini, fornendo informazioni sulle fasi, il grado di cristallinità e i difetti presenti. Essa sfrutta la caratteristica di ogni sostanza cristallina di produrre un pattern di diffrazione unico; ciò è dovuto al fatto che i materiali cristallini posseggono una regolarità atomica tridimensionale. Quando un fascio di raggi X monocromatico incide sul materiale in esame, avviene un'interazione tra gli atomi dello stesso e la radiazione, portando a fenomeni di trasmissione, rifrazione, diffrazione e assorbimento. La direzione della luce diffratta dipende dalla regolarità dimensionale del materiale, dalla distanza interatomica dei piani e dalla lunghezza d'onda della radiazione. Le onde diffratte dai piani cristallini interagiscono tra loro in due modalità: costruttiva, se sono in fase, distruttiva, se sono in anti-fase.

La legge di Bragg (Eq. 4.1) consente di descrivere questo fenomeno:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 4.1})$$

dove  $n$  è un numero intero,  $\lambda$  è lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $d$  è la distanza interatomica tra piani cristallografici equivalenti e  $\theta$  è l'angolo di incidenza della radiazione sul piano.

Questa legge, quindi, esprime le condizioni affinché l'interferenza tra le onde diffratte sia costruttiva; affinché ciò avvenga le onde devono sommarsi con differenze di cammino ottico ( $2d\sin\theta$ ) pari a multipli interi della loro lunghezza d'onda.<sup>25</sup>

La strumentazione richiede anche un detector in grado di registrare il pattern di diffrazione nel quale viene riportata l'intensità della radiazione diffratta in funzione dell'angolo  $2\theta$ . Alla fine, considerando la posizione dei picchi, la loro intensità e ampiezza, si possono ottenere informazioni quantitative sulla composizione mineralogica del campione. Viene riportato di seguito uno spettro che funge da esempio (Fig. 4.6).

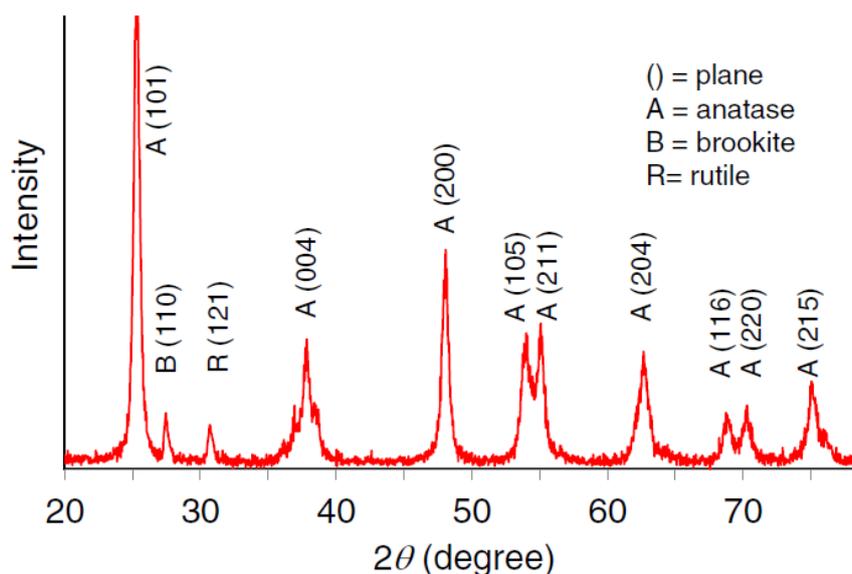


Fig. 4.6 – Spettro di diffrazione di un campione di  $\text{TiO}_2$  costituito da una miscela di tre fasi cristalline (anatase, brookite e rutile).<sup>25</sup>

Oltre a studiare la parte cristallina, la tecnica di analisi XRD si può adoperare anche per determinare la percentuale di amorfo contenuta all'interno del materiale, attraverso la tecnica dello "Standard interno". Questo metodo consiste nell'aggiungere quantità note di uno standard cristallino al campione da misurare, con successiva quantificazione delle fasi tramite il metodo Rietveld. In pratica, quindi, dopo aver ottenuto il pattern, si genera uno spettro simulato mediante appositi programmi e poi con il metodo dei minimi quadrati si minimizza la differenza tra i due spettri. Una volta ottenuta la stima quantitativa delle diverse fasi, si può applicare la seguente formula per determinare la frazione di amorfo (Eq. 4.2):

$$W_{\text{Amor}} = \frac{1 - (W_s / W_s')}{(1 - W_s)} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

dove  $W_{\text{Amor}}$  è la frazione in peso dell'amorfo,  $W_s$  è la frazione in peso esatta di standard aggiunta al campione e  $W_s'$  è la frazione dello standard sovrastimata della quantificazione Rietveld. Seguendo un ragionamento analogo, anche le altre frazioni sovrastimate dal programma devono essere riscalate attraverso la seguente equazione (Eq. 4.3):

$$W_\alpha = \frac{W_\alpha' (1 - W_{\text{Amor}} (1 - W_s))}{1 - W_s} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

dove  $W_\alpha$  è la frazione in peso esatta e  $W_\alpha'$  è quella sovrastimata dal metodo Rietveld.<sup>26</sup>

#### 4.4 Fluorescenza a raggi X

La fluorescenza a raggi X (XRF), è una tecnica analitica che consente di effettuare analisi qualitative e quantitative sulla composizione elementare dai materiali. In questa particolare tecnica il campione in esame viene irradiato da una sorgente di raggi X ad alta energia, che eccita gli elettroni dei gusci più interni. Ciò genera delle vacanze che vengono colmate da elettroni a più alta energia, che spostandosi a livelli più bassi, emettono fluorescenza di raggi X. La radiazione emessa viene raccolta e poi analizzata, consentendo la determinazione degli elementi sulla base delle loro specifiche righe spettrali.<sup>27</sup>

Per effettuare una determinazione quantitativa, però, è necessario utilizzare degli standard, aggiungendoli in quantità esatte al campione da analizzare. In questo modo si può eseguire un confronto tra le intensità dei raggi X emessi dal campione incognito e dallo standard di riferimento.

La fase di preparazione del campione è fondamentale per ottenere delle analisi precise. È importante che il campione abbia una composizione omogenea, pertanto la prima operazione da eseguire consiste nel frantumare il campione per ottenere una polvere fine e uniforme. Successivamente si può procedere in due modi per preparare il campione. Il metodo più semplice prevede di inserire la polvere fine in appositi stampi di alluminio, che una volta pressati consentono di ottenere delle pastiglie solide. L'altro metodo invece è più complicato e costoso, ma consente di ottenere risultati migliori. Prevede di realizzare le cosiddette perle (Fig. 4.7), cioè dei dischi di vetro ottenuti dalla fusione del campione miscelato ad un fondente. Uno dei fondenti più comuni è il tetraborato di litio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Quest'ultimo, una volta fuso (punto di fusione a  $930\text{ }^\circ\text{C}$ ), funge da solvente per gli ossidi del campione, creando così una soluzione, che, se raffreddata rapidamente consente di creare un vetro omogeneo. Per eseguire queste operazioni esiste uno strumento specifico che si chiama perlatrice.<sup>27</sup>



*Fig. 4.7 – Immagine di una perla per l'analisi XRF.*

## 4.5 Calorimetria

La calorimetria è una tecnica che consente di misurare le variazioni di temperatura che avvengono durante una reazione, ottenendo informazioni sulla cinetica del processo. Spesso, per determinare la quantità di calore rilasciata (o assorbita) dal sistema in esame si monitorano gli scambi termici tra esso e una sostanza di cui si conoscono bene le proprietà termiche, l'acqua, facendo sì che il calore rilasciato ne vari la temperatura; misurando queste variazioni di temperatura si possono ottenere informazioni sulla cinetica di reazione del sistema.

Per svolgere questo tipo di misure è necessario utilizzare un calorimetro, cioè uno strumento ideato per trattenere il calore e minimizzarne la dispersione. Quindi il calorimetro deve essere costituito da un contenitore isolante, all'interno del quale viene posto il materiale di cui si vuole studiare la cinetica e un altro piccolo contenitore riempito d'acqua e nel quale si immerge una termocoppia per misurarne la variazione di temperatura<sup>28</sup>.

Per calcolare la quantità di calore totale rilasciata nel corso della reazione si sfrutta l'equazione seguente (Eq. 4.4):<sup>28</sup>

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 4.4})$$

dove  $Q$  è la quantità di calore rilasciata,  $m$  è la massa del corpo in esame,  $C_p$  il suo calore specifico in condizioni isobare e  $\Delta T$  è la variazione di temperatura.

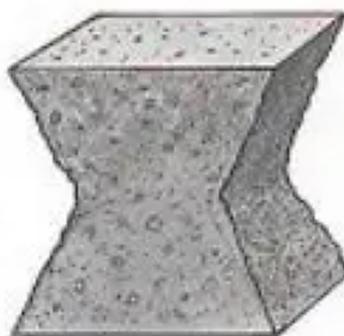
Nel caso degli impasti cementizi, per calcolare il  $C_p$  associato alla miscela, si devono considerare tutti i singoli contributi (Eq. 4.5)<sup>28</sup>:

$$C_p = \sum m_i \cdot C_i \quad (\text{Eq. 4.5})$$

dove  $m_i$  rappresenta la massa delle componenti  $i$ -esime nel mix e  $C_i$  il loro calore specifico.

## 4.6 Prove a compressione

Le prove di compressione sono molto utilizzate per testare la resistenza meccanica dei materiali cementizi, consentendo di valutarne le proprietà e l'applicabilità. Esse consistono nel sottoporre dei campioni, solitamente sotto forma di cilindri o di prismi rettangolari o cubici, a pressioni via via crescenti fino a provocarne la rottura. Se il calcestruzzo è di buona qualità, tende a rompersi assumendo una forma a clessidra (Fig. 4.8), con le facce ad angolo di  $45^\circ$  rispetto alla base. Se invece il calcestruzzo è scadente si sbriciola e fessura senza precisi piani di rottura.<sup>14</sup>



*Fig. 4.8 – Rottura a clessidra di un calcestruzzo sottoposto a prove di compressione.*<sup>29</sup>

Le pressioni in gioco sono elevate e pertanto sono necessari degli strumenti appositi, che consentano di applicare grandi sforzi di compressione a carico controllato. Per questa tesi è stato utilizzato un tester universale automatico della Control, modello Uniframe 50 (Fig. 4.9).

Come si può osservare in Fig. 4.9, il dispositivo è dotato di un telaio a due colonne alle quali è fissata una traversa, regolabile manualmente a varie altezze, e alla quale si possono fissare diversi supporti. Mediante il display, situato nel corpo di base, è possibile regolare la velocità di spostamento del pistone (che va montato sulla traversa) da 0.05 a 51 mm/min.<sup>30</sup> Una volta iniziata la misura, il campione viene sottoposto a pressioni via via crescenti, fino a rottura. Il valore di resistenza a compressione fornito dallo strumento rappresenta il rapporto tra la forza massima applicata e l'area della sezione sottoposta a pressione.<sup>31</sup>



Fig. 4.9 – Tester universale automatico Uniframe 50 per prove di flessione e compressione.<sup>30</sup>

## 4.7 Prove di Reologia

La reologia è definita come:

*“Scienza che studia le caratteristiche di deformazione, sotto l’azione di forze esterne, dei corpi solidi, e in particolare dello scorrimento dei fluidi e semifluidi in riferimento alle loro proprietà e condizioni (densità, viscosità, concentrazione, temperatura, forze applicate, ecc.) e ai loro rapporti con l’ambiente circostante”.*<sup>32</sup>

Prima di approfondire la trattazione è opportuno definire due grandezze fondamentali: sforzo e deformazione. Lo sforzo rappresenta la forza applicata per unità di superficie e la sua unità di misura è  $\text{N/m}^2$ , cioè Pa. Lo sforzo può essere applicato perpendicolarmente alla superficie, nel qual caso si parla di sforzo normale (indicato con la lettera greca sigma  $\sigma$ ), oppure tangenzialmente, detto sforzo di taglio (indicato con la lettera greca tau  $\tau$ ).

La conseguenza dello sforzo applicato è la deformazione, che rappresenta la risposta del materiale alla sollecitazione; si indica con lettera greca epsilon ( $\epsilon$ ).

Per descrivere il comportamento reologico dei materiali, si possono definire due modelli limite: quello di solido elastico e quello di fluido viscoso. Il primo è descritto dalla legge di Hooke (Eq. 4.6):

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (\text{Eq 4.6})$$

dove E è definito modulo di Young, caratteristico di ciascun materiale.<sup>33</sup>

Il fluido viscoso, invece, è descritto dalla legge di Newton (Eq. 4.7):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Eq 4.7})$$

In cui  $\eta$  è la viscosità del materiale, con unità di misura Pa·s e gamma punto ( $\dot{\gamma}$ ) è lo *shear rate*, che si calcola come rapporto tra la velocità di scorrimento del fluido sottoposto allo sforzo e altezza del fluido ( $v/h$ ), con unità di misura  $s^{-1}$ . (Fig. 4.10).<sup>34</sup>

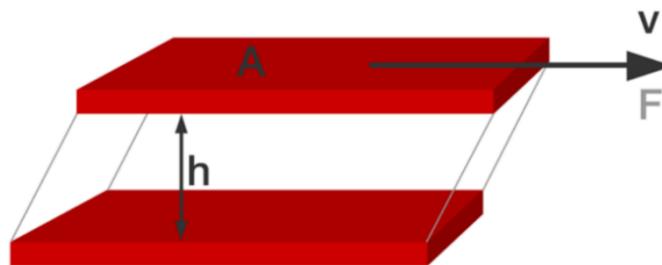


Fig. 4.10 – Schema della deformazione di un fluido, contenuto tra due superfici distanti h, quando viene sottoposto ad una forza tangenziale applicata alla superficie superiore.<sup>34</sup>

La maggior parte dei materiali sono caratterizzati da un comportamento intermedio tra questi due modelli limite, presentando un comportamento misto. Questi materiali vengono detti viscoelastici.

Per le prove di reologia è stato utilizzato un reometro della Anton Paar modello MCR 92, collegato ad un computer per il controllo del software di comando. Questo reometro è adatto per misurazioni quotidiane semplici e veloci ed è dotato di un'ampia gamma di accessori.<sup>35</sup>



*Fig. 4.11 – Reometro MCR 92 della Anton Paar.<sup>35</sup>*

Per le misure reologiche delle paste cementizie, il supporto più adatto è quello con geometria a piatti paralleli (Fig. 4.12). È composto da due piatti, quello inferiore (fisso) del diametro di 5 cm e quello superiore (mobile) del diametro di 2.5 cm. Entrambi i piatti hanno una zigrinatura che consente di trattenere il materiale analizzato quando viene sottoposto a rotazione. Mediante software di comando, inoltre, è possibile regolare la distanza tra i due piatti, che varierà a seconda del materiale considerato. Come già detto in precedenza, questa distanza è importante per la determinazione dello *shear rate*.<sup>34</sup>



*Fig. 4.12 – Supporto per reometro con geometria a piatti paralleli.*

Dopo aver eseguito la misura, lo strumento fornisce dei valori di *shear stress* (sforzo di taglio) in funzione dello *shear rate* (velocità di taglio). Nel caso delle paste cementizie, se graficati forniscono un andamento analogo a quello mostrato in Fig. 4.13. Questo tipo di comportamento viene ben descritto dal modello di Herschel- Bulkley (Eq. 4.8):<sup>36</sup>

$$\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq. 4.8})$$

dove  $\sigma$  lo shear stress,  $\sigma_0$  è lo yield stress,  $\dot{\gamma}$  lo shear rate,  $k$  è il fattore di coerenza ed  $n$  l'indice di comportamento del flusso. Questo modello può essere usato per descrivere il comportamento di alcuni fluidi non Newtoniani. Notiamo come esso consenta di rappresentare la relazione non lineare tra lo sforzo di taglio (shear stress) e la velocità di taglio (shear rate).<sup>36</sup>

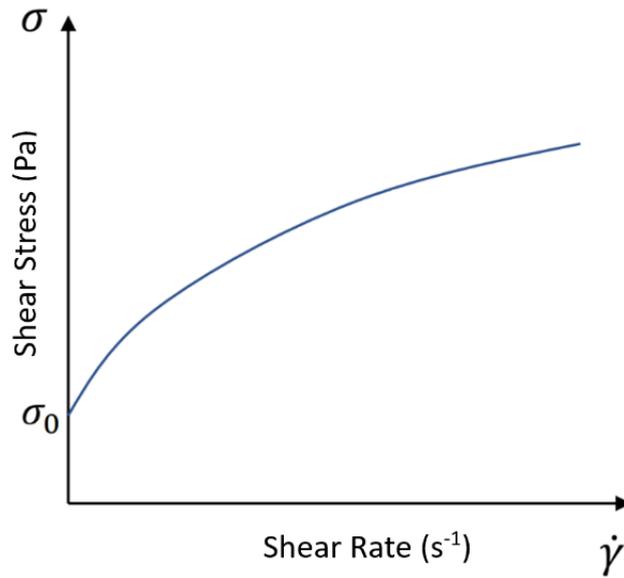


Fig. 4.13 –Andamento ideale di shear stress/shear rate per paste cementizie.

Quindi, le paste cementizie rientrano tra i fluidi non newtoniani e sono caratterizzate da un comportamento reologico tale per cui iniziano a fluire solo quando lo sforzo applicato supera una certa soglia. Questo limite viene chiamato *yield stress* ( $\sigma_0$ ), cioè il limite al di sotto del quale non subiscono deformazione.

Ricordando la relazione che intercorre tra *shear rate* e *shear stress* (Eq. 4.7), si può anche tracciare un grafico che mostri come la viscosità diminuisca all'aumentare dello *shear rate*, per questo tipo di materiali (Fig. 4.14).<sup>34</sup>

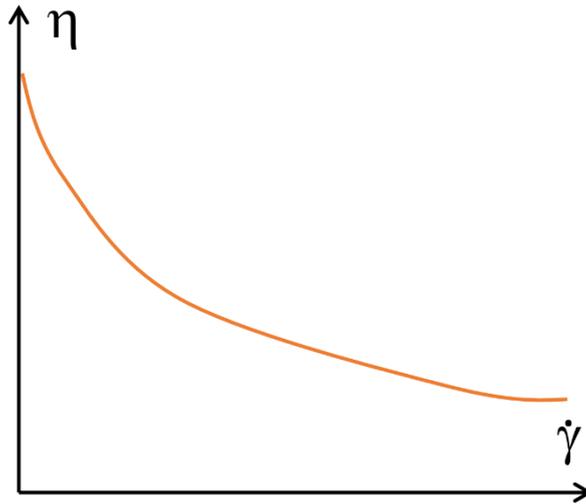


Fig. 4.14 –Andamento ideale di viscosità/shear rate per paste cementizie.

#### 4.8 Miscelatori

Per la fase di miscelazione sono stati utilizzati tre diversi strumenti. Il primo è un dispositivo delle Ika, modello EUROSTAR20 digitale (Fig. 4.15).



Fig. 4.15 –Miscelatore Ika, modello EUROSTAR20 digitale.<sup>37</sup>

Strumento ideale per semplici attività di miscelazione degli impasti cementizi. Il mandrino situato nella parte inferiore dello strumento consente l'installazione dell'elemento agitatore, la cui velocità può essere variata da 0 a 300 rpm mediante una manopola situata nella parte frontale dello strumento.<sup>37</sup>

Il secondo strumento è un dispositivo di dispersione IKA, modello ULTRA-TURRAX Tube Drive (Fig. 4.16), adatto per la miscelazione di campioni di piccola dimensione, come nel caso delle prove di reologia. Lo strumento è dotato di appositi recipienti di miscelazione, facili da rimuovere e comodi per spostare il campione; inoltre consente la regolazione della velocità e del tempo di miscelazione.<sup>38</sup>



*Fig. 4.16 –Miscelatore Ika, modello ULTRA-TURRAX Tube Drive.*<sup>38</sup>

Il terzo dispositivo è un miscelatore automatico per malte della Control, modello 65-L0006/AM (Fig. 4.17). Questo strumento è adatto alla preparazione di campioni in malta conformi agli standard, con quattro diversi cicli di miscelazione automatici in grado di regolare la velocità di miscelazione e il dosaggio della sabbia mediante apposita tramoggia.<sup>39</sup>



*Fig. 4.17 – Miscelatore AUTOMIX della Control.<sup>39</sup>*

## CAPITOLO 5 - Lavoro sperimentale

### 5.1 Materiali

#### 5.1.1 Ceneri vulcaniche

##### 5.1.1.1 Macinazione

Nella prima fase della sperimentazione sono state svolte delle operazioni di macinazione delle ceneri, per renderle ideali agli utilizzi successivi, e di caratterizzazione, per comprenderne la reattività. La macinazione mirava a polverizzare le ceneri, per ottenere una polvere fine con una granulometria non superiore ai 100  $\mu\text{m}$  e non inferiore ai 2  $\mu\text{m}$ .<sup>9</sup> Questa fase è fondamentale, poiché la dimensione delle particelle ha un'influenza importante sulle proprietà e prestazioni del prodotto finito. Da bibliografia sappiamo che con granulometrie eccessivamente piccole, le reazioni di idratazione del cemento sarebbero troppo rapide e i costi di macinazione aumenterebbero notevolmente, ma al contrario, con granuli troppo grandi le reazioni di idratazione non avverrebbero completamente. Inoltre, particelle sovradimensionate potrebbero portare a materiali disomogenei con scarsa resistenza o a prodotti finiti con grani sporgenti e superfici ruvide, mentre particelle sottodimensionate costituirebbero un maggiore fattore di rischio per gli utenti sul posto di lavoro a causa della loro inalazione.<sup>40</sup>

La procedura di macinazione è stata eseguita adoperando due diversi tipo di mulini a ganasce, il modello BB50 e l'RS100 (vedi Capitolo 4), e due setacci, con dimensioni dei fori di 4750  $\mu\text{m}$  e 125  $\mu\text{m}$ . Inizialmente il materiale grezzo è stato sgrossato utilizzando il setaccio con le maglie più larghe, per evitare che frammenti troppo grossi fossero introdotti nel primo strumento di macinazione. Quindi, il materiale ottenuto dalla sgrossatura iniziale è stato macinato nello strumento BB50 (Fig. 5.1), utilizzando la procedura riportata di seguito:

1. Rimozione e pulizia della mascella per evitare contaminazioni;
2. Accensione dello strumento ed inserimento del materiale nella tramoggia superiore, impostando inizialmente un gap tra le due mascelle di 10 mm;

3. Recupero del materiale raccolto nel cassetto inferiore e successivo inserimento dello stesso all'interno della tramoggia dopo aver ridotto il gap a 9 mm (la regolazione del gap avviene mediante una manopola posta frontalmente che consente variazioni con sensibilità pari a 0.1 mm);
4. Ripetizione del punto 3, con diminuzione progressiva della distanza tra le mascelle, variando di 1 mm alla volta fino a 2 mm e poi variando di 0.2 mm fino ad arrivare al fine corsa della manopola.



*Fig. 5.1 – Strumento Retsch BB 50.<sup>22</sup>*

A questo punto, le polveri ottenute con la procedura appena descritta sono state inserite in un setaccio da 125  $\mu\text{m}$ . Il materiale già in grado di passarvi attraverso è stato raccolto e messo da parte, mentre il resto (la gran parte) ha subito un'ulteriore macinazione nel secondo strumento, l'RS100, in grado di effettuare una macinazione più fine. La procedura utilizzata è stata la seguente:

1. Si posiziona una porzione del materiale nella regione delimitata dai dischi di macinazione in lega di tungsteno (set di macinazione) (Fig. 4.3), chiudendoli poi con l'apposito coperchio;
2. Si posiziona il set appena preparato all'interno dello strumento sull'apposito supporto posizionato sulla piastra di vibrazione, assicurandosi che il blocco di

sicurezza sia ben inserito (Fig. 5.2), accorgimento necessario per tenere fermo il set quando lo strumento viene azionato;

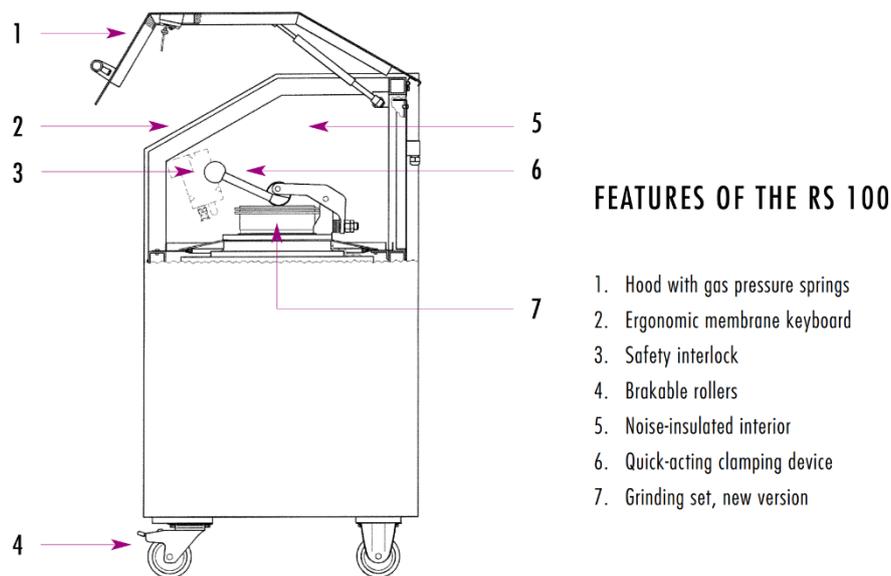


Fig. 5.2 – Strumento Retsch BB 50.<sup>22</sup>

3. Si chiude la camera di vibrazione con l'apposto sportello e si imposta la velocità di rotazione della piastra di vibrazione a 700 giri/min;
4. Trascorsi 4 minuti, si spegne lo strumento e si inserisce nuovamente la polvere nel setaccio da 125  $\mu\text{m}$  per verificare che tutto il materiale abbia una dimensione non superiore a quella delle maglie del setaccio;
5. Ripetere i primi 4 punti con tutto il resto del materiale.

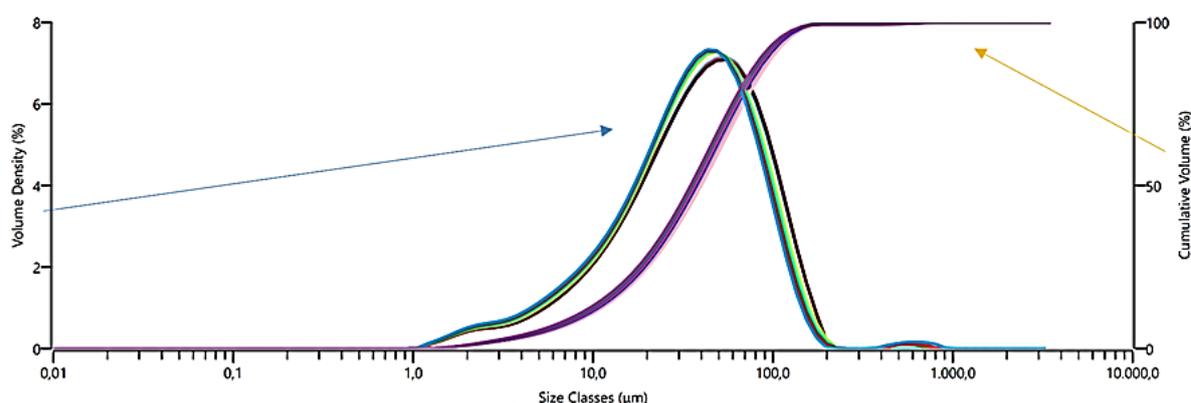
### 5.1.1.2 Granulometria laser

Innanzitutto, è stata indagata la dimensione delle particelle costituenti le polveri, mediante prove di granulometria laser. Sono stati realizzati undici campioni e altrettante misure, utilizzando come fase disperdente l'acqua, producendo così i seguenti risultati (Tabella 5.1):

Dv (10)	9.3 $\mu\text{m}$
Dv (50)	39.6 $\mu\text{m}$
Dv (90)	100.9 $\mu\text{m}$

*Tabella 5.1 – Risultati analisi granulometrica.*

Nella tabella compaiono tre valori con la dicitura Dv (N), che rappresenta la dimensione media delle particelle in volume o, in altri termini, il diametro massimo delle particelle al di sotto del quale sta N% del volume del campione. Quindi, grazie a questi risultati è stato possibile capire che il 90% del volume totale del campione era costituito da particelle con diametro inferiore ai 100.9  $\mu\text{m}$ , il 50% aveva particelle con diametro inferiore a 39.6  $\mu\text{m}$  e solo una piccola porzione, pari al 10% in volume, aveva dimensioni inferiori a 9.3  $\mu\text{m}$ . Per evidenziare graficamente la distribuzione delle particelle, viene riportato di seguito un grafico in cui sono presenti due diversi tipi di curve, una mostra la densità di volume percentuale in funzione del diametro in  $\mu\text{m}$  e l'altra il volume cumulativo percentuale in funzione del diametro delle particelle in  $\mu\text{m}$ . Per ogni andamento sono riportate undici curve sovrapposte, una per ciascun campione analizzato (Fig. 5.3).



*Fig. 5.3 – Curve di densità di volume e volume cumulativo in funzione della dimensione delle particelle in  $\mu\text{m}$ .*

I risultati ottenuti da questa analisi granulometrica sono stati soddisfacenti, rientrando bene nei margini descritti in precedenza.

### 5.1.1.3 XRD e XRF

Avendo verificato che la granulometria delle polveri fosse adeguata è stato possibile proseguire con la caratterizzazione, andando ad indagare la percentuale di amorfo che le caratterizza e la loro composizione elementare.

Innanzitutto, sono state eseguite le misure di diffrazione a raggi X, per le quali è stato necessario preparare il campione nel modo seguente. Per la determinazione della porzione amorfa nel campione è stato applicato il metodo dello standard interno (vedi Capitolo 4), utilizzando come standard la zincite (ZnO). Si è deciso di utilizzare una miscela contenente il 20% in peso di zincite e il resto di ceneri vulcaniche. Prima di procedere con le operazioni successive, il campione è stato ulteriormente macinato in un mortaio in agata, per uniformarlo e renderlo idoneo alle procedure di pesata. Si è quindi proceduto con la pesata delle polveri mediante bilancia analitica, producendo i seguenti risultati (Tabella 5.2):

	Zincite	ceneri
Pesata target (g)	0.4	1.6
Pesata effettiva (g)	0.3999	1.5999

Tabella 5.2 – Pesate per la preparazione del campione da sottoporre a XRD.

L'obiettivo della pesata della miscela di polveri era di due grammi, quantità sufficiente per riempire adeguatamente il porta-campioni (Fig. 5.4).



Fig. 5.4 – Parte superiore (sx) e inferiore (dx) del porta-campione a retrocarica per misure XRD e supporto per l'inserimento.

Si tratta di supporti dotati di un incavo circolare del diametro di 3.7 cm, all'interno del quale viene inserita la polvere. Il caricamento avviene in retrocarica, cioè, prima viene montato la parte superiore del porta-campioni su un apposito supporto, riempiendo l'incavo circolare con la polvere e successivamente vi si preme sopra il secondo pezzo bloccandolo ad incastro. Il risultato finale si può osservare nella Fig. 5.5.



*Fig. 5.5 – Campione finale, pronto per le analisi XRD.*

È fondamentale che la superficie del campione sia uniforme per ottenere misure XRD di buona qualità. Il metodo della retrocarica consente di ottenere dei buoni campioni, rendendo la superficie di interesse più uniforme, evitando effetti di orientazione preferenziale e garantendo una migliore statistica di conteggio.<sup>25</sup>

Una volta preparato il campione è stato possibile eseguire le misure. Il pattern di diffrazione ottenuto è osservabile nella Fig. 5.6. Come di può notare, il grafico è caratterizzato da numerosi picchi stretti e ben risolti, nel  $range\ 2\theta = 20-40^\circ$  e da una “pancia” dovuta alla presenza di materiale amorfo nel campione. Si ricorda che la tecnica di diffrazione a raggi X è in grado di fornire picchi definiti solo per i materiali cristallini, dotati di elevato grado di ordine; invece, i materiali amorfi, cioè strutturalmente disordinati, producono per l'appunto delle ampie pance all'interno dei pattern di diffrazione. Ai fini di questa tesi, la presenza di una pancia così marcata è incoraggiante, in quanto denota la presenza di una significativa percentuale di amorfo, essenziale per eseguire l'attivazione alcalina.

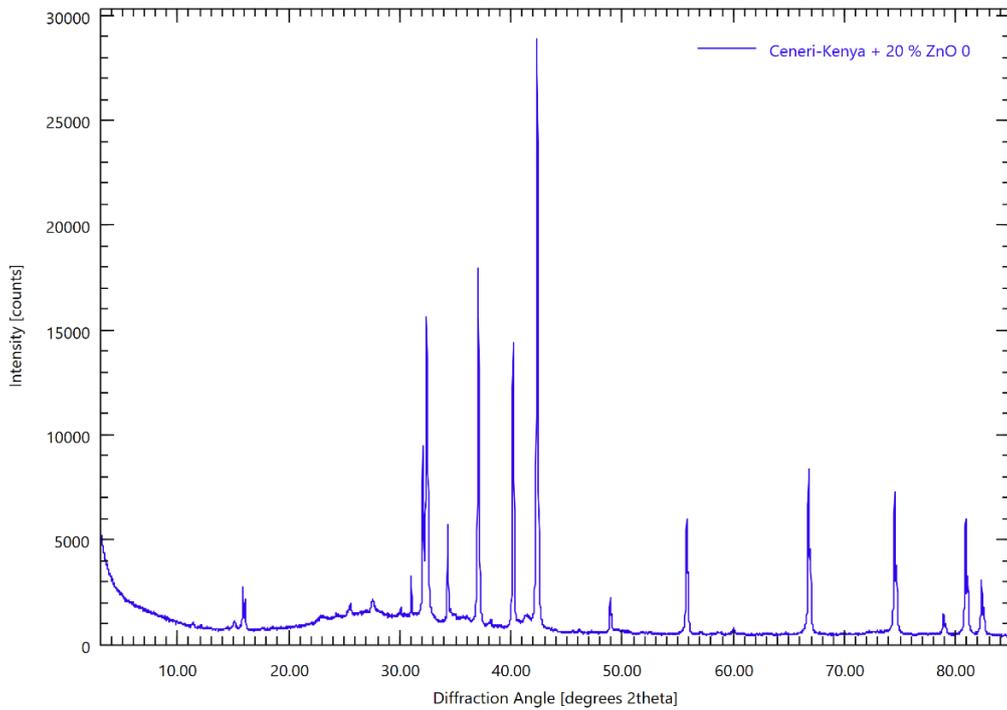


Fig. 5.6– Pattern di diffrazione XRD della miscela di ceneri e ZnO.

Di seguito viene riportato anche il pattern di diffrazione della sola zincite, per evidenziare i picchi dovuti al suo contributo (Fig. 5.7).

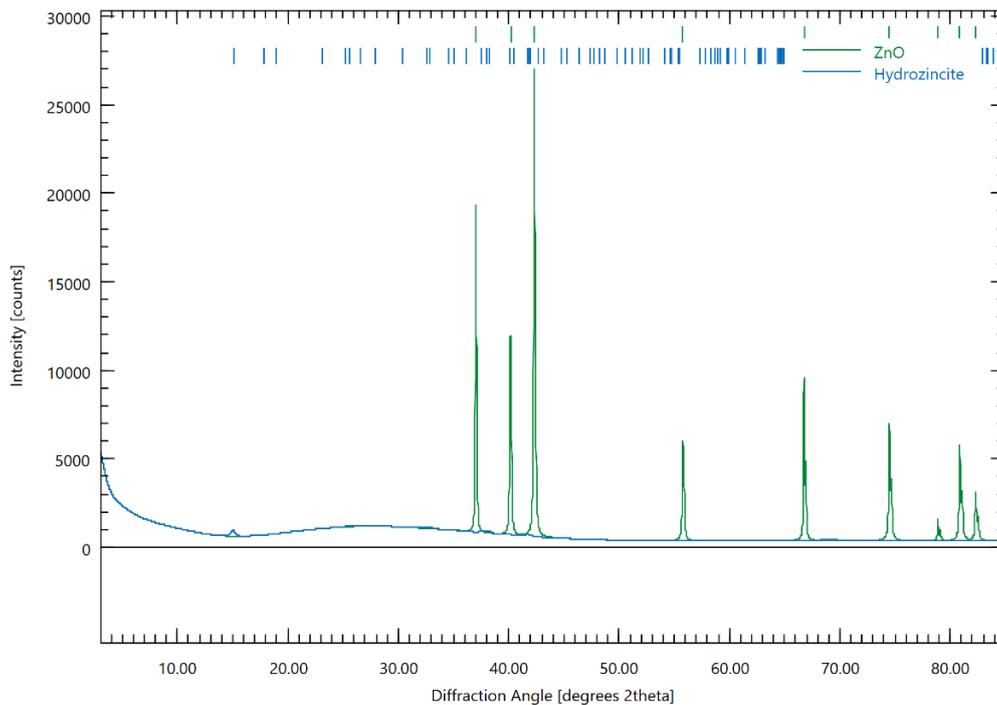
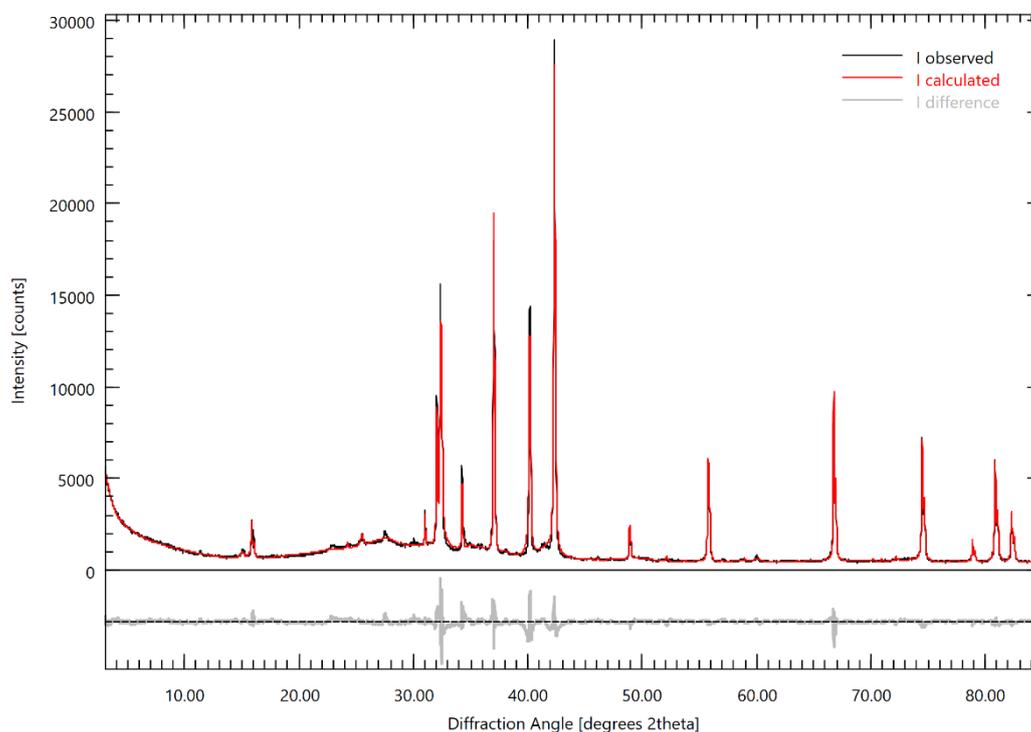


Fig. 5.7– Pattern di diffrazione XRD della zincite (ZnO).

Successivamente si è proceduto con l'analisi del pattern mediante un apposito programma chiamato "Profex", dotato di un vasto *database* mineralogico. È stato così possibile generare un pattern di diffrazione calcolato (Fig. 5.8), che fosse in grado di descrivere l'andamento sperimentale ed identificare in questo modo le diverse componenti presenti nel campione.



*Fig. 5.8 – Pattern di diffrazione calcolato dal programma Profex, sovrapposto a quello sperimentale.*

Grazie al metodo di quantificazione Rietveld è stata ottenuta la seguente stima della frazione delle fasi presenti (Tabella 5.3):

Fasi	Percentuale (Wt %)
Cristobalite	1.71
Hedenbergite	16.80
Quarzo	1.56
Anortoclasio	44.00
Zincite	33.80
Idrozincite	2.50

*Tabella 5.3 – Quantificazione percentuale delle fasi cristalline presenti nel campione in esame mediante metodo Rietveld.*

Il pattern calcolato è stato considerato, in buona approssimazione, una stima soddisfacente del pattern di diffrazione sperimentale. Fissando l'errore tollerato al 5% ( $\alpha = 0.05$ ) e avendo 5 gradi di libertà, dalle tabelle di distribuzione del chi quadro risulta che la statistica del calcolo effettuato non deve superare il valore massimo di 11.07. Il valore di chi quadro fornito dal programma dopo la quantificazione è pari a 4.55. Perciò è stato possibile accettare il risultato ottenuto.<sup>41</sup>

Come ci si poteva aspettare le ceneri sono ricche di feldspati, in questo caso l'anortoclasio ((Na,K)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), che costituisce quasi il 50% della frazione cristallina. Presentano inoltre una buona porzione di hedenbergite (CaFe (Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)), che fa parte della famiglia dei pirosseni e poi cristobalite e quarzo (SiO<sub>2</sub>), entrambi forme cristalline dell'ossido di silicio. È possibile notare che la quantità di zincite e idrozincite è sovrastimata, pari al 36.3%, rispetto a quella che è stata effettivamente aggiunta (20 %). Come già accennato nel Capitolo 4, questo è un problema comune del metodo Rietveld, nato dal fatto che nel campione c'è anche una frazione amorfa. Per riscalfare correttamente questi valori, sono state applicate le Eq. 4.2 e 4.3.<sup>26</sup> La prima ha permesso di calcolare la quantità di amorfo, sfruttando la differenza di quantificazione della zincite mentre la seconda ha permesso di utilizzare il valore appena ottenuto per correggere la quantificazione delle altre fasi (Tabella 5.4).

Composizione	
	(Wt%)
Cristobalite	1.20
Hedenbergite	11.60
Quarzo	1.10
Anortoclasio	30.10
Amorfo	56.02

*Tabella 5.4 – Composizione percentuale delle fasi che compongono le ceneri vulcaniche.*

Inoltre, l'analisi effettuata ha permesso anche di ottenere una quantificazione della composizione elementare delle fasi cristalline. Nella Tabella 5.5 vengono riportati i valori percentuali in peso degli elementi presenti, suddividendoli nelle quattro fasi cristalline.

	Cristobalite (Wt %)	Hedenburgite (Wt %)	Quarzo (Wt %)	Anortoclasio (Wt %)	Tot (Wt %)
C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	0.63	4.34	0.57	14.42	19.96
Na	0.00	0.00	0.00	1.73	1.73
Al	0.00	0.00	0.00	3.04	3.04
Si	0.55	2.54	0.50	9.49	13.08
K	0.00	0.00	0.00	1.47	1.47
Ca	0.00	0.91	0.00	0.00	0.91
Fe	0.00	3.78	0.00	0.00	3.78
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

*Tabella 5.5 – Composizione percentuale elementare della frazione cristallina.*

Si noti che le percentuali non sono riscaldate a cento per ciascuna fase, poiché non si mira alla caratterizzazione di ciascuna di essa. Quello che si vuole fare è trovare la frazione percentuale elementare dell'intera frazione cristallina, per poi utilizzare questo dato per indagare la parte amorfa.

La percentuale di amorfo è risultata essere significativa, pari al 56.02%. Per ottenere ulteriori informazioni su questa frazione, sono stati eseguiti dei calcoli per stimarne la composizione elementare combinando i risultati dell'analisi XRD e XRF. Di seguito vengono riportati i valori tabulati forniti dall'analisi XRF (Tabella 5.6).

Ossidi	Wt %
<b>SiO<sub>2</sub></b>	66.97
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.55
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.52
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.64
<b>MnO</b>	0.20
<b>MgO</b>	0.21
<b>CaO</b>	1.96
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3.94
<b>K<sub>2</sub>O</b>	5.66
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.07
<b>Tot</b>	99.72

*Tabella 5.6 – Risultati dell'analisi XRF sul campione di ceneri.*

Per poterli confrontare con quelli ottenuti dall'analisi XRD, sono state ricavate le frazioni percentuali degli ossidi presenti nella parte cristallina utilizzando i valori riportati in

Tabella 5.5. Il calcolo è stato eseguito moltiplicando la frazione percentuale totale di ciascun elemento per un fattore di conversione, che considera il rapporto stechiometrico e in massa tra i componenti di ciascun ossido.

L'analisi XRD ha fornito le frazioni percentuali degli ossidi relative alla sola parte cristallina, mentre l'analisi XRF quella complessiva. Perciò, calcolando la differenza tra i valori ottenuti con le due tecniche e riscalandolo il tutto al 100% è stato possibile ottenere la composizione percentuale della frazione amorfa (Tabella 5.7).

	XRD (Wt %)	XRF (Wt %)	Differenza	Composizione amorfo (Wt %)
Na <sub>2</sub> O	2.33	3.94	1.61	2.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.74	13.52	7.78	13.89
SiO <sub>2</sub>	27.99	66.97	38.98	69.61
K <sub>2</sub> O	1.77	5.66	3.89	6.95
CaO	1.27	1.96	0.69	1.24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.41	6.64	1.23	2.20
MnO	-	0.2	0.20	0.36
MgO	-	0.21	0.21	0.38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0.07	0.07	0.13

Tabella 5.7 – Calcolo della composizione percentuale della frazione amorfa.

La frazione amorfa è ricca di silice, che rappresenta la componente predominante. L'allumina invece non è molto abbondante e ciò può costituire un problema per l'attivazione alcalina. Si ricorda infatti che la reattività delle ceneri può essere classificata in funzione del rapporto SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Capitolo 2), che in questo caso risulta essere pari a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.01. Essendo superiore a 3.9, queste ceneri non sono idonee<sup>16</sup>, in forma pura, all'attivazione alcalina, ma dovranno essere miscelate con un altro componente più reattivo. Tale aggiunta alla miscela di polveri verrà discussa in seguito.

## 5.1.2 Attivatore

Sono state realizzate tre soluzioni alcaline a diversa concentrazione a partire da una soluzione madre di silicato di sodio con concentrazione peso su peso, (%m/m) = 37.5% e

un valore di  $M$  ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) = 2.6. Il rapporto in peso tra l'ossido di silicio e l'ossido di sodio ( $M$ ) ha influenza sulle proprietà del prodotto finale e perciò, l'effetto della sua variazione sulle proprietà meccaniche del cemento è stato studiato nel corso di questo lavoro di tesi. Per tale ragione sono state preparate tre soluzioni di silicato di sodio con  $M$  pari a 2.0, 1.6 e 1.2.

Per realizzarle, regolando precisamente il rapporto  $M$ , è stato utilizzato il programma "AMIDsT" (Fig. 5.9), specifico per realizzare formulazioni cementizie.

Fig. 5.9 – Interfaccia del programma "AMIDsT".

Come si può notare dalla Fig. 5.9, la sezione più in basso riguarda la soluzione alcalina e consente di impostare diversi parametri. Innanzitutto, sono stati inseriti i valori relativi alla soluzione madre. È stato selezionato  $\text{Na}_2\text{O}$  come elemento alcalino, specificando il rapporto tra quest'ultimo e  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Na}_2\text{O} = 1$ ,  $\text{SiO}_2 = 2.6$ ). Poi è stata inserita la concentrazione della soluzione ( $(\%m/m) = 37.5\%$ ) e la quantità in grammi di soluzione attivante utilizzata. Così facendo vicino al tasto "Calculate M" è comparso il valore  $M = 2.6$  della soluzione madre. Nella parte in altro della schermata si può notare che è presente un riquadro per specificare la quantità di  $\text{NaOH}$ . Regolando questa quantità è stato possibile variare il rapporto  $M$ , trovando la giusta quantità di idrossido di sodio da

aggiungere alla soluzione madre per creare ciascuna soluzione. I valori trovati sono poi stati utilizzati in laboratorio per realizzare le soluzioni desiderate. Per le pesate è stata utilizzata una bilancia tecnica (Tabella 5.8).

	Soluzione madre (g)	Pesata effettiva (g)	NaOH(g)	Pesata effettiva (g)
M = 2	300.00	300.01	12.00	12.00
M = 1.6	300.00	300.01	25.50	25.49
M = 1.2	300.00	300.00	48.00	48.02

Tabella 5.8 – Pesate teoriche ed effettive per la realizzazione delle tre soluzioni alcaline.

Per calcolare la concentrazione delle nuove soluzioni è stato utilizzato il rapporto w/c (water to cement ratio) fornito dal programma AMIDST: questo rapporto normalmente viene utilizzato per le formulazioni cementizie, ma in questo caso avendo inserito nel programma solo parametri relativi alle soluzioni, indica la quantità di acqua (il solvente) rispetto alla massa totale (solidi+soluto) esclusa quella dell'acqua. Perciò, sfruttando la seguente formula si possono trovare i valori di concentrazione desiderati (Eq. 5.1):

$$\%m/m = \frac{\text{grammi di soluto}}{\text{grammi di soluzione}} * 100 \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Vengono riportati di seguito i calcoli eseguiti per ogni soluzione:

1. M=2

w/c=1.56 → 1 g di soluto su 1.56 g di acqua

$$\%m/m = (1/1+1.56) * 100 = 39.06\%$$

2. M=1.6

w/c=1.46 → 1 g di soluto su 1.46 g di acqua

$$\%m/m = (1/1+1.46) * 100 = 40.65\%$$

3. M=1.2

w/c=1.32 → 1 g di soluto su 1.32 g di acqua

$$\%m/m = (1/1+1.32) * 100 = 43.10\%$$

In un secondo momento, per la fase di verifica dei risultati, è stata preparata anche un'altra soluzione seguendo la stessa procedura (Tabella 5.9).

	Soluzione madre (g)	Pesata effettiva (g)	NaOH(g)	Pesata effettiva (g)
M = 1.84	500	500.01	28.25	28.24

*Tabella 5.9 – Pesate teoriche ed effettive per la realizzazione della soluzione alcalina con rapporto M=1.84.*

Vengono riportati di seguito i calcoli eseguiti per il calcolo della concentrazione:

$$4. \quad M = 1.84$$

$$w/c = 1.52 \rightarrow 1 \text{ g di soluto su } 1.52 \text{ g di acqua}$$

$$\%m/m = (1/1+1.52) * 100 = 39.68\%$$

## 5.2 Campioni preliminari

### 5.2.1 Ceneri e silicato di sodio

Per testare la reattività e il comportamento delle ceneri, sono stati inizialmente realizzati tre campioni preliminari, uno per ogni soluzione (M = 2.0, 1.6 e 1.2). I parametri relativi alle formulazioni sono stati determinati, anche in questo caso, con l'ausilio del programma "ADMIST". Per regolare la quantità di ceneri, soluzione e acqua, è stato deciso di mantenere costante il rapporto in peso w/c e Na/Al (vedi Capitolo 2) per ognuna delle formulazioni. Il primo è stato fissato a 0.36 mentre il secondo a 1. Si può notare che il valore di w/c risulta inferiore a quello consigliato da letteratura; il motivo è che queste prime indagini sono state anche un'occasione per prendere confidenza con il materiale e verificare indicativamente quale fosse il rapporto più appropriato tra le ceneri e l'acqua. Di seguito vengono riassunte le caratteristiche di ciascuna formulazione (Tabella 5.10).

Primi 3 campioni preliminari					
Ceneri (g)	Attivatore (g)	H <sub>2</sub> O (g)	M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O)	Na/Al	w/c
5.00	1.61	1.05	2.00	1.00	0.36
5.00	1.35	1.25	1.60	1.00	0.36
5.00	1.08	1.35	1.20	1.00	0.36

*Tabella 5.10 – Valori di riferimento per ogni formazione, ognuna corrispondendo ad un campione preliminare.*

In nessuno dei tre casi è stata osservata la “presa”; questo termine viene utilizzato nell’ambito delle tecnologie del cemento, per indicare la perdita di plasticità e lavorabilità da parte della pasta cementizia, che si irrigidisce sviluppando proprietà meccaniche. Viene riportato, a titolo esemplificativo, l’immagine di uno dei campioni (Fig. 5.10).



*Fig. 5.10 – Immagine del campione, realizzato con la soluzione alcalina  $M = 1.6$ , dopo 5 giorni dalla miscelazione.*

Si può osservare che le componenti della pasta non hanno legato, formando piccoli conglomerati friabili al tatto.

Quindi, come già predetto dall’analisi composizionale della frazione amorfa mediante XRD e XRF, si può concludere che le ceneri non sono sufficientemente reattive all’attivazione alcalina, per essere utilizzate in forma pura.

### 5.2.2 Ceneri, metacaolino, NaOH e silicato di sodio

Successivamente sono stati realizzati altri sei campioni, valutando la miscelazione delle polveri di cenere vulcanica con metacaolino. Inoltre, è stato deciso di testare un attivatore alcalino diverso, ovvero una soluzione acquosa al 50% in peso di NaOH. I parametri di ciascuna formulazione vengono riportati di seguito:

1. 10 g ceneri + 3 g soluzione di NaOH al 50% + 3 g di H<sub>2</sub>O (w/c=0.54)
2. 5 g ceneri + 5 g metacaolino + 2 g soluzione NaOH al 50% + 4 g di H<sub>2</sub>O (w/c=0.56)
3. 5 g ceneri + 5 g metacaolino + 10 g soluzione di silicato di sodio M=1.6 + 2 g di H<sub>2</sub>O (w/c=0.56)

Con la prima formulazione si voleva verificare ulteriormente la reattività delle sole ceneri, valutando se l'utilizzo di una soluzione più basica potesse sopperire alla loro bassa reattività. Con le formulazioni 2 e 3, invece, si intendeva valutare il comportamento della miscela di polveri (cenere + metacaolino) al variare della soluzione attivante.

Per ogni formulazione sono stati realizzati due campioni, lasciandone reagire uno a temperatura ambiente e uno in forno a 40°C, ottenendo i seguenti risultati:

1. Nessuno dei due ha fatto presa;
2. Il campione in forno ha fatto presa ma non quello a temperatura ambiente;
3. Entrambi i campioni hanno fatto presa.

Quindi l'aggiunta di metacaolino, nel caso della soluzione attivante di silicato di sodio, è riuscita a compensare pienamente la bassa reattività delle ceneri vulcaniche, consentendo anche di ottenere un cemento piuttosto solido e resistente (Fig. 5.11).



*Fig. 5.11 – Campione ottenuto con la terza formulazione a temperatura ambiente.*

Lo stesso non si può dire per la seconda formulazione, dove, nonostante la presenza del metacaolino, la miscela ha fatto presa solo in forno.

Questi risultati possono essere spiegati considerando il differente tasso di precipitazione del N-A-S-H nelle due soluzioni alcaline utilizzate. Da letteratura è infatti noto che i sistemi attivati con idrossido di sodio sono caratterizzati da una rapida precipitazione, molto elevata nella prima ora di reazione (Fig. 5.12). Tuttavia, essi mostrano un rapido calo nel tasso di precipitazione nelle ore successive. Si noti come la curva che descrive la frazione in volume di N-A-S-H raggiunga rapidamente un *plateau* (Fig. 5.12). Invece, utilizzando una soluzione di silicato di sodio, si ha un tasso di precipitazione iniziale più lento, che però tende a rimanere costante nel tempo. Con l'aumentare dei giorni, ciò permette di ottenere una quantità finale di N-A-S-H maggiore in questi sistemi rispetto a quelli attivati con idrossido di sodio.<sup>13</sup> Questo fatto si riflette sulle proprietà del cemento finito, che avrà una maggiore resistenza a compressione e minore porosità; nel caso dei campioni preliminari, citati in precedenza, il differente tasso di reattività ha ostacolato la presa dei campioni attivati con idrossido di sodio, favorendo invece quelli realizzati utilizzando la soluzione di silicato di sodio.

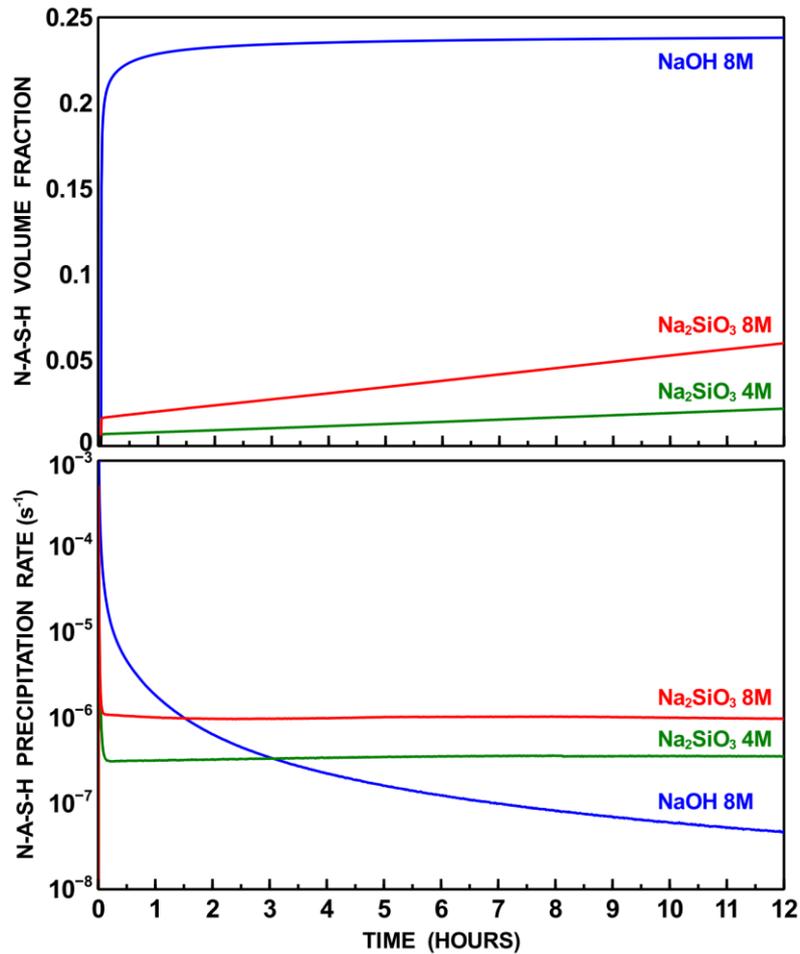


Fig. 5.12 – Frazione in volume e velocità di precipitazione del N-A-S-H per tre diversi campioni, due attivati con silicato di sodio e uno con di idrossido di sodio.<sup>13</sup>

### 5.2.3 Prove di calorimetria

Per confrontare la solubilità delle ceneri e del metacaolino in una soluzione alcalina, sono state svolte delle misure calorimetriche, realizzando campioni di questi due materiali con una soluzione alcalina di NaOH al 30%. L'idea alla base della misura è quella di evidenziare la differente reattività tra ceneri e metacaolino in soluzione alcalina. La soluzione è pensata al solo scopo di massimizzare la solubilità del materiale; perciò, è stato scelto l'idrossido di sodio che ha un tasso di dissoluzione molto elevato nelle prime ore di reazione.

Per queste analisi, sono stati realizzati due campioni. Il rapporto w/c è stato fissato a 0.48 per facilitare la colatura della pasta all'interno dei contenitori del calorimetro.

Vengono riportate di seguito le pesate eseguite per preparare ciascun campione di impasto (Tabella 5.11).

Campioni	
Ceneri (g)	Soluzione NaOH al 30 % wt (g)
41	30
Metacaolino (g)	Soluzione NaOH al 30 % wt (g)
25.4	34.6

Tabella 5.11 – Composizione dei due campioni di impasto.

Per i due materiali sono state ottenute le curve in Fig. 5.13, che mostrano la quantità di calore totale rilasciato dal campione dopo la miscelazione delle polveri con la soluzione alcalina.

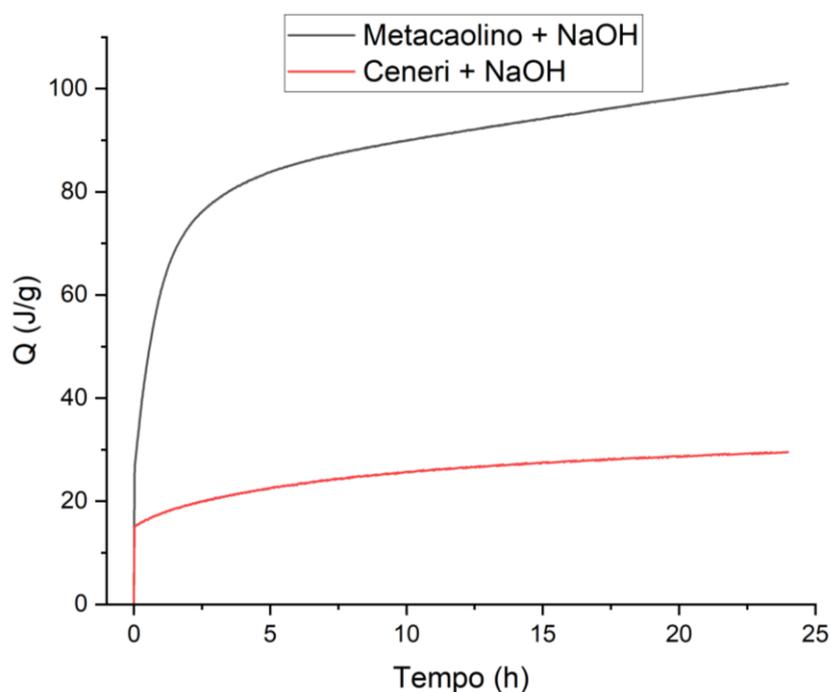


Fig. 5.13 – Curve calorimetriche.

Appare chiaro che c'è una notevole differenza di solubilità e conseguentemente di reattività, tra le ceneri e il metacaolino. La curva associata a quest'ultimo mostra fin da subito un incremento più rapido di quella associata all'impasto con le ceneri, raggiungendo alla fine una quantità di calore totale rilasciato cinque volte superiore.

## 5.3 Design of experiment

### 5.3.1 Programmazione esperimenti

Per organizzare gli esperimenti ed analizzare i dati ottenuti da qui in avanti, sono stati utilizzati i principi del *Design of Experiment* – DoE (Vedi Capitolo 3). Innanzitutto, sono stati definiti i fattori di processo, cioè le variabili di cui si vuole indagare l'effetto durante l'esperimento e i fattori costanti, cioè variabili che possono esercitare un qualche effetto sulla risposta, ma che ai fini dell'esperimento corrente non sono d'interesse e vengono fissati in base ai valori di bibliografia.

Sono stati fissati tre fattori: i) il rapporto  $w/c$ , che influenza la lavorabilità del cemento; ii) il rapporto  $Na/Al$ , che influenza la resistenza meccanica del cemento e l'eventuale formazione di efflorescenza (vedi Capitolo 2); iii) la quantità di ceneri vulcaniche (Tabella 5.12).

Fattori costanti
$w/c=0,47/0,48$
$Na/Al=1$
Ceneri= 5 g

Tabella 5.12 – Fattori mantenuti costanti.

È stato deciso di indagare la relazione tra le proprietà meccaniche del cemento e il rapporto  $M$  ( $SiO_2/Na_2O$ ) della soluzione e la quantità di metacaolino ( $mk$ ) rispetto alla quantità di ceneri, impostando come limite superiore  $M = 2$  e  $mk = 4$  g e come limite inferiore  $M = 1.2$  e  $mk = 2$  g (Tabella 5.13).

Fattori di processo		
	$M$ ( $SiO_2/Na_2O$ )	Metacaolino (g)
Limite superiore	2	4
Limite inferiore	1.2	2

Tabella 5.13 – Fattori di processo

Una volta definiti i fattori coinvolti e il loro range di variazione, è stato scelto il tipo di design fattoriale, che determina anche il numero totale di esperimenti necessari. In questo caso è stato applicato il design “*central composite*”, per il quale, come già detto nel Capitolo 3, si considerano i due livelli estremi di un fattore e il loro valore centrale, eseguendo tutte le possibili iterazioni tra i fattori e i loro livelli.<sup>19</sup> Complessivamente quindi, avendo due variabili e tre livelli, sono necessari  $3^2 = 9$  esperimenti (Tabella 5.14).

Ceneri (g)	Attivatore (g)	H <sub>2</sub> O (g)	Esperimenti	X <sub>1</sub>	M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O)	X <sub>2</sub>	mk (g)
5.00	10.10	0.00	1	1	2.00	1	4.00
5.00	8.00	0.45	2	1	2.00	0	3.00
5.00	5.90	0.85	3	1	2.00	-1	2.00
5.00	8.40	1.00	4	0	1.60	1	4.00
5.00	6.60	1.20	5	0	1.60	0	3.00
5.00	4.90	1.40	6	0	1.60	-1	2.00
5.00	6.70	1.90	7	-1	1.20	1	4.00
5.00	5.30	1.90	8	-1	1.20	0	3.00
5.00	4.00	1.90	9	-1	1.20	-1	2.00

Tabella 5.14 – Scheda riassuntiva dei nove esperimenti.

Si noti che nella parte destra della tabella sono riportati i fattori di processo, combinati secondo tutte le possibili iterazioni, e i relativi valori codificati X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub>, mentre nella parte sinistra si possono osservare altri tre parametri: la quantità di ceneri, già nominata in precedenza in quanto fattore costante; la quantità di attivatore e la quantità di acqua. Questi due parametri, se pur non nominati in precedenza, vengono fatti variare nel corso degli esperimenti, in modo tale da mantenere costante il rapporto w/c e Na/Al. Per realizzare tutte le formulazioni presenti nella tabella 5.14, è stato adoperato, ancora una volta, il programma “ADMIsT”.

### 5.3.2 Preparazione dei campioni per le prove di resistenza a compressione

Per eseguire le prove a compressione, sono stati realizzati dei prismi rettangolari mediante degli appositi casseri in teflon (Fig. 5.14), cioè degli stampi all’interno dei quali viene colato il cemento quando è ancora fluido.



Fig. 5.14 – Casseri in teflon utilizzati per la realizzazione dei provini di cemento

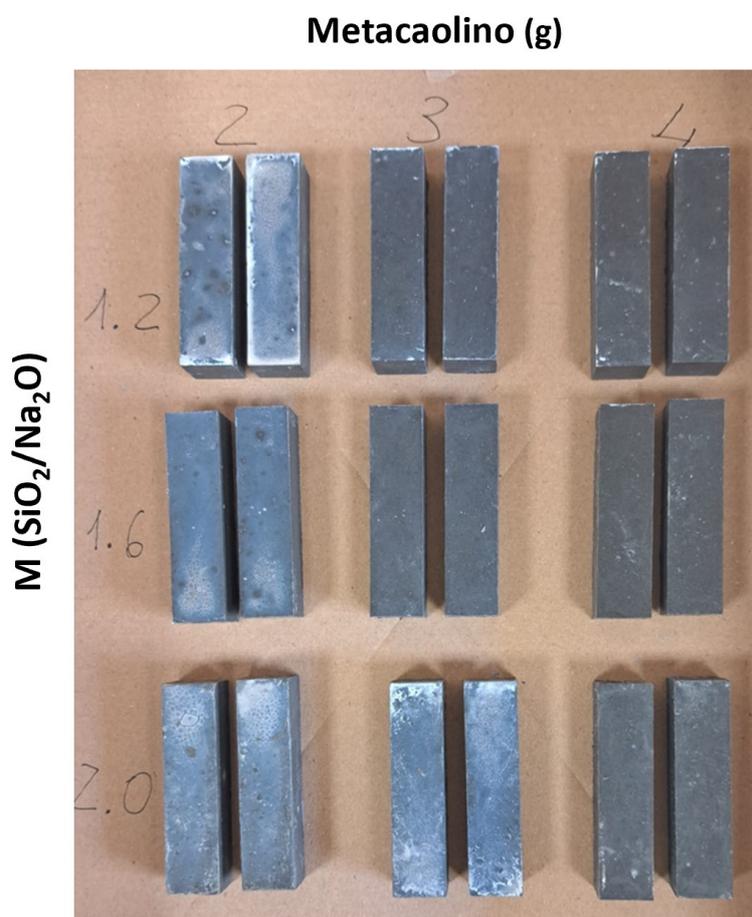
Per riempire completamente una delle sei zone all'interno di un cassero e quindi realizzare un prisma, sono necessari circa 35 g di impasto. Perciò, le formulazioni riportate in Tabella 5.14 sono state riscaldate, per ottenere complessivamente 70 g di impasto ciascuna (Tabella 5.15). Per la miscelazione è stato utilizzato il dispositivo delle Ika, modello EUROSTAR20 digitale (Fig. 4.15), fissando come tempo di miscelazione 3 minuti.

esperimenti	ceneri (g)	attivatore (g)	H <sub>2</sub> O (g)	metacaolino (g)	totale (g)
1	18.32	37.02	0.00	14.66	70.00
2	21.28	34.04	1.91	12.77	70.00
3	25.45	30.04	4.33	10.18	70.00
4	19.02	31.96	3.80	15.22	70.00
5	22.15	29.24	5.32	13.29	70.00
6	26.32	25.79	7.37	10.53	70.00
7	19.89	26.65	7.56	15.91	70.00
8	23.03	24.41	8.75	13.82	70.00
9	27.13	21.71	10.31	10.85	70.00

Tabella 5.15 – Composizioni dei nove impasti riscaldate a 70 g.

In totale sono stati ottenuti diciotto prismi rettangolari, due per ogni formulazione, di dimensione  $6 \times 1.5 \times 1.5 \text{ cm}^3$ . Per eseguire le prove di resistenza a compressione, il tempo di stagionatura è stato fissato a 14 giorni; durante questo lasso di tempo i campioni sono

stati tenuti all'interno di un umidificatore a campana a temperatura ambiente. Nella Fig. 5.15 si possono osservare i 18 prismi dopo la stagionatura.



*Fig. 5.15 – Diciotto prismi rettangolari classificati in base al valore di  $M$  ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) e alla quantità di metacaolino.*

### **5.3.3 Esecuzione delle prove di resistenza a compressione**

Prima di eseguire le prove di compressione, i campioni sono stati preparati levigandone la superficie con carta abrasiva diamantata a grana 180; ciò ha reso le superficie più uniforme. Questa operazione, però, ha fatto variare la lunghezza della sezione quadrata dei prismi, che perciò è stata rimisurata con un calibro; queste misure, serviranno per correggere il valore di resistenza a compressione fornito dallo strumento.

Per testare meccanicamente questo tipo di campioni si usa una pressa da 2.5 tonnellate e un apposito accessorio da montare sullo strumento (Fig. 4.9). Esso è costituito da una piastra di acciaio sulla quale sono montate quattro colonne cilindriche. Al loro interno si posiziona il campione, ponendovi nella parte inferiore e superiore due prismi cilindrici di acciaio, attraverso i quali viene trasmessa la pressione del pistone; la loro funzione è quella di concentrare la pressione in una specifica sezione del campione (Fig. 5.16).



*Fig. 5.16 – Accessorio per le prove di resistenza a compressione.*

Per ogni formulazione sono state eseguite 3 misure, sottoponendo il campione a compressione nella sezione centrale e poi nelle due sezioni laterali. Come già anticipato i valori misurati sono stati corretti, poiché lo strumento li calcola, considerando una larghezza ideale della sezione pari a 15 mm, ma avendoli abrasati sono caratterizzati da una larghezza inferiore. Per eseguire la correzione, ogni valore è stato moltiplicato per la larghezza ideale e diviso per quella effettiva. In fine i 3 valori per ogni campione sono stati mediati e l'errore sulla media è stato calcolato applicando la formula della deviazione standard (Tabella 5.16).

Campioni		Resistenza a compressione (MPa)	Valore medio (MPa)
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 2	mk (g) = 4	43.31	<b>43.3 ± 0.7</b>
		42.58	
		44.07	
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 2	mk (g) = 3	32.59	<b>30 ± 2</b>
		28.32	
		30.23	
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 2	mk (g) = 2	11.40	<b>11.40 ± 0.06</b>
		11.46	
		11.34	
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 1.6	mk (g) = 4	35.21	<b>39 ± 3</b>
		40.16	
		40.86	
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 1.6	mk (g) = 3	35.34	<b>34 ± 1</b>
		35.00	
		32.59	
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 1.6	mk (g) = 2	21.10	<b>21 ± 2</b>
		19.13	
		22.36	
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 1.2	mk (g) = 4	28.98	<b>32 ± 3</b>
		35.23	
		30.92	
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 1.2	mk (g) = 3	29.32	<b>29.5 ± 0.9</b>
		28.64	
		30.43	
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 1.2	mk (g) = 2	17.14	<b>16.9 ± 0.2</b>
		16.86	
		16.82	

Tabella 5.16 – Valori di resistenza a compressione per ogni formulazione, con errore associato ad ogni misura di 0.01 MPa, pari alla sensibilità dello strumento e calcolo del valore medio, riportato in grassetto con l'errore associato nella parte destra della tabella.

### 5.3.4 Preparazione dei campioni per le prove di reologia

Le prove di reologia richiedono quantità di impasto molto inferiori a quelle necessarie per i test di compressione, all'incirca cinque/sei grammi. Perciò, le formulazioni esposte nella Tabella 5.17 sono state riscalate, dimezzando ogni quantità (Tabella 5.14).

Per la miscelazione degli impasti è stato utilizzato lo strumento ULTRA-TURRAX Tube Drive della Ika (Fig. 4.16), impostando un tempo di miscelazione fisso, pari a tre minuti.

esperimenti	ceneri (g)	attivatore (g)	H <sub>2</sub> O (g)	metacaolino (g)
1	2.50	5.05	0.00	2.00
2	2.50	4.00	0.23	1.50
3	2.50	2.95	0.43	1.00
4	2.50	4.20	0.50	2.00
5	2.50	3.30	0.60	1.50
6	2.50	2.45	0.70	1.00
7	2.50	3.35	0.95	2.00
8	2.50	2.65	0.95	1.50
9	2.50	2.00	0.95	1.00

Tabella 5.17 – Composizioni dei nove impasti utilizzati per le prove di reologia.

### 5.3.5 Esecuzione delle prove di reologia

Per svolgere le misure è stato utilizzato un reometro della Anton Paar, con un apposito supporto a piatti paralleli (Fig. 4.12), già descritto nel capitolo 4. La procedura per l'esecuzione delle misure è la seguente:

1. Montare il supporto, costituito dai due piatti, sullo strumento;
2. Impostare la distanza  $h$  tra i due piatti al momento della misura: in questo caso è stato impostato un valore di 1.5 mm, che è la distanza più adatta per le paste cementizie;
3. Selezionare la funzione “zero setting”, che permette di registrare la posizione del piatto mobile muovendolo automaticamente ad una posizione di distanza nulla tra i due piatti;
4. Miscelare l'impasto e posizionarlo nella parte centrale del piatto inferiore;
5. Muovere il piatto inferiore alla distanza  $h$  preimpostata, rimuovere l'impasto in eccesso e mettere dell'acqua nell'apposita cavità del piatto inferiore mettendoci poi sopra l'apposita copertura: quest'ultima operazione serve a garantire che l'impasto rimanga idratato, creando un'atmosfera umida attorno ad esso;
6. Lanciare la misura;
7. Rimuovere i piatti e pulirli;
8. Ripetere i punti da 1 a 6 per ogni campione.

Il software che controlla lo strumento fornisce, per ogni campione, dei valori di *shear stress* in funzione dello *shear rate*, che possono essere plottati e fittati per ottenere i valori

di *yield stress* (Vedi Capitolo 4). Per il fit si utilizza l'equazione di Herschel-Bulkley,  $y=a+b*x^c$ , determinando il coefficiente “a”, che rappresenta il punto di intersezione con l'asse y.<sup>36</sup> Questo valore è chiamato *yield stress*, che rappresenta lo sforzo minimo necessario perché il materiale inizi a scorrere. Tale grandezza è di interesse perché determina la lavorabilità della pasta cementizia: tanto più basso è il suo valore e tanto più grande sarà la lavorabilità.

I nove grafici sono stati raggruppati in base alla quantità di metacaolino presente, ottenendo complessivamente tre grafici all'interno dei quali viene fatto variare il rapporto  $M(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$  della soluzione. Di seguito vengono riportati i grafici ottenuti (Fig. 5.17, 5.18, 5.19).

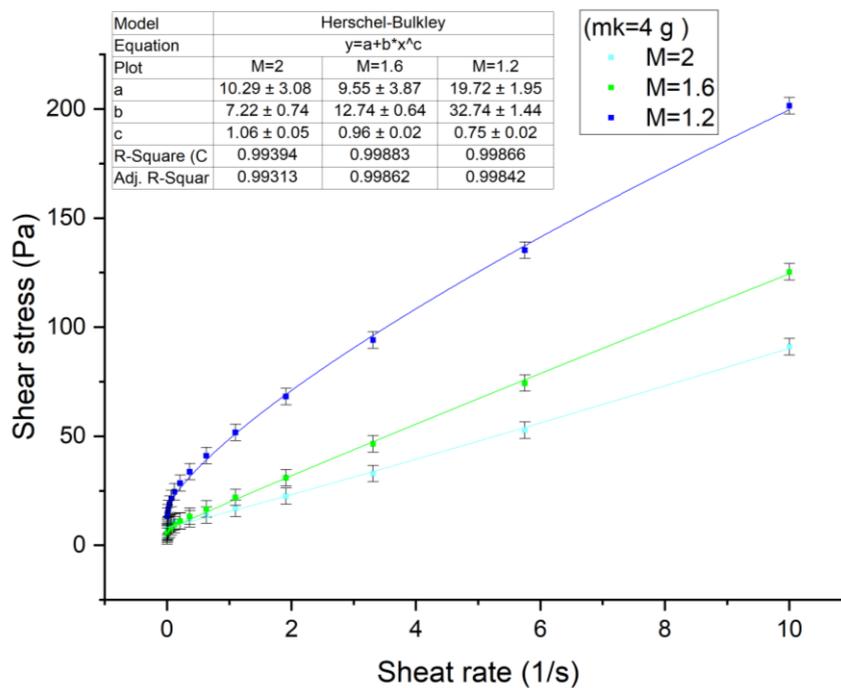


Fig. 5.17 – Curve di shear stress/shear rate per  $mk=4$  g al variare del rapporto  $M(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$  della soluzione attivante

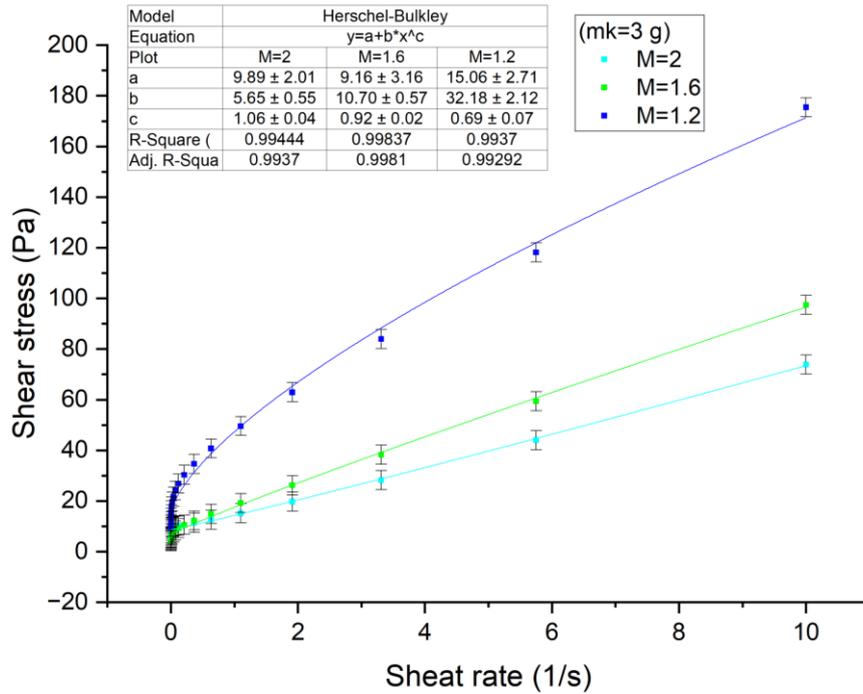


Fig. 5.18 – Curve di shear stress/shear rate per  $mk=3$  g al variare del rapporto  $M(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$  della soluzione attivante

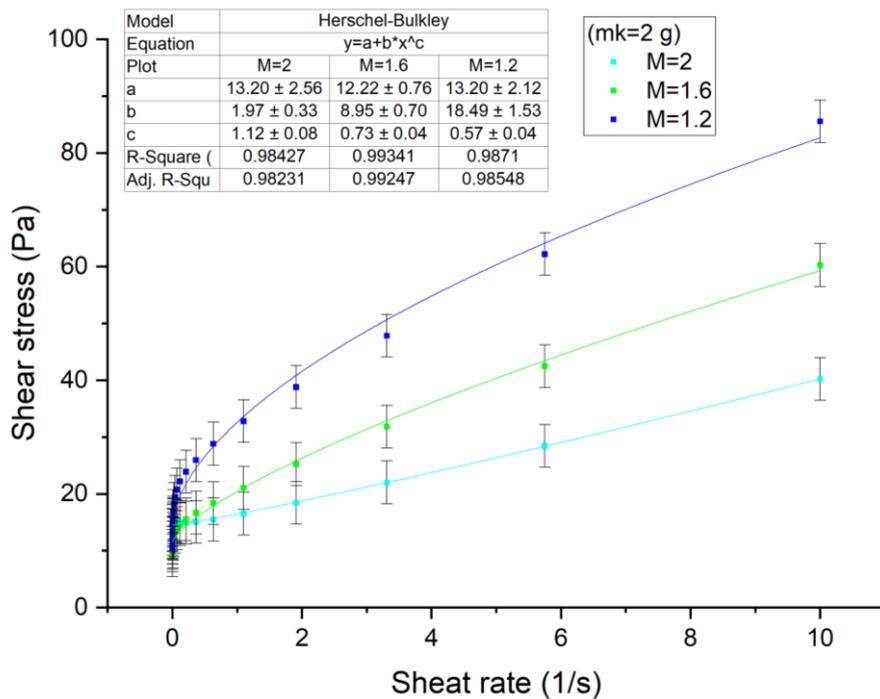


Fig. 5.19 – Curve di shear stress/shear rate per  $mk=2$  g al variare del rapporto  $M(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$  della soluzione attivante

Per maggiore chiarezza i risultati ottenuti vengono riassunti in una tabella, nella quale vengono riportati i valori di *yield stress* ottenuti dai fit di regressione di ciascun campione (Tabella 5.18). In questo caso l'errore viene riportato con due cifre significative, anziché una, per apprezzare meglio le variazioni.

Campioni		yield stress (Pa)
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 2	mk (g) = 4	10.3 ± 3.1
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 2	mk (g) = 3	9.9 ± 2.0
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 2	mk (g) = 2	13.2 ± 2.6
∇ (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 1.6	mk (g) = 4	9.6 ± 3.9
∇ (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 1.6	mk (g) = 3	9.2 ± 3.2
∇ (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 1.6	mk (g) = 2	12.22 ± 0.76
∇ (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 1.2	mk (g) = 4	19.7 ± 2.0
∇ (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 1.2	mk (g) = 3	15.1 ± 2.7
∇ (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O) = 1.2	mk (g) = 2	13.2 ± 2.1

Tabella 5.18 – Valori di *yield stress* ottenuti per ogni formulazione.

L'analisi di questi dati e di conseguenza la correlazione tra i fattori di processo (quantità di metacaolino e rapporto M(SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O), verranno discussi in dettaglio nel prossimo paragrafo mediante l'utilizzo di appositi programmi per il *design of experiment*. Tuttavia, già in prima battuta è possibile fare una considerazione: come si può notare nella Tabella 5.18, il valore minimo di *yield stress* corrisponde sempre alla formulazione con rapporto M intermedio, pari a 1.6, evidenziando probabilmente una relazione quadratica tra la variazione di M e lo *yield stress*.

### 5.3.6 Discussione risultati

L'analisi statistica dei dati secondo il metodo del DOE è stata eseguita con una specifica estensione del programma "Origin", che consente di selezionare il design sperimentale desiderato e successivamente di analizzare i dati, individuando le correlazioni statistiche che caratterizzano i fattori di processo e la risposta del materiale, modellizzandone il comportamento. Si ricorda che il design utilizzato per questi esperimenti è il "*response surface design*" di tipo "*central composite*". Inoltre, si è deciso di utilizzare come modello il "*full quadratic*", cioè un modello caratterizzato da un'equazione che tenga in

considerazione i termini lineari, quelli quadratici e anche la correlazione tra i fattori di processo (Vedi Capitolo 3).<sup>19</sup>

I primi dati ad essere stati analizzati sono quelli relativi alle prove di resistenza a compressione. Il programma presenta i risultati attraverso tre grafici: l'*effect plot*, il *main effect plot* e il *surface response plot*. L'*effect plot* (Fig. 5.20) consente di individuare il fattore di processo con maggior peso, cioè quello che ha un effetto più rilevante sulle proprietà studiate, considerando sia i termini lineari che quelli quadratici. Infatti, le colonne denominate M e mk rappresentano i termini lineari corrispondenti a ciascun fattore, mentre quelle denominate M\*M e mk\*mk i termini quadratici.

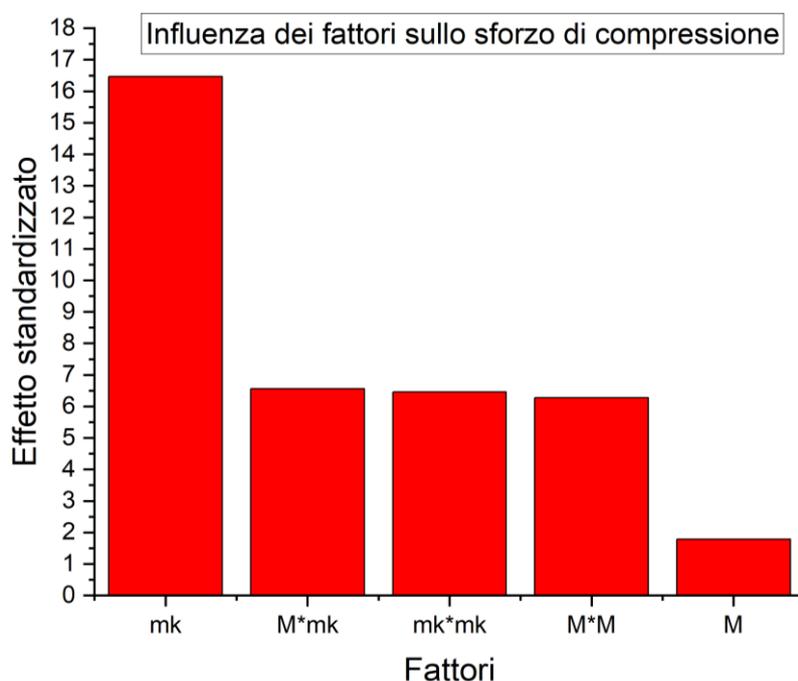


Fig. 5.20 – Effect Plot per la resistenza a compressione.

In questo caso, per la quantità di metacaolino, il termine predominante è quello lineare, mentre per il fattore M è quello quadratico. In generale, comunque, si può affermare che tra i due fattori la quantità di metacaolino è quella che influenza maggiormente la resistenza a compressione del cemento. È presente anche una quinta colonna denominata M\*mk. Essa rappresenta l'effetto dell'interazione dei due fattori sulla risposta del materiale. Si noti che in questo caso la colonna ha un'altezza pari ai termini quadratici dei due fattori; quindi, la loro interazione non si può considerare trascurabile.

Questi risultati sono resi ancora più chiari dal *main effect plot* (Fig. 5.21), nel quale vengono riportati i valori di resistenza a compressione in funzione dei due singoli fattori. Si osservi come la dipendenza della resistenza a compressione dalla quantità di metacaolino, presenti una curva con andamento approssimativamente lineare, come già predetto dall'*effect plot*; invece, la resistenza a compressione varia in funzione del rapporto M evidenziando un andamento parabolico.

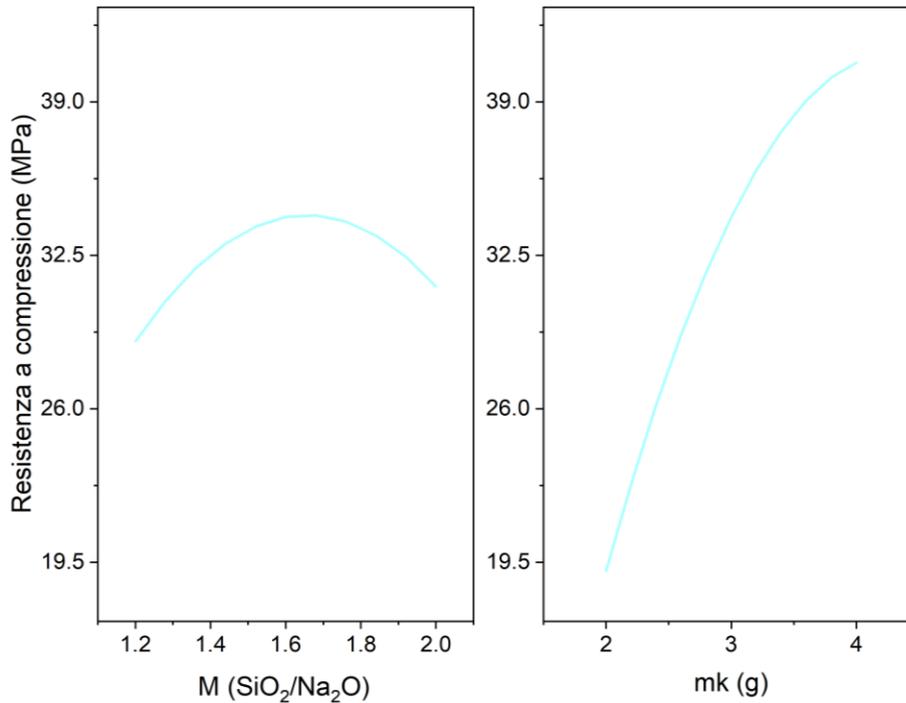


Fig. 5.21 – Main Effect Plot per la resistenza a compressione.

La variazione da due a quattro grammi di metacaolino provoca una variazione notevole nella resistenza a compressione del materiale, raggiungendo il massimo a quattro grammi. Invece variando M tra 1.2 e 2.0, la resistenza prima aumenta e poi diminuisce, ma la variazione ad essa associata non è così marcata come nel caso del metacaolino.

L'ultimo grafico, il *surface response plot*, unisce le informazioni relative ai primi due grafici, mostrando non solo l'effetto dei singoli fattori sulla risposta del materiale, ma anche la loro interazione.

Si genera in questo modo una superficie tridimensionale, che fornisce a colpo d'occhio informazioni sulla resistenza a compressione del cemento all'interno del range di variazione dei fattori (Fig. 5.22).

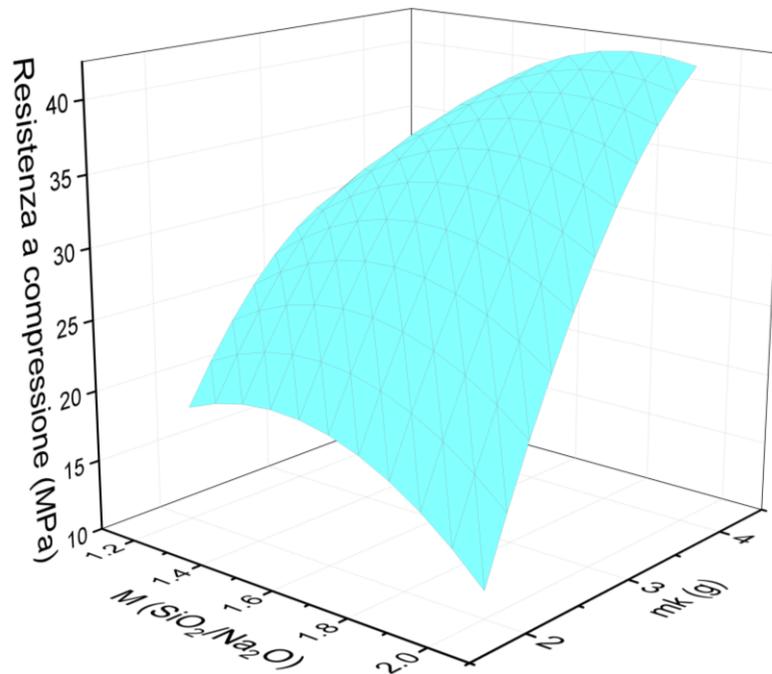


Fig. 5.22 – Surface response plot della resistenza a compressione.

Prima di discutere come questi risultati possano essere sfruttati per ottimizzare le proprietà del cemento, sono stati analizzati anche i dati relativi alle prove di reologia. Per certi versi si può affermare che la tendenza sia opposta rispetto a quella osservata in precedenza. Si consideri ad esempio l'*effect plot* di Fig. 5.23.

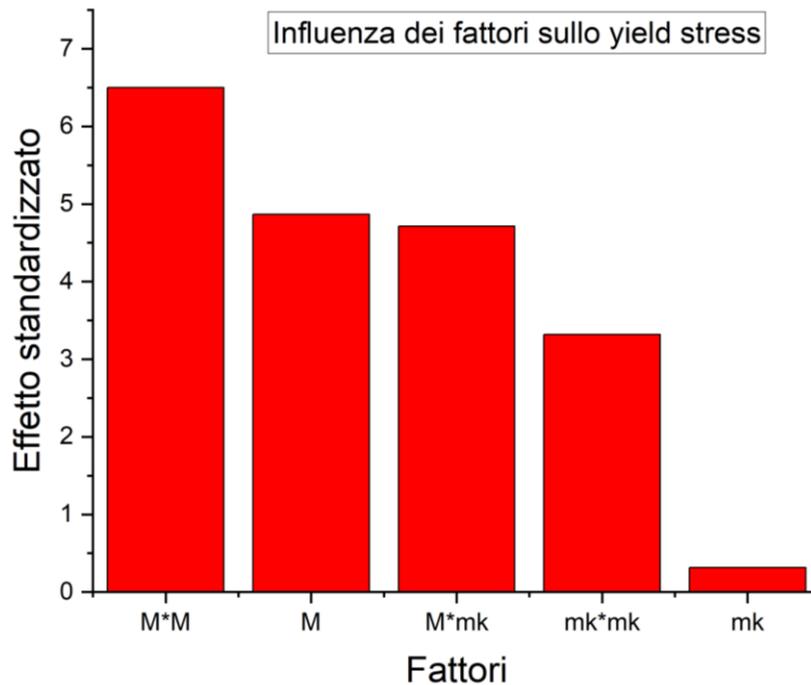


Fig. 5.23 – Effect plot per lo yield stress.

In questo caso è il fattore M ad avere un peso maggiore, con il termine lineare e quadratico entrambi molto significativi, seppur l'effetto maggiore derivi da quest'ultimo. Invece per il fattore mk, il termine dominante è quello quadratico, con un minimo effetto di quello lineare. Si noti che, ancora una volta, l'effetto dovuto all'interazione tra i due fattori, rappresentata dalla colonna centrale M\*mk, ha un peso significativo e non trascurabile.

Quanto detto pocanzi, si traduce nelle curve del main effect plot (Fig. 5.24), dove lo yield stress è riportato in funzione del rapporto M della soluzione e della quantità di metacaolino (mk). La curva sulla sinistra presenta un andamento complessivamente parabolico, però con un tratto inizialmente lineare a bassi valori di M. invece la curva sulla destra ha un andamento parabolico. A differenza della resistenza a compressione, le due parabole hanno il vertice rivolto verso il basso. Quindi in questo caso lo yield stress minimizza per valori intermedi di M e mk.

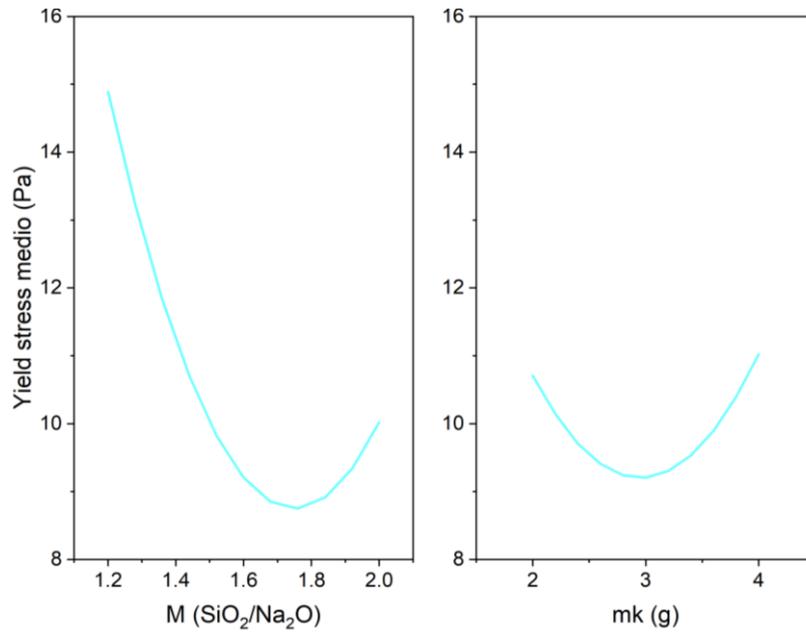


Fig. 5.24 – Main effect plot per lo yield stress.

Infine, viene riportato il *surface response plot*. Anch'esso ovviamente mostra un andamento opposto a quello ottenuto per la resistenza a compressione, presentando una superficie concava (Fig. 5.25).

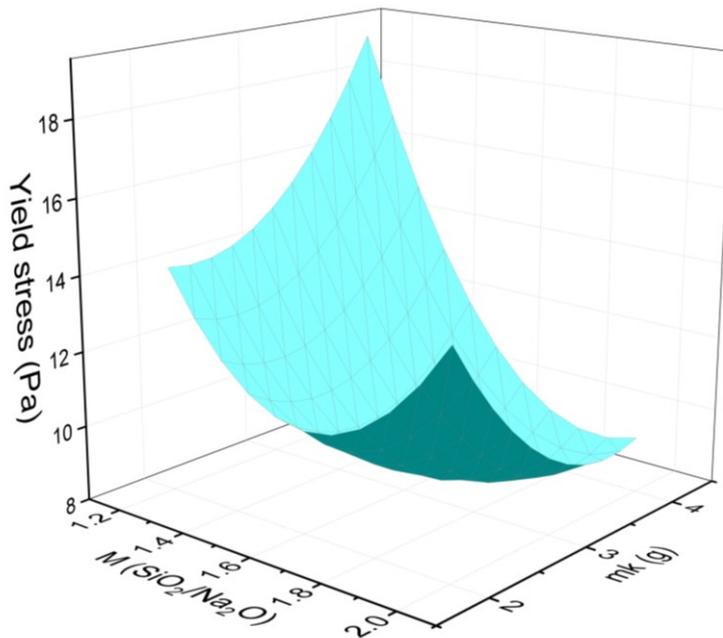


Fig. 5.25 – Surface response plot per lo yield stress

Finita la fase di analisi dei dati, il comportamento della pasta cementizia, in termini di resistenza a compressione e *yield stress*, si può considerare ben modellizzato all'interno del range considerato per la variazione dei fattori. Ciò consente di predire il comportamento della pasta, anche per combinazioni e valori diversi da quelli utilizzati nei nove esperimenti. Grazie a questo fatto, si può passare alla fase finale della DOE, quella di ottimizzazione.

L'obiettivo che si vorrebbe raggiungere è quello di ottenere un valore elevato di resistenza a compressione ed un basso valore di *yield stress*, tutto ciò, utilizzando meno metacaolino possibile. Perciò sfruttando la funzione di ottimizzazione del programma, è stata impostata l'opzione di massimizzazione per la resistenza a compressione, fissando come valore target 32.5 MPa e quella di minimizzazione per lo *yield stress*, in un range tra 1 a 20 Pa (Tabella 5.19).

	Obiettivo	Target	Llimate inferiore	Limite superiore
Resistenza a compressione (MPa)	Target	32.5	30	35
Yield stress (Pa)	Minimizzazione	-	1	20

Tabella 5.19 – Obiettivi per la fase di ottimizzazione.

Come risultato è stata identificata una formulazione contenente 2.94 grammi di metacaolino e un valore di M pari a 1.84 (Tabella 5.20).

Risultati ottimizzazione	
M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O)	mk (g)
1.84	2.94

Tabella 5.20 – Risultati del processo di ottimizzazione.

Si ricorda che questa quantità di metacaolino è sempre in relazione alla quantità di ceneri vulcaniche nella formulazione, fissata a 5 grammi. Perciò sono 2.94 grammi su un totale di polveri di 7.94 grammi, che corrisponde al 37,03 % in peso di metacaolino.

I valori di resistenza a compressione e *yield stress* predetti per questa formulazione sono riportati nella Tabella 5.21.

Resistenza a compressione (MPa)	Yield stress (Pa)
32.50	9.01

Tabella 5.21 – Valori predetti per il cemento ottenuto con questa formulazione ottimizzata.

Questi valori verranno verificati nella fase finale del progetto e i risultati verranno riportati nei prossimi paragrafi.

### 5.3.7 Formulazione ottimizzata

Con i nuovi valori di  $M(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$  e metacaolino (mk) è stato possibile ricalcolare anche le proporzioni di attivatore e acqua (Tabella 5.22), per rispettare le condizioni impostate nella fase preliminare della DoE (Tabella 5.12). Il ricalcolo è stato condotto come in precedenza mediante il programma ADMIsT.

ceneri (g)	attivatore (g)	H <sub>2</sub> O (g)	M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O)	metacaolino (g)
5	7.3	0.78	1.84	2.94

Tabella 5.22 – Composizione della formulazione ottimizzata.

Sulla base di questi risultati, sono stati preparati dei campioni in cemento, per verificare sperimentalmente l'attendibilità del processo di ottimizzazione, testandoli come in precedenza con le prove di compressione e reologia. Inoltre, sono anche stati realizzati dei campioni standard in malta, per testarne la resistenza a compressione e confrontarla con i valori di riferimento del cemento Portland.

### 5.3.8 Prove di resistenza a compressione

Sono stati realizzati tre prismi rettangolari, analoghi a quelli discussi nel paragrafo 5.3.2. Per avere una quantità di pasta sufficiente, le quantità della Tabella 5.26 sono state riscalate ad un totale di centodieci grammi complessivi di impasto (Tabella 5.23).

ceneri (g)	attivatore (g)	H <sub>2</sub> O (g)	M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O)	metacaolino (g)
34.33	50.12	5.36	1.84	20.19

Tabella 5.23 – Formulazione ottimizzata riscaldata a 110 g di pasta.

Il tempo di stagionatura è stato fissato a 14 giorni; durante questo lasso di tempo i campioni sono stati tenuti all'interno di un umidificatore a campana a temperatura ambiente. Prima di eseguire le misure sono stati levigati su carata abrasiva diamantata grana 180.

Anche in questo caso sono state eseguite tre misure per ogni campione, una nella sezione centrale e due in quelle laterali, per un totale di nove misure complessive (Tabella 5.24).

Campioni	Valore misurato (MPa)
1	26.10
	25.40
	28.43
	Valore misurato (MPa)
2	30.85
	31.68
	32.62
	Valore misurato (MPa)
3	27.43
	29.22
	32.48

Tabella 5.24 – Valori di resistenza a compressione per ogni campione. L'errore associato ad ogni misura è 0.01 MPa, pari alla sensibilità dello strumento.

Come già detto in precedenza, questi valori devono essere corretti considerando la larghezza effettiva della sezione sottoposta a compressione. Per eseguire la correzione ogni valore è stato moltiplicato per la larghezza ideale e diviso per quella effettiva. I tre valori per ogni campione sono quindi stati mediati. L'errore sulla media è stato calcolato applicando la formula della deviazione standard (Tabella 5.25).

Campioni	Sezione effettiva (mm)	Valori riscaldati (MPa)	Valore medio (MPa)
1	14.6	26.81	<b>27 ± 2</b>
	14.8	25.75	
	14.4	29.61	
	Sezione effettiva (mm)	Valori riscaldati (MPa)	Valore medio (MPa)
2	14.7	31.48	<b>33 ± 1</b>
	14.6	32.54	
	14.6	33.51	
	Sezione effettiva (mm)	Valori riscaldati (MPa)	Valore medio (MPa)
3	14.9	27.61	<b>30 ± 3</b>
	14.7	29.81	
	14.8	32.92	

Tabella 5.25 – Correzione della resistenza a compressione e calcolo del valore medio, riportato in grassetto con l'errore associato nella parte destra della tabella.

Infine, i valori medi di resistenza a compressione associati ad ogni campione sono stati ulteriormente mediati per ottenere il valore di resistenza a compressione della formulazione cementizia ottimizzata (Fig. 5.26).

Risultati
Resistenza a compressione (MPa)
<b>30 ± 3</b>

Tabella 5.26 – Resistenza a compressione associato alla formulazione cementizia ottimizzata.

Quindi le misure hanno fornito un valore di resistenza a compressione pari a  $30 \pm 3$  MPa. Questo risultato verrà discusso insieme agli altri nel paragrafo 5.3.12.

Inoltre, è stato possibile notare che i prismi sottoposti a compressione, dopo la rottura avevano assunto una forma a clessidra (Fig. 5.26), che come già detto nel capitolo 4, è indice della buona qualità del cemento.



Fig. 5.26 – Rottura a clessidra di uno dei campioni analizzati.

### 5.3.9 Prove di reologia

Le misure sono state eseguite seguendo la stessa procedura descritta nel paragrafo 5.3.5. Plottando i dati ottenuti e fittandoli con il modello di Herschel-Bulkley è stata ottenuta la seguente curva (Fig. 5.27).

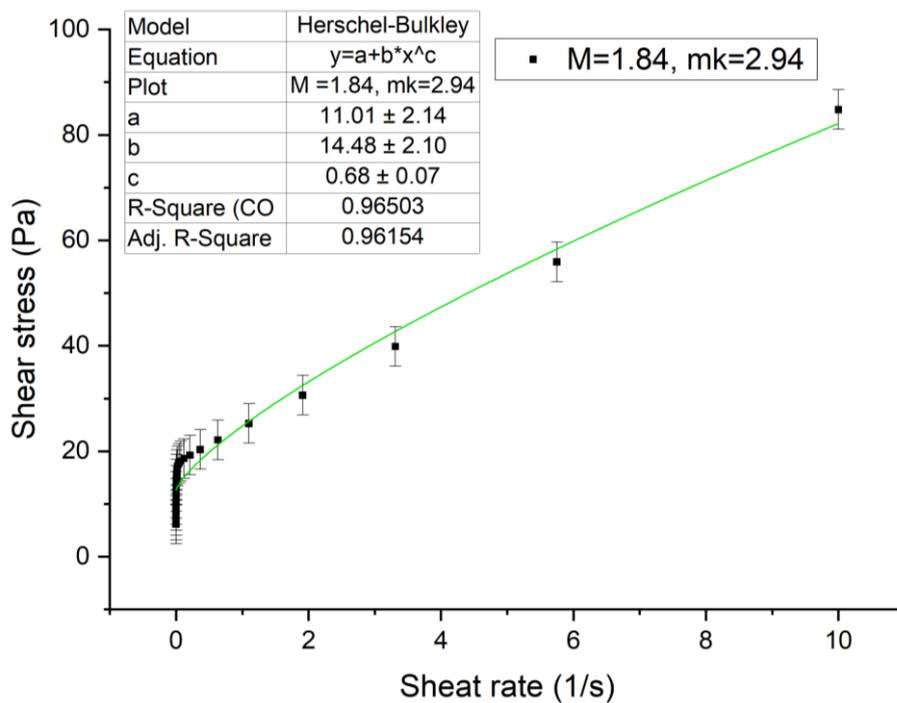


Fig. 5.27– Curve di shear stress/shear rate per  $mk = 2.94$  g e  $M(SiO_2/Na_2O) = 1.84$ .

Dalla regressione dei punti sperimentali è stato ottenuto un valore del coefficiente “a”, che corrisponde allo yield stress, pari a  $11 \pm 2$  Pa.

Questo risultato verrà discusso insieme agli altri nel paragrafo 5.3.12.

### 5.3.10 Preparazione campioni standard in malta

La malta è un materiale da costruzione caratterizzato da una miscela di cemento, acqua e sabbia. Per realizzare campioni secondo lo standard EN 196-1, si utilizza un apposito sacco di sabbia da 1350 g (Fig. 5.28), con una specifica distribuzione granulometrica, che varia tra 0,008 e 2 mm.<sup>42</sup>



Fig. 5.28 – Pacco di sabbia standard per i campioni in malta.<sup>42</sup>

Normalmente secondo lo standard EN 196-1, i prismi per le prove di resistenza a compressione vengono realizzati unendo 225 g di acqua, 450 g di cemento Portland e 1350 g di sabbia.<sup>42</sup> Il problema è che per i cementi ad attivazione è presente anche una soluzione attivante, che già di per sé contiene acqua; inoltre non esiste ancora un riferimento chiaro per realizzare campioni standard con questi impasti. In questo caso è stato deciso di miscelare 675 g di pasta cementizia e 1350 g di sabbia.

Quindi le quantità della Tabella 5.26 sono state riscaldate per ottenere un totale di 675 g di impasto complessivi (Tabella 5.27).

ceneri (g)	attivatore (g)	H <sub>2</sub> O (g)	M (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O)	metacaolino (g)
210.67	307.58	32.87	1.84	123.88

*Tabella 5.27 – Formulazione ottimizzata riscaldata per ottenere 675 g di pasta.*

Per la miscelazione è stato adoperato un miscelatore automatico per malte della Controls (Fig. 4.17), che consente di scegliere un programma conforme allo standard, indicato con la sigla omonima EN 196-1. Il ciclo complessivo dura 240 secondi, con velocità di rotazione dell'elemento miscelante prima più lente e poi più rapide. Il materiale è stato poi versato in appositi casseri in acciaio (Fig. 5.29).



*Fig. 5.29 – Casseri in acciaio inox per i campioni in malta.*

In totale sono stati realizzati tre prismi rettangolari, di dimensione 40×40×160 mm<sup>3</sup> (Fig. 5.30). Il tempo di stagionatura è stato fissato a 14 giorni, conservandone due in acqua e uno in aria.



*Fig. 5.30 – Campioni in malta per le prove di compressione. Sulla sinistra vengono mostrati i due prismi conservati in acqua, sulla destra quello in aria.*

### **5.3.11 Prove di compressione per campioni in malta**

Per lavorare con prismi di questa dimensione è stata utilizzata una pressa da 10 tonnellate e un apposito accessorio da montare sullo strumento (Fig. 5.31), diverso da quello usato in precedenza. Esso è dotato di due piastre quadrate,  $4 \times 4 \text{ cm}^2$ , in mezzo alle quali si posiziona il campione; quella inferiore è fissa, mentre quella superiore si muove con il pistone.



*Fig. 5.31 – Accessorio per le prove di resistenza a compressione dei campioni in malta di dimensione  $16 \times 4 \times 4 \text{ cm}$*

Sono state eseguite due misure per ogni prisma, calcolandone poi la media e stimando l'errore associato con la deviazione standard (Tabella 5.28).

Campioni	Valore misurato (MPa)	Valore medio (MPa)
1 (aria)	39.05	<b>39.4 ± 0.5</b>
	39.77	
	Valore misurato (MPa)	Valore medio (MPa)
2 (acqua)	23.38	<b>23.6 ± 0.3</b>
	23.81	
	Valore misurato (MPa)	Valore medio (MPa)
3 (acqua)	22.99	<b>23.3 ± 0.5</b>
	23.70	

Tabella 5.28 – Valori di resistenza a compressione per ciascuno dei 3 campioni.

Ciò che immediatamente si osserva è la grande differenza di resistenza a compressione tra i due campioni invecchiati in acqua e quello in aria. La stagionatura in acqua è una pratica comune quando si lavora con campioni di cemento Portland, poiché ne migliora la resistenza. È interessante notare come in questo caso, la tendenza sia opposta a quello del cemento tradizionale, osservando una resistenza molto inferiore nel caso dei due campioni conservati in acqua.

### 5.3.12 Discussione risultati

L'ottimizzazione della formulazione cementizia ad attivazione alcalina, condotta con i principi del *design of experiment*, aveva predetto che utilizzando 2.94 grammi di metacaolino e una soluzione attivante con un rapporto M=1.84, si sarebbe ottenuta una pasta cementizia con un valore di *yield stress* di 9.01 Pa e una resistenza a compressione di 32.5 Mpa. I valori ottenuti sperimentalmente nella fase finale di verifica, hanno confermato la previsione: è stato infatti ottenuto un valore di resistenza a compressione di  $30 \pm 3$  Mpa e un valore di *yield stress* di  $11 \pm 2$  Pa. In entrambi i casi il valore ottenuto conteneva, entro l'intervallo d' errore, il valore stimato in fase preliminare.

Un'ulteriore considerazione che si può fare in merito a questa formulazione ottimizzata è la classe di resistenza del cemento. In base alla normativa UNI EN 197-1, il cemento può essere distinto in sei classi di resistenza: 32.5 N, 42.5 N, 52.5 N, 32.5 R, 42.5 R, 52.5 R

(Tabella 5.29). N sta per cemento normale, mentre R per cemento a presa rapido. Ciascun numero invece indica la resistenza a compressione in MPa dopo 28 giorni di stagionatura.<sup>43</sup>

Classe di resistenza	Resistenza a compressione (MPa)			
	2 giorni	7 giorni	28 giorni	
32.5 N	-	-	$\geq 32.5$	$\leq 52.5$
32.5 R	$\geq 10$	-		
42.5 N	$\geq 10$	-	$\geq 42.5$	$\leq 62.5$
42.5 R	$\geq 20$	-		
52.5 N	$\geq 20$	-	$\geq 52.5$	-
52.5 R	$\geq 30$	-		

Tabella 5.29 – Classi di resistenza del cemento secondo la normativa EN 197-1.<sup>43</sup>

Non sono state condotte prove di compressione su campioni stagionati 28 giorni, tuttavia già dopo 14 giorni di stagionatura, si può affermare che il cemento prodotto con la formulazione ottimizzata rientri almeno nella prima categoria, 32.5 N. È anche possibile che appartenga alla categoria superiore, 42.5 N. Quindi ulteriori ricerche potrebbero anche evidenziare un aumento di resistenza a compressione con tempi di stagionatura più lunghi.

Anche le misure eseguite sui campioni in malta hanno fornito dei buoni risultati, raggiungendo un valore massimo di resistenza a compressione pari a  $39.4 \pm 0.5$  MPa, nel caso del prisma stagionato in aria. Un fatto degno di nota è che i due campioni conservati in acqua hanno mostrato una resistenza molto inferiore. Questo potrebbe evidenziare una possibile degradazione dal cemento in condizioni ad elevata umidità e ciò potrebbe costituire un limite alla sua applicazione.

## CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stata indagata l'applicabilità delle ceneri vulcaniche del Kenya per la realizzazione di cementi ad attivazione alcalina e l'ottimizzazione delle formulazioni per ottenere un prodotto finito utilizzabile e con buone proprietà meccaniche.

Mediante le tecniche di analisi XRD e XRF è stata indagata la composizione delle ceneri: la parte cristallina è risultata essere ricca di anortoclasio ((Na,K)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), della famiglia dei feldspati, hedenbergite (CaFe(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)), della famiglia dei pirosseni e in piccole quantità anche di cristobalite e quarzo (SiO<sub>2</sub>), entrambi forme cristalline dell'ossido di silicio; la parte amorfa, circa il 57% in peso, è invece costituita in buona parte da silice (66.97%) e da altri ossidi. Ai fini dell'attivazione alcalina è la parte amorfa ad essere fondamentale, dato che ne influenza la reattività. Tuttavia, non è solo la percentuale di frazione amorfa ad essere importante, ma anche la sua composizione: si è scoperto che le ceneri in esame hanno un rapporto SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 3.9 e perciò, se usate in forma pura, vengono classificate come non idonee all'attivazione alcalina. Per risolvere il problema è stato deciso di miscelarle con metacaolino in polvere, un allumino-silicato dall'elevata reattività.

L'applicazione delle tecniche di *design of experiment* ha permesso di ottenere ottimi risultati nella fase di formulazione e ottimizzazione, consentendo di modulare i parametri minimizzando il numero di esperimenti necessari. Dopo la fase iniziale di progettazione sono stati eseguiti nove esperimenti, variando in maniera controllata la quantità di metacaolino e il rapporto in peso M(SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O) della soluzione, correlando tali fattori con le proprietà meccaniche dei cementi corrispondenti. L'obiettivo desiderato era, utilizzando meno metacaolino possibile, quello di ottenere un valore elevato di resistenza a compressione ed un basso valore di *yield stress*.

Quindi, sfruttando la funzione di ottimizzazione del programma utilizzato, è stata impostata l'opzione di massimizzazione per la resistenza a compressione, fissando come valore target 32.5 MPa e quella di minimizzazione per lo *yield stress*, in un range tra 1 e 20 Pa. Alla fine, è stato ottenuto il seguente risultato: il cemento con le proprietà più vicine a quelle desiderate deve essere caratterizzato da una soluzione con M = 1.84 e una percentuale di metacaolino, sul totale di polveri, pari al 37.03%. I valori predetti per un cemento di questo tipo sono pari a 32.5 MPa per la resistenza a compressione e 9.01 Pa

per lo *yield stress*. I risultati ottenuti sperimentalmente nella fase finale di verifica, hanno confermato la previsione: è stato ottenuto un valore di resistenza a compressione di  $30 \pm 3$  Mpa e un valore di *yield stress* di  $11 \pm 2$  Pa. In entrambi i casi il valore ottenuto conteneva, entro l'intervallo d' errore, il valore stimato in fase preliminare.

Un'ulteriore considerazione che si può fare in merito a questa formulazione ottimizzata è la classe di resistenza del cemento in base alla normativa UNI EN 197-1. Si può affermare che il cemento ottenuto rientri almeno nella prima categoria, 32.5 N. È anche possibile che appartenga alla categoria superiore, 42.5 N. Quindi ulteriori ricerche potrebbero anche evidenziare un aumento di resistenza a compressione con tempi di stagionatura più lunghi.

Infine, è stato deciso di realizzare anche dei campioni in malta, costituito dalla miscelazione di pasta cementizia e aggregati fini (sabbia). Sono stati sottoposti a prove di resistenza a compressione raggiungendo un valore massimo di  $39.4 \pm 0.5$  MPa, nel caso del prisma stagionato in aria.

I risultati ottenuti sono incoraggianti e potrebbero, insieme ad altri studi del caso, favorire lo sviluppo di nuove filiere di cemento nel continente africano. Quest'ultimo è un grande importatore di cemento e ciò comporta una serie di problemi, tra cui la fluttuazione dei prezzi, rendendolo poco accessibile per la maggior parte delle persone. Il 90% della popolazione vive in baraccopoli, in condizioni di vita molto scarse. La valorizzazione delle risorse presenti sul territorio potrebbe promuovere la creazione di nuovi posti di lavoro e allo stesso tempo abbassare i costi delle abitazioni, rendendole accessibili per una maggiore fetta di popolazione.

Sicuramente, prima di poter essere utilizzato, questo tipo di cemento andrà ulteriormente studiato per meglio valutare le limitazioni e i campi di utilizzo. Si potrebbero, ad esempio, compiere degli studi aggiuntivi che ne indagano il comportamento in diverse condizioni ambientali, di temperatura e umidità. Le prove di compressione sui campioni in malta potrebbero aver già evidenziato una delle possibili limitazioni di questo legante: i campioni stagionati in acqua hanno infatti mostrato una resistenza a compressione molto inferiore a quella dei campioni conservati in aria, suggerendo una possibile degradazione del cemento in condizioni di elevata umidità, come quelle che si realizzano in applicazioni che prevedono diretto contatto con l'acqua.

Per concludere, i risultati ottenuti sono incoraggianti e dimostrano che i cementi ad attivazione alcalina a base di ceneri vulcaniche e metacaolino possono essere utilizzati come valida alternativa al classico cemento Portland.

## Bibliografia

1. Olubunmi, O. A., Xia, P. B. & Skitmore, M. Green building incentives: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **59**, 1611–1621 (2016).
2. Clima, le emissioni di CO<sub>2</sub> continuano a crescere. *Il Bo Live UniPD*  
<http://ilbolive.unipd.it/it/news/clima-emissioni-co2-continuano-crescere> (2019).
3. Friedlingstein, P. *et al.* Global Carbon Budget 2022. *Earth System Science Data* **14**, 4811–4900 (2022).
4. Mohamad, N., Muthusamy, K., Embong, R., Kusbiantoro, A. & Hashim, M. H. Environmental impact of cement production and Solutions: A review. *Materials Today: Proceedings* **48**, 741–746 (2022).
5. Rapporto di Filiera Federbeton 2019. <https://www.gowem.it/filiera-cemento-calcestruzzo>.
6. Andrew, R. M. Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production, 1928–2018. *Earth System Science Data* **11**, 1675–1710 (2019).
7. Mwiti Marangu, J. *et al.* Five recommendations to accelerate sustainable solutions in cement and concrete through partnership. *RILEM Tech Lett* **8**, 1–11 (2023).
8. L’Africa si trova ad affrontare la crisi degli alloggi a prezzi accessibili | Focus sulla finanza pubblica. <https://www.publicfinancefocus.org/news/2015/12/africa-facing-affordable-housing-crisis>.
9. Coppola, L. *Concretum / Luigi Coppola*. (McGraw-Hill, 2007).
10. Provis, J. L. Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research* **114**, 40–48 (2018).
11. Amer, I., Kohail, M., El-Feky, M. S., Rashad, A. & Khalaf, M. A. A review on alkali-activated slag concrete. *Ain Shams Engineering Journal* **12**, 1475–1499 (2021).

12. Garcia-Lodeiro, I., Donatello, S., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. & Torroja, I. E. Basic Principles of Hybrid Alkaline Cements. (2013).
13. Valentini, L. Modeling Dissolution–Precipitation Kinetics of Alkali-Activated Metakaolin. *ACS Omega* **3**, 18100–18108 (2018).
14. Calcestruzzo. <https://giuntiarchitetture.com/portfolio/calcestruzzo/> (2019).
15. Mascarin, L., Ez-zaki, H., Garbin, E., Bediako, M. & Valentini, L. Mitigating the ecological footprint of alkali-activated calcined clays by waste marble addition. *Cement and Concrete Composites* **127**, 104382 (2022).
16. Robayo-Salazar, R. A. & Mejía De Gutiérrez, R. Natural volcanic pozzolans as an available raw material for alkali-activated materials in the foreseeable future: A review. *Construction and Building Materials* **189**, 109–118 (2018).
17. Volcanic glass. *Wikipedia* (2023).
18. Sperinck, S., Raiteri, P., Marks, N. & Wright, K. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study. *J. Mater. Chem.* **21**, 2118–2125 (2011).
19. Montgomery, D. C. *Progettazione e analisi degli esperimenti / Douglas C. Montgomery ; edizione italiana a cura di Alberto Lombardo, Grazia Vicario, Raffaello Levi.* (McGraw-Hill, 2005).
20. Ait-Amir, B., Pougnet, P. & El Hami, A. Meta-Model Development. in *Embedded Mechatronic Systems 2* 151–179 (Elsevier, 2015). doi:10.1016/B978-1-78548-014-0.50006-2.
21. Wagner, J. R., Mount, E. M. & Giles, H. F. Design of Experiments. in *Extrusion* 291–308 (Elsevier, 2014). doi:10.1016/B978-1-4377-3481-2.00025-9.
22. Mulino Frantumatore a Mascelle BB 50 | Retsch.  
<https://www.retsch.it/it/prodotti/macinazione/frantumatori/bb-50/>.
23. rs100gb.pdf.

24. Mastersizer 3000 - Analizzatore delle dimensioni delle particelle | Malvern Panalitico. <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000>.
25. Khan, H. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy— XRD. *Can J Chem Eng* **98**, 1255–1266 (2020).
26. Zhao, P., Liu, X., De La Torre, A. G., Lu, L. & Sobolev, K. Assessment of the quantitative accuracy of Rietveld/XRD analysis of crystalline and amorphous phases in fly ash. *Anal. Methods* **9**, 2415–2424 (2017).
27. Laboratorio di fluorescenza ai raggi X (XRF). <https://www.ct.ingv.it/index.php/risorse-e-servizi/laboratori/108-laboratorio-di-fluorescenza-ai-raggi-x-xrf>.
28. TCE1: Adiabatic and semi-adiabatic calorimetry to determine the temperature increase in concrete due to hydration heat of the cement. *Mat. Struct.* **30**, 451–464 (1997).
29. Furcolo, N. Controllo di accettazione del calcestruzzo: guida con esempio. *BibLus-net* <https://biblus.acca.it/controllo-accettazione-calcestruzzo/> (2023).
30. Tester elettromeccanici universali serie UNIFRAME, portata 50 - 100 kN. - Controlli. <https://controls-group.com/product/uniframe-series-electromechanical-universal-testers-50-100-kn-cap-controls/#contact-form>.
31. Spagnoletti, B., Stefania. Classe di resistenza calcestruzzo: tutto quello che c'è da sapere. *BibLus-net* <https://biblus.acca.it/classe-di-resistenza-calcestruzzo/> (2023).
32. reologia in Vocabolario - Treccani. *Treccani* <https://www.treccani.it/vocabolario/reologia/>.
33. Spiegazione della legge di Hooke. *HBM* <https://www.hbm.com/it/7114/hookes-law-explained/> (2022).

34. Basics of viscometry | Anton Paar Wiki. *Anton Paar* <https://wiki.anton-paar.com/en/basic-of-viscometry/>.
35. MCR 72, MCR 92 - Reometro da laboratorio by Anton Paar | MedicalExpo. <https://www.medicaexpo.it/prod/anton-paar/product-94325-767757.html>.
36. Mullineux, G. Non-linear least squares fitting of coefficients in the Herschel–Bulkley model. *Applied Mathematical Modelling* **32**, 2538–2551 (2008).
37. Description - EUROSTAR 20 digital. *IKA* <https://www.ika.com/en/Products-LabEq/Overhead-Stirrers-pg187/EUROSTAR-20-digital-4442000/>.
38. Dispositivo di dispersione IKA ULTRA-TURRAX® Tube Drive 0003646000 favorevole acquista online: vasta gamma di prezzi convenienti | PROFISHOP.it. [https://www.profishop.it/p/dispositivo-di-dispersione-ika-ultra-turrax-tube-drive-0003646000?number=IK1-316&gclid=CjwKCAjw1t2pBhAFEiwA\\_-A-NP\\_t5O5wz2bqoJGjXxn\\_HyNCzap25uZy9t7wzaXOmthn4-DzRCuTlxoCfskQAvD\\_BwE#msg=%3Cdiv%3E10&euro;%20Buono%3C/div%3E%3Cspan%3EIl%20codice%20buono%20%3Ci%3EOFFERC0DE10IT10%3C/i%3E%3Cspan%3E%3Cem%3E%3%A8%20stato%20aggiunto%20al%20tuo%20carrello.%23msgtype=success](https://www.profishop.it/p/dispositivo-di-dispersione-ika-ultra-turrax-tube-drive-0003646000?number=IK1-316&gclid=CjwKCAjw1t2pBhAFEiwA_-A-NP_t5O5wz2bqoJGjXxn_HyNCzap25uZy9t7wzaXOmthn4-DzRCuTlxoCfskQAvD_BwE#msg=%3Cdiv%3E10&euro;%20Buono%3C/div%3E%3Cspan%3EIl%20codice%20buono%20%3Ci%3EOFFERC0DE10IT10%3C/i%3E%3Cspan%3E%3Cem%3E%3%A8%20stato%20aggiunto%20al%20tuo%20carrello.%23msgtype=success).
39. Preparation of Specimens: Mixing of Cement Mortars, Fully Automatic Mortar Mixers, AUTOMIX. *Controls* <https://controls-group.com/product/fully-automatic-mortar-mixers-automix/>.
40. Dimensione granulometrica e analisi della forma di materiali da costruzione. <https://www.microtrac.it/it/conoscenza-base/materiali-da-costruzione/>.
41. tab\_chiquadro.pdf.
42. CEN Standard Sand EN 196-1. <https://www.normensand.de/en/products/cen-standard-sand-en-196-1/>.

43. Vincenzo, M. I. Classificazione dei cementi e classi di resistenza. *Studio Madera*  
<https://www.studiomadera.it/news/581-cemento-classificazione> (2023).