

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

SCUOLA DI SCIENZE MM. FF. NN.

Dipartimento di Geoscienze

Direttore Prof. Fabrizio Nestola

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

IN GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**CARATTERIZZAZIONE DI SCORIE DI  
ACCIAIERIA PER UN LORO UTILIZZO IN  
LEGANTI IDRAULICI**

*Relatore: Dott.ssa Maria Chiara Dalconi*

*Correlatori: Prof. Gilberto Artioli*

*Dott. Ing. Enrico Garbin*

*Laureando: Daniela Durigon*

ANNO ACCADEMICO 2017 / 2018



## **Ringraziamenti**

Desidero ringraziare la Dott.ssa Maria Chiara Dalconi, relatrice di questa tesi, il Prof. Gilberto Artioli ed il Dott. Ing. Enrico Garbin, correlatori: senza il loro supporto, la loro guida, e i loro consigli non sarei riuscita a completare la mia tesi.

Un ulteriore ringraziamento va al Dott. Ing. Enrico Garbin per avermi aiutato nella preparazione dei provini e aver effettuato le prove di resistenza meccanica in compressione e trazione indiretta presso il Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale - ICEA.

Ringrazio il Dott. Maurizio Bellotto per le misure di calorimetria isoperibolica inviatomi e per i consigli ricevuti durante la preparazione di questa tesi.

Ringrazio il Dott. Loris Calgaro per le misure dell'eluato attraverso lo spettrometro ICP-MS effettuate presso il Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica dell'Università di Venezia.

Ringrazio l'Acciaieria Valbruna e l'Acciaieria Cividale, le quali fornendoci il materiale hanno contribuito alla realizzazione della mia tesi con disponibilità e professionalità.

Ringrazio il Dott. Luca Peruzzo per avermi permesso di accedere al laboratorio 'Macinazione rocce e separazione minerali'.

Ringrazio il Prof. Andrea Marzoli per avermi permesso di accedere al laboratorio 'Sezioni sottili e sezioni lucide' e il Tecnico Leonardo Tauro per aver preparato le sezioni sottili da osservare al SEM.

Infine un ringraziamento speciale alla mia famiglia, in particolare ai miei genitori ed ai miei nonni: è grazie a loro sostegno e al loro incoraggiamento se oggi sono riuscito a raggiungere questo traguardo.



# INDICE

<b>ABSTRACT</b>	<b>1</b>
<b>SOMMARIO</b>	<b>3</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUZIONE</b>	<b>8</b>
<b>CAPITOLO 1: INTRODUZIONE AI MATERIALI E ALLE TECNICHE DI PRODUZIONE E AL PROBLEMA AMBIENTALE</b>	<b>14</b>
<b>1.1: INERTI, SABBIA E SCORIE DI ACCIAIERIA</b>	<b>14</b>
<b>1.2: SCORIE DI ACCIAIERIA</b>	<b>18</b>
<b>1.2.1: TIPOLOGIE DI SCORIE DI ACCIAIERIA E TECNICHE DI PRODUZIONE DELLE SCORIE DI ACCIAIERIA</b>	<b>20</b>
<b>1.3: INTRODUZIONE AI MATERIALI LEGANTI</b>	<b>32</b>
<b>1.3.1: CEMENTO PORTLAND</b>	<b>37</b>
<b>1.3.1.1: LE FASI DEL CLINKER</b>	<b>39</b>
<b>1.3.1.2: L'IDRATAZIONE DEL CEMENTO PORTLAND</b>	<b>41</b>
<b>1.4: LOPPA D'ALTOFORNO</b>	<b>43</b>
<b>1.5: INTRODUZIONE AL METACAOLINO</b>	<b>45</b>
<b>1.6:PROBLEMA AMBIENTALE DEL RICICLO DELLE SCORIE DI ACCIAIERIE</b>	<b>46</b>
<b>1.6.2: ECONOMIA CIRCOLARE</b>	<b>48</b>
<b>CAPITOLO 2: MATERIALI E METODI</b>	<b>49</b>
<b>2.1: I MATERIALI</b>	<b>49</b>
<b>2.2: ANALISI GRANULOMETRICA</b>	<b>51</b>
<b>2.3: IL SEM (SCANNING ELECTRON MICROSCOPE )</b>	<b>54</b>
<b>2.3.1: PREPARAZIONE DELLE SEZIONI PER IL SEM</b>	<b>58</b>
<b>2.3.2: ANALISI CHIMICA PUNTUALI E ANALISI DELLE IMMAGINI</b>	<b>59</b>

<b>2.4: FLUORESCENZA A RX, SPETTROMETRO XRF, DETTAGLI TECNICI E METODI SPERIMENTALI UTILIZZATI</b>	<b>60</b>
2.4.1: PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER LA FLUORESCENZA A RAGGI X	63
<b>2.5: DIFFRAZIONE DA POLVERI</b>	<b>64</b>
2.5.1: PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER XRPD	70
<b>2.6: PREPARAZIONE DEGLI IMPASTI CEMENTIZI</b>	<b>72</b>
<b>2.7: CALORIMETRIA ISOPERIBOLICA, DETTAGLI TECNICI E METODI SPERIMENTALI UTILIZZATI</b>	<b>74</b>
<b>2.8: PROVE DI RESISTENZA MECCANICA A COMPRESSIONE E A TRAZIONE INDIRETTA, DETTAGLI TECNICI E METODI SPERIMENTALI UTILIZZATI</b>	<b>76</b>
<b>2.9: TEST DI CESSIONE, DETTAGLI TECNICI E METODI SPERIMENTALI UTILIZZATI</b>	<b>80</b>
2.9.1: PREPARAZIONE DEI MATERIALI PER I TEST DI CESSIONE	82
<b>CAPITOLO 3: RISULTATI E DISCUSSIONI</b>	<b>84</b>
<b>3.1: ANALISI DEI MATERIALI</b>	<b>84</b>
3.1.1: DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA	85
3.1.2: ANALISI CHIMICA	86
3.1.3: ANALISI MINERALOGICA	104
3.1.4: RISULTATI DELLA CALORIMETRIA ISOPERIBOLICA	115
3.1.5: RISULTATI DELLE PROVE DI RESISTENZA MECCANICA DEI PROVINI MATURI	122
3.1.5.1 DIFFRAZIONE SU PROVINI MATURI	134
3.1.6: RISULTATI DEI TEST DI CESSIONE	149
<b>CAPITOLO 4: CONCLUSIONI</b>	<b>153</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>157</b>







## **ABSTRACT**

In this thesis the chemical, mineralogical and reactivity properties in cement mixtures of two different steel slags, coming from the Veneto and Friuli-Venezia-Giulia production district ("Cima" slag and "Valbruna" slag), have been characterized.

The objective of this thesis work is the study of steel slags produced in an Electric Arc Furnace (EAF), which still today poses some disposal and reuse problems.

The purpose is to verify if EAF-slag can be effectively used in hydraulic binder. To avoid adverse effects of steel slags on the mortar or concrete structural elements, steel slags must possess specific chemical, mechanical, environmental and stability properties.

To assess the environmental impact, leaching tests were performed aimed to verify to whether the presence of elements such as Chromium, Nickel, Titanium, Vanadium, Barium. In the eluate exceeds the levels permitted by the DM of 5 February 1998 Attached 3<sup>1</sup>.

Steel slag recycling in road construction is the most common use. However we are looking for further methods of reuse, such as including steel slag in building using them with hydraulic binders.

Different mixes were prepared with inert/binder ratio equal to 50:50, using as aggregate standard sand (as reference), or Valbruna steel slag, or Cima steel slag.

Different binders were tested, including ordinary Portland cement (CEM I 52,5 R (Rossi)), Blast Furnace Slag (ECOCEM - 10 $\mu$ m), and Metakaolin (Argical M1000).

Three sets of mortars were prepared:

- set 1: inert/ CEM I (Rossi); (inert= Sand on Valbruna Slag or Cima Slag)
- set 2: inert/ CEM I + Blast Furnace Slag (ECOCEM - 10 $\mu$ m);

---

<sup>1</sup> Identification of non-hazardous waste subjected to simplified recovery procedures pursuant to articles 31 and 33 of Legislative Decree 5 February 1997, n. 22 (version coordinated with Ministerial Decree April 5, 2006).

- set 3: inert/ CEM I +Metakaolin (Argical M1000).

The water/binder ratio for the different sets of mortars was adjusted in order to obtain workable pastes. For mortars of set 1, the ratio is equal to 0,5, for set 2 it is equal to 0,6, and for set 3 it is equal to 0,8.

The granulometric distribution curve of the different aggregates (sand, Valbruna Slag and Cima Slag) are comparable.

Steel slags were studied by means x-ray powder diffraction (XRPD) to know their mineralogical composition, by means of SEM (Scanning Electronic Microscope) and XRF (X Ray Fluorescence) to characterize their chemical composition and microstructure.

Steel slags and their hydration products ( at 28 days of aging time) were investigated using XRPD.

With regard to mortar samples, mechanical strength test were carried out at 15 and 28 days of aging time.

The results of compressive strength tests indicate that mortars prepared with Cima steel slag offer a better compression and splitting resistance than mortars containing Valbruna steel slag.

Isoperibolic Calorimetry measurements were performed for samples of set 1 and set 2. Also in this case, pastes prepared with Cima steel slag show heat flow curves similar to ordinary cement pastes, whereas this is not the case for Valbruna steel slag.

Finally, mortar samples of set 1 and 2 at 28 days of aging time were used to test their leaching behavior. The samples were reduced to a grain size close to one millimeters, and were immersed into deionized water for 1 month.

The leaching test show that the values of the elements are within the limits of the regulation.

## SOMMARIO

In questa tesi sono state caratterizzate le proprietà chimiche, mineralogiche e di reattività in miscele cementizie, di due diverse scorie di acciaieria provenienti dal distretto produttivo Veneto-Friulano (scoria “Cima” e scoria “Valbruna”).

L'obbiettivo di questo lavoro di tesi è lo studio delle scorie di acciaieria prodotte al forno ad arco elettrico (EAF – Electric Arc Furnace), che tutt'ora pongono alcuni problemi di smaltimento e riutilizzo, nell'ottica di un loro impiego come materiali cementizi.

Nonostante le loro caratteristiche si prestino per gli stessi campi di applicazione proposti per le scorie da altoforno (GBFS – Granulated Blast Furnace Slag), il problema è dato dalla diversa composizione chimica, mineralogica e dalla diversa reattività.

Lo scopo è verificare se le scorie forniteci possono essere utilizzate efficacemente in leganti idraulici. Perché ciò avvenga, le scorie siderurgiche devono possedere specifiche proprietà chimiche, meccaniche, ambientali e di stabilità.

A favore dell'impatto ambientale, sono stati effettuati dei test di rilascio, in modo da osservare se nell'eluato vi sia la presenza di elementi quali cromo, nichel, titanio, vanadio, bario, (Cr, Ni, Ti, V, Ba) oltre i livelli consentiti dal DM del 5 febbraio 1998 Allegato 3<sup>2</sup>.

Il riciclaggio delle scorie nelle costruzioni stradali è sicuramente l'utilizzo più comune. Però si stanno cercando ulteriori metodi di riutilizzo, quali l'inserimento di esse nell'edilizia per l'impiego con leganti idraulici.

Sono stati realizzati diversi impasti con un rapporto inerte/legante pari a 50:50, utilizzando come inerte o la sabbia standard di riferimento, o la scoria Valbruna o la scoria Cima.

---

<sup>2</sup> Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22 (versione coordinata con il DM 5 aprile 2006)

Come leganti sono stati utilizzati un cemento Portland (CEM I 52,5 R (Rossi) ), una loppa d'altoforno (ECOCEM-10 $\mu$ m), ed un metacaolino (MK, Argical M1000).

Le miscele oggetto di studio si suddividono in 3 serie:

- serie 1: inerte/CEM I (Rossi) (inerte=sabbia o scoria Cima o scoria Valbruna) ;
- serie 2: inerte/ CEM I + LOPPA (ECOCEM-10 $\mu$ m);
- serie 3: inerte/CEM I + MK (Argical M1000).

Il rapporto acqua/legante (w/b) utilizzato è stato variabile, in quanto i vari impasti non erano altresì lavorabili. Per la serie 1, il rapporto utilizzato è pari a 0,5, per la serie 2 è pari a 0,6, infine per la serie 3 è pari a 0,8.

Gli inerti (scorie o sabbia standard) sono stati impiegati con uguale curva di distribuzione granulometrica.

Le scorie siderurgiche sono state studiate mediante l'ausilio di tecniche diffrattometriche per conoscerne la composizione mineralogica, mediante analisi SEM (Scanning Electron Microscope) ed XRF (X-Ray Fluorescence) per conoscerne la microstruttura e la composizione chimica espressa in ossidi ed elementi.

Con la tecnica della diffrazione a raggi X da polvere (XRPD) sono state caratterizzate le singole scorie e i prodotti d'idratazione dei provini a 28 giorni di maturazione.

Per quanto riguarda gli impasti, sono state effettuate le prove di resistenza meccanica a 15 e a 28 giorni.

I risultati dei test di resistenza alla compressione mostrano che le malte a base di scoria Cima offrono una migliore resistenza alla compressione e alla trazione indiretta rispetto alle malte contenenti la scoria Valbruna.

Misure di calorimetria isoperibolica sono state effettuate solo per la serie 1 e serie 2. Anche in questo caso si nota come gli impasti contenenti la scoria Cima

presentino una curva di sviluppo i calore simile alla curva del cemento Portland ordinario. Gli impasti con la scoria Valbruna presentano uno sviluppo di calore sensibilmente diverso.

Infine per i provini a 28 giorni di maturazione appartenenti alla serie 1 e serie 2 sono stati effettuati dei test di rilascio. I campioni sono stati ridotti ad una granulometria prossima al millimetro e sono stati immersi in acqua deionizzata per circa 1 mese. Dai test di rilascio risulta che tutti gli elementi presi in studio hanno valori che rientrano nei limiti imposti dalla normativa.

## **NOMENCLATURA**

Nel campo dei cementi viene utilizzata una particolare nomenclatura e una serie di abbreviazioni definiti in modo dettagliato nella norma UNI EN 197-1.

La composizione dei cementi viene espressa a seconda del contenuto in ossidi.

Ad esempio: la formula chimica del silicato dicalcico  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  può essere scritta anche  $2\text{CaO SiO}_2$ , e con l'abbreviazione  $\text{C}_2\text{S}$ .

Inoltre, gli ossidi vengono abbreviati utilizzando solo la prima lettera maiuscola dell'ossido, ad esempio:

C = CaO

M = MgO

F =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

S =  $\text{SiO}_2$

A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$

H =  $\text{H}_2\text{O}$

c =  $\text{CO}_3$

s =  $\text{SO}_3$

Di conseguenza, sfruttando questa terminologia è possibile abbreviare le formule chimiche utilizzando il contenuto in ossidi. Nelle tabelle 1 e 2 sono riassunte le principali abbreviazioni per le fasi del cemento e per i prodotti di idratazione.

Nome	Formula chimica	Abbreviazione
Silicato dicalcico (Belite)	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$
Silicato tricalcico (Alite)	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	$\text{C}_3\text{S}$
Ferrite	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_4\text{AF}$
Alluminato tricalcico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{C}_3\text{A}$
Mayenite	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	$\text{C}_{12}\text{A}_7$
Merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)$	$\text{C}_3\text{MS}$
Gehlenite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}$	$\text{C}_2\text{AS}$
Periclasio	$\text{MgO}$	$\text{M}$
Quarzo	$\text{SiO}_2$	$\text{S}$

Tabella 1: Elenco delle principali fasi anidre presenti nei cementi ed abbreviazioni seguendo la nomenclatura cementizia; ( *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* Karen Scrivener, Ruben Snellings, Barbara Lothenbach) [68].

Nome	Formula chimica	Abbreviazioni	
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CH}$	
Ettringite	AFt $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{26}$	$\text{C}_6\text{As}_3\text{H}_{32}$	
Silicato di Calcio idrato	$\text{CaO}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_x$	$\text{C-S-H}$	
Alluminato di Calcio idrato	$\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_x$	$\text{C-A-H}$	
Strätlingite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{ASH}_8$	
Monosolfato	AFm	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{C}_4\text{AsH}_{12}$
Monocarbonato		$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{C}_4\text{AcH}_{11}$
Hydrotalcite		$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{M}_4\text{AcH}_9$
AFm soluzione-solido			$\text{AFm-ss}$
Emicarbonato		$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{OH})(\text{CO}_3) \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})_5$	$\text{C}_4\text{Ac}_{0.5}\text{H}_{12}$

Tabella 2: Elenco dei principali prodotti di idratazione presenti nei cementi ed abbreviazioni seguendo la nomenclatura cementizia; ( *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* Karen Scrivener, Ruben Snellings, Barbara Lothenbach) [68].

## **INTRODUZIONE**

La maggiorparte delle scorie siderurgiche prodotte in Italia e in Europa derivano da forno elettrico ad arco (EAF) e d'altoforno (GBFS).

L'utilizzo di residui derivanti da questi processi industriali (aventi caratteristiche idonee per una loro valorizzazione e/o per il loro reimpiego nella realizzazione di nuovi prodotti e manufatti) è una prassi seguita in Europa e in tutti i principali Paesi avanzati del mondo, in risposta alla necessità e allo stimolo di realizzare un modello di sviluppo sostenibile, fondato sulla riduzione del consumo di risorse naturali e sulla minimizzazione della produzione di rifiuti industriali.

Le scorie provenienti da acciaierie le possiamo suddividere in diverse classi, a seconda del processo di produzione e di raffinamento:

- scoria d'altoforno (BFS): loppa d'altoforno;
- scoria da convertitore: scoria da fornace basica all'ossigeno (BOF);
- scoria da forno elettrico (EAF);
- scoria da metallurgia secondaria: scorie da forno di siviera (LF) e scorie da decarburizzazione ad Argon e Ossigeno (AOD).

Nel corso della produzione e del raffinamento dell'acciaio vengono originate quantità rilevanti di scorie e di scarti di lavorazione, così come avviene normalmente in qualsiasi processo industriale.

Nel caso dell'industria siderurgica, in funzione delle caratteristiche fisiche e della composizione chimica che possiedono i vari scarti, la maggior parte di essi può essere valorizzata utilizzandola direttamente all'interno dello stesso processo produttivo, ad esempio gli scarti vengono nuovamente fusi per produrre nuovo acciaio, oppure in altri ambiti industriali, ad esempio le scorie vengono riutilizzate come fondi stradali (BOF), in edilizia e opere civili.

In Italia l'industria dell'acciaio è da sempre impegnata a ottimizzare la gestione dei propri residui per i vantaggi che ne derivano sia di natura ambientale che economica, attuando in particolare l'approccio gerarchico sancito dalla normativa comunitaria e nazionale in materia: "prevenire e minimizzare la produzione di



rifiuti, e privilegiare, allo smaltimento finale, tutte le soluzioni di riutilizzo, riciclaggio e recupero” (Art. 179, comma 1, D.lgs. 152/2006).

I dati relativi all’andamento nel tempo della produzione complessiva di rifiuti, evidenziano come, negli ultimi anni si registri un calo di circa il 20% dei rifiuti generati per unità di prodotto [1]. Questo indicatore costituisce un dato molto significativo con riferimento all’obiettivo prioritario di prevenzione e minimizzazione della generazione di rifiuti.

Tra i principali residui dei processi siderurgici, aventi caratteristiche idonee per una loro valorizzazione e reimpiego in diverse applicazioni, meritano particolare attenzione le scorie siderurgiche (loppa d’altoforno, scorie da convertitore, scoria da raffinamento, scorie da forno elettrico).

L’aggregato ottenuto dalla lavorazione della scoria siderurgica è un materiale meccanicamente comparabile a un aggregato naturale inerte, per cui rappresenta un’alternativa alle sabbie o ghiaie in diverse applicazioni e viene commercializzato con l’apposita Marcatura CE, in quanto rispondente alle Norme tecniche di riferimento [2]:

- UNI EN 12620<sup>3</sup> “Aggregati per calcestruzzo”;
- UNI EN 13242<sup>4</sup> “Aggregati per materiali non legati e legati con leganti idraulici; per l’impiego in opere di ingegneria civile e nella costruzione delle strade”
- UNI EN 13139:2003<sup>5</sup> “Aggregati per malta”;

---

<sup>3</sup> La norma specifica le proprietà degli aggregati e dei filler ottenuti dalla lavorazione di materiali naturali, artificiali o riciclati miscelati per essere utilizzati nel calcestruzzo che soddisfa i requisiti della UNI EN 206-1 e il calcestruzzo destinato alle pavimentazioni stradali e alla produzione di prefabbricati.

<sup>4</sup> La norma specifica le proprietà di aggregati ottenuti mediante processo naturale o industriale oppure riciclati per materiali non legati e legati con leganti idraulici, per impiego in opere di ingegneria civile e nella costruzione di strade.

<sup>5</sup>La norma specifica le proprietà degli aggregati e dei filler ottenuti dalla lavorazione di materiali naturali, artificiali o riciclati miscelati per essere utilizzati nelle malte per edilizia, e lavori di ingegneria.

Nell'ambito della realizzazione del documento sulla valorizzazione degli aggregati di origine siderurgica, Federacciai [1] ha svolto un'indagine conoscitiva, raccogliendo per il triennio 2008-2010 i dati relativi alla produzione di scoria siderurgica e ai principali ambiti di utilizzo degli aggregati da essa originati.

Se si analizzano i dati raccolti relativi nel triennio, si rileva una produzione media di scoria da forno elettrico di oltre 3 milioni e mezzo di tonnellate all'anno, con un massimo nel 2008 di oltre 4 milioni e mezzo di tonnellate, di cui oltre il 75% viene utilizzata in opere di ingegneria civile, che viene assorbita quasi completamente dal settore delle costruzioni; dell'1% viene inviato a smaltimento[1].

Dai dati relativi al 2010, ultima rilevazione disponibile, la scoria che proviene dal ciclo a forno elettrico, è stata utilizzata soprattutto per la realizzazione dei sottofondi stradali (38%) e dei conglomerati cementizi (28%), mentre la residua quantità ha trovato impiego soprattutto meno per la realizzazione di conglomerati bituminosi (13%) e di rilevati stradali (13%)[1].

La maggior parte della scoria derivante dal ciclo integrale viene generata dall'altoforno (GBS) nel corso del processo di produzione della ghisa, viene comunemente chiamata loppa d'altoforno e rientra da tempo tra i materiali classificabili come "sottoprodotto"[1].

La loppa granulata da altoforno (GBS) è quasi totalmente utilizzata per la produzione di cemento[1].

Per quanto riguarda invece la scoria che viene prodotta dal convertitore a ossigeno (BOF), i dati 2010 evidenziano che il principale utilizzo è la formazione di rilevati stradali[1].

Nella mia tesi mi sono soffermata in particolar modo sulle scorie derivanti da forno elettrico d'arco (EAF), prodotte da due acciaierie, una veneta ed una friulana, opportunamente deferrizzate e macinate. L'obiettivo principale è di valutarne potenzialità e limiti per un loro efficace impiego come aggregati parzialmente reattivi in miscela con leganti idraulici.

È stata effettuata una caratterizzazione dettagliata delle scorie siderurgiche consegnateci.

In primis, è stata effettuata una classificazione granulometrica (vedi capitolo 2.2-3.1.1), con l'ausilio di setacci. La classificazione ci ha aiutato a definire la curva granulometrica, in modo da capire se ci sia una correlazione sotto questo punto di vista tra le due scorie; inoltre, è stata utilizzata la sabbia standard come riferimento nelle varie analisi.

Per ciascuna scoria è stata prodotta una sezione sottile per analisi al SEM (vedi capitolo 2.3-3.1.2).

Inoltre, tra le varie tecniche usate, si è sfruttato anche la fluorescenza a raggi X (XRF), grazie alla quale è stata effettuata un'analisi semi-quantitativa della composizione in ossidi (vedi capitolo 2.4-3.1.3).

Successivamente, i campioni sono stati studiati con la diffrazione a raggi X da polveri (XRPD) (vedi capitolo 2.5-3.1.3).

In questo modo, mediante lo studio dei picchi presenti nei diffrattogrammi, è stato possibile riconoscere le fasi mineralogiche presenti nei campioni.

Tra le fasi principali, presenti nelle due scorie, notiamo:

- $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) presente sia come polimorfo beta, che gamma, per una percentuale in peso variabile rispettivamente tra il 2% e il 9% e tra il 44% e il 2% in entrambe le scorie;
- mayenite ( $\text{Al}_{14}\text{Ca}_{12}\text{O}_{33}$ ) per la scoria Valbruna per una percentuale in peso del 41%;
- quarzo ( $\text{SiO}_2$ ) per la scoria Valbruna per una percentuale in peso del 18%;
- merwinite ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ) per la scoria Cima per una percentuale in peso del 6.5%;
- cuspidina  $\text{Ca}_4\text{F}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$  per la scoria Cima per una percentuale in peso del 16%;

- Periclasio (MgO) in entrambe le scorie per una percentuale in peso tra 10% e 8%.

Dopo aver rese note le fasi presenti nelle due scorie, sono stati effettuati impasti con diversi leganti idraulici (vedi capitolo 2.6), con il fine di conoscere lo sviluppo di resistenza meccanica a compressione e a trazione indiretta (vedi capitolo 2.8-3.1.5) delle malte così ottenute.

Tra i materiali leganti scelti per gli impasti, abbiamo:

- Cemento: CEM I 52.5 R (Rossi);
- Loppa d'altoforno: (ECOCEM 10  $\mu\text{m}$ );
- Metacaolino: (Argical 1000)

In questo sono state prodotte 3 serie di provini:

- serie 1): INERTE/CEM I;
- serie 2): INERTE/CEM I + LOPPA;
- serie 3): INERTE/CEM I + MK.

Utilizzando come inerte o la sabbia standard o la scoria Cima o la scoria Valbruna sono stati realizzati 18 provini per ogni serie, per un totale di 54 provini; nei quali sono state effettuate svariate prove di resistenza meccanica a 15 giorni di maturazione ed a 28 giorni di maturazione. Per la realizzazione dei provini non è stata seguita pari passo la normativa UNI EN 196-1 ( Metodi di prova dei cementi – Determinazione delle resistenze meccaniche) secondo la quale il rapporto legante/inerte è 1 a 3, invece nel nostro caso è 1 a 1, e il rapporto acqua/legante (w/b) nel nostro caso è variabile a seconda della serie presa in considerazione ( serie1 è pari a 0,5, serie 2 è 0,6 e serie 3 è 0,8), invece secondo la normativa è pari a 0,5.

Inoltre per i provini a 28 giorni, sono stati effettuati ulteriori diffrazioni per conoscerne i prodotti d'idratazione, e alcuni test di rilascio (vedi capitolo 2.9-3.1.6) in modo tale da conoscere eventuali rilascio di sostanze tossiche (Cr, As, Ba, Ni...).

I test seguono la normativa UNI EN 12457-2<sup>6</sup> (Caratterizzazione dei rifiuti-lisciviazione) [2] e DM del 5/02/1998 [69].

Dai test di rilascio risulta che tutti gli elementi misurati hanno valori entro i limiti imposti dalla normativa.

Sono state effettuate anche delle calorimetrie isoperiboliche (vedi capitolo 2.7-3.1.4) per misurare la quantità di calore assorbito o ceduto durante l'avvenimento delle reazioni chimiche, ai fini di monitorare le cinetiche di reattività degli impasti in esame.

Per concludere, questo lavoro è stato effettuato anche tenendo in considerazione l'aspetto ambientale e tutti i problemi correlati. L'utilizzo delle scorie come aggregati fini nei calcestruzzi ne consentirebbe un'efficace reimpiego evitandone il conferimento in discariche, con conseguente sgravio nei costi di gestione del rifiuto da parte dell'azienda produttrice.

Ovviamente, le scorie per essere utilizzate devono rispondere alle norme ambientali vigenti.

---

<sup>6</sup> La norma specifica una prova di conformità che fornisce informazioni sulla lisciviazione di rifiuti granulari e fanghi nelle condizioni di prova specificate, ed in particolare con un rapporto liquido/solido di 10 l/Kg di sostanza secca. Si applica a rifiuti di dimensioni minori di 4mm con o senza riduzione delle dimensioni.

## **CAPITOLO 1: INTRODUZIONE AI MATERIALI E ALLE TECNICHE DI PRODUZIONE E AL PROBLEMA AMBIENTALE**

### **1.1: INERTI, SABBIA E SCORIE DI ACCIAIERIA**

Con il termine inerte, o più propriamente aggregato, si intende una larga categoria di materiali minerali granulari, particelle e grezzi usati nelle costruzioni; i quali possono essere naturali, artificiali, o riciclati da materiali precedentemente diversamente utilizzati [3].

Gli inerti fanno parte dell'ossatura del conglomerato, la cui coesione è garantita dalla pasta di cemento, dal bitume, dalla calce, o da qualsiasi altro materiale legante considerato. Nel nostro caso, la coesione è data dalla pasta di cemento.

Gli inerti o aggregati, se inseriti in una miscela non dovrebbero reagire, e quindi cambiarne le proprietà fisico chimiche. I prodotti di idratazione che si creano dovrebbero essere esclusivamente dovuti alla reazione del legante con l'acqua.

Gli inerti sono utilizzati principalmente in edilizia come componenti di materiali compositi, quali compositi cementizi, conglomerati voluminosi e intonaci.

Il ruolo delle scorie (o di qualsiasi altro inerte all'interno di una pasta di cemento) è fondamentale per quanto riguarda la resistenza meccanica del materiale e non per l'indurimento di esso.

Secondo la norma UNI EN 197-1<sup>7</sup> (Cemento - Parte 1: Composizione, specificazioni e criteri di conformità per cementi comuni), la percentuale di inerte in un calcestruzzo ordinario, è pari a circa il 75%.

Nel lavoro di tesi gli impasti sono stati preparati secondo un rapporto aggregato/legante pari a 1:1, discostandosi dai rapporti indicati dalla normativa

---

<sup>7</sup> La norma definisce e specifica 27 distinti prodotti di cementi comuni, 7 cementi comuni resistenti ai solfati, nonché 3 distinti cementi d'altoforno con bassa resistenza iniziale e 2 cementi d'altoforno con bassa resistenza iniziale, resistenti ai solfati e i loro costituenti. La definizione di ogni cemento comprende le proporzioni di combinazione dei costituenti per ottenere questi diversi prodotti in una gamma di nove classi di resistenza. La definizione comprende anche i requisiti che i costituenti devono rispettare e i requisiti meccanici, fisici e chimici dei 27 prodotti e le classi di resistenza. La norma definisce anche i criteri di conformità e le rispettive regole.

(3:1). Questa scelta è avvenuta tenendo in considerazione la letteratura [4-5-6-7], secondo i quali, all'aumentare della quantità di scoria utilizzata diminuisce la resistenza meccanica.

Lo studio da me condotto è principalmente di natura sperimentale volto a valutare la reattività di scorie con granulometria < 2 mm in impasti cementizi.

Ad un inerte comune viene richiesta una adeguata resistenza, in genere gli inerti naturali hanno una resistenza superiore a quella della pasta cementizia; di conseguenza è necessario che siano assenti elementi friabili.

Secondo la normativa, gli inerti:

- Non devono essere gelivi, inoltre la gelività degli inerti è legata alla porosità degli stessi.
- Gli inerti non devono contenere solfati causa della formazione dell'ettringite secondaria la quale è fortemente espansiva.
- Gli aggregati non devono contenere forme di silice amorfa alcali-reattiva, causa della reazione alcali aggregati<sup>8</sup>.
- Gli aggregati non devono contenere cloruri che comportano il rischio di corrosione delle armature. Se invece abbiamo a che fare con calcestruzzi non armati, la presenza di cloruri crea solo problemi di estetica.
- Gli inerti non devono contenere limo, argilla, humus (terreni vegetali) e materie organiche.

In merito al contenuto di sostanze nocive la norma UNI 8520-2:2016<sup>9</sup> (Aggregati per calcestruzzo - Istruzioni complementari per l'applicazione della UNI EN 12620

---

<sup>8</sup> La reazione alcali-aggregato è una delle forme di degrado chimico del calcestruzzo che si innesca in presenza di aggregati caratterizzati da una particolare composizione mineralogica.

<sup>9</sup> La norma contiene le istruzioni complementari per l'applicazione in Italia della EN 12620. Specifica le caratteristiche e i requisiti degli aggregati e filler, definiti e classificati in conformità della UNI EN 12620, destinati alla confezione di calcestruzzi di adeguata resistenza e durabilità, in funzione della destinazione d'uso.

- Parte 2: Requisiti) impone i requisiti minimi che gli aggregati devono rispettare, in particolare:

- il contenuto di solfati solubili in acido (espressi come  $\text{SO}_3$  da determinarsi con la procedura prevista dalla UNI EN 1744-1:2013<sup>10</sup> punto 12) dovrà risultare inferiore allo 0.2% sulla massa dell'aggregato indipendentemente se l'aggregato è grosso oppure fine;
- il contenuto totale di zolfo (da determinarsi con UNI EN 1744-1 punto 11) dovrà risultare inferiore allo 0.1%;
- non dovranno contenere forme di silice amorfa alcali-reattiva o in alternativa dovranno evidenziare espansioni su prismi di malta, valutate con la prova accelerata e/o con la prova a lungo termine in accordo alla metodologia prevista dalla UNI 8520-22<sup>11</sup> (Aggregati per calcestruzzi - Parte 22: Metodologia di valutazione della potenziale reattività alcali-silice degli aggregati) e inferiori ai valori massimi riportati nel prospetto 6 della UNI 8520-2<sup>12</sup> (Aggregati per calcestruzzo - Istruzioni complementari per l'applicazione della EN 12620 - Parte 2: Requisiti).

La norma UNI EN 12620 classifica gli aggregati in base al diametro minimo (d) e massimo (D) di una frazione di aggregato, secondo la seguenti classi:

- aggregato grosso:  $d \geq 2 \text{ mm}$ ;  $D \geq 4 \text{ mm}$
- aggregato fine (sabbia):  $d = 0$ ;  $D \leq 4 \text{ mm}$
- misto granulometrico naturale 0/8:  $d = 0$ ;  $D \leq 8 \text{ mm}$
- aggregato misto:  $d = 0$ ;  $D \leq 45 \text{ mm}$

---

<sup>10</sup> La norma specifica i procedimenti per l'analisi chimica degli aggregati. Essa specifica i procedimenti di riferimento e, in alcuni casi, metodi alternativi considerati in grado di fornire risultati equivalenti.

<sup>11</sup> Prove per determinare le proprietà chimiche degli aggregati - Parte 1: Analisi chimica. La norma riguarda la metodologia di valutazione della potenziale reattività alcali-silice degli aggregati contenenti alcune forme di silice, al fine di prevenire fenomeni di espansione deleteria del calcestruzzo.

<sup>12</sup> La norma contiene le istruzioni complementari per l'applicazione in Italia della EN 12620. Specifica le caratteristiche e i requisiti degli aggregati e filler, definiti e classificati in conformità della UNI EN 12620, destinati alla confezione di calcestruzzi di adeguata resistenza e durabilità, in funzione della destinazione d'uso.



- filler:  $\leq$  passante al setaccio 0,063 mm

Lo scopo della mia tesi è quello di cercare ulteriori inerti derivanti da sottoprodotti dell'industria, nel mio caso scorie di acciaieria di tipo EAF. Le scorie EAF possono contenere fasi potenzialmente reattive in miscela con acqua (alluminati di calcio,  $\beta$ -C2S) oltre a fasi non reattive, per cui possono essere considerate come aggregati parzialmente reattivi [10].

## 1.2: SCORIE DI ACCIAERIA

Le scorie di acciaieria sono i sottoprodotti derivanti dalla lavorazione dell'acciaio, definiti anche come residui solidi.



*Figura1.1: Scoria di acciaieria con aspetto bolloso.  
Foto tratta da Google immagini.*

Tipicamente hanno un abito amorfo e bolloso, possono avere dimensioni variabili ( da 1 cm fino a 10 cm ), generalmente sono costituite da frammenti aventi una densità variabile tra  $3.7-4.0 \text{ g/cm}^3$  ).

Tendenzialmente le scorie di acciaierie, nel momento in cui non vengono riutilizzate, vengono depositate in discariche adatte.

Questo processo determina un costo per l'azienda, quindi va ad incrementare la parte passiva del bilancio aziendale.

Per limitare i costi aziendali relativi allo stoccaggio delle scorie, si stanno effettuando diversi studi in modo da poterle riutilizzare (ove possibile), così da ridurre l'impatto ambientale prodotto dalle discariche e dal seguente smaltimento e di conseguenza 'trasformare' il costo iniziale in un potenziale ricavo per l'azienda.

Le scorie di acciaieria possono essere riutilizzati in applicazioni civili e non, in sostituzione di materie prime limitando l'uso di materiali di cava e lo smaltimento in discarica.

I materiali precedentemente descritti, per essere utilizzati devono avere determinate proprietà chimiche, fisiche e meccaniche, le quali saranno descritte dalla normativa tecnica e dalla legislazione vigente (UNI EN 196-1, UNI EN 197-1, UNI EN 12457-2, DM 2/05/1998-allegato 3).

Ad esempio, per usi civili, le scorie dovranno essere sottoposte a test di cessione, così da poter osservare l'ecocompatibilità della scoria determinando le diverse specie chimiche solubili in soluzione acquosa, (il tutto descritto nelle norme, UNI EN 12620, UNI EN 8520-2, UNI EN 10802 e UNI EN 12457-2).

Tra i metalli pesanti e nocivi da tenere in considerazione, abbiamo il cromo (Cr), il vanadio (V), il nichel (Ni), bario (Ba).

Le scorie da noi studiate sono classificate come EAF (Electric Arc Furnace/ Forno Elettrico d'Arco) (vedi sotto capitolo 1.2.1).

La composizione delle scorie non è stabile, dipende principalmente dai materiali utilizzati dalle singole aziende, dalla tipologia di acciaio prodotto e dal fondente utilizzato (se l'azienda produce acciaio inossidabile, la presenza di cromo sarà elevata).

### **1.2.1: TIPOLOGIE DI SCORIE DI ACCIAERIA E TECNICHE DI PRODUZIONE DELLE SCORIE DI ACCIAIERIA**

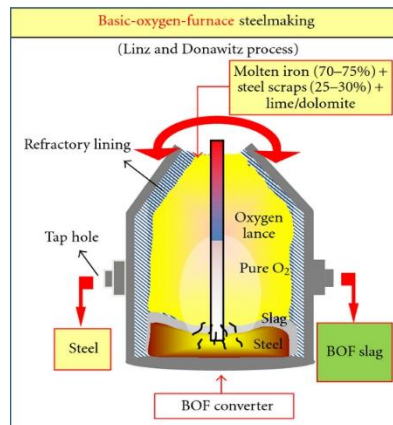
Le scorie di acciaieria [63-64] vengono classificate in base alla tecnica di produzione. Ne esistono diverse tipologie.

Nelle seguenti righe si potrà leggere un breve excursus sulle diverse tipologie di scorie, per poi soffermarsi sulla tipologia da noi studiata, le EAF.

Tra le varie tipologie di scorie di acciaieria osserviamo [12]:

- BFS (Blast Furnace Slag): scoria d'altoforno/loppa d'altoforno, ciclo integrale (vedi capitolo 1.4);
- BOF (Basic Oxygen Furnace): scoria da fornace basica ad ossigeno, ciclo integrale;
- EAF (Electric Arc Furnace): scoria da forno elettrico d'arco, ciclo rottame, possiamo avere EAF-S (S indica stainless, ovvero inossidabile), EAF-C (C indica carbon ovvero carbonio);
- SMS (Secondary Metallurgical Slag): scoria da metallurgia secondaria, LF (Ladle Furnace) scorie da forno di siviera
- AOD (Argon Oxygen Decarburization): scorie da Decarburizzazione ad Ossigeno ed Argon.

Il processo di produzione di tipo BOF (figura 1.2) è uno dei principali metodi di produzione dell'acciaio ed è il più utilizzato nell'area asiatica, come in Cina il quale corrisponde al 70% della produzione totale e in Giappone [9].



*Figura 1.2: Rappresentazione schematica di una fornace tipo BOF (Yildirim and Prezzi, 2011 [8]).*

All'interno della fornace vengono inseriti per la maggior parte ferro (ghisa) e solo in quantità minore scarti di acciaio. Come fondente all'interno della fornace si aggiunge calcare (calce o dolomia), infine viene applicato un flusso di ossigeno puro al 99% per produrre una reazione di ossidazione, ad una temperatura prossima a 1600-1650 °C.

Per arrivare alle temperature desiderate si utilizzano combustibili gassosi molto inquinanti, di conseguenza l'impatto ambientale è molto elevato. Nei Paesi europei, per ovviare a questo problema si utilizzano fornaci elettriche ad arco.

Una volta raggiunta la composizione chimica desiderata, il flusso di ossigeno viene fermato, ciò che si osserva sarà un fluido (acciaio), al di sopra del quale si osservano le scorie che galleggiano [8].

La composizione chimica delle scorie BOF è molto variabile, in quanto dipende fortemente dal materiale portato a fusione (minerali ferrosi, miscugli utilizzati), dal tipo di acciaio che si vuole ottenere e processo di raffreddamento utilizzato (

esistono diverse tipologie: air cooling, water spraying, , air quenching, shallow box chilling [10]).

Ovviamente il tasso e la temperatura media di raffreddamento influenzano fortemente composizione, morfologia, proprietà d'idratazione e di lisciviazione del prodotto finale.

Per le scorie di tipo BOF si osserva la presenza per il 40-60% di CaO, 10-20% di SiO<sub>2</sub>, 20-30% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1-6% di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2-10% MgO, e la restante parte è formata da ossidi minori, quali: MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>. Le composizioni chimiche riportata nella tabella 1.1 sono definite dalla letteratura [8-11].

Chemical compositions of BOF slags (wt.%) used from the literature.

References	Sources	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe/FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	f-CaO	Others	LOI	Treatment
Palankar et al. (2016)	India	15.0	4.1	22.5 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	41.5	6.2	0.1	-	-	5.3	0.14(Na <sub>2</sub> O)/0.05(K <sub>2</sub> O)	0.25	Before weathering
Pang et al. (2016b)	China	14.8	5.5	18.4 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	46.7	6.3	-	2.8	1.7	7.5	-	3.04	-
Wang et al. (2013a)	China	15.5	5.4	25.5 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	38.6	7.7	0.2	1.9	1.6	-	-	-	-
Liu et al. (2016)	China	11.0	1.4	12.7 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/12.7 (FeO)	41.4	8.6	-	-	-	-	-	-	Cooled by hot stuffy method
Li et al. (2013)	China	18.9	2.9	8.9(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/13.5(FeO)/1.22(Fe)	40.0	5.4	0.9	2.8	1.3	-	-	-	-
Lizarazo-Marriaga et al. (2011)	U.K.	11.5	2.3	27.3(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	37.4	9.3	0.3	3.7	1.3	-	0.37(TiO <sub>2</sub> )/0.03(Na <sub>2</sub> O)/0.01(K <sub>2</sub> O)	3.12	Weathered
Monshi and Asgarani (1999)	Iran	10.4	2.0	21.0(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	56.4	1.7	-	2.5	-	-	3.1(TiO <sub>2</sub> )/0.2(S)/2.4(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/0.3(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	-	Magnetic separated

Remark: - means not detected or clarified, LOI = Loss on ignition. Hot stuffy, a heat pyrolytic pulverization technology.

Tabella 1.1: Composizione chimica delle scorie BOF (Yi Jang et al. (2018)) [12]

Le scorie di tipo BOF (figura 1.3) tipicamente sono scure/nere e hanno un aspetto bolloso, questo è dovuto all'elevato contenuto in ferro.



Figura 1.3: Basic oxygen furnace slag (Palankar et al., 2016) [13].

Inoltre le scorie di tipo BOF possiedono un'elevata basicità, (rapporto ossidi alcalini su ossidi acidi). Si osservano diverse fasi mineralogiche, quali: silicato tricalcico ( $C_3S$ ), silicato dicalcico ( $C_2S$ ), ferrite dicalcica ( $C_2F$ ),  $MgO$ ,  $CaO$ , fasi-RO ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$  in soluzione solida) [8-14-15-16].

Le scorie BOF hanno proprietà idrauliche (reagiscono con l'acqua), ed il principale prodotto di idratazione che si crea è il silicato di calcio idrato (C-S-H). Inoltre a parità di contenuto in acqua, passando da aggregato classico a scoria BOF, la lavorabilità delle malte e del calcestruzzo tende a diminuire [12].

Il processo di produzione EAF [37] (figura 1.4) è il più presente in Italia e nei Paesi europei, ed è anche il processo dal quale sono state prodotte le scorie da me studiate.

A differenza di una BOF, la fusione viene raggiunta grazie ad un potente forno elettrico d'arco, il quale non necessita dell'uso di combustibili gassosi molto inquinanti. L'utilizzo di fornaci elettriche d'arco riduce l'impatto ambientale derivante dalla produzione dell'acciaio.

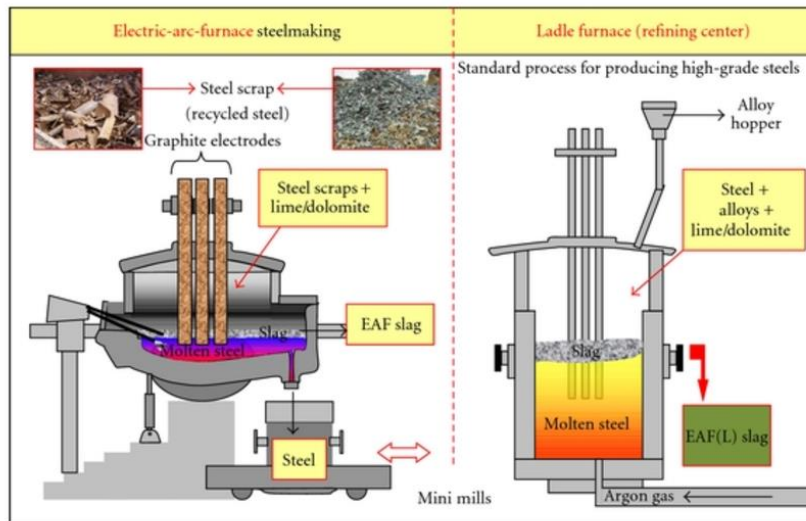


Figura 1.4: A sinistra è rappresentata in modo schematico una fornace tipo EAF per la produzione dell'acciaio, a destra si osserva il processo di rifinitura ladle (LF) (Yildirim and Prezzi, 2011) [8].

I materiali principali che alimentano un forno elettrico d'arco sono i rottami di acciaio, ai quali vengono aggiunti in quantità limitate anche rottami di ferro, ghisa, e ferro ferroso (wüstite =  $\text{FeO}$ ) [8-10].

Durante il processo di fusione vengono aggiunti altri metalli opzionali, i quali permettono di creare la composizione chimica desiderata. Inoltre viene utilizzato anche ossigeno così da aiutare il processo di ossidazione e rendere l'acciaio più puro.

Da un forno elettrico d'arco si possono ottenere principalmente due tipi di scorie, EAF-S ed EAF-C. Rispettivamente, le scorie EAF-S sono scorie derivanti dalla produzione di acciaio inossidabile, invece le scorie EAF-C derivano dalla produzione di acciaio ricco in carbonio [8-10-17].

La composizione chimica delle EAF è molto più ampia rispetto alle BOF (vedi tabella 1.2).



Generalmente le scorie derivanti dalla produzione di acciaio inossidabile sono povere in FeO, invece sono particolarmente ricche in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8-10].

Chemical compositions of EAF slags (wt.%) used from the literature.

References	Sources	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe/FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO/Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	f-CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Others	LOI	Treatment
Muhammad et al. (2009)	India	23.3	6.1	24.1	30.8	12	1.5	0.6	0.4	-	0.9(TiO <sub>2</sub> )	-	Air cooled and water sprayed
Muhammad et al. (2009)	India	29.0	5.9	1.2	38.8	21.4	1.4	0.5	0.1	-	0.7(TiO <sub>2</sub> )	-	Water quenched
Roslan et al. (2016)	Malaysia	26.4	4.84	43.4	16.9	1.86	2.66	-	-	-	0.15(Na <sub>2</sub> O)	-	Air cooled
Li et al. (2013)	China	24.9	4.89	1.23	54.0	7.26	-	0.05	-	-	0.15(SO <sub>3</sub> )	-	-
Yu et al. (2016)	Australia	19.8	20	14.5	37.8	4.3	2.6	-	-	-	0.5(TiO <sub>2</sub> )/0.2(Na <sub>2</sub> O)/0.2(K <sub>2</sub> O)	0.1	Air cooled and weathered
Hekal et al. (2013)	Egypt	13.1	5.51	36.8	33	5.03	4.18	0.7(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	-	-	0.14(SO <sub>3</sub> )/0.6(TiO <sub>2</sub> )	-	-
Mombelli et al. (2016)	Europe	15-20	10-15	30-50	15-25	2-5	-	-	-	2-5	0.1-0.2(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/0.05-0.1(Ba)	-	-
Mombelli et al. (2016)	Europe	5-25	1-3	30-50	15-25	1-3	-	-	-	5-30	1-2(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	-	-
Mombelli et al. (2016)	Europe	10-40	5-15	5-30	20-50	5-15	-	-	-	0.5-5	0.05-0.4(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/0.1-0.5(Ba)	-	-
Sheen et al. (2015a)	Taiwan	38.6	2.43	-	31.5	12.8	-	-	-	-	-	-	Air cooled and weathered

Tabella 1.2: Composizione chimica scorie EAF; Yi Jang et Al. (2018) [12.]

Entrambe le tipologie di scorie derivanti da forno elettrico d'arco contengono diverse fasi mineralogiche, quali: merwinite (Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), wüstite (FeO a composizione variabile Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>), Ca-Olivina (γ-C<sub>2</sub>S), silicato tricalcico (C<sub>3</sub>S), silicato dicalcico (β-C<sub>2</sub>S) [8-18-19-20-21].

Tipicamente la superficie delle scorie derivanti da forno elettrico d'arco è molto rugosa. La rugosità superficiale porta alla riduzione della lavorazione degli impasti, però influisce minormente rispetto alle scorie BOF.

La resistenza in compressione degli impasti cementizi a base di scorie siderurgiche diminuisce all'aumentare della percentuale di scorie utilizzata nell'impasto [4-6-7].

La lavorabilità migliora nel momento in cui si inseriscono agenti fluidificanti e si sceglie una granulometria corretta; inoltre un miglioramento della resistenza meccanica lo si osserva all'aumentare dell'energia di legame tra scoria e pasta di cemento [4-5].

L'utilizzo di scorie EAF come aggregati rendono l'impasto molto resistente a cicli di gelo-disgelo, cicli di umido-secco, all'attacco di solfati e agli incendi [12].

È stato osservato che di fronte a reazioni alcaline gli aggregati subiscono un'espansione pressoché nulla. Questo implica che gli impasti cementizi a base di scorie siderurgiche sono stabili col passare del tempo anche da un punto di vista volumetrico [12].

Un utilizzo futuro di scorie da forno elettrico d'arco come unici aggregati nel calcestruzzo sarebbe una cosa sicura e sostenibile, oltre che favorevole all'ambiente.

Sempre secondo Yi Jang et al. (2018) [12], l'idea di introdurre scorie EAF nella produzione del clinker ( vedi capitolo 1.3-1.3.1.1) non porterebbe alcun effetto negativo in termini di qualità del cemento, anzi ridurrebbe l'impatto ambientale che attualmente si osserva per la produzione di quest'ultimo.

Secondo alcuni studi [22] sarebbe sufficiente inserire solo il 10% di scorie EAF per diminuire le elevate temperature di clinkerizzazione (da 1450°C a 1380°C) ed ugualmente si manterrebbe un elevato contenuto in belite ( $\beta$ -C2S), una delle fasi principali del cemento. Però è stato osservato che, a causa delle sue caratteristiche di basso pH e porosità, il cemento avente belite derivante da scorie EAF potrebbe legare metalli pesanti e limitare i loro comportamenti di lisciviazione, come ad esempio la lisciviazione del cromo, la quale sarà inferiore a 1 mg / L.

Secondo altri studi, è stato osservato che le scorie EAF sarebbero ottimi agenti modificanti, esse aiutano ad aumentare la reattività delle scorie BOF aumentando il contenuto in alite presente [12].

Delle scorie SMS (scorie da metallurgia secondaria) ne fanno parte le scorie di siviera (LF).

Il processo di affinamento dell'acciaio avviene al di fuori del forno, in una siviera (secchia di colata o Ladle Furnace - LF) (figura 1.4).

Nella siviera si ottiene, oltre all'acciaio, una quantità variabile di scorie LF (figura 1.5).



*Figura 1.5: Scoria LF, derivante dalla produzione di acciaio inossidabile (Sheen et al., 2015a)[23].*

Il processo di raffinamento in siviera permette l'omogeneizzazione di temperatura e composizione del fuso, aiuta la desolforazione e migliora la purezza dell'acciaio.

A causa dell'uso di materiali che abbassano la temperatura di fusione (fondenti) si ottengono delle scorie LF, le quali sono abbastanza diverse rispetto a quelle precedentemente descritte [12].

La composizione chimica caratteristica delle scorie LF è riportata in tabella 1.3:

Chemical compositions of LF slags (wt.%) used from the literature.

References	Sources	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe/FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Others	Treatment
Kriskova et al. (2012)	Belgium	28.3	1.2	-	51.5	11.3	-	-	-	3.9	3.8(others)	Before aging
Shi and Hu (2003)	Canada	26.8	5.2	1.59	57.0	3.2	1.7	1.0	0.3	-	3.0(F)/0.2(ZrO <sub>2</sub> )	-
Sheen et al. (2015a)	Taiwan	23.5	4.1	0.08	50.6	8.2	-	-	0.09	-	-	Rapidly water cooled and weathered
Salman et al. (2015)	Belgium	30.31	1.31	-	58.4	7.41	-	-	1.09	0.44	-	-
Choi et al. (2016)	South Korea	10.9	26.6	4.3	44.5	6.6	-	0.6	-	-	-	Rapidly air cooled

*Tabella 1.3: Composizione chimica scorie LF, Y. Jang et al. (2018)[12]*

Nelle scorie LF gli ossidi principali sono: CaO (maggiore rispetto a BOF e EAF), SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> sono presenti in quantità minoritarie.

La fase mineralogica principale è il  $C_2S$ , presente in entrambi i polimorfi  $\beta$ -  $C_2S$  e  $\gamma$ -  $C_2S$ , altre fasi mineralogiche presenti sono: merwinite ( $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ ), bredigite ( $Ca_7Mg(SiO_4)_4$ ), e periclasio ( $MgO$ ) [24-25].

Tipicamente le scorie LF sono rappresentate da una polvere bianca, la quale deriva da un 'auto-polverizzazione' durante il processo di raffreddamento, dove, il  $\beta$ -  $C_2S$  si trasforma in  $\gamma$ -  $C_2S$ , portando ad un aumento di volume del 10% [26-27].

La trasformazione da  $\beta$ -  $C_2S$  (polimorfo reattivo con acqua) a  $\gamma$ -  $C_2S$  (polimorfo non reattivo/stabile) porta ad una diminuzione della reattività delle scorie LF: la reattività potrebbe essere aumentata, mediante l'utilizzo di attivatori meccanici, termici e chimici [12].

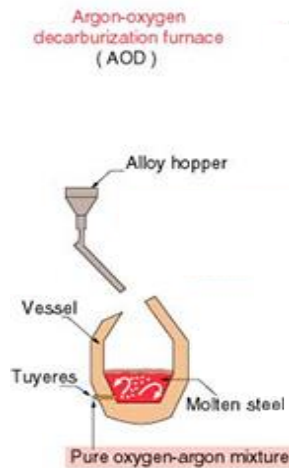
In tabella 1.4 sono rappresentate le composizioni in ossidi per le scorie BOF, EAF-C, EAF-S, LF.

<b>Components</b>	<b>Basic Oxygen Furnace</b>	<b>Electric Arc Furnace (carbon steel)</b>	<b>Electric Arc Furnace (alloy/stainless)</b>	<b>Ladle</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	8-20	9-20	24-32	2-35
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1-6	2-9	3-7.5	5-35
<b>FeO</b>	10-35	15-30	1-6	0.1-15
<b>CaO</b>	30-55	35-60	39-45	30-60
<b>MgO</b>	5-15	5-15	8-15	1-10
<b>MnO</b>	2-8	3-8	0.4-2	0-5
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.4-2	-	-	-
<b>S</b>	0.05-0.15	0.08-0.2	0.1-0.3	0.1-1
<b>P</b>	0.2-2	0.01-0.25	0.1-0.07	0.1-0.4
<b>Cr</b>	0.1-0.5	0.1-1	0.1-20	0-0.5

Tabella 1.4: Composizione chimica delle scorie siderurgiche (Shi et al.) [10].

Infine si possono produrre scorie AOD (Argon Oxygen Decarburization) [61] derivanti da un processo di raffinamento dell'acciaio inossidabile e in altre leghe di alta qualità con elementi ossidabili come cromo e alluminio. Questo processo di raffinamento avviene in una fornace AOD che permette una decarburizzazione ad ossigeno ed argon (figura 1.6).

Dopo la fusione iniziale, il metallo fuso viene trasferito in un vaso (fornace AOD) dove il fuso sarà sottoposto a tre fasi di raffinazione: decarburazione, riduzione e desolforazione.



*Figura 1.6: Fornace per decarburizzazione ad Argon e Ossigeno. Raffinazione dell'acciaio inossidabile.*

La fase di decarburazione è controllata da rapporti di ossigeno/argon o ossigeno/azoto per rimuovere il carbonio presente. I gas vengono solitamente 'soffiati' attraverso una lancia superiore e tubi di scolo presenti nei lati o nel fondo. Le fasi di soffiaggio eliminano il carbonio mediante la combinazione di ossigeno e carbonio che forma gas di monossido di carbonio (CO).

Per guidare la reazione alla formazione di monossido di carbonio (CO), la pressione parziale di monossido di carbonio (CO) viene abbassata usando argon o azoto. Poiché il vaso AOD non è riscaldato esternamente, gli stadi di soffiaggio vengono anche utilizzati per il controllo della temperatura. La combustione del carbonio aumenta la temperatura del materiale.

Alla fine di questo processo circa il 97% di Cr viene trattenuto nell'acciaio.

Una volta raggiunta la temperatura e il livello di carbonio desiderato inizia il processo di riduzione.

Questo processo permette di recuperare gli elementi ossidati, ad esempio il cromo, dalle scorie.

Per ottenere questo, vengono aggiunte delle leghe formate da elementi aventi una maggiore affinità con l'ossigeno rispetto al cromo, ad esempio si usa una lega di silicio o alluminio. Spesso si effettua un'aggiunta di calce (CaO) e/o fluorite (CaF<sub>2</sub>) la quale aiuta a guidare la riduzione di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ed a gestire le scorie mantenendole fluide e evitando eventuali espansioni.

Infine la desolfurazione si ottiene avendo un'alta concentrazione di calce nelle scorie e una bassa attività di ossigeno nel fuso.

La calce viene aggiunta allo zolfo diluito nel fuso. Inoltre si possono aggiungere alluminio o silicio i quali sono necessari per rimuovere l'ossigeno. Una volta raggiunti i livelli di zolfo desiderati la scoria viene rimossa dal vaso AOD e il bagno di metallo è pronto per essere spillato.

Uno degli scopi di questa tesi è quello di valorizzare le scorie di acciaieria, in particolare le EAF (da me studiate). Questa è una strategia importante di fronte alla gestione dei rifiuti industriali, in modo tale da poter orientarsi verso un'economia circolare.

Una delle vie per massimizzare la valorizzazione delle scorie di acciaieria è quella di inserirle come aggregati nella produzione di cemento e calcestruzzo.

Inoltre le scorie BOF sono più alcaline e reattive rispetto alle scorie EAF e LF.

Le scorie BOF si potrebbero utilizzare come materiali cementizi supplementari. Per ottenere prestazioni soddisfacenti è necessaria un'aggiunta del 10-20% di scoria BOF.

Un altro aspetto positivo delle scorie BOF è la loro somiglianza con gli aggregati naturali. Avendo un aspetto simile ad una roccia naturale sono facilmente

sostituibili nei calcestruzzi, l'aspetto negativo è ovviamente l'inquinamento prodotto tramite la loro produzione, il quale supera di gran lunga quello creato dalla produzione di scorie EAF, LF, AOD.

Le scorie EAF hanno caratteristiche simili alle BOF, però data la loro minore reattività è in genere preferibile un loro utilizzo come inerti per calcestruzzo e non come legante in sostituzione al cemento [12].

### 1.3: INTRODUZIONE AI MATERIALI LEGANTI

Con il termine legante si intendono tutti quei materiali con proprietà adesive e coesive, che una volta impastati con altri materiali, col tempo fanno presa e raggiungono elevate resistenze meccaniche.

I materiali leganti [64] li possiamo suddividere in due gruppi: leganti aerei (fanno presa con l'acqua e induriscono all'aria, ad esempio: calce, gesso) e leganti idraulici (fanno presa con l'acqua e induriscono anche in presenza di acqua, ad esempio: calce idraulica, cemento).

Nel mio studio sono stati presi in considerazione esclusivamente leganti idraulici.

Il cemento[28-29] è un legante idraulico che acquisisce resistenza meccanica se miscelato con acqua (pasta di cemento) e mantiene la presa anche in condizioni di sovrasaturazione in acqua.

Nel momento in cui al cemento si aggiungono aggregati minerali di granulometria inferiore a 2 mm, si parla di malta; al contrario se tali aggregati minerali sono di granulometria anche superiore a 2 mm, si parla di calcestruzzo.

Quando durante l'idratazione la pasta di cemento (o la malta, o il calcestruzzo) perde progressivamente la lavorabilità, si parla di "presa" e nel momento in cui inizia a sviluppare resistenza meccanica, invece, si parla di "indurimento".

La UNI EN 197-1<sup>13</sup> (Cemento - Parte 1: Composizione, specifiche e criteri di conformità per cementi comuni ) [2, 30] prevede 5 tipi di cemento, 27 sottotipi e 6 classi di resistenza.

Prendendo in considerazione le diverse tipologie di cementi ordinari, a seconda della composizione (vedi figura 1.7) è possibile distinguere:

- 1) CEM I CEMENTO PORTLAND: costituito da una percentuale di clinker di cemento Portland almeno pari al 95%;

---

<sup>13</sup> La norma definisce e specifica 27 distinti prodotti di cementi comuni, 7 cementi comuni resistenti ai solfati, nonché 3 distinti cementi d'altoforno con bassa resistenza iniziale e 2 cementi d'altoforno con bassa resistenza iniziale, resistenti ai solfati e i loro costituenti. La definizione di ogni cemento comprende le proporzioni di combinazione dei costituenti per ottenere questi diversi prodotti in una gamma di nove classi di resistenza. La definizione comprende anche i requisiti che i costituenti devono rispettare e i requisiti meccanici, fisici e chimici dei 27 prodotti e le classi di resistenza. La norma definisce anche i criteri di conformità e le rispettive regole.



- 2) CEM II CEMENTO PORTLAND COMPOSITO /PORTLAND DI MISCELA, il clinker di cemento Portland è il costituente presente in maggior percentuale in combinazione con una o più aggiunte minerali;
- 3) CEM III CEMENTO D'ALTOFORNO, costituiti da clinker di cemento Portland e loppa granulata d'altoforno, la quale è aggiunta in percentuali superiori al 35%, sono previsti in tre sottotipi, ognuno individuato dalla lettera A, B o C, si differenziano in base alla percentuale di loppa presente;
- 4) CEM IV CEMENTO POZZOLANICO, ottenuto per miscela del clinker di cemento Portland con microsilice, pozzolane naturali e naturali calcinate e ceneri volanti. Sono previsti due sottotipi che si differenziano a seconda della percentuale di impiego delle aggiunte pozzolaniche, individuati rispettivamente con la lettera A o B, dopo il numero romano;
- 5) CEM V CEMENTO COMPOSITO, costituito da una miscela di clinker di cemento Portland, loppa d'altoforno, e pozzolane e/o cenere volante. Sono previsti due sottotipi in cui la percentuale della loppa, da una parte, e quella delle pozzolane e della cenere, dall'altra.

Tipi principali	Denominazione dei 27 prodotti (tipi di cemento comune)		Composizione (percentuale in massa <sup>a)</sup> )										Costituenti secondari	
			Costituenti principali											
			Clinker	Loppa di altoforno	Fumo di silice	Pozzolana		Cenere volante		Scisto calcinato	Calcare			
						naturale	naturale calcinata	silicea	calcarea		L	LL		
K	S	D <sup>b)</sup>	P	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cemento Portland alla loppa	CEM IV/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IV/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland ai fumi di silice	CEM IV/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland alla pozzolana	CEM IV/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IV/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IV/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IV/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland alle ceneri volanti	CEM IV/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IV/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IV/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM IV/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland allo scisto calcinato	CEM IV/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM IV/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cemento Portland al calcare	CEM IV/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM IV/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Cemento Portland composito <sup>c)</sup>	CEM IV/A-M	80-88	←----- 12-20 -----→								-	0-5	
CEM IV/B-M		65-79	←----- 21-35 -----→								-	0-5		
CEM III	Cemento d'altoforno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cemento pozzolanico <sup>d)</sup>	CEM IV/A	65-89	-	←----- 11-35 -----→				-	-	-	0-5		
		CEM IV/B	45-64	-	←----- 36-55 -----→				-	-	-	0-5		
CEM V	Cemento composito <sup>e)</sup>	CEM V/A	40-64	18-30	-	←--- 18-30 ---→		-	-	-	-	0-5		
		CEM V/B	20-38	31-49	-	←--- 31-49 ---→		-	-	-	-	0-5		

a) I valori del prospetto si riferiscono alla somma dei costituenti principali e secondari.  
b) La proporzione di fumi di silice è limitata al 10%.  
c) Nei cementi Portland compositi CEM IV/A-M e CEM IV/B-M, nei cementi pozzolanici CEM IV/A e CEM IV/B e nei cementi compositi CEM V/A e CEM V/B i costituenti principali diversi dal clinker devono essere dichiarati mediante la designazione del cemento (per esempio vedere punto 8).

Figura 1.7: Diverse tipologie di cemento. UNI EN 197-1.

Ognuno dei tipi e sottotipi di cemento previsti dalla norma UNI EN 197-1 è disponibile in sei differenti classi di resistenza individuate dalle sigle (vedi figura 1.8):

- 1) 32.5N,
- 2) 32.5R,
- 3) 42.5N,
- 4) 42.5R,

5) 52.5N

6) 52.5R.

La resistenza meccanica definita dalla norma UNI EN 197-1 si riferisce come resistenza a compressione normalizzata, espressa in MPa (Mega Pascal) e sviluppata a 28 giorni di maturazione.

Le lettere maiuscole poste dopo il numero, indicano la velocità di indurimento, rapido indurimento (R), indurimento normale (N), lento indurimento (L) (valevole per cementi con loppa d'altoforno). La definizione della velocità di indurimento, viene valutata andando a misurare la resistenza a 2 giorni, per R e N, invece a 7 giorni per i cementi d'altoforno, i quali sono gli unici a tenere in considerazione la classe L.

CLASSE DI RESISTENZA	RESISTENZA A COMPRESIONE (N/mm <sup>2</sup> )			TEMPO DI INIZIO PRESA min	STABILITÀ (espansione) mm
	Resistenza a breve		Resistenza standardizzata 28 giorni		
	2 giorni	7 giorni			
32.5L*	-	≥ 12	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75
32.5N	-	≥ 16			
32.5R	≥ 10	-			
42.5L*	-	≥ 16	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60
42.5N	≥ 10	-			
42.5R	≥ 20	-			
52.5L*	≥ 10	-	≥ 52,5	-	≥ 45
52.5N	≥ 20	-			
52.5R	≥ 30	-			

Figura 1.8: Classi di resistenza del cemento secondo la norma UNI EN 197-1.

1	2	3	4	5
Proprietà	Metodo di riferimento	Tipo di cemento	Classe di resistenza	Requisiti <sup>a)</sup>
Perdita al fuoco	EN 196-2	CEM I CEM III	Tutte le classi	≤ 5,0%
Residuo insolubile	EN 196-2 <sup>b)</sup>	CEM I CEM III	Tutte le classi	≤ 5,0%
Solfati (come SO <sub>3</sub> )	EN 196-2	CEM I CEM II <sup>c)</sup> CEM IV CEM V	32,5N 32,5R 42,5N	≤ 3,5%
			42,5R 52,5N 52,5R	≤ 4,0%
		CEM III <sup>d)</sup>	Tutte le classi	
Cloruri	EN 196-21	Tutte le classi <sup>e)</sup>	Tutte le classi	≤ 0,10% <sup>f)</sup>
Pozzolanicità	EN 196-5	CEM IV	Tutte le classi	Esito positivo della prova

a) I requisiti sono espressi in percentuale in massa del cemento finale.  
b) Determinazione del residuo insolubile in acido cloridrico e carbonato di sodio.  
c) Il cemento tipo CEM II/B-T può contenere fino al 4,5% di solfato per tutte le classi di resistenza.  
d) Il cemento tipo CEM III/C può contenere fino al 4,5% di solfato.  
e) Il cemento tipo CEM III può contenere più dello 0,10% di cloruri, ma in tal caso si dovrà dichiarare il contenuto massimo di cloruro sull'imballo e/o sulla bolla di consegna.  
f) Per utilizzi nel precompresso, i cementi possono essere prodotti con un requisito inferiore. In tale caso il valore 0,10% deve essere sostituito dal detto minore valore che deve essere dichiarato nel documento di consegna.

Figura 1.9: Proprietà dei vari tipi di cemento.

Ad esempio, per un cemento 42.5R la resistenza a 2 giorni dovrebbe essere maggiore di 20MPa, invece per un cemento 42.5N, la resistenza a 2 giorni, dovrebbe essere maggiore di 10 MPa.

### 1.3.1: CEMENTO PORTLAND

La norma UNI EN 197 cita: “il cemento Portland è un materiale inorganico finemente macinato che, mescolato con acqua, forma una pasta che rapprende e indurisce a seguito di reazioni e processi di idratazione e che una volta indurita mantiene la sua resistenza e stabilità anche sott'acqua”.

Il cemento Portland [28] (vedi figura 1.9) è il più comune tra i cementi utilizzati al giorno d'oggi ed è composto da clinker e frazioni minoritarie di gesso (o solfati di calcio solubili). Seguendo sempre la norma UNI EN 197-1, il clinker deve essere formato da una miscela di silicati di calcio, per almeno i due terzi della massa considerata, e alluminati di calcio, ottenuti dalla cottura ad alta temperatura di calcare e argilla oppure di marna (in questo caso si parla di cementi naturali); inoltre da tenere in considerazione è il rapporto  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , che deve essere maggiore-uguale a 2, infine il contenuto in  $\text{MgO}$  non deve superare il 5% in massa.



*Figura 1.9: Cemento Portland. CEM I 52.5.*

La composizione in ossidi tipica del clinker di un cemento Portland ordinario (CEM I) è: 60-69%  $\text{CaO}$ , 16-26%  $\text{SiO}_2$ , 4-8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4-8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e il restante 3% da altri componenti (principalmente  $\text{SO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ).

La preparazione del cemento Portland avviene in diverse fasi.

La prima è formata da una fase lavorazione, mediante la quale avviene la miscelazione e macinazione delle materie prime fino a raggiungere una dimensione di circa 160 $\mu$ m.

La fase successiva è costituita da un preriscaldamento, le temperature raggiungono i 900°C, in questo modo la calcite presente nei calcari si decompone in CaO e libera CO<sub>2</sub>.

Successivamente il prodotto derivante dal preriscaldamento viene convogliato in un forno orizzontale rotante leggermente inclinato, la cui pendenza è del 3-4% (kiln), dove vengono raggiunte temperature dell'ordine dei 1450 °C.

Terminata la fase di trattamento ad alte temperature, il materiale parzialmente fuso viene raffreddato rapidamente formando dei noduli (noduli di clinker) di dimensioni variabili tra 3 e 20 mm (vedi figura 1.10).



*Figura 1.10: Sfere/noduli di clinker.*

A questo punto il clinker subisce una fase di macinazione e successivamente viene miscelato con piccole quantità di solfato di calcio [Gesso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), Bassanite (CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O), Anidrite (CaSO<sub>4</sub>)] e macinato finemente al di sotto dei 100 $\mu$ m in genere.

L'aggiunta del solfato di calcio ha la funzione di ritardante, ovvero ritarda la presa rapida del cemento idratato senza sviluppo di resistenza meccanica, permettendone la lavorabilità.

La finezza di macinazione influenza la resistenza meccanica a compressione che il cemento può sviluppare (maggiore finezza determina maggiore resistenza sviluppata).

### 1.3.1.1: LE FASI DEL CLINKER

Le principali fasi del clinker [28] sono Alite, Belite, Celite e Ferrite.

Nella tabella 1.5 sono riportate le loro formule chimiche, il minerale, ove possibile, la notazione cementizia e le percentuali in peso tipiche.

Minerale	Fase Pura	Fase clinker	Formula chimica	Notazione cementizia	Percentuale in peso
Hatruite	Silicato tricalcico	Alite	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	$\text{C}_3\text{S}$	50-70 %
Larnite	Silicato dicalcico	Belite	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$\text{C}_2\text{S}$	10 - 30 %
	Alluminato tricalcico	Celite	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{C}_3\text{A}$	5 - 12 %
Brownmillerite	Alluminoferrite tetracalcica	Ferrite	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_4\text{AF}$	5-10 %

Tabella 1.5: Formula chimica, notazione cementizia, percentuale in peso delle fasi principali nel clinker.

Nelle righe sottostanti verrà effettuata una breve descrizione delle fasi del clinker appena accennate:

- Alite ( $\text{C}_3\text{S}$ ): rappresenta il maggior costituente del clinker di cemento Portland ordinario, con una percentuale in peso variabile dal 50% al 70%, (vedi tab.1.5).

L'Alite presente nel clinker non è pura, ma presenta delle sostituzioni ioniche, quali:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  al posto di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{S}^{6+}$  al posto di  $\text{Si}^{4+}$ ; e posso essere fino al 3%-4%.

Le sostituzioni permettono di stabilizzare i polimorfi di alta temperatura, anche dopo il raffreddamento, essi sono stabili anche a temperatura ambiente.

Circa il 70% di alite si idrata nei primi 28 giorni, il restante entro 1 anno.

- Belite ( $\text{C}_2\text{S}$ ): rappresenta il secondo maggior costituente del clinker, dopo il  $\text{C}_3\text{S}$ , con una percentuale tra il 10% e il 30%, (vedi tabella 1.5).

Anche in questo caso, hanno numerose sostituzioni ioniche, il motivo di esse è lo stesso definito in precedenza. In particolare è importante la presenza del polimorfo  $\beta$  (monoclino) che presenta proprietà idrauliche (è reattivo con l'acqua) anziché il polimorfo  $\gamma$  (ortorombico) che risulta inerte.

La Belite reagisce lentamente con l'acqua e il suo contributo alla resistenza è importante se si considerano tempi di maturazione molto maggiori di 28 giorni.

- Celite ( $C_3A$ ): rappresenta una porzione variabile tra il 5% e il 12% (vedi tabella 1.5) all'interno del clinker.

La fase pura (oppure se la sostituzione è inferiore all'1%) ha simmetria cubica e non presenta polimorfismo. Tuttavia  $Ca^{2+}$  può essere sostituito da  $2 Na^+$ , allora la simmetria diventa ortorombica o monoclinica (solo per sostituzione superiore al 5.7%). Anche  $Al^{3+}$  può essere sostituito da  $Fe^{3+}$  e  $Si^{4+}$ . Nel clinker generalmente si rinvengono le forme cubiche e/o ortorombiche.

Il  $C_3A$  idrata molto rapidamente e può generare una presa precoce che non permette una corretta idratazione. Il problema viene risolto aggiungendo solfati di calcio al clinker che hanno effetto ritardante.

- Ferrite ( $C_4AF$ ): rappresenta una porzioni variabile tra 5% e 12% (vedi tabella 1.5) all'interno del clinker.

È una soluzione solida di ossidi di Calcio, Alluminio, Ferro. La simmetria è ortorombica ed è dipendente dal rapporto Al/Fe e dalle sostituzioni ioniche. Tipicamente  $Mg^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  e  $Mn^{3+}$  sostituiscono  $Fe^{3+}$ .

Il clinker deve la sua colorazione scura alla presenza della ferrite. Il contributo allo sviluppo di resistenza meccanica è limitato ai brevi tempi di idratazione (ma comunque non molto significativo).



### **1.3.1.2: L'IDRATAZIONE DEL CEMENTO PORTLAND**

L'idratazione del cemento Portland [28] avviene in seguito a una serie di reazioni chimiche tra le fasi del clinker e l'acqua d'impasto (vedi tabella 1.6).

L'idratazione dei silicati di calcio ( $C_3S$  e  $C_2S$ ) produce principalmente due fasi: silicato di calcio idrato (C-S-H) e idrossido di calcio (Portlandite, CH).

Il silicato di calcio idrato è una fase a scarsa cristallinità. Essa fornisce il maggior contributo allo sviluppo di resistenza meccanica nel cemento. La Portlandite, invece, ha una struttura a strati con una buona sfaldatura basale; in condizioni ideali genera cristalli ben formati.

Da letteratura [28] affinché le reazioni vadano a completamento è necessario un rapporto iniziale acqua/cemento di 0,42. Un rapporto acqua/cemento troppo elevato ( $> 0,5$ ), porta ad uno scarso sviluppo di resistenza meccanica e una scarsa durabilità nel tempo.

L'aggiunta di solfati di calcio al clinker è fondamentale in quanto limitano la reazione degli alluminati di calcio ( $C_3A$ ) con l'acqua. In assenza dei solfati, la rapida formazione di alluminati idrati di calcio porterebbe alla perdita di resistenza meccanica ed a fenomeni fessurazione.

La presenza di solfati di calcio ritarda la presa della pasta di cemento, portando alla formazione di ettringite (trisolfato-alluminato idrato). Essa si sviluppa nella fase iniziale di idratazione della pasta cementizia, portando alla formazione di cristalli aciculari nel perimetro degli alluminati, impedendo/limitando la loro reazione.

<b>Nomi fasi</b>	<b>Formula chimica</b>	<b>Notazione cementizia</b>
Portlandite	$\text{Ca(OH)}_2$	CH
Ettringite (AFt)	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26(\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}_6\text{A}_3\text{H}_{32}$
Silicato di Calcio idrato (C-S-H)		C-S-H
Alluminato di Calcio idrato C-A-H		C-A-H

*Tabella 1.6: Formula chimica, notazione cementizia dei principali prodotti di idratazione del cemento Portland.*

Le fasi iniziali dell'idratazione sono spesso seguite monitorando il flusso di calore mediante misure in calorimetria isoperibolica (vedi capitolo 2.7).

#### 1.4: LOPPA D'ALTOFORNO

La loppa [29] ( o scoria) d'altoforno (Granulated Blust Furnace Slag - GBFS) è un sottoprodotto del processo di produzione della ghisa, durante il quale si formano grandi quantità di scoria liquida di composizione chimica simile al cemento Portland.



*Figura 1.11: Loppa d'altoforno ECOCEM 10  $\mu$ m.*

La scoria acquista caratteristiche idrauliche, esclusivamente se all'uscita dall'altoforno viene raffreddata rapidamente in questo modo si trasforma in granuli porosi a struttura vetrosa (silice amorfa) detti loppa granulare d'altoforno (GBFS-Granulated Blust Furnace Slag).

La loppa d'altoforno Ecocem (GBFS – Granulated Blast Furnace Slag) è composta prevalentemente da una fase amorfa ricca in CaO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reattiva con acqua (dotata quindi di proprietà idrauliche) in soluzioni a pH  $\geq$  12 (reazione pozzolanica).

Questi successivamente vengono macinati in modo da ottenere una polvere di granulometria paragonabile a quella del cemento.

Nel caso in cui sia raffreddata in modo diverso, il materiale verrà utilizzato come inerte, in quanto la frazione vetrosa si trasforma in fasi cristalline stabili, diminuendone la reattività.

La loppa a differenza di altri materiali, ha la capacità di indurire lentamente se miscelata con acqua in assenza di idrossido di calcio.

Se viene aggiunta della calce, la velocità di indurimento aumenta rapidamente; questo comportamento viene definito come attività idraulica latente.

La loppa d'altoforno, se aggiunta in proporzioni variabili al cemento Portland, porta alla formazione di cementi d'altoforno o siderurgici (figura 1.7).

L'accoppiamento loppa-cemento è molto interessante, in quanto la loppa sfrutta la calce liberata dall'idratazione del cemento per velocizzare la sua presa.

Anche in questo caso ci si basa sulla norma UNI EN 197-1, secondo la quale i cementi d'altoforno sono indicati come cementi tipo III (CEM III) mentre la loppa viene individuata con la lettera S (dall'inglese slag).

Il CEM III viene suddiviso in 3 sottotipi (A-B-C) in base alla percentuale di loppa granulata presente, aumentando la percentuale di loppa da A a C.

La loppa essendo lenta a indurire, influisce soltanto nella resistenza meccanica finale, nel breve periodo quello che si registra sarà solo la resistenza dovuta all'idratazione del clinker.

Il cemento d'altoforno presenta delle prestazioni che in alcune situazioni lo rendono più idoneo del cemento Portland.

Il minor tenore di cemento Portland determina i seguenti vantaggi:

- minore sviluppo di calore durante l'idratazione: pertanto il cemento siderurgico è molto utilizzato nei getti massivi come platee di fondazione e dighe;
- maggiore resistenza all'attacco solfatico, minore presenza di Ettringite, sensibile ad attacchi solfatici;
- maggiore resistenza al dilavamento.

## 1.5: INTRODUZIONE AL METACAOLINO

Il metacaolino[29] ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) si ottiene per trattamento termico di caolinite a temperature maggiori di  $550^\circ\text{C}$  ed è il principale reagente per la produzione di geopolimeri. Il metacaolino è utilizzato come materiale con attività pozzolanica<sup>14</sup>, infatti se miscelato con calce ed acqua sviluppa resistenza meccanica.

Con il termine geopolimero si intende quella categoria di materiali sintetici a base di alluminosilicati ad attivazione alcalina con proprietà leganti, potenzialmente utilizzabili in numerosi settori, ma soprattutto in sostituzione del cemento Portland.

I vantaggi dell'utilizzo di geopolimeri [60] sono le emissioni di anidride carbonica, le quali sono molto inferiori rispetto a quelle necessarie per la produzione del cemento Portland, inoltre si ha una maggiore resistenza agli agenti chimici e alla temperatura e le proprietà meccaniche sono migliori anche in condizioni estreme.

Il metacaolino è ottenuto attraverso attivazione termica della caolinite.



*Figura 1.12: Metacaolino Argical M1000.*

---

<sup>14</sup> Attività pozzolanica: il comportamento pozzolanico di un materiale indica la sua capacità di reagire con l'idrossido di calcio per formare composti idraulici simili a quelli che si generano durante l'idratazione del cemento Portland.

## **1.6:PROBLEMA AMBIENTALE DEL RICICLO DELLE SCORIE DI ACCIAIERIE**

Nel triennio 2008-2010 in Italia sono state prodotte annualmente 3 milioni di tonnellate di scorie da forno elettrico d'arco (ciclo rottame, EAF ) e 3.5 milioni di tonnellate di scorie da ciclo integrale (altoforno, BOF), per un totale di circa 7 milioni di tonnellate annue [1].

Le scorie siderurgiche fino a diversi decenni addietro non venivano riutilizzate, ma depositate in apposite discariche [62], le quali imponevano importanti costi di stoccaggio e smaltimento e non pochi problemi ambientali.

Negli ultimi anni si sta studiando profondamente questo problema, in modo da cercare e trovare una soluzione alternata va al classico stoccaggio, limitando i costi e i conseguenti problemi ambientali.

Circa il 70% dei tutti rifiuti generati dai processi siderurgici sono avviati a recupero per ricavarne nuove materie prime o prodotti[1].

Il 100% della scoria d'altoforno (loppa) viene destinata come sottoprodotto alla produzione di cemento; circa il 75% della scoria da forno elettrico viene utilizzata nella realizzazione di opere di ingegneria civile [1].

I residui che si originano dai processi di produzione dell'acciaio, quali la scoria da convertitore, le scorie da forno elettrico aventi caratteristiche idonee, se opportunamente gestiti rappresentano sempre più un'ottima risorsa sostitutiva o complementare dei prodotti derivanti dalle risorse naturali [1].

In determinati casi si possono utilizzare le scorie come leganti, questo permette una riduzione delle emissioni di anidride carbonica derivante dalla produzione del cemento. Inoltre in questo modo si possono ridurre i costi di stoccaggio delle scorie.

Se si considerano i dati e le esperienze disponibili a livello europeo e in tutti i principali Paesi avanzati del mondo, emerge che l'utilizzo degli aggregati di origine siderurgica, aventi caratteristiche idonee per una loro valorizzazione e reimpiego nella realizzazione di nuovi prodotti e manufatti, rappresenta ormai una prassi

consolidata in risposta alla necessità e allo stimolo di realizzare un modello di sviluppo sostenibile, fondato sulla riduzione del consumo di risorse naturali e sulla minimizzazione della produzione di rifiuti [1].

I test e le prove di laboratori a cui sono state sottoposte le scorie siderurgiche hanno confermato la loro somiglianza alle rocce naturali, trattandosi di un materiale composto prevalentemente da calcio, silice e ossigeno. Il Rapporto sulla Sicurezza Chimica (CSR) ha posto in evidenza che la scoria siderurgica non presenta caratteristiche di pericolosità [1].

Secondo il rapporto ambientale di Federacciai, i risultati consolidati derivanti dall'utilizzo di aggregati di origine siderurgica, pongono tali materiali tra gli aggregati sintetici più prestazionali, in termini di:

- riduzione dello sfruttamento delle risorse naturali e del ricorso ad attività impattanti sul territorio quali le cave per l'estrazione di inerti;
- creazione di fonti prossime di approvvigionamento di materia prima, con riduzione del trasporto su gomma e quindi inquinamento;
- risparmio energetico e riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> in quanto si evita di estrarre, lavorare e trasportare materiali di origine naturale;
- costanza nelle caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche conseguenti ai processi produttivi dell'acciaio ben definiti e standardizzati.

### **1.6.2: ECONOMIA CIRCOLARE**

“La sostenibilità è uno dei pilastri dello sviluppo del Paese. Con l'economia circolare le imprese contribuiscono non solo al rispetto dell'ambiente, ma anche ad un'idea di società aperta e inclusiva. A noi spetta l'impegno di raggiungere questo obiettivo, che significa non rubare risorse alle generazioni future” Vincenzo Boccia, Presidente Confindustria.

Con il termine economia circolare si intende un sistema economico pensato per potersi rigenerare da solo. La si può pensare come un economia a rifiuti zero.

L'espressione fa riferimento ad una concezione sia della produzione che del consumo di beni e servizi è qualcosa di più del riciclaggio dei rifiuti è un alternativa rispetto al modello lineare (ad esempio attraverso l'impiego di energie rinnovabili anziché combustibili fossili). Essa prende in considerazione tutto il processo che va dalla produzione di un prodotto al suo diventare rifiuto.

L'economia circolare è un'economia che non solo protegge l'ambiente e permette di risparmiare sui costi di produzione e di gestione, ma produce anche degli utili.

Anche l'idea del riutilizzo delle scorie di acciaieria è nata tenendo in considerazione il concetto di economia circolare, in quanto la scoria intesa come rifiuto viene riciclata e riutilizzata, proteggendo l'ambiente dall'estrazione di aggregati nel caso dell'edilizia, permette la diminuzione dei costi aziendali relativi allo stoccaggio dei 'rifiuti', per portare infine ad avere utili all'azienda stessa.



## CAPITOLO 2: MATERIALI E METODI

### 2.1: I MATERIALI

Nello studio da me effettuato, i materiali ‘inerti’ considerati sono:

- A) sabbia quarzosa (a scopo comparativo come inerte non reattivo);
- B) scoria Valbruna;
- C) scoria Cima.

Nel nostro caso la sabbia è stata considerata come standard e di conseguenza funge da riferimento in tutte le prove effettuate.



Figura 2.1: A) sacchetto sabbia standard; B) scoria Valbruna; C) scoria Cima.

Gli inerti sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico, mineralogico e granulometrico.

I campioni Cima e Valbruna sono scorie di acciaieria provenienti da due aziende appartenenti al distretto veneto-friulano, i campioni sono stati opportunamente premacinati e deferrizzati dalle ditte fornitrici.

Inizialmente è stata raccolta una quantità rappresentativa di materiale per ogni campione di scoria di acciaieria (circa 1 kg), la quale verrà asciugata in forno a 105°C per almeno 24 ore in modo da eliminare l’acqua di superficie.

Per recuperare suddetta quantità, entrambe le scorie siderurgiche sono state quartate, in modo tale da scegliere il materiale da utilizzare nel modo più random possibile.

Dal kg di campione asciutto ne sono stati utilizzati 400 gr per la fase di setacciatura a secco, così da definire la distribuzione granulometrica della scoria.

Anche per la sabbia è stata ricostruita la distribuzione granulometrica, la quale deriva da una media delle due distribuzioni granulometriche delle scorie siderurgiche.

La sabbia standard ha una granulometria, per definizione, variabile da 63  $\mu\text{m}$  a 2 mm. Per ricostruire la frazione fine, inferiore a 63 $\mu\text{m}$ , la sabbia è stata macinata con l'ausilio di un mulino (Retsch RMO) con dispositivo di macinazione in agata elettrico.

## 2.2: ANALISI GRANULOMETRICA

Per effettuare l'analisi granulometrica [33] sono stati utilizzati svariati setacci (figura 2.2) disposti in serie, ognuno dei quali trattiene la frazione di solido i cui granuli hanno dimensioni maggiori dei fori del setaccio.



*Figura 2.2: Setacci utilizzati per la fase di vagliatura.*

Il materiale da setacciare viene adagiato nel vaglio superiore, a maglia più larga (2mm) e con l'ausilio di un vibrovaglio (fig. 2.3), sono state divise le varie frazioni granulometriche dei campioni presi in studio. Il tempo di scuotimento al vibrovaglio è di 5 minuti. La frazione trattenuta nel setaccio a 2mm non viene considerata nella caratterizzazione delle scorie.



*Figura 2.3: Vibrovaglio da laboratorio.*

Oltre a setacciare le scorie Valbruna e Cima, anche per la sabbia è stata effettuata una fase di setacciatura, così da poter ricostruire una curva granulometrica media rispetto alle curve della scoria Cima e della scoria Valbruna.

Nelle figure 2.4-2.11 si osservano le due scorie setacciate.



*Figura 2.4: Scoria Valbruna, frazione superiore a 2mm.*



*Figura 2.5: Scoria Cima, frazione superiore a 2mm*



*Figura 2.6: Scoria Valbruna, trattenuto a 200  $\mu\text{m}$ .*

*Figura 2.7: Scoria Valbruna, trattenuto a 100  $\mu\text{m}$ .*



*Figura 2.8: Scoria Valbruna, trattenuto a 30  $\mu\text{m}$ .*



*Figura 2.9: Scoria Cima, trattenuto a 200  $\mu\text{m}$ .*

*Figura 2.10: Scoria Cima, trattenuto a 100  $\mu\text{m}$ .*



*Figura 2.11: Scoria Cima, trattenuto a 30  $\mu\text{m}$ .*

Questo lavoro preliminare è stato effettuato in vista della classificazione mineralogica per granulometria.

### 2.3: IL SEM (SCANNING ELECTRON MICROSCOPE )

Il SEM [38-39] (Scanning Electron Microscope) è pensato per l'acquisizione di immagini ad alto ingrandimento ed è uno strumento adatto allo studio del contrasto morfologico e compositivo.

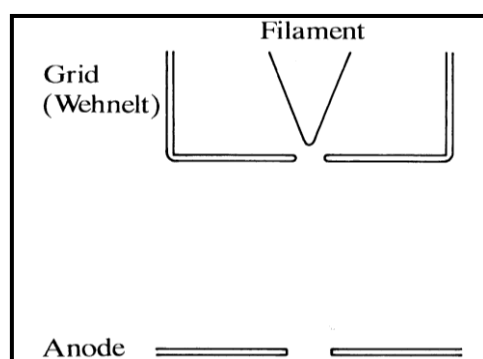
Le immagini sono prodotte dall'interazione tra un fascio di elettroni accelerato e il campione. Il campione viene 'scannerizzato' dal fascio elettronico.

Il SEM sfrutta gli elettroni secondari (SE) e gli elettroni retrodiffusi/ backscattered (BSE), i quali vengono raccolti da detector e ritrasformati in immagini su di uno schermo.

Il fascio elettronico è prodotto in una colonna, la quale opera ad elevate differenze di potenziale. L'emettitore di elettroni è comunemente un filamento in Tungsteno o un cristallo di esaboruro di Lantanio ( $\text{LaB}_6$ ), il quale emette elettroni per effetto termoionico.

Il filamento/cristallo funge da catodo per il fascio elettronico mentre come anodo verrà utilizzata una placca con un'apertura che lascia passare gli elettroni. Un terzo componente è il cosiddetto "grid", un'ulteriore placca lavorata che limita il campo di emissione verso l'anodo ha le dimensioni della punta del filamento (figura 2.12).

Gli elettroni vengono focalizzati sul campione attraverso sistemi di fenditure e lenti elettromagnetiche.



*Figura 2.12: rappresentazione schematica degli elementi presenti all'interno della colonna di un SEM (immagine tratta dal corso di metodologie analitiche).*

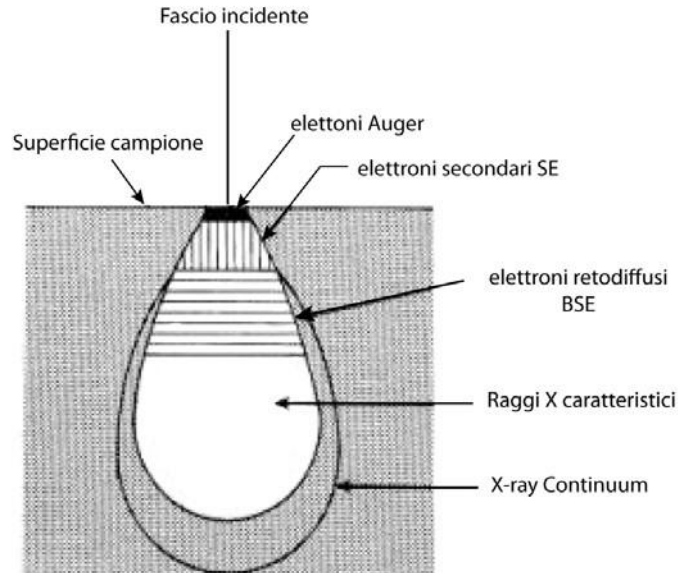
All'interno dello strumento vengono mantenute le condizioni di vuoto attraverso un sistema di pompe per evitare un'interazione negativa tra il fascio e le particelle d'aria.

L'interazione tra il campione e il fascio di elettroni può essere di tipo elastico o anelastico. Quella elastica si osserva quando gli elettroni subiscono una deviazione dalla traiettoria iniziale dopo aver impattato con il campione, tuttavia senza dissipare la loro energia iniziale. Invece con l'interazione anelastica, si ha sempre una deviazione degli elettroni, ma è associata una perdita di energia.

Nella figura 2.13 vengono rappresentati i vari effetti prodotti dall'interazione tra il fascio e il campione, essi vengono diversificati a seconda della profondità alla quale avvengono nel campione:

- **Elettroni Auger:** sono emessi dalla parte più superficiale del campione e danno informazioni specifiche dell'atomo colpito.
- **Elettroni secondari:** sono emessi ad una profondità di qualche nanometro, questi elettroni non appartengono al fascio incidente, ma al campione stesso e sono fondamentali per creare immagini 3D dell'oggetto indagato, anche in assenza di contrasto chimico.
- **Elettroni retrodiffusi:** provengono da profondità maggiori dei precedenti, appartengono al fascio incidente, dipende fortemente dal numero atomico medio del campione, è per quest'ultimo motivo che sono sistematicamente utilizzati per distinguere le diverse fasi presenti all'interno del campione; il tono di grigio osservato varia esclusivamente in funzione del numero atomico medio ( $Z$ ) di ogni fase.

- **Raggi X caratteristici e Raggi X continui:** raggi X emessi dagli atomi una volta investiti ed eccitati dal fascio elettronico.



*Figura 2.13: Nell'immagine si può osservare la 'pera di eccitazione', ovvero quella porzione di volume del campione all'interno della quale avviene l'interazione con il fascio incidente. Il nome è preso dalla sua forma caratteristica (immagine tratta dal corso di metodologie analitiche).*

L'area colpita dal fascio di elettroni viene definita 'pera di eccitazione' (figura 2.13).

Per l'acquisizione delle immagini è stato utilizzato il SEM CamScan MX 3000, le cui caratteristiche principali sono riportate in tabella 2.1.



<b>caratteristiche SEM</b>	sorgente elettroni	W, LaB <sub>6</sub>
	risoluzione	3.5 nm (W), 2.5 nm (LaB <sub>6</sub> ),
	Voltaggio massimo	40 KV
	range Zoom	3 – 1*10 <sup>5</sup> x dipende dalla risoluzione
	risoluzione immagine digitale	fino a 2560 x 2048 pixels
<b>setup strumentale</b>	sorgente elettroni	LaB <sub>6</sub>
	Zoom	50x -800x
	risoluzione immagine acquisite	2560 x 2048 pixels (1 pixel = 0.5 μm)
	immagini per campione	12-15

*Tabella 2.1: Caratteristiche del SEM utilizzato e set-up strumentale applicato.*

### **2.3.1: PREPARAZIONE DELLE SEZIONI PER IL SEM**

I campioni studiati al SEM sono le sezioni sottili dello spessore di 30  $\mu\text{m}$  delle scorie Cima e Valbruna, inglobate in resina, in quanto il materiale fornitoci è sciolto.

Nel momento in cui è necessario un'analisi al SEM, le sezioni sottili devono venire metallizzate. I campioni sono stati ricoperti con un sottile strato ( $\sim 10$  nm) del materiale conduttivo.

### **2.3.2: ANALISI CHIMICA PUNTUALI E ANALISI DELLE IMMAGINI**

Con l'ausilio del sistema di microanalisi semi-quantitativa EDAX sono state effettuate analisi puntuali, per ognuna delle quali è stato posizionato un punto identificativo nella relativa immagine (vedi capitolo 3.1.2).

Come in precedenza, anche in questo caso è stata effettuata un analisi delle immagini, a scopo puramente qualitativo e necessario per comprendere al meglio i diversi toni di grigio nelle singole immagini.

Le immagini sono state elaborate con l'ausilio di due programmi: ImageJ [41] e MultiSpec [42].

ImageJ è stato utilizzato all'inizio dell'elaborazione, applicando dei filtri e lavorando su luminosità e contrasto, in modo tale da rendere più nitida l'immagine. Inoltre è stato utilizzato nella fase finale di segmentazione dell'immagine.

MultiSpec, invece, è stato utilizzato per la formazione di un immagine in falsi colori, la quale permette di vedere a colpo d'occhio le differenti fasi.

## 2.4: FLUORESCENZA A RX, SPETTROMETRO XRF, DETTAGLI TECNICI E METODI SPERIMENTALI UTILIZZATI

La Fluorescenza a raggi X [43-44] permette di conoscere le concentrazioni in ossidi e degli elementi presente nel campione indagato.

La fluorescenza di raggi X è un fenomeno di fluorescenza nella regione dello spettro elettromagnetico dei raggi X. Una transizione elettronica provoca l'emissione di raggi X con una specifica energia uguale alla differenza tra i valori energetici del livello iniziale e finale.

In virtù della quantizzazione dei livelli energetici nell'atomo, ogni valore di frequenza emessa corrisponde ad un particolare elemento, le radiazioni emesse sono, per tanto, definite come caratteristiche.

Tale principio permette di identificare gli elementi attraverso indagini spettroscopiche.

Lo spettrometro XRF [45-46] (figura 2.14) è uno strumento che permette la dispersione dei raggi X e ne misura la loro intensità. Lo spettrometro di Bragg (figura 2.15) (WDS, wavelength dispersion system) si basa sulla geometria  $\theta$ - $2\theta$ , utilizzando un goniometro con il cristallo monocromatore (analizzatore) che ruota attorno all'asse del goniometro con velocità angolare  $\omega$  e un contatore che ruota attorno allo stesso asse con velocità angolare  $2\omega$ .

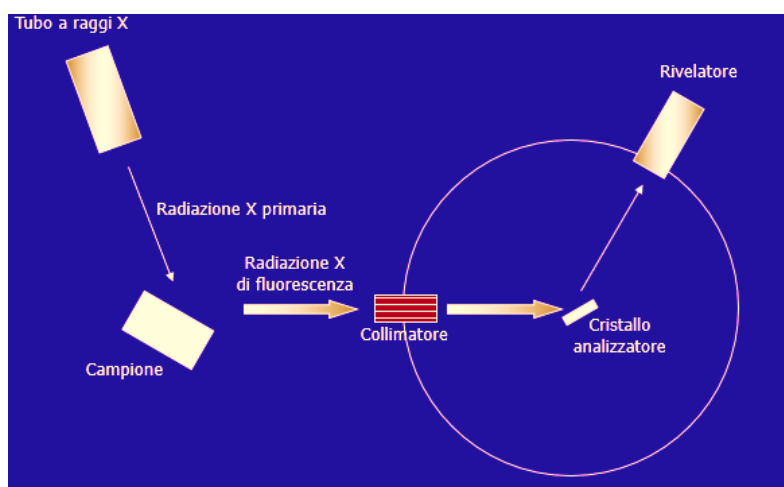


Figura 2.14: Schema di uno spettrometro XRF (immagine tratta dal corso di metodologie analitiche).

I componenti fondamentali di uno spettrometro consistono in un tubo a raggi X che irradia il campione, un sistema di collimazione primario, uno o più cristalli analizzatori (disperde i RX), un sistema di collimazione secondario e un detector.



*Figura 2.15: Spettrometro sequenziale WDS Philips PW2400 presente nel laboratorio di spettrometria XRF nel dipartimento di Geoscienze dell'università degli studi di Padova [47].*

La spettrometria XRF permette di eseguire analisi chimiche qualitative (si basa sulle misure delle lunghezze d'onda di emissione e sul riconoscimento delle relative specie atomiche) e quantitative (viene utilizzata come analisi di confronto, si prende in considerazione la proporzionalità tra l'intensità di una certa emissione X caratteristica e la concentrazione dell'elemento emittente).

La procedura analitica che generalmente viene seguita è la seguente [47]:

- Determinazione della perdita al fuoco (L.O.I).
- Preparazione dei campioni in perla.
- Analisi dei campioni con lo spettrometro sequenziale WDS Philips PW2400.
- Determinazione del contenuto in FeO tramite permanganometria.

Nel nostro dipartimento abbiamo cristalli analizzatori che permettono di esaminare elementi con numero atomico medio superiore a 9.

<b>caratteristiche spettrometro XRF Modello sample changer Philips PW2510</b>	Sorgente RX	Rodio (3 kW di potenza massima)
	Cristalli analizzatori	5 cristalli analizzatori
	Contatore proporzionale a flusso di gas e scintillatore	2 contatori
	Collimatori	3 collimatori (150 µm, 300 µm e 700 µm)
	Filtri	4 filtri (150 µm, 300 µm e 700 µm)
	Portacampioni	30
	Standard	70
	Precisione strumentale	0.6% per gli elementi maggiori e 3% per gli elementi in traccia
	Accuratezza	entro 0.5% per Si minore del 3% per gli altri elementi maggiori minore del 5% per gli elementi in traccia
Limiti di rivelabilità	elementi maggiori Al, Mg e Na entro 0.01% entro lo 0.2% per Si entro 0.005% per Ti, Fe, Mn, Ca, K e P. elementi in traccia sono in ppm: Sc = 5, V = 5, Cr = 6, Co = 3, Ni = 3, Cu = 3, Zn = 3, Ga = 5, Rb = 3, Sr = 3, Y = 3, Zr = 3, Nb = 3, Ba = 10, La = 10, Ce = 10, Nd = 10, Pb = 5, Th = 3, U = 3.	

*Tabella 2.2: Specifiche spettrometro XRF presente nel dipartimento di Geoscienze dell'università degli studi di Padova (figura 2.18).*

Il campione da noi utilizzato è una compressa. Durante la preparazione delle compresse si deve portare particolare attenzione alla loro densità e omogeneità, inoltre è difficile eliminare difetti fisici; per questo spesso si utilizzano perle.

Queste analisi permetteranno di conoscere: la composizione in ossidi del campione per gli elementi maggiori ed in ppm per gli elementi minori e in traccia, la basicità ed inoltre verranno utilizzate come analisi di confronto con le altre tecniche analitiche.

### 2.4.1: PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER LA FLUORESCENZA A RAGGI X

La preparazione di una compressa per un'analisi XRF avviene per step:

- Il materiale da analizzare deve essere frantumato e ridotto in polvere con un mortaio in agata;
- Sono necessari 5 g di materiale avente una granulometria inferiore a  $50\mu\text{m}$ ;
- È possibile effettuare l'aggiunta, facoltativa, di un liquido legante (poche gocce);
- La polvere viene inserita e compressa in una pastiglia, definita 'compressa' (figura 2.17), sfruttando un cilindro in acciaio;
- Spesso si utilizza una pressa la quale raggiunge una compressione di  $6\text{t}$  per  $\text{inch}^2$ ,
- Il campione è pronto per essere inserito nello spettrometro XRF per effettuare l'analisi.



*Figura 2.16: Materiale necessario per creare una compressa in modo manuale.*



*Figura 2.17: Compresse pronte.*

## 2.5: DIFFRAZIONE DA POLVERI

L'equazione fondamentale della diffrazione, elaborata da W.H. Bragg e W.L. Bragg nel 1913 [34] è:

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

Questa legge mi permette di interpretare la diffrazione come una riflessione discontinua dei raggi X di lunghezza d'onda  $\lambda$  da parte di successioni di piani reticolari equispaziati (a distanza interplanare  $d$ ) secondo angoli di incidenza  $\theta$  rispetto ai piani  $hkl$  ( $n$  è l'ordine della riflessione).

Una polvere è un materiale policristallino ideale ed è l'insieme di un numero molto elevato di cristalliti distribuiti in modo caotico, la loro dimensione ideale è 1-5  $\mu\text{m}$ .

Ad ogni cristallite è associato un reticolo reciproco<sup>15</sup>, inoltre è possibile misurare le diffrazioni di tutti i piani reticolari contemporaneamente in quanto si assume che l'orientazione dei cristalliti sia caotica. La polvere rappresentante il campione scelto, viene inserita in un portacampioni piatto oppure in un capillare, i quali grazie ad una continua rotazione durante le misure permettono di aumentare la rappresentatività statistica dei piani reticolari. Le serie di piani aventi la stessa distanza interplanare  $d$ , associati ad ogni reticolo reciproco, danno luogo ad una falda conica di effetti di diffrazione che interseca la sfera di riflessione secondo una circonferenza. Si avrà quindi una circonferenza per ogni famiglia di piani reticolari che entra in diffrazione.

La circonferenza sarà realmente visibile solamente utilizzando un fascio parallelo di raggi x e un detector areale, in un diffrattometro da laboratorio si ha un detector puntuale, quello che si osserva saranno dei punti.

---

<sup>15</sup> Il reticolo reciproco è un'astrazione matematica che permette di descrivere in modo semplice il reticolo cristallino come reticolo di diffrazione dei raggi X. Nel reticolo reciproco, i piani reticolari sono espressi tramite nodi ben distinti che si allontanano dall'origine all'aumentare del valore degli indici. Il reticolo reciproco è caratterizzato da un solo nodo per ogni serie di piani  $hkl$ . Il reticolo reciproco descrive in modo semplice il reticolo diretto associato ad una fase cristallina, indipendentemente dalla sua estensione.



Mediante l'ausilio di un software di acquisizione dati si ottiene un diffrattogramma avente in ascissa l'angolo  $2\theta$  e in ordinata le intensità misurate degli effetti di diffrazione. Ad ogni picco di diffrazione si associa una o più successioni di piani reticolari. Si possono in questo modo associare gli angoli di diffrazione di Bragg ai piani reticolari delle fasi cristalline, determinare i parametri di cella elementare ed identificare le fasi presenti.

Il diffrattometro da polveri è composto da:

- Una sorgente di raggi X,
- Un portacampione,
- Un detector.

Le possibili geometrie di acquisizione dei raggi X diffratti sono svariate, tuttavia quelle più utilizzate sono la geometria "Bragg-Brentano" che utilizza portacampione piatto, e la geometria Debye- Scherrer che utilizza il capillare.

Le caratteristiche fondamentali della geometria Bragg-Brentano sono: (figura 2.18):

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

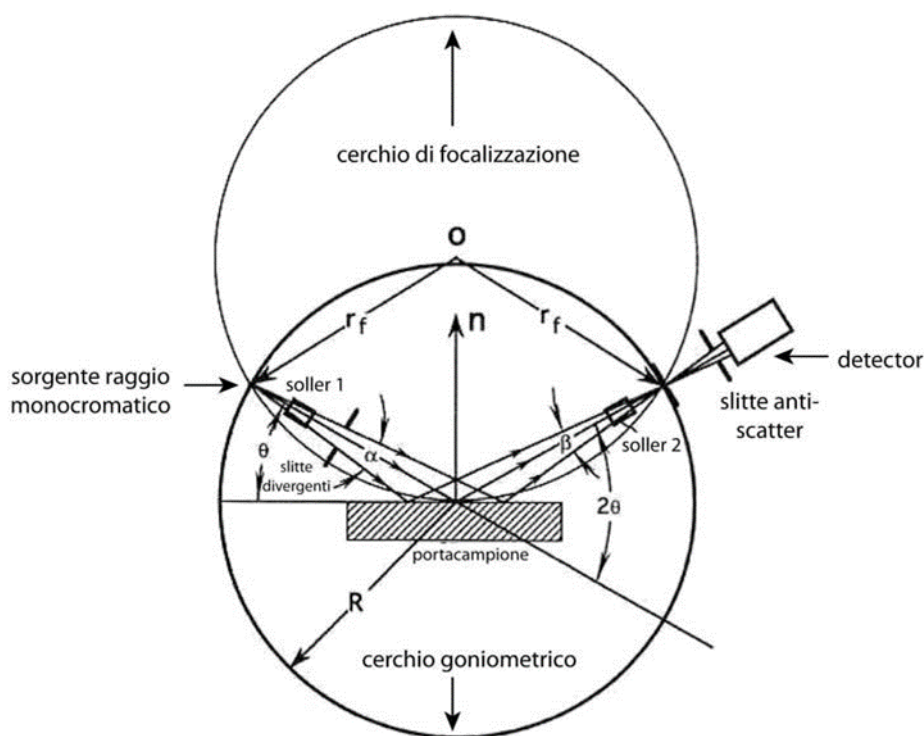


Figura 2.18: Rappresentazione schematica della geometria Bragg-Brentano (geometria parafoalizzante) in riflessione.

La geometria Bragg-Brentano viene definita anche geometria parafoalizzante, in quanto il raggio del cerchio di focalizzazione varia al variare di  $2\theta$  e solo mantenendo il portacampione tangente al cerchio di focalizzazione si soddisfa la condizione di focalizzazione dei raggi diffratti sul detector.

I dati ricavati dal diffrattometro a raggi X, posso elaborarli in diversi modi:

- Analisi qualitativa,
- Analisi quantitativa.

L'analisi qualitativa mi permette di conoscere esclusivamente quali fasi sono presenti all'interno del nostro campione, invece con un'analisi quantitativa [35] possiamo conoscere, oltre alle fasi mineralogiche anche in che percentuale sono presenti all'interno del campione. Per quantificare le fasi presenti ci si aiuta con l'aggiunta di uno standard interno (zincite [ZnO], nel mio caso specifico,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in quantità nota, in genere le quantità di standard interno aggiunte variano tra il 10% e il 20% in peso del campione. L'aggiunta dello standard interno

permette di stimare la quantità di amorfo/fasi non riconosciute presenti all'interno del campione.

Il metodo Rietveld [36] pone le sue basi su un modello fisico matematico dell'intero pattern di diffrazione di un materiale policristallino, da confrontare con un pattern misurato, con l'obiettivo di affinare le strutture cristalline.

Il metodo è stato creato da Hugo Rietveld nel 1969 e descritto nell'articolo: "A profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures" [36].

Questa tecnica rientra nella categoria "Whole Powder Profile Fitting" (WPPF) [78-79].

Una volta raccolto il pattern di diffrazione da polveri, ogni punto di misura ( $Y_i^{obs}$ ) viene messo in relazione con il corrispettivo ( $Y_i^{calc}$ ) mediante la seguente relazione ( $Y$  indica i conteggi per secondo nel singolo punto  $i$ ):

$$Y_i^{calc} = k Y_i^{obs}$$

dove 'k' è un fattore di scala.

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

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

Dove:  $W_i$  è un peso assegnato al punto  $i$  di misura.

$\Phi$  = funzione minimizzata

Successivamente si deve cercare di ottimizzare tutti i parametri utilizzati per generare il pattern calcolato in modo da ridurre al minimo  $\Phi$  (riduzione ai minimi quadrati).

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

$$Y_i = b_i + K \sum_{j=1}^m I_j y_j(x_j)$$

Se si considera una miscela polifasica, si dovrà tenere in considerazione la sommatoria della costante K:  $\sum K_i$

Dove K è il fattore di scala della singola fase mineralogica.

Nella funzione sovrascritta:

- $b_i$  = rappresenta il rumore di fondo, il quale può essere descritto da diverse funzioni analitiche di ordine n.
- K = è il fattore di scala.
- $I_j$  = mi definisce l'intensità del riflesso di Bragg:  $I_j \propto |F_j|^2$
- $y_j(x_j)$  = mi definisce la forma del picco la quale è data dalla convoluzione di diverse funzioni:

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

- J = allargamento strumentale;
- W = dispersione della lunghezza d'onda del raggio incidente;
- B = contributo del campione;
- b = contributo del rumore di fondo.

L'allargamento del picco viene solitamente quantificato dalla " Full Width at Half Maximum" FWHM (H).

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

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

Tornando all'intensità del riflesso di Bragg essa è descritta da un'equazione molto complessa data dalla moltiplicazione di diversi fattori e costanti, però riassumendo, possiamo dire che l'intensità del riflesso di Bragg è proporzionale al modulo quadro del fattore di struttura.

Nelle righe seguenti viene brevemente descritta la tipologia di strumento utilizzato e il relativo set up.

Le misure in diffrazione da polveri sono state eseguite utilizzando un diffrattometro Panalytical X'PertPro in geometria Bragg Brentano. I dettagli sperimentali sono riportati in tabella 2.3.

<b>Diffrattometro</b>	Goniometro	0-2 $\theta$ , raggio 240 mm
	Sorgente	Cu K $\alpha_{1,2}$ ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )/ Co K $\alpha_{1,2}$ ( $\lambda = 1.78 \text{ \AA}$ )
	Generatore	40 mA, 40 kV
<b>Ottiche Incidenti</b>	Slitte divergenti	0.25 o 0.5 ° fisse
	Slitte antiscatter	1 ° fisse
	Slitte soller	0.04 radianti
<b>Ottiche riceventi</b>	Monocromatore	Nichel/ Ferro
	Slitte soller	0.04 radianti
	Detector	X'Celerator / PixCel
<b>Scansione</b>	Range Angolare	4-79/3-84 °2 $\theta$
	Step	0.020/0.017 °2 $\theta$
	Temperatura	25 °C

Tabella 2.3: Dettagli sul set-up strumentale utilizzato per la parte diffrattometrica.

In diffrazione sono state eseguite le seguenti analisi:

- a) analisi qualitativa dei campioni Valbruna e Cima tal quali;
- b) analisi qualitativa dei provini maturi a 28giorni: serie 1 e serie 2;
- c) analisi quantitativa del campione Cima vagliato;
- d) analisi semi-quantitativa del campione Valbruna vagliato.

### 2.5.1:PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER XRPD

Per effettuare le analisi qualitativa/quantitativa in diffrazione a raggi X da polvere è fondamentale la preparazione del campione.

Per la preparazione del campione sono stati utilizzati 3-4 grammi di campione diluiti in Etanolo puro al 99% e micronizzati<sup>16</sup>. In questo modo si ottiene un materiale policristallino ideale, cioè una polvere avente una granulometria pari o inferiore a 5 $\mu$ m. Dopo la micronizzazione, il composto liquido è stato posto in un piattino in vetro e lasciato ad asciugare.



Figura 2.19: Micronizzatore/mulino a sfere.

Lo standard interno a me utilizzato è zincite (ZnO), il quale è stato aggiunto in una percentuale pari al 10% del peso del campione utilizzato, altri standard interni possono essere: corindone ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

---

<sup>16</sup> Il micronizzatore (figura 2.19) o mulino a sfere è un tipo di mulino utilizzato per macinare materiali in polvere finissima, esso è utilizzato in svariati campi: geologico, minerario, medico, industriale, ecc. I mulini a sfere ruotano attorno ad un asse orizzontale, sono parzialmente riempiti con il materiale da tritare più i mezzi di macinazione, che possono essere elementi diversificati, come sfere in ceramica, ciottoli di selce e biglie in acciaio inox. All'interno si verifica un effetto a cascata che riduce il materiale in polvere finissima inferiore o pari a 5  $\mu$ m.

Tutti i campioni, dopo averli ridotti in polvere e aggiunto lo standard interno, ove necessario, vengono posizionati all'interno di un portacampione da 27mm (figura 2.20) di diametro, sfruttando la tecnica della retrocarica.



*Figura 2.20: Campione di scoria Valbruna con granulometria inferiore-uguale a 71  $\mu\text{m}$ . Il campione è stato preparato per un'analisi qualitativa. Esso è sito all'interno di un portacampione da 27mm utilizzando la tecnica della retrocarica.*

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

Le strutture cristalline utilizzate per il raffinamento Rietveld verranno descritte nel capitolo dei risultati (vedi capitolo 3.1.3).

Nella scoria Cima è stato effettuato il raffinamento Rietveld, i parametri utilizzati durante il raffinamento sono:

- Background con funzione polinomiale;
- Correzione per il sample displacement;
- Fattore di scala;
- Parametri di cella e variabili di profilo (solo W) solo per le fasi maggiori.

## 2.6: PREPARAZIONE DEGLI IMPASTI CEMENTIZI

Per la caratterizzazione delle prestazioni meccaniche delle malte cementizie contenenti le scorie sono state sfruttate 3 diverse serie di provini cementizi nelle quali si varia il tipo di legante preso in considerazione:

- serie 1: Inerte/CEM I R (Rossi);
- serie 2: Inerte/CEM I + LOPPA ECOCEM 10  $\mu$ m;
- serie 3: Inerte/CEM I + M1000.

Gli impasti sono stati preparati con un rapporto inerte/legante 50:50 e un rapporto acqua/legante (w/b) variabile a seconda del tipo di serie:

- serie 1: rapporto w/b pari a 0,5;
- serie 2: rapporto w/b pari a 0,6;
- serie 3: rapporto w/b pari a 0,8;

Il rapporto acqua/legante varia per questioni di lavorabilità dell'impasto.

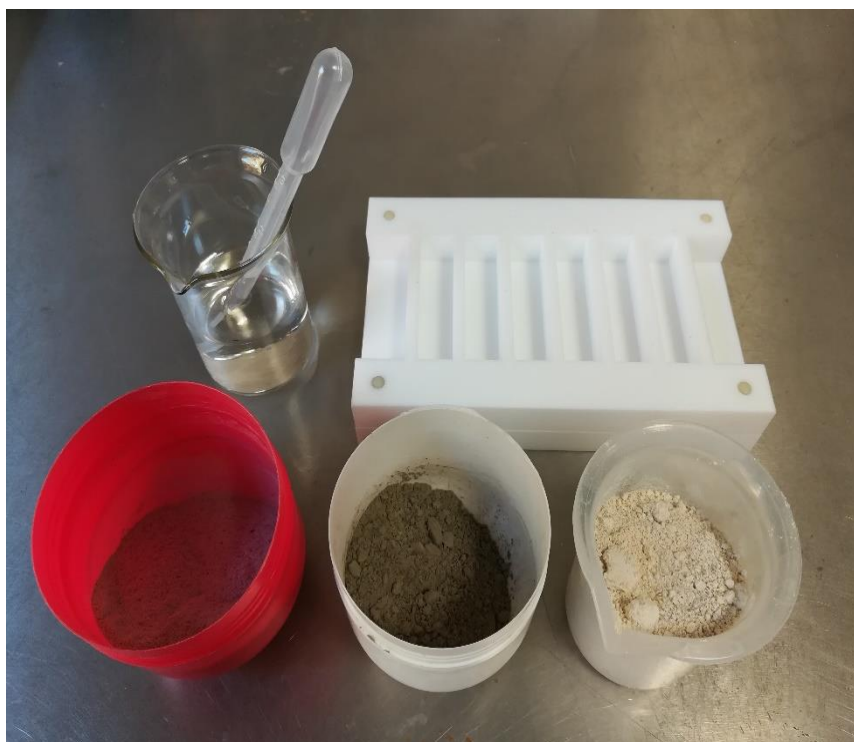
La realizzazione dei provini consiste nella preparazione di un impasto cementizio a base di scorie o sabbia, le quantità in peso in grammi che sono state utilizzate per la preparazione delle varie miscele sono riportate nella tabella 2.4:

IMPASTO	LEGANTE (g)			INERTE (g)			ACQUA		
	CEMENTO (CEM I)	LOPPA (ECOCEM10 $\mu$ m)	METACALCI (M1000)	Sabbia	Scoria Cima	Scoria Valbruna	Sabbia	Scoria Cima	Scoria Valbruna
SERIE 1	80			80			40		
	80				80			40	
	80					80			40
SERIE 2	40	40		80			48		
	40	40			80			48	
	40	40				80			48
SERIE 3	40		40	80			64		
	40		40		80			64	
	40		40			80			64

Tabella 2.4: Quantità in peso dei componenti presenti nelle varie miscele, utilizzati per creare le malte.



Ogni impasto è stato miscelato con un agitatore ad asta per 3 minuti con velocità di 600 giri/min, dopo di che esso viene versato all'interno di un cassero in teflon il quale funge da stampo per i nostri provini, ogni cassero contiene 6 provini delle dimensioni di 15mm X 15mm X 60mm (fig. 2.21).



*Figura 2.21: Nell'immagine, partendo da sinistra osserviamo: becher in vetro con acqua e pipetta per dosarla, all'interno contenitore rosso si ha la scoria Valbruna, all'interno del contenitore bianco il cemento CEM I, all'interno del becher in plastica il metacaolino M1000; infine si nota il cassero in teflon, all'interno del quale viene versata la malta.*

Dopo 24-48 ore i provini vengono scasserati e lasciati a maturare in condizioni di un ambiente saturo in acqua per 15 e 28 giorni e successivamente effettuati test di resistenza meccanica, i quali verranno discussi nel capitolo 3.1.5.

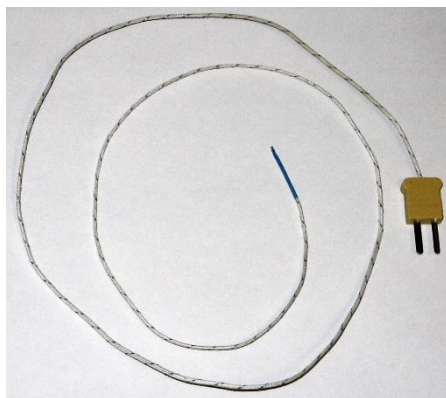
## 2.7: CALORIMETRIA ISOPERIBOLICA, DETTAGLI TECNICI E METODI SPERIMENTALI UTILIZZATI

La calorimetria isoperibolica [48-49] mi permette di misurare lo scambio di calore che avviene durante un processo (nel caso specifico si tratta di una reazione di idratazione). È un metodo non invasivo e non distruttivo per il campione considerato, inoltre permette di capire quando iniziano e finiscono le reazioni all'interno del campione stesso.

I calorimetri isoperibolici sono apparecchiature molto semplici formate da un termostato e da un termometro. Essi consentono di ottenere risultati molto simili a quelli dei calorimetri isotermi, senza necessitare di complessi sistemi di regolazione e monitoraggio della temperatura.

In condizioni isoperiboliche viene mantenuta costante la temperatura dell'ambiente esterno al campione e si misura la variazione di temperatura del campione.

Nel nostro caso non è stato utilizzato un vero e proprio calorimetro, ma sono state utilizzate delle termocoppie per le misure della temperatura del campione e dei



*Figura 2.22: Termocoppia con trasduttore.*

contenitori isolanti per minimizzare la dispersione di calore verso l'esterno del contenitore (Figura 2.22) [50].

Il calore di idratazione è quel calore che si sviluppa durante l'idratazione di un materiale, nel caso specifico del cemento o della loppa d'altoforno.

Come riferimento per la serie 1 è stato considerato il CEM I 52.5 R miscelato al 50% con sabbia e con rapporto acqua/legante di 0,5; per la serie 2 è stato considerato il CEM III/A (CEM I 52.5 R+LOPPA ECOCEM 10 $\mu$ m), anche in questo caso miscelato con sabbia al 50% e con rapporto acqua/legante di 0,5.

## **2.8: PROVE DI RESISTENZA MECCANICA A COMPRESSIONE E A TRAZIONE INDIRETTA, DETTAGLI TECNICI E METODI SPERIMENTALI UTILIZZATI**

Le prove di resistenza meccanica [51-52] sono state effettuate presso il Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale (ICEA), grazie all'ausilio di una pressa Galdabini Sun 60 (600000N) (figura 2.23) applicando una carico di  $5\mu\text{m/s}$  fino a rottura.



*Figura 2.23: Pressa Galdabini Sun 60 per prove di resistenza meccanica.*

Per effettuare le prove di resistenza meccanica, è necessaria la preparazione di una serie di provini di dimensioni adatte e di forma regolare.

I provini costruiti derivano da tre miscele diverse:

- Serie 1: inerte/CEM I 52.5 R (Rossi)
- Serie 2: inerte/CEM I + LOPPA ECOCEM  $10\mu\text{m}$
- Serie 3: inerte/CEM I + MK 1000

Gli inerti utilizzati sono tre:

- Sabbia, il riferimento.
- Scoria Valbruna.
- Scoria Cima.

Per ogni serie sono stati effettuati 18 provini (6 per ogni tipo di inerte), di cui tre sono stati utilizzati per le prove di resistenza meccanica a 15 giorni ed i restanti 3 a 28 giorni; per un totale di 54 provini.

Gli impasti sono stati prodotti miscelando per tre minuti, con l'ausilio di una agitatore ad asta IKA, inerte, legante e acqua.

Per la realizzazione dei provini non è stata seguita pari passo la normativa UNI EN 196-1<sup>17</sup> ( Metodi di prova dei cementi – Determinazione delle resistenze meccaniche) secondo la quale il rapporto legante/inerte è 1 a 3 e il rapporto acqua/legante è pari a 0,5.

Nel nostro caso, il rapporto legante/inerte è 1 a 1 e il rapporto acqua/legante è variabile a seconda della serie di provini presa in considerazione ( serie 1 è pari a 0,5, serie 2 è 0,6 e serie 3 è 0,8). Il motivo principale per il quale non è stata rispettata la normativa è perché essa tratta come unico inerte la sabbia standard, le scorie siderurgiche non hanno la stessa granulometria di suddetta, perché esse non sono totalmente inerti, perché hanno proprietà chimico-mineralogiche diverse e perché sono stati riscontrati problemi di lavorabilità dell'impasto.

Una volta preparato l'impasto, esso viene versato in un cassero in teflon e lasciato 24-48 ore a maturare in un umidificatore in condizioni di umidità relativa del 99%. Terminato il periodo di maturazione, i provini vengono scasserati e posizionati sempre all'interno di suddetto umidificatore fino al momento in cui verranno effettuate le prove di resistenza meccanica a 15 e 28 giorni.

Per misurare lo sforzo a compressione e di trazione indiretta di ogni provino, è necessario conoscere, le dimensioni e la densità di suddetti.

---

<sup>17</sup> La norma descrive un metodo per la determinazione delle resistenze a compressione e flessione delle malte di cemento.

Sample	n.	Peso (g)	Densità (g/cm <sup>3</sup> )	AVG Densità (g/cm <sup>3</sup> )	L (mm)	b (mm)	h (mm)
S05_15gg	1	27,78	2,21	2,15	60,25	13,80	15,10
	2	28,10	2,10		60,35	14,40	15,40
	3	28,78	2,14		60,15	14,60	15,30
S05_28gg	4	28,54	2,15	2,12	60,40	14,45	15,20
	5	28,02	2,13		60,25	14,50	15,05
	6	27,68	2,08		60,35	14,20	15,50
V05_15gg	1	29,16	2,16	2,15	60,00	14,80	15,20
	2	28,68	2,15		60,00	14,70	15,10
	3	28,76	2,12		60,00	14,90	15,15
V05_28gg	4	29,03	2,14	2,15	60,00	14,85	15,20
	5	28,97	2,16		60,00	14,75	15,15
	6	29,25	2,16		60,00	14,80	15,25
C05_15gg	1	26,53	1,96	1,98	60,00	14,80	15,25
	2	25,68	1,99		60,00	14,15	15,20
	3	25,93	1,98		60,00	14,30	15,25
C05_28gg	4	26,55	1,99	2,01	60,00	14,55	15,25
	5	24,26	2,01		60,00	13,25	15,20
	6	23,08	2,02		60,00	12,55	15,20
S+L06_15gg	1	26,90	2,01	2,04	60,10	14,70	15,15
	2	26,61	2,06		60,05	14,30	15,05
	3	26,88	2,05		60,10	14,45	15,10
S+L06_28gg	4	26,37	2,06	2,04	60,25	14,05	15,10
	5	26,52	2,02		60,40	14,45	15,05
	6	26,68	2,05		60,05	14,40	15,05
V+L06_15gg	1	27,83	2,04	2,04	60,00	14,90	15,25
	2	27,89	2,05		60,00	14,95	15,20
	3	27,20	2,04		60,00	14,65	15,15
V+L06_28gg	4	26,49	2,06	2,04	60,00	14,10	15,20
	5	27,56	2,03		60,00	14,90	15,20
	6	27,80	2,04		60,00	14,95	15,20
C+L06_15gg	4	26,83	2,01	1,98	60,00	14,65	15,20
	5	26,93	2,00		60,00	14,80	15,20
	6	25,92	1,95		60,00	14,65	15,15
C+L06_28gg	1	26,32	2,04	2,01	60,00	14,25	15,10
	2	26,75	2,01		60,00	14,60	15,20
	3	27,09	1,99		60,00	14,95	15,20
S+MK08_15gg	1	24,25	1,86	1,85	60,10	14,40	15,10
	2	23,56	1,83		60,30	14,15	15,05
	3	24,40	1,85		60,20	14,50	15,15
S+MK08_28gg	4	24,08	1,83	1,84	60,15	14,65	14,95
	5	23,87	1,85		60,45	14,30	14,95
	6	24,38	1,86		60,20	14,65	14,90
V+MK08_15gg	1	25,00	1,84	1,83	60,30	14,80	15,20

	2	25,09	1,82		60,25	14,80	15,45
	3	25,13	1,84		60,30	14,90	15,20
V+MK08_28gg	4	25,40	1,86	1,86	60,30	14,90	15,20
	5	24,67	1,85		60,30	14,55	15,20
	6	25,01	1,86		60,20	14,75	15,15
C+MK08_15gg	1	24,73	1,83	1,83	60,00	14,95	15,10
	2	24,93	1,84		59,95	14,95	15,10
	3	24,80	1,83		60,00	14,90	15,20
C+MK08_28gg	4	24,85	1,83	1,84	60,20	14,90	15,15
	5	24,94	1,85		60,00	14,90	15,10
	6	24,88	1,85		60,00	14,70	15,25

Tabella 2.5: Valori di dimensione, densità e densità media, numero e peso dei singoli provini. S: Sand; V: scoria Valbruna; C: scoria Cima; L: Loppa ECOCEM 10 μm; MK: Metacaolino Argical 1000. Il acqua/legante è espresso sottoforma di cifra: serie1: 0,5; serie2: 0,6; serie3: 0,8.

Lo sforzo di compressione è definito dalla seguente formula:

$$\sigma_c = F_c / (14,95 * b) \quad [N/mm^2]$$

dove:  $\sigma_c$ : sforzo in compressione  $[N/mm^2]$ ;

$F_c$ : Forza  $[N]$ , definita dallo strumento;

$b$ : base provino.

Invece lo sforzo di trazione indiretta è dato dalla seguente formula:

$$\sigma_s = (2 * F_s) / (\pi * b * h) \quad [N/mm^2]$$

dove:  $\sigma_s$ : sforzo in trazione indiretta  $[N/mm^2]$ ;

$F_s$ : Forza  $[N]$ , definita dallo strumento;

$b$ : base provino;

$h$ : altezza provino.

Per ogni serie vengono miscelati 80g di inerte, 80g di legante e una quantità di acqua variabile, tutte le specifiche sono state riportate in precedenza nel capitolo 2.6, tabella 2.4.

## **2.9: TEST DI CESSIONE, DETTAGLI TECNICI E METODI SPERIMENTALI UTILIZZATI**

In collaborazione con l'Università di Venezia sono stati effettuati i test di cessione. Per effettuare i test di cessione è stato utilizzato uno spettrometro di massa [66] ICP-MS PERKIN ELMER NexION 350 [67].

Lo spettrometro di massa a plasma accoppiato induttivamente (inductively coupled plasma mass spectrometry) è uno strumento analitico che permette di individuare sostanze inorganiche metalliche e non metalliche presenti in concentrazioni pari al ppb (una parte per miliardo).

Il test di cessione [53] è una prova di rilascio durante la quale del materiale solido (impasti cementizi a base di scorie di acciaieria) viene messo a contatto con un lisciviante ( nel mio caso specifico, acqua deionizzata) dal quale viene prodotto un liquido separando le due fasi (eluato).

Il liquido di contatto (eluato) viene separato dal solido ed analizzato per determinare le concentrazioni degli elementi in esso presenti.

I test di cessione sono regolati dalla norma UNI EN 12457-2 (per la preparazione del materiale da analizzare) e dalla legislazione italiana vigente, Decreto 5/02/1998<sup>18</sup> allegato 3 (CRITERI PER LA DETERMINAZIONE DEL TEST DI CESSIONE) tenendo in considerazione il DM 5 aprile 2006, DPR 915/1982 (per materiali inorganici) e DM 471/99 ( per materiali organici).

Il Decreto precedentemente citato considera le scorie prese singolarmente come rifiuto, noi invece trattiamo il provino (scoria + legante), il quale non è un rifiuto. È stato scelto di utilizzare questa norma per avere dei valori di confronto. Tenendo in considerazione che i leganti utilizzati fungono da solidificatori/stabilizzatori, limitando la potenziale lisciviazione di determinati elementi.

---

<sup>18</sup> Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22 (versione coordinata con il DM 5 aprile 2006).



Per ottenere risultati significativi è necessario avere indicazioni generali sul potenziale rilascio di inquinanti, il materiale sottoposto al test deve essere adatto dal punto di vista chimico e della granulometria, si devono definire i parametri operativi di esecuzione della prova e avere un'esecuzione veloce.

Lo scopo di questa prova è determinare il rilascio dei costituenti delle scorie in impasti cementizi e l'eventuale potenziale inquinamento dell'ambiente con tali costituenti in un periodo di tempo lungo.

Durante il periodo di maturazione dell'eluato sono stati misurati parametri quali: pH, temperatura [°C] e conduttività ionica [ $\mu\text{s}/\text{cm}$ ]. Questo è stato possibile con l'ausilio di uno strumento portatile multifunzione a 12 parametri HI98194 [54] a tenuta stagna (figura 2.24), il quale è dotato di una sonda multisensore dotata di microprocessore interno e permette la misura dei parametri fondamentali, quali pH, ORP (Potenziale Ossido-Riduzione), conducibilità, ossigeno disciolto e temperatura.



Figura 2.24: Immagine tratta dal sito [www.hanna.it](http://www.hanna.it), valigetta con strumento multifunzione utilizzato per le misure su scritte.

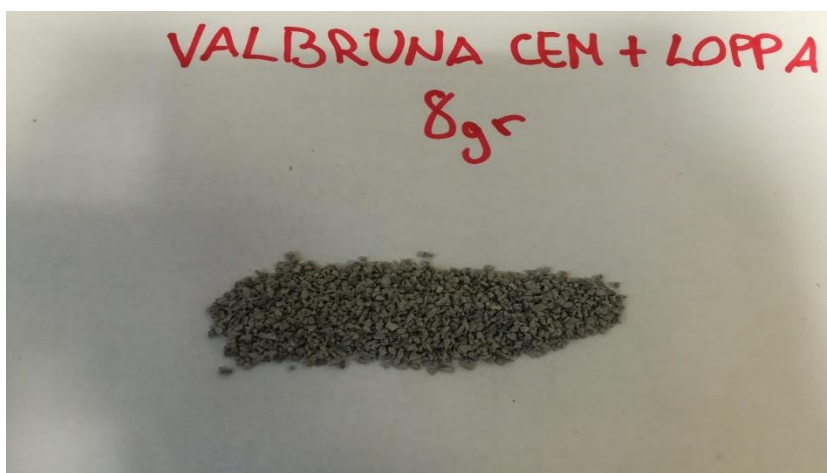
### 2.9.1: PREPARAZIONE DEI MATERIALI PER I TEST DI CESSIONE

Per effettuare i test di cessione sono stati utilizzati i provini derivanti da impasti cementizi a base di scorie o sabbia come inerte.

La preparazione del materiale per i test di cessione è stata effettuata seguendo la normativa UNI EN 12457-2, la quale cita: “Ogni provino sottoposto al test di cessione deve avere un rapporto liquido/solido di 10 l/kg per materiali con dimensioni delle particelle inferiori a 4 mm (senza o con riduzione della dimensione).”

In questo caso i test sono stati effettuati solo per le serie 1 e 2.

I provini sono stati frantumati (figura 2.25) fino ad ottenere una granulometria prossima ad un millimetro.



*Figura 2.25: Nell'immagine si osserva il materiale per il test di cessione.*

Il rapporto liquido/solido necessario per effettuare suddetto test è pari a 10, come da normativa. Nel caso specifico, sono stati utilizzati 8g di campione e 80g di acqua deionizzata.

Il tutto è stato inserito in una provetta, lasciato 'maturare' per 1 mese e regolarmente misurato pH e conduttività ionica [ $\mu\text{s}/\text{cm}$ ] (vedi capitolo 3.1.6).

A fine del periodo di maturazione è stato separato l'eluato dalla frazione solida mediante l'ausilio di una siringa e di un filtro (Filtro per siringa Millex Millipore pori 0,22  $\mu\text{m}$ ,  $\varnothing$  33 mm/Membrana Express (PES)), il liquido filtrato è stato inserito in una provetta ed analizzato con l'ICP-MS sito presso l'Università di Venezia.



*Figura 2.26: Nella figura a sinistra si osserva l'eluato pronto per essere analizzato, invece a destra si può osservare la provetta contenente il liquido da separare, una provetta vuota per inserire l'eluato ed una siringa per poter effettuare il filtraggio del liquido.*

## CAPITOLO 3: RISULTATI E DISCUSSIONI

### 3.1: ANALISI DEI MATERIALI

La scoria Valbruna e la scoria Cima sono prodotte da due acciaierie presenti rispettivamente in Veneto e in Friuli Venezia Giulia, con l'utilizzo di un forno elettrico d'arco (EAF - Electric Arc Furnace).

Le scorie (figura 3.1) sono state campionate in impianto, raffreddate in condizioni controllate, deferrizzate e pre-macinate dalle aziende fornitrici.

Nelle misure di diffrazione, di calorimetria, di XRF e di resistenza meccanica è stato escluso il materiale trattenuto al setaccio 2 mm.

Nelle seguenti pagine verranno descritti e discussi i risultati delle prove eseguite.

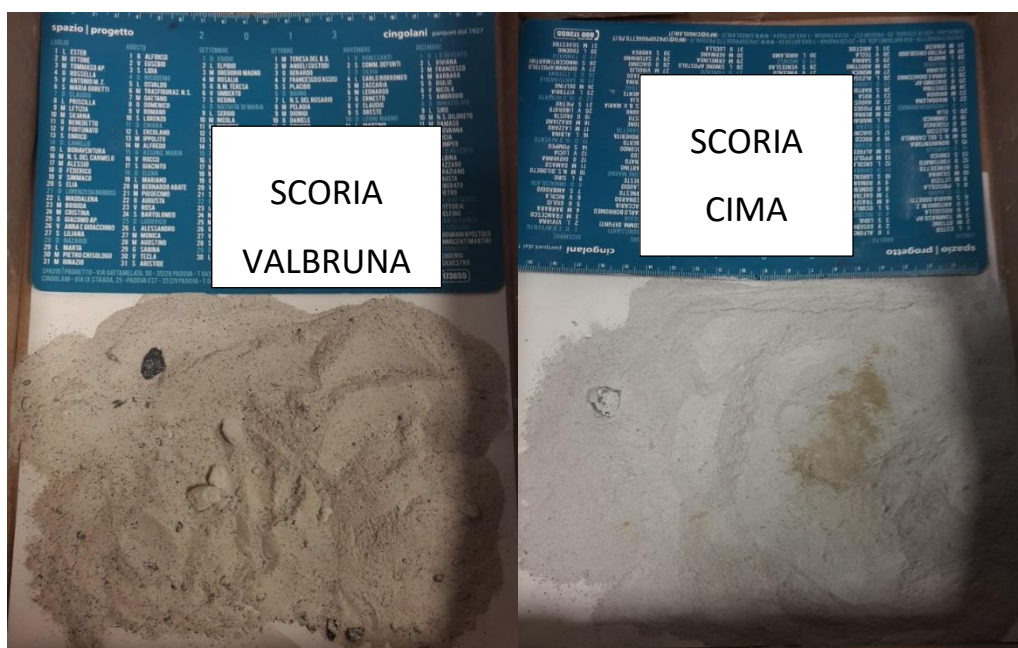


Figura 3.1: Nella figura si notano le scorie Valbruna e Cima, inviate dalle aziende.

### 3.1.1: DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA

La distribuzione granulometrica delle scorie Cima e Valbruna è simile e deriva dalla macinazione di suddette da parte dell'azienda fornitrice.

Nel momento in cui sia necessaria una distribuzione granulometrica diversa da quella attuale, è possibile variare il set up di macinazione in modo tale da ottenere la granulometria desiderata.

Per la determinazione delle curve granulometriche sono stati utilizzati setacci con un diametro di 10 cm per le granulometrie inferiori a 50  $\mu\text{m}$  e setacci con un diametro di 25 cm per le granulometrie superiori a 63  $\mu\text{m}$ .

In figura 3.2 il grafico mostra la distribuzione granulometrica della quantità di scoria Valbruna e Cima passante ad ogni setaccio. Nell'area compresa tra i 63  $\mu\text{m}$  e i 50  $\mu\text{m}$  (cerchio nero) si osserva una deviazione dell'andamento della curva, la quale è imputabile al cambio di dimensione del setaccio. Il passante a 15  $\mu\text{m}$  è nell'ordine di qualche decina di milligrammi.

Le due scorie presentano distribuzioni granulometriche confrontabili con valori di  $D_{50}$ <sup>19</sup> di 85  $\mu\text{m}$  e 90  $\mu\text{m}$  per la scoria Valbruna e Cima rispettivamente.

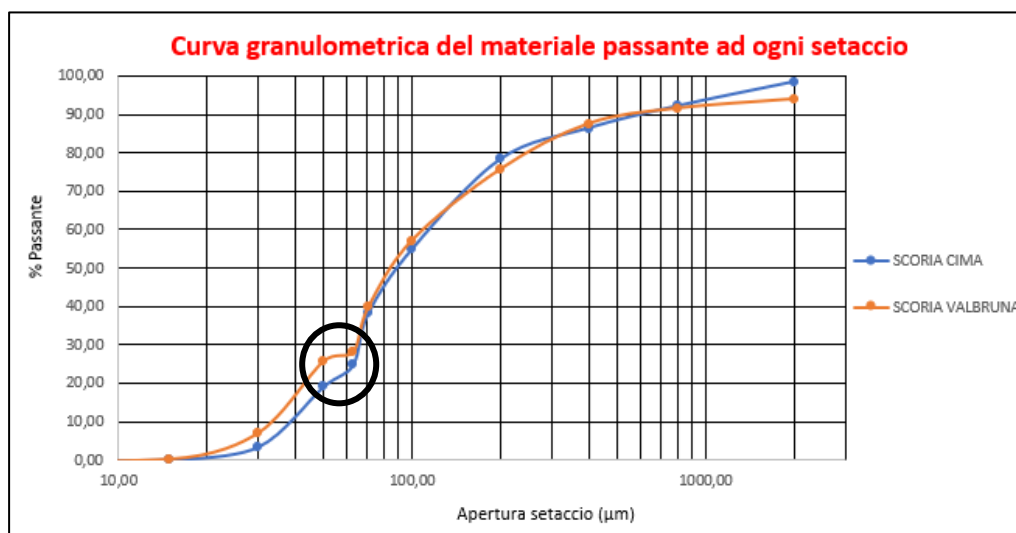


Figura 3.2: Distribuzione granulometrica cumulativa.

<sup>19</sup> Diametro del cinquantesimo percentile.

### **3.1.2: ANALISI CHIMICA**

Lo studio del chimismo delle scorie Valbruna e Cima è avvenuta attraverso il SEM (microscopio a scansione elettronica) (vedi cap. 2.3) e la fluorescenza a raggi X (vedi Cap. 2.4).

Le scorie siderurgiche vengono classificate in base al processo di produzione ( vedi capitolo 1.2), quelle da noi utilizzate sono scorie da Forno Elettrico ad Arco – EAF.

Le analisi del chimismo delle scorie Valbruna e Cima hanno permesso di inquadrare in modo più preciso la tipologia di scoria.

Il SEM ha permesso di effettuare un'analisi chimica puntuale, da confrontare con la spettroscopia XRF, la quale ha definito la composizione in ossidi del campione totale.

Per le analisi chimiche puntuali è stato utilizzato il SEM presente nel dipartimento. Il setup utilizzato non permette di analizzare elementi a basso numero atomico, come il fluoro. Per la scoria Valbruna il problema non sussiste in quanto le analisi in diffrazione a raggi X non hanno evidenziato la presenza di fasi cristalline contenenti fluoro. La scoria Cima contiene fasi ricche in fluoro (cuspidina, fluorite, fluoro-mayenite) come evidenziato dalle analisi in diffrazione a raggi x.

Come si può notare nelle seguenti immagini, nella maggior parte dei punti analizzati al SEM per il campione rappresentante la scoria Valbruna è stata riscontrata la presenza di elementi quali: Si, Cr, Fe, Al, Mg, Ca.

In figura 3.3 sono confrontate due immagini ad un ingrandimento 20x delle due scorie la scoria Valbruna in basso e la scoria Cima in alto.

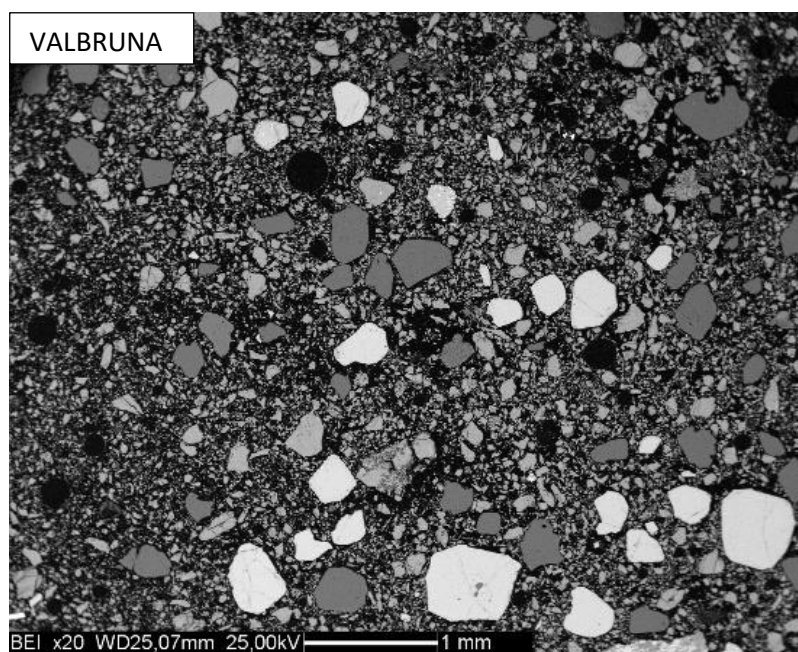
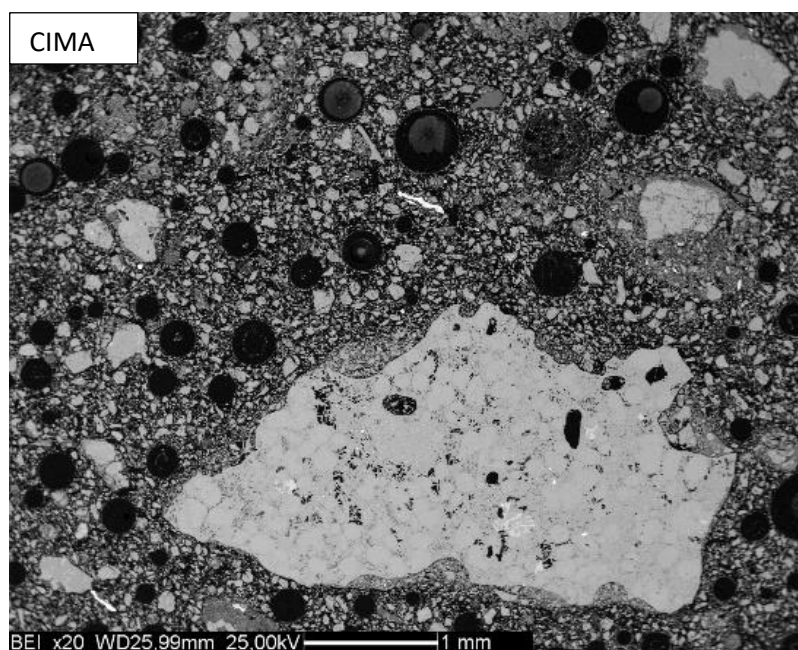


Figura 3.3: Immagini BSE (20x), scoria Cima e Valbruna.



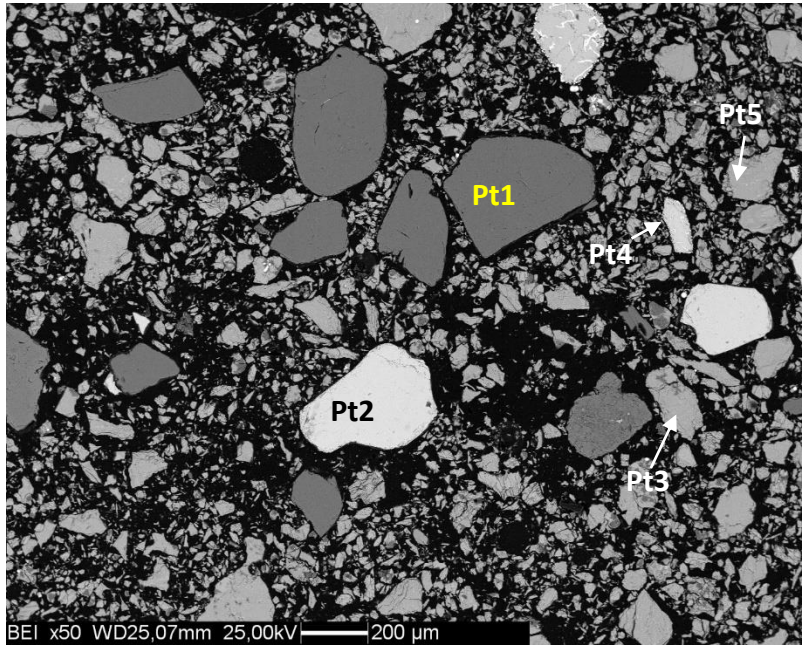


Figura 3.4: Immagine BEI (50x) con punti misura EDS, scoria Valbruna.

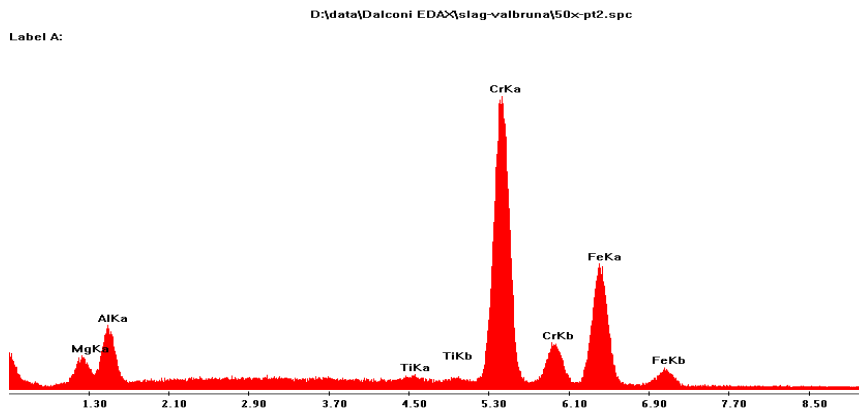


Figura 3.5: Pt2.

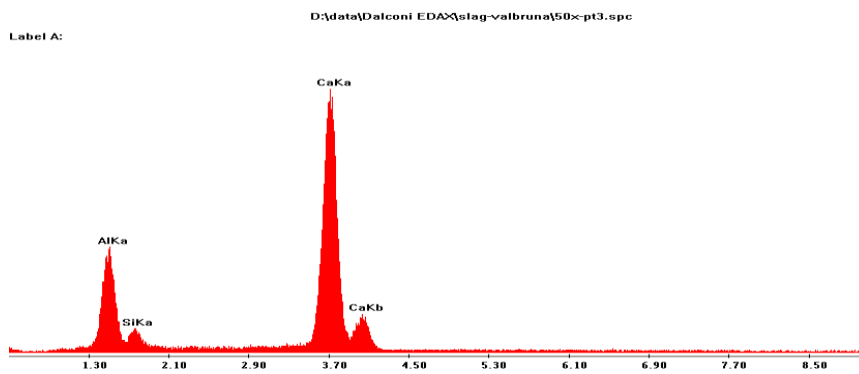


Figura 3.6: Pt3.



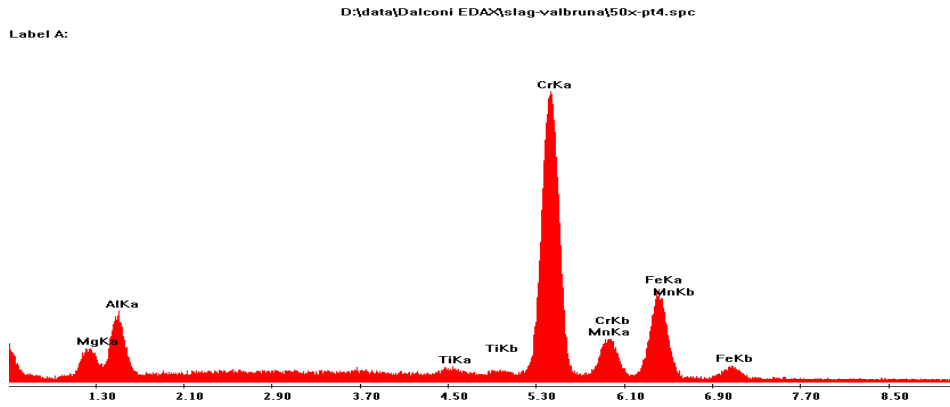


Figura 3.7: Pt4.

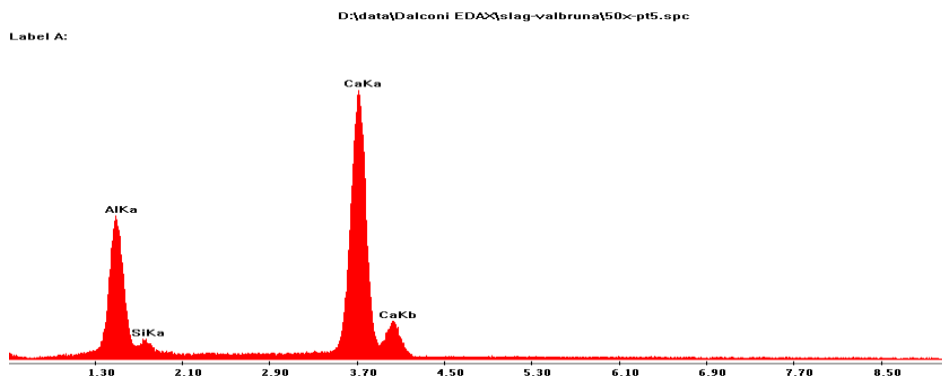
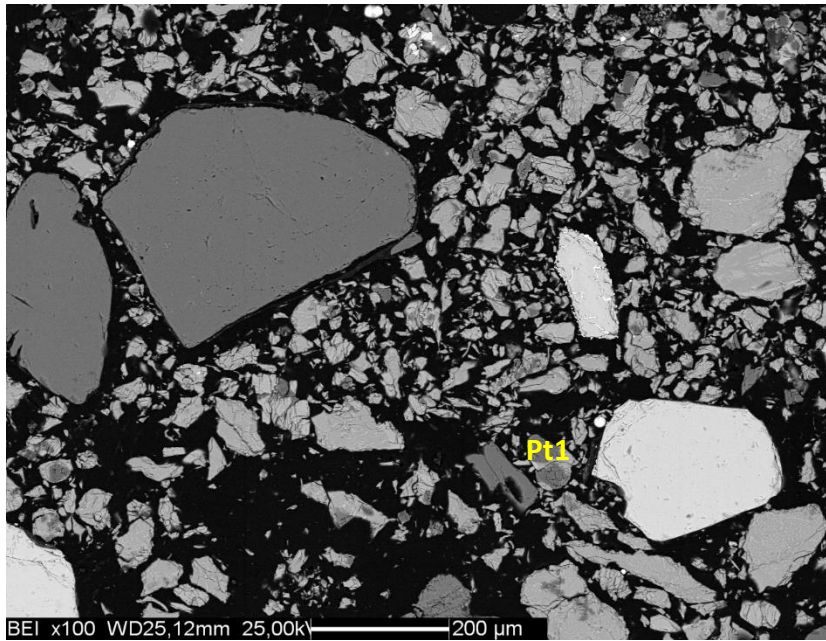


Figura 3.8: Pt5.

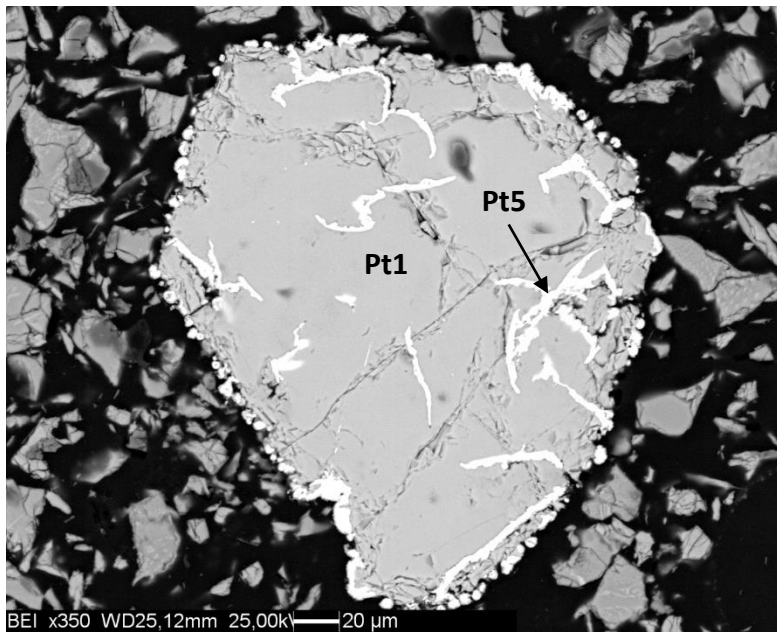
Per la scoria Valbruna (figura 3.4) è stata rilevata la presenza di quarzo in particelle di dimensione variabile tra i 400  $\mu\text{m}$  e i 100  $\mu\text{m}$  rappresentate dal punto misura ‘Pt1’, di fasi ricche in Cr e Fe (tipo cromite  $[\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4]$ ) con quantità minori di Al, Mg, Ti (figura 3.5) sempre con dimensioni analoghe alle precedenti. Le particelle di dimensioni inferiori sono prevalentemente costituite da fasi ricche in Ca, Al, e Si (figura 3.6 e 3.8) e da fasi ricche in ossidi di Cr, Fe, Al, Mg, Mn (figura 3.7).

La figura 3.9 mostra la presenza del MgO (Pt1), è stato osservato sia associato a fasi ricche in Al, Ca, Si, (gehlenite) che puro.



*Figura 3.9: Immagine BEI (100x) con punti misura EDS, scoria Valbruna.*

In figura 3.10 è possibile osservare un clasto di dimensioni 230 $\mu$ m X 250 $\mu$ m ricco in Cr, Fe, Al, Mg, all'interno del quale sono presenti diverse inclusioni contenenti ossidi di Cr, Fe.



*Figura 3.10: Immagine BEI (350x) con punti misura EDS, scoria Valbruna.*

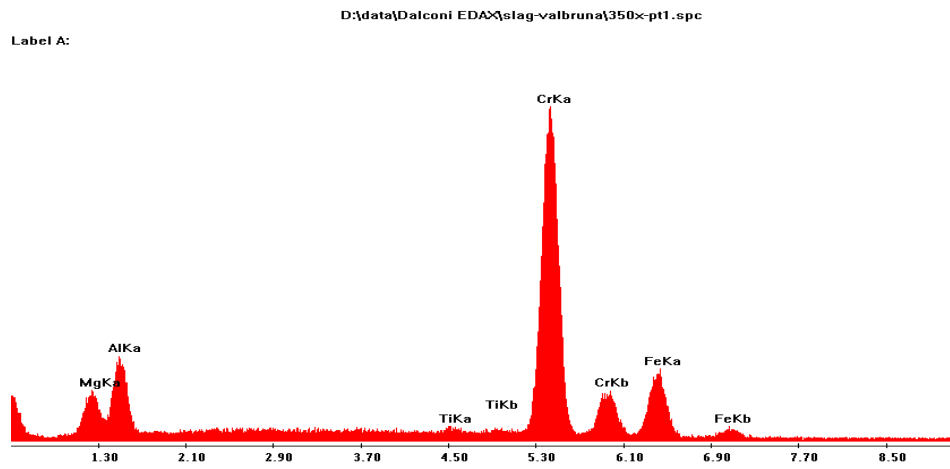


Figura 3.11: Pt1.

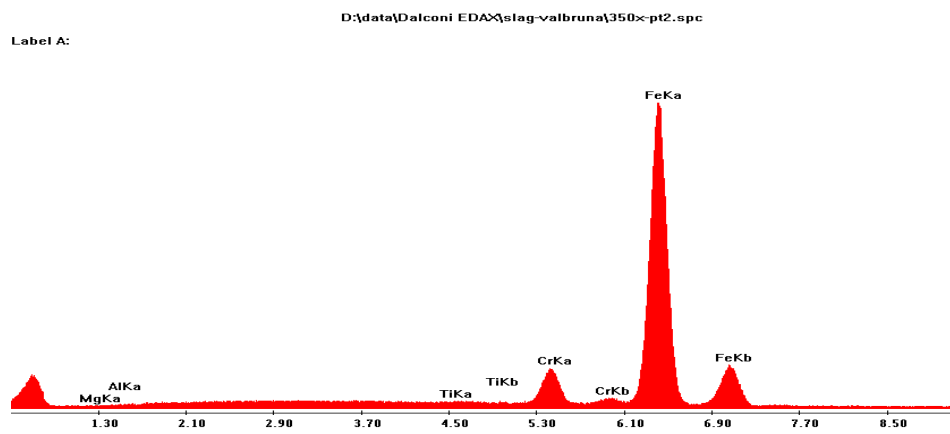


Figura 3.12: Pt2.

In figura 3.13 si osserva un dettaglio con un ingrandimento a 500x, il clasto preso in considerazione ha dimensioni di circa 200 $\mu$ m X 260 $\mu$ m ricco in Ca e Al (mayenite) (Pt1 aree più scure) con inclusioni ricche in Ca, Al, Si (gehlenite) (Pt2 aree più chiare).

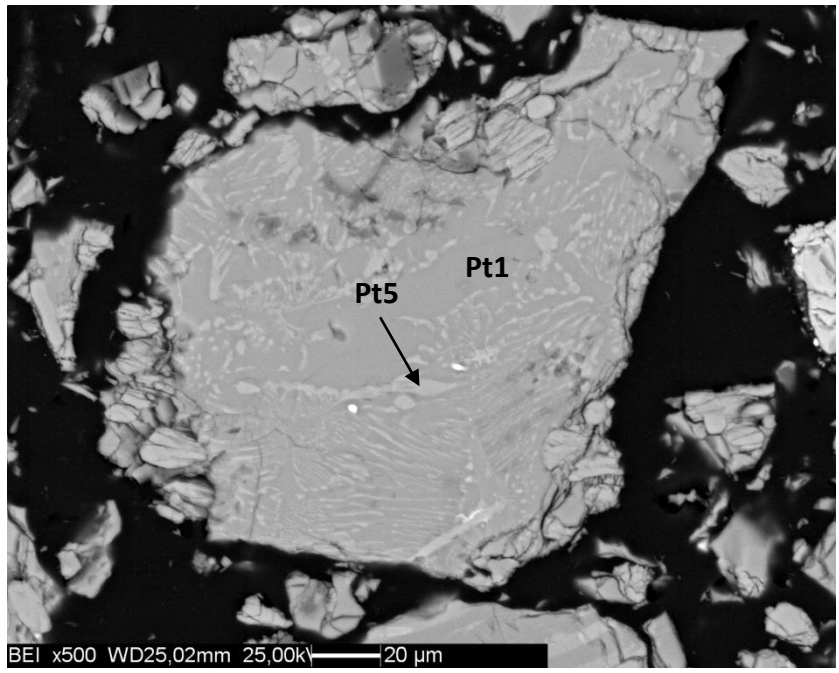


Figura 3.13: Immagine BEI (350x) con punti misura EDS, scoria Valbruna.

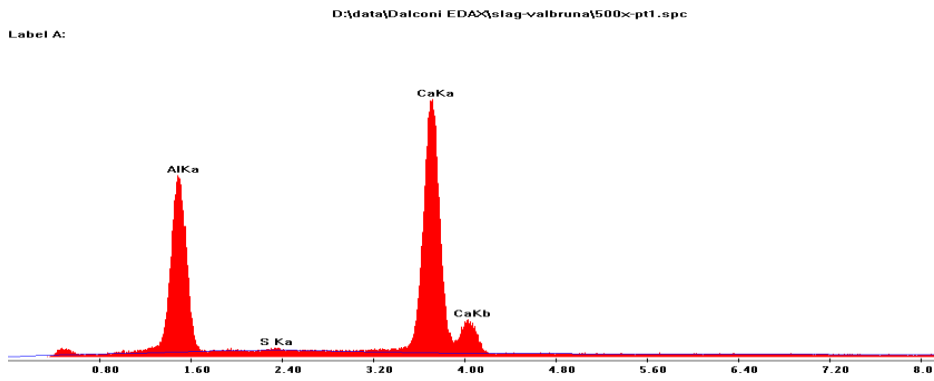


Figura 3.14: Pt1.

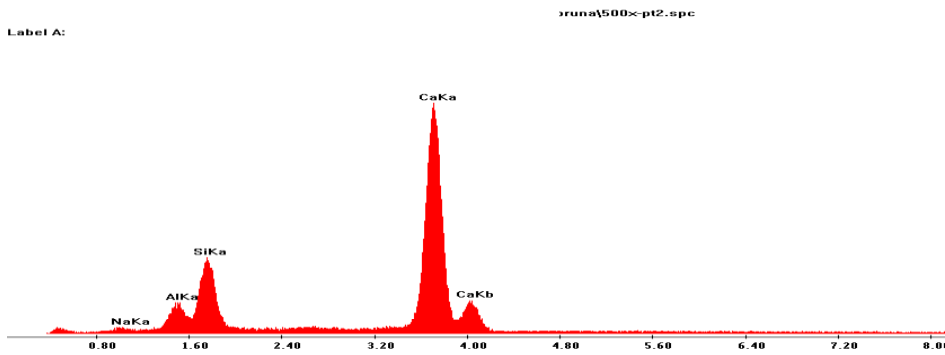


Figura 3.15: Pt2.

Anche per la scoria Cima nella maggior parte dei punti analizzati al SEM è stata riscontrata la presenza di elementi quali: Si, Cr, Fe, Al, Mg, Ca, Mn, S, Ti.

In figura 3.16 si osserva un clasto avente una lunghezza di circa 1.5 mm, una larghezza non costante tra 290  $\mu\text{m}$  e 580  $\mu\text{m}$  ed una composizione variabile.

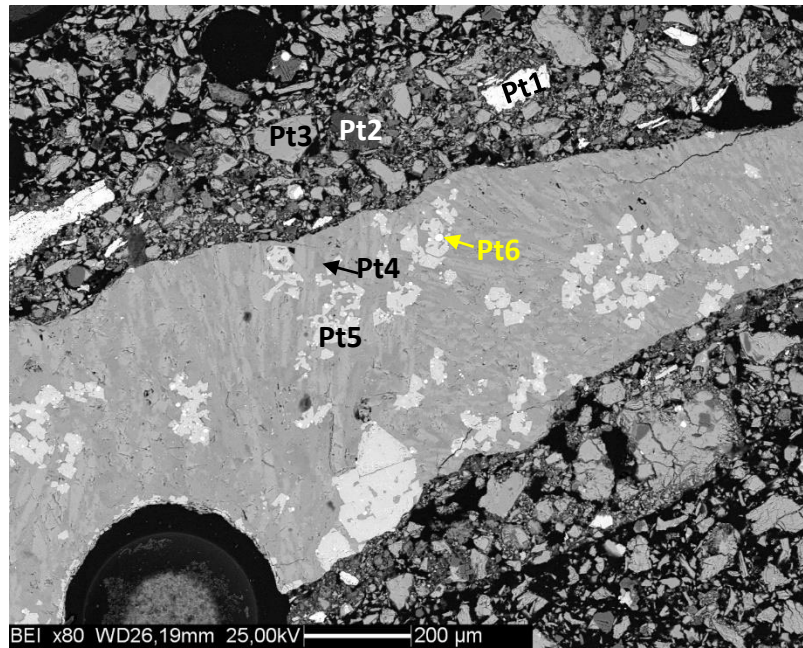


Figura 3.16: Immagine BSE (80x) con punti misura EDS, scoria Cima.

Il punto 1 dall'analisi EDS risulta essere un ossido di Fe e Mn. Dall'analisi puntuale EDS, il punto 2 potrebbe essere un carbonato di Mg e Ca oppure un Ossido di Mg e Ca. Nel punto 3 è presente il silicato dicalcico ( $\text{C}_2\text{S}$  vista la mineralogia in diffrazione da polveri, oppure potrebbe essere cuspidina nel momento in cui ci sia il fluoro<sup>20</sup>), nel punto 4 un silicato di calcio con alluminio e, in quantità minore, magnesio (gehlenite-akermanite), nel punto 5 un ossido di Cr e Mg, e nel punto 6 un ossido di Fe e Cr.

---

<sup>20</sup> N.B.: A causa del setup strumentale il F non viene rilevato però è fortemente visibile tramite la diffrazione da polveri.

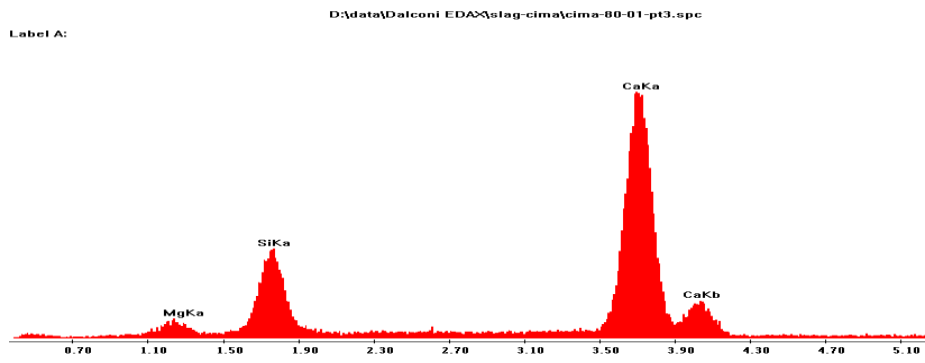


Figura 3.17: Pt3.

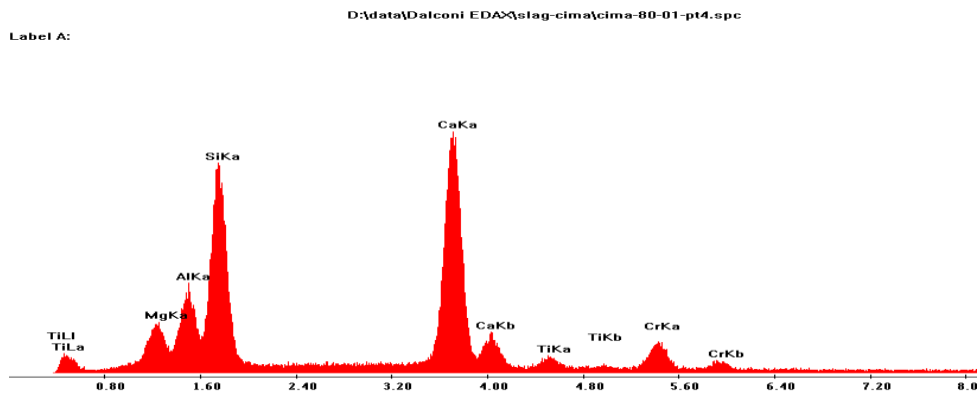


Figura 3.18: Pt4.

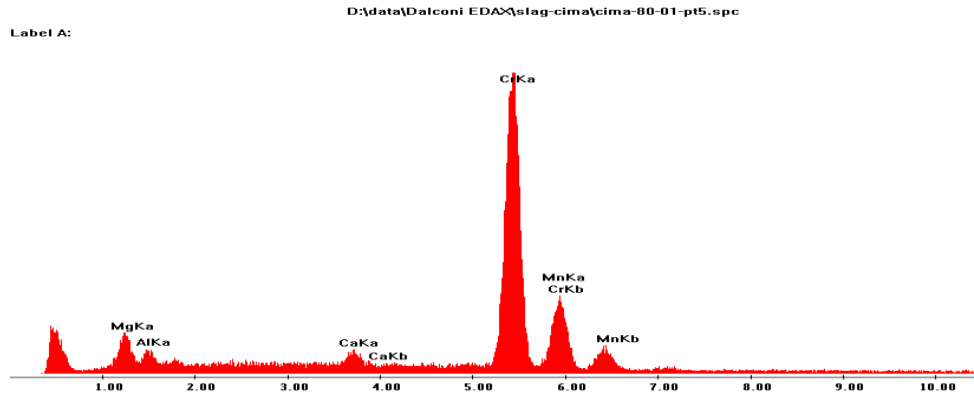


Figura 3.19: Pt5.

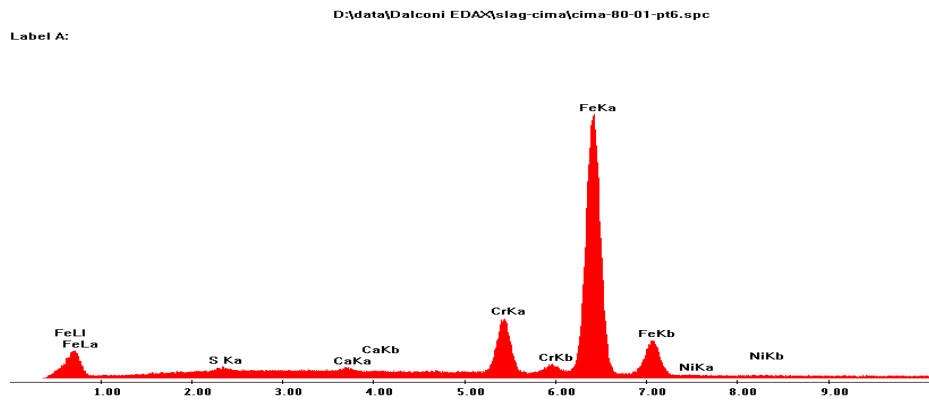


Figura 3.20: Pt6.

In figura 3.21 viene mostrata una panoramica a 100x di ingrandimento. Anche in questo caso si osserva un clasto di modeste dimensioni e bordi tondeggianti di  $\gamma$ - $C_2S$  (figura 3.22, Pt1 e Pt5), sono presenti degli ossidi ricchi in Fe e Cr (punto 2- figura 3.23), periclasio (punto 3 – figura 3.24) e merwinite (punto 4 – figura 3.25).



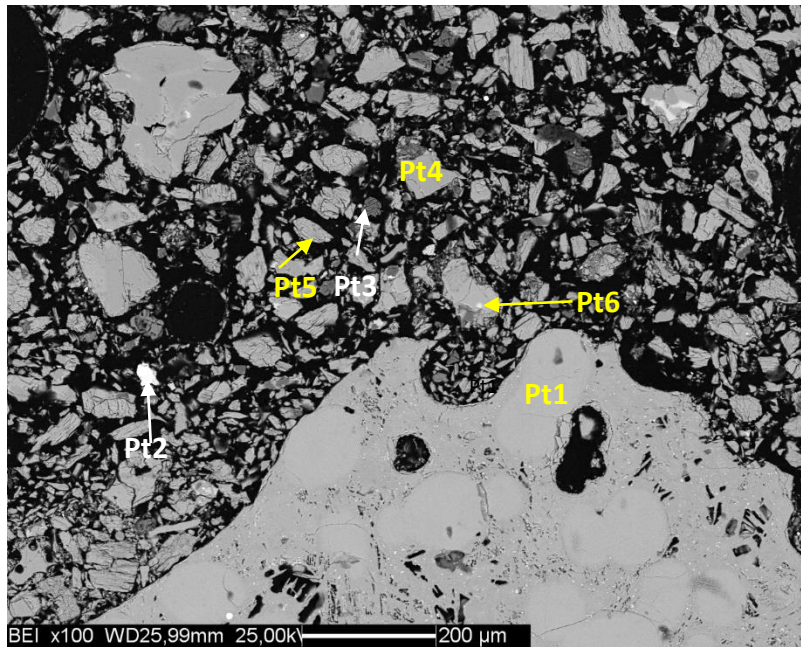


Figura 3.21: Immagine BEI (100x) con punti misura EDS, scoria Cima.

D:\data\Dalconi EDA\slag-cima\cima-pano100-01-pt1.spc

Label A:

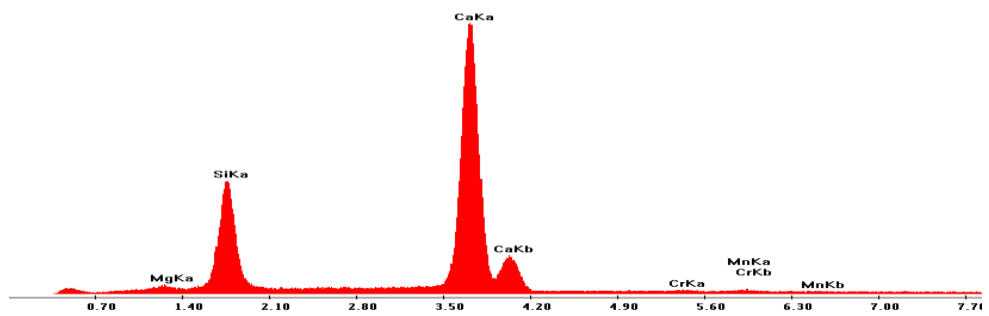


Figura 3.22: Pt1.

D:\data\Dalconi EDA\slag-cima\cima-pano100-01-pt2.spc

Label A:

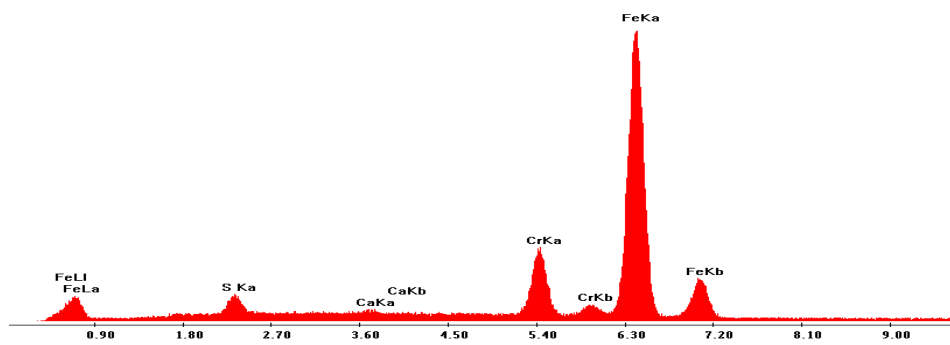


Figura 3.23: Pt2.



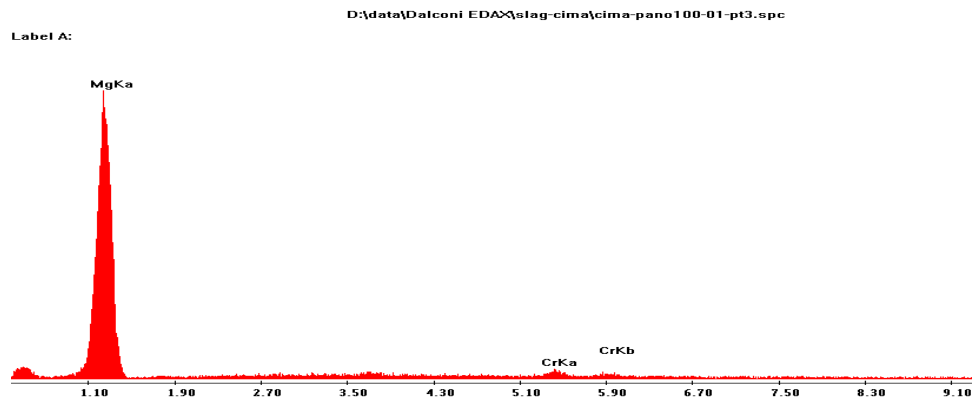


Figura 3.24: Pt3.

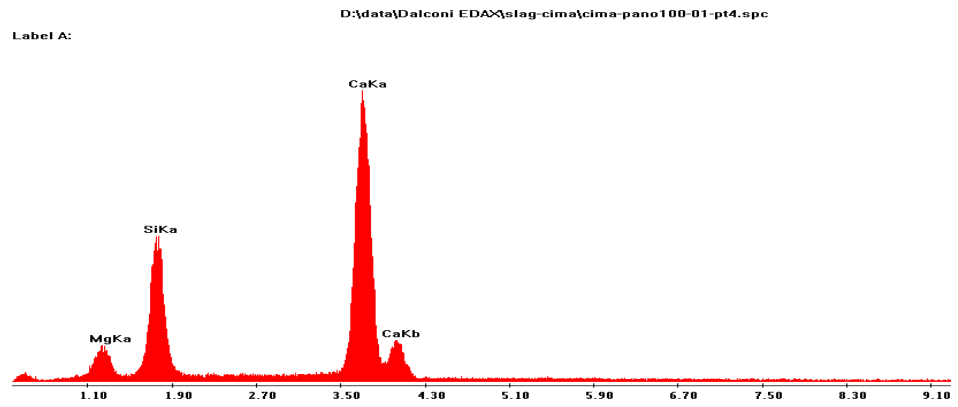


Figura 3.25: Pt4.

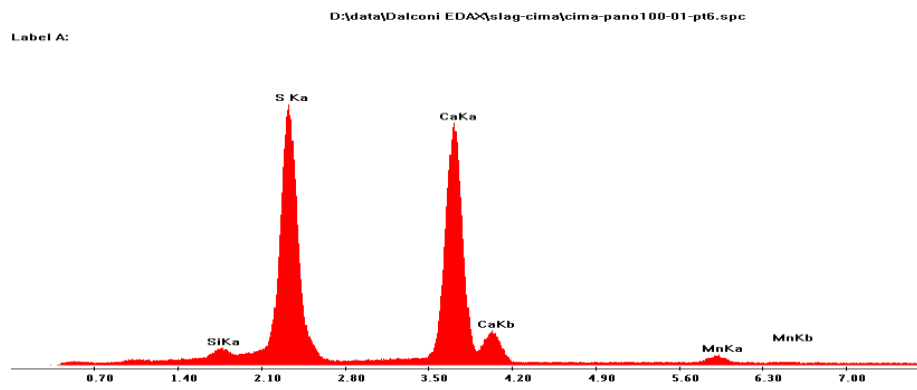


Figura 3.26: Pt6.

In figura 3.27 si osserva un cristallo euedrale costituito da un ossido di Cr, Mg e in quantità minore Al e Ti, con all'interno inclusioni di Cr e Fe.

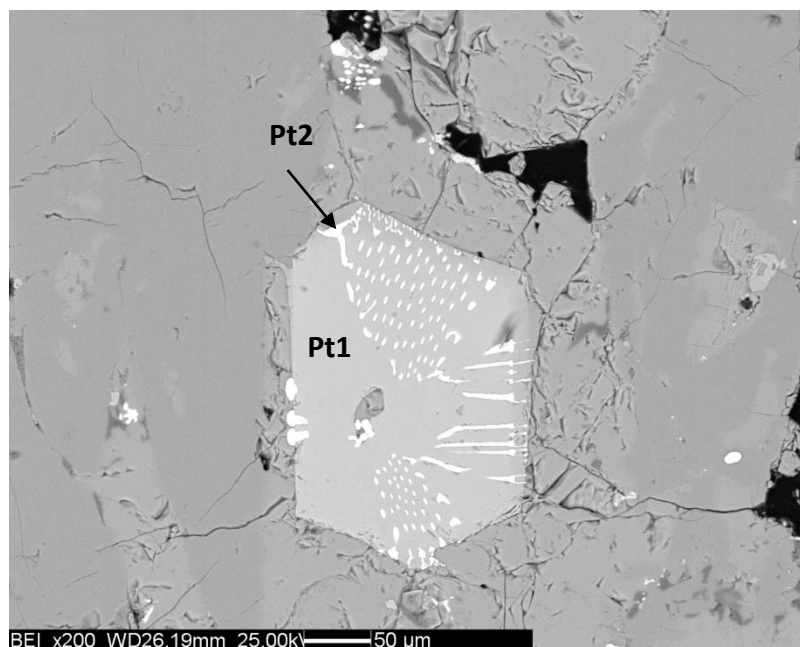


Figura 3.27: Immagine BEI (200x) con punti misura EDS, scoria Cima.

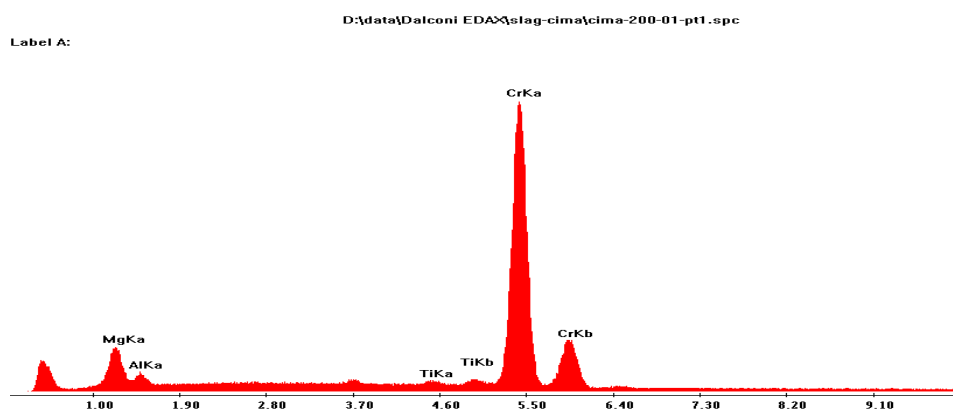
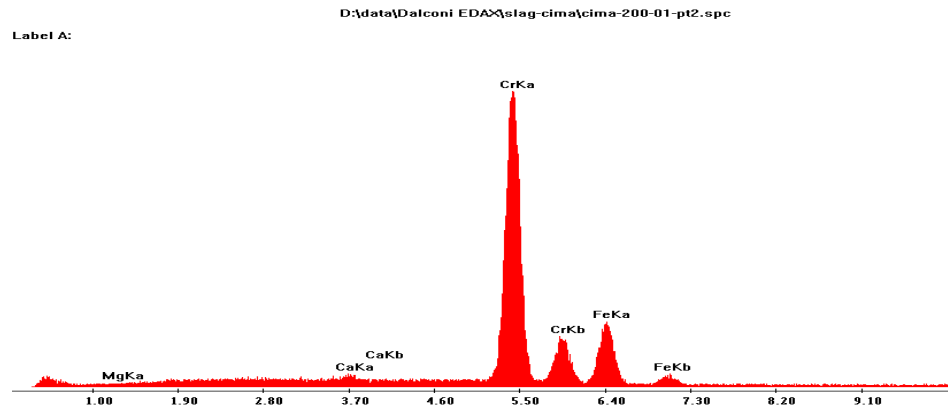


Figura 3.28: Pt1.



*Figura 3.29: Pt2.*

Le analisi SEM sono di particolare aiuto per la scoria Valbruna perché ci danno importanti informazioni sul Cr, ad esempio dalle analisi SEM il Cr sembra legato ad ossidi e non a silicati. Invece per quanto riguarda la scoria Cima non da informazioni sul F.

Le analisi chimiche sono state effettuate anche sfruttando lo spettrometro XRF [45-46] e le composizioni in ossidi sono riportate in tabella 3.1.

Come accennato nel capitolo 2.4, il campione analizzato è una compressa.

Il fluoro non è quantificabile dallo strumento, di conseguenza non è presente nella composizione in ossidi.

Ossidi	Sample		Elementi minori	Sample	
	Cima	Valbruna		Cima	Valbruna
	%	%		ppm	ppm
SiO <sub>2</sub>	30,78	25,13	S	2804	1015
TiO <sub>2</sub>	0,32	0,18	V	20	122
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,54	23,38	Cr	3691	14554
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	2,45	Co	4	35
MnO	0,31	0,19	Ni	175	93
MgO	6,67	6,85	Cu	126	39
CaO	54,4	39,76	Zn	85	90
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,02	Sr	378	726
K <sub>2</sub> O	0,05	0,02	Y	265	143
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	Zr	4213	2544
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,54	2,13	Nb	356	0
SO <sub>3</sub>	0,7	0,25	Ba	46	72
F	X		La	23	802
Somma%	100,03	100,36	Pb	0	5
Basicità CaO/SiO <sub>2</sub>	1,77	1,58			

Tabella 3.1: Nella tabella è possibile osservare il contenuto in ossidi per gli elementi maggiori (in percentuale), minori e in traccia (in ppm) presenti nelle scorie Cima e Valbruna.

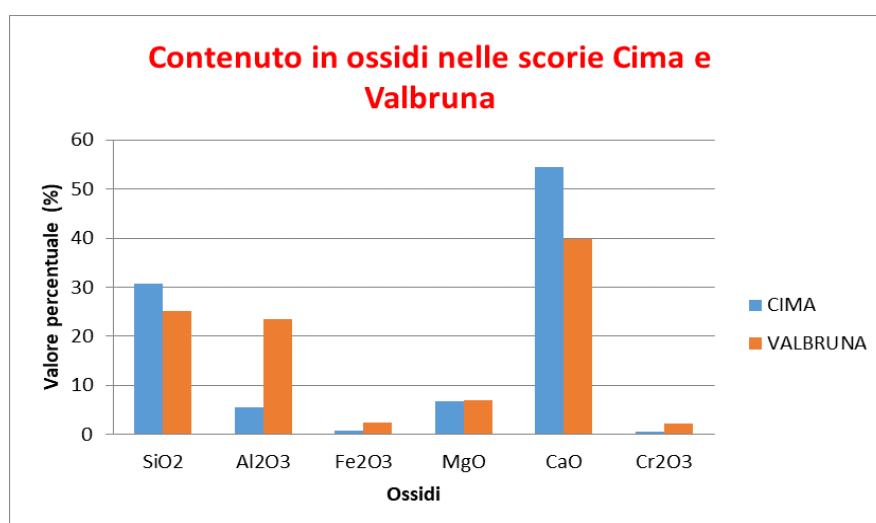


Figura 3.30: Nell'immagine è rappresentata la variazione della composizione in ossidi nelle due scorie.

L'indice di basicità è espresso come il rapporto  $[CaO]/[SiO_2]$  ed è una indicazione della reattività idraulica potenziale delle scorie [Tang et al.] [77]. Secondo Tang et Al. [77] le scorie studiate sono mediamente reattive.

La figura 3.30 mostra graficamente le percentuali degli ossidi maggiori e del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  presenti nelle due scorie. Il Cr è stato inserito tra gli elementi maggiori a causa della sua elevata presenza nella scoria Valbruna.

Il contenuto in  $\text{SiO}_2$  è dominante per la scoria Cima, però con l'ausilio della diffrazione da polvere è stato osservato come esso non è presente sotto forma di quarzo, bensì legato ad altri ossidi formando dei silicati (ad esempio  $\text{C}_2\text{S}$ , merwinite). Il contenuto in  $\text{CaO}$  e in  $\text{SiO}_2$  dominano nella scoria Cima rispettivamente con il 54% e il 31%, invece il contenuto in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  è maggiormente presente nella scoria Valbruna.

Il contenuto in fluoro non è noto in quanto è un elemento non quantificabile dall'XRF. Il Cr è presente fortemente in entrambe le scorie così lo S. In particolar modo, la scoria Valbruna ha un contenuto in Cr elevato, pari a 14554 ppm.

L'analisi in Fluorescenza a raggi X conferma quanto visto al SEM e in diffrazione a raggi X da polvere: nella scoria Valbruna, il contenuto in Cr è decisamente elevato, invece per la scoria Cima il contenuto in Cr è maggiore di quanto osservato in diffrazione da polvere.

In figura 3.31 è riportata la composizione normalizzata a 100 delle scorie sul diagramma ternario  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ . Inoltre sono anche riportati i campi di esistenza del cemento Portland (CEM I 52,5-Rossi) e della loppa di altoforno (Ecocem 10  $\mu\text{m}$ ). Si vede come la scoria Cima sia più povera in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  e più ricca in  $\text{SiO}_2$  rispetto al CEM I. La scoria Valbruna è più ricca in  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e più povera in  $\text{CaO}$ .

La scoria Cima ha una composizione più vicina alla loppa, invece la scoria Valbruna ha una composizione media tra loppa d'alto forno e cemento Portland con un arricchimento in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Dal diagramma potremmo ipotizzare che la scoria Cima abbia più possibilità di essere eventualmente utilizzata come legante idraulico compatibile con il cemento Portland.

## Diagramma ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

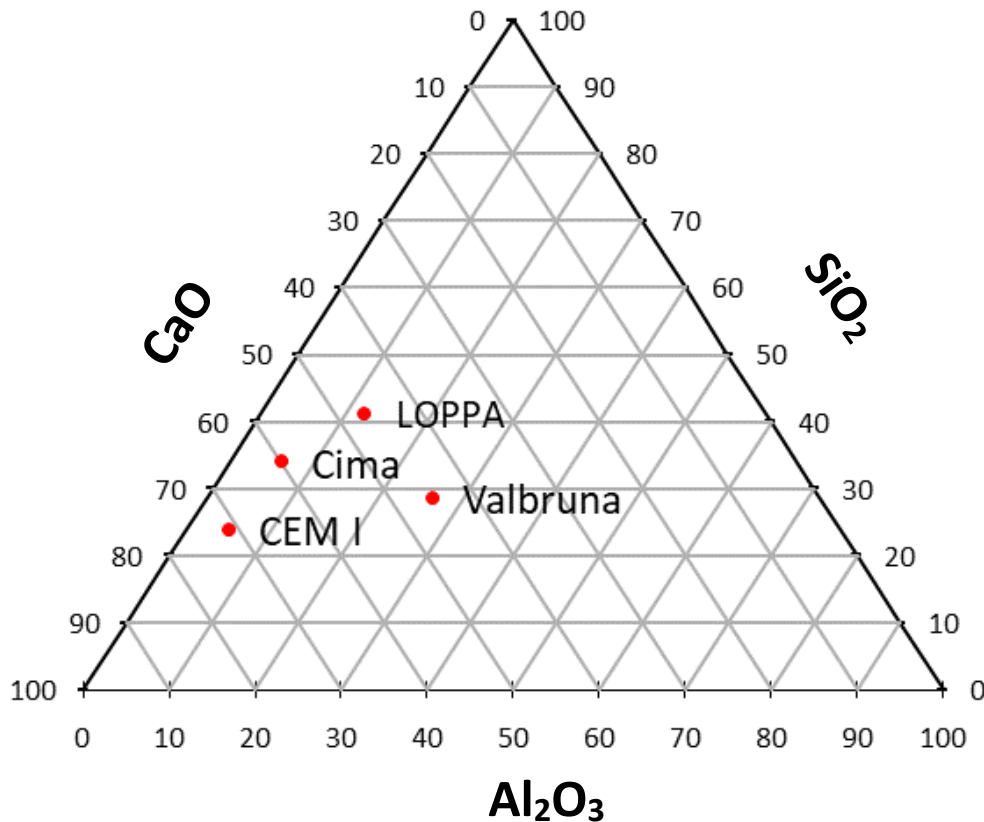


Figura 3.31: Diagramma ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

CEM I: CEM I 52,5R Cemento Rossi. LOPPA: Loppa ecocem 10  $\mu$ m.

I dati ricavati dall'analisi SEM e dall'analisi XRF sono confrontabili tra loro, inoltre, sono attendibili e confrontabili con i dati diffrattometrici del capitolo seguente.

Seguendo i parametri presenti nella tabella 3.2 (Shi et al. [10]) la scoria Valbruna ha un chimismo più simile alle scorie derivanti dalla produzione di acciai inossidabili (SiO<sub>2</sub>=25.13; CaO= 39.76; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 23.38; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =2.13) ad eccezione del contenuto in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> il quale è tipico delle scorie di siviera (ladle steelslag). La scoria Cima ha un chimismo simile alle scorie di siviera (SiO<sub>2</sub>=30.78; CaO= 54.4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5.54; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =0.54) ad eccezione, anche in questo caso, del contenuto in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> il quale è tipico delle scorie derivanti dalla produzione di acciai inossidabili.

<b>Components</b>	<b>Basic Oxygen Furnace</b>	<b>Electric Arc Furnace (carbon steel)</b>	<b>Electric Arc Furnace (alloy/stainless)</b>	<b>Ladle</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	8-20	9-20	24-32	2-35
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1-6	2-9	3-7.5	5-35
<b>FeO</b>	10-35	15-30	1-6	0.1-15
<b>CaO</b>	30-55	35-60	39-45	30-60
<b>MgO</b>	5-15	5-15	8-15	1-10
<b>MnO</b>	2-8	3-8	0.4-2	0-5
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.4-2	-	-	-
<b>S</b>	0.05-0.15	0.08-0.2	0.1-0.3	0.1-1
<b>P</b>	0.2-2	0.01-0.25	0.1-0.07	0.1-0.4
<b>Cr</b>	01-05	0.1-1	0.1-20	0-0.5

*Tabella 3.2: Composizione chimica delle scorie siderurgiche (Shi et al.) [10].*

In particolar modo è il contenuto in Cr a confermare che la scoria Valbruna deriva dalla produzione di acciaio inossidabile, il quale è utilizzato per migliorar le qualità di suddetto materiale e per renderlo inossidabile.

In entrambe le scorie la quantità di MgO presente supera il 6 wt%, il che sarebbe un problema nel caso venissero utilizzate nelle malte. Nelle malte la quantità di MgO è relativamente bassa, attorno al 1-2%. Il periclasio è reattivo in acqua ed esso è soggetto ad un importante espansione a lungo termine, nel momento in cui la quantità di MgO è elevata, esso potrebbe essere tra i responsabili di fratture nei manufatti.

### 3.1.3: ANALISI MINERALOGICA

Lo studio della mineralogia delle scorie Valbruna e Cima è avvenuta attraverso la tecnica della diffrazione da polveri (vedi cap. 2.5), sfruttando il diffrattometro presente nel laboratorio del dipartimento di geoscienze.

Utilizzando il software High Score Plus della PANalytical (versione 3.0) [57], è stato possibile elaborare i dati ricavati dall'analisi al diffrattometro a raggi X da polveri.

Le scorie siderurgiche Cima e Valbruna non sono totalmente inerti perché all'interno contengono alcune fasi reattive e cercheremo di conoscere il loro comportamento.

Nella seguenti tabelle e figure sono rappresentate le principali fasi presenti all'interno della scoria Valbruna (tabella 3.3) e Cima (tabella 3.4).

Fase cristallina	Abbreviazioni	Formula chimica	Sistema cristallino	Riferimento
Silicato dicalcico	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> Si O <sub>4</sub>	Ortorombico	Mumme et Al.
Quarzo	S	SiO <sub>2</sub>	Trigonale	Norby et Al.
Cromite		Al <sub>0.54</sub> Cr <sub>1.46</sub> Fe <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.49</sub> O <sub>4</sub>	Cubico	Della Giusta et Al.
Mayenite	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	Cubico	Scheller et Al.
Larnite	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> Si O <sub>4</sub>	Monoclino	Mumme et Al.
Periclasio	M	MgO	Cubico	Oftedal et Al.

Tabella 3.3: Elenco delle strutture utilizzate nell'analisi qualitativa e semi-quantitativa della scoria Valbruna.

Per la scoria Valbruna è stata effettuata un'analisi qualitativa e semi-quantitativa del campione, quindi la frazione amorfa e le fasi non note presenti all'interno del campione non sono stati quantificati. Per la scoria Cima, oltre all'analisi qualitativa e semi-quantitativa rivolta all'intero campione, è stata svolta un'analisi quantitativa per le singole frazioni granulometriche. Come standard interno è stata utilizzata



zincite (ZnO) in quantità pari al 10% della frazione totale, in questo modo è possibile quantificare la frazione di amorfo e unitamente alla quantificazione di fasi cristalline presenti nel campione.

Fase cristallina	abbreviazione	Formula chimica	Sistema cristallino	Riferimento
Silicato dicalcico	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Ortorombico	Mumme et Al.
Gehlenite	C <sub>2</sub> AS	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	Tetragonale	Raaz et Al.
Fluorite		CaF <sub>2</sub>	Cubico	Golovanov et Al.
Larnite	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )	Monoclino	Mumme et Al..
Merwinite	C <sub>3</sub> MS	Ca <sub>3</sub> Mg (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Monoclino	Suzuki et Al.
Fluoro-mayenite	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> *CaF <sub>2</sub>	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>32</sub> F <sub>1.7</sub>	Cubico	Ballirano et Al.
Cuspidina		Ca <sub>4</sub> F <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	Monoclino	Belov et Al.
Ossido di Ca Al Cr		Ca <sub>8</sub> (Al <sub>12</sub> O <sub>24</sub> ) (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Cubico	Parise, J.B.
Diopside		CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Monoclino	Papike et Al.
Zincite (standard 10%)		ZnO	Esagonale	Ching et Al.
Quarzo	S	SiO <sub>2</sub>	Trigonale	Norby et Al.
Periclasio	M	MgO	Cubico	Oftedal et Al.

Tabella 3.4: Elenco delle strutture utilizzate nell'analisi qualitativa e quantitativa della scoria Cima.

In figura 3.32 sono rappresentati i tracciati di diffrazione dell'analisi semi-quantitativa per i campioni Cima e Valbruna tal quali.

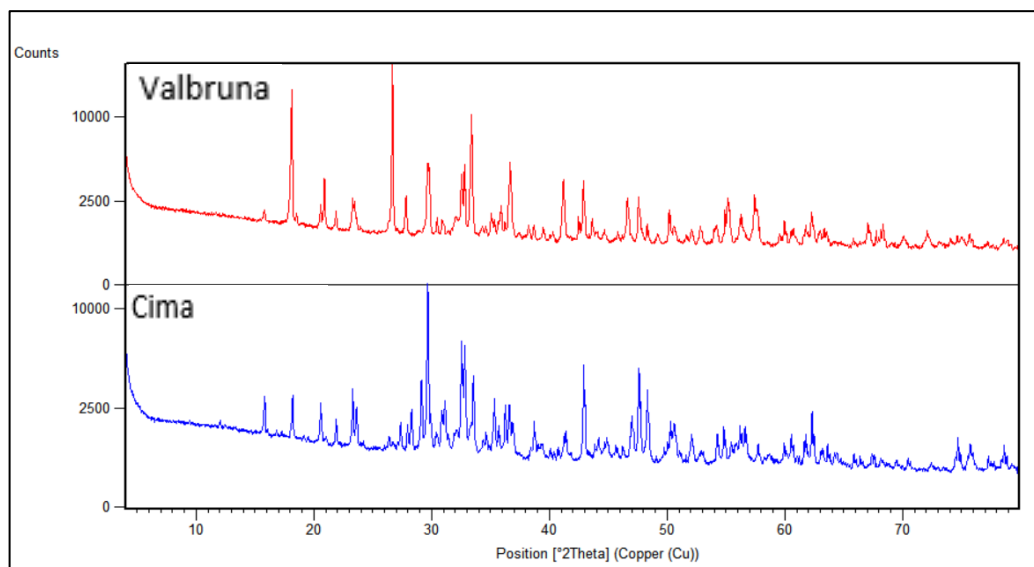


Figura 3.32: Diffrattogrammi scoria Valbruna e Cima a confronto.

In tabella 3.5 sono riportati i risultati della determinazione semi-quantitativa (senza inserimento di uno standard interno e determinazione dell'amorfo) delle fasi cristalline, effettuate mediante affinamento Rietveld [36] dei dati di diffrazione. Le fasi cristalline sommano a 100% e l'eventuale presenza di frazioni amorfe o di fasi cristalline non identificate non sono considerati per i campioni tal quali e per la scoria Valbruna setacciata. Per la scoria Cima setacciata è stata eseguita l'analisi quantitativa con aggiunta dello standard interno e quantificazione delle fasi amorfe.

Nomi fasi	Formula chimica	Cima	Valbruna
		Wt%	Wt%
$\beta$ -C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	3.5	8.5
$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	44.3	20.6
Periclasio	MgO	10.3	8
Quarzo	SiO <sub>2</sub>	0.3	18.3
Fluorite	CaF <sub>2</sub>	3.3	0
Merwinite C <sub>3</sub> MS	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6.5	0
Fluoro-mayenite C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> *CaF <sub>2</sub>	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> * CaF <sub>2</sub>	9.9	0
Cuspidina	Ca <sub>4</sub> F <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	16	0
Ca-Al-Cr-O	Ca <sub>8</sub> (Al <sub>12</sub> O <sub>24</sub> ) (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.6	0
Mayenite C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	2	41.4
Cromite	Al <sub>0.54</sub> Cr <sub>1.46</sub> Fe <sub>0.51</sub> Mg <sub>0.49</sub> O <sub>4</sub>	0	3.2
Diopside	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3.2	0
Totale		99.9	99.9

Tabella 3.5: Composizione mineralogica delle scorie Cima e Valbruna a confronto.

Le differenze principali mostrate dall'analisi semi-quantitativa dell'intero campione, le osserviamo in figura 3.33:

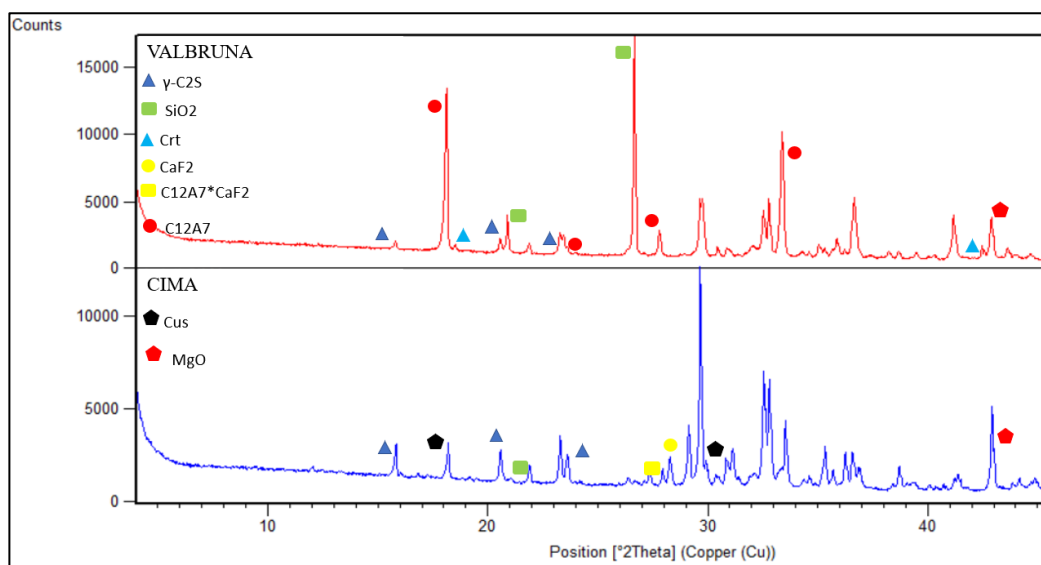


Figura 3.33: Nell'immagine sono rappresentati i diffrattogrammi dell'intero campione Valbruna (in alto e di colore rosso) e Cima (in basso e di colore blu). Crt: cromite; Cus: cuspidina.

Dall'analisi mineralogica (vedi grafico in figura 3.34) è stata riscontrata un'importante quantità di fasi a fluoro (cuspidina =  $\text{Ca}_4\text{F}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ; fluoro-mayenite  $\text{C}_{12}\text{A}_7 * \text{CaF}_2$ ) nella scoria Cima, questo è imputabile alla fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) aggiunta come fondente. Le fasi reattive sono:  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , merwinite ( $\text{C}_3\text{MS}$ ), fluoro-mayenite ( $\text{C}_{12}\text{A}_7 * \text{CaF}_2$ ).

La fase dominante in entrambe le scorie siderurgiche è il  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  (stabile), questo implica che le scorie sono state raffreddate in modo non abbastanza rapido dando il tempo al  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  (reattivo) di trasformarsi nel polimorfo stabile.

Nella scoria Valbruna le fasi reattive sono:  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , mayenite ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ), gehlenite ( $\text{C}_2\text{AS}$ ); le fasi stabili invece sono  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , quarzo.

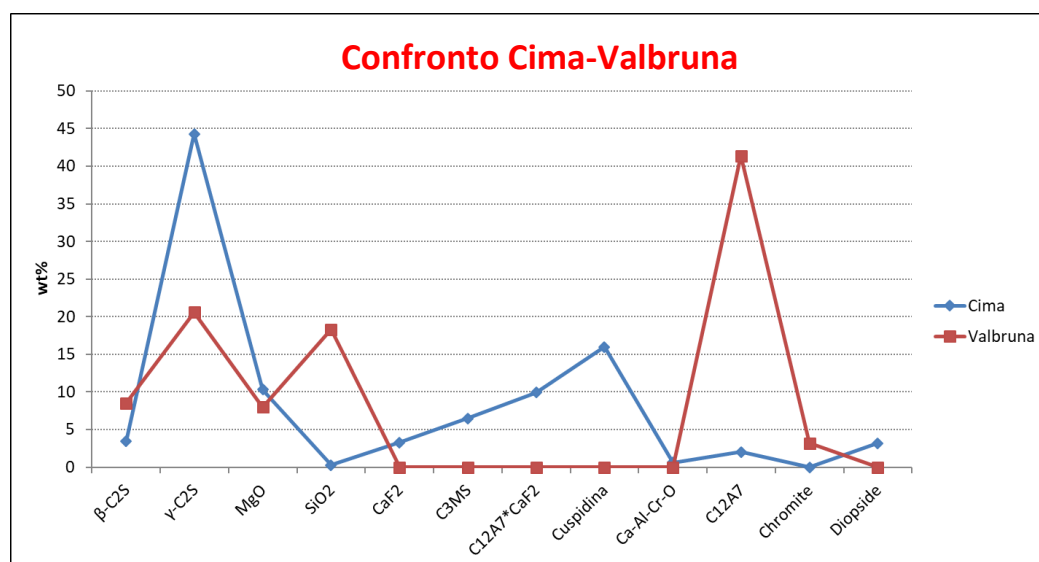


Figura 3.34: Variazioni delle fasi principali presenti nelle scorie Cima e Valbruna.

Per il campione Valbruna è stata effettuata un'analisi semi-quantitativa nelle diverse frazioni granulometriche:

- Frazione compresa tra 800  $\mu\text{m}$  e 2 mm (esclusi)
- Frazione compresa tra 100  $\mu\text{m}$  e 400  $\mu\text{m}$
- Frazione pari e inferiore a 71  $\mu\text{m}$

Dalla tabella 3.6 si nota come le frazioni granulometriche inferiori a 800 $\mu\text{m}$  siano ricche in mayenite  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , implica che esse sono soggette a reazioni rapide una volta

venute a contatto con l'acqua e umidità atmosferica ed a fenomeni di presa rapida (vedi capitolo 3.1.4).

È stata effettuata un'analisi semi-quantitativa in quanto non è stato inserito uno standard interno, la somma delle fasi chiude a 100 senza tenere in considerazione l'eventuale frazione di amorfo.

Nomi fasi	Formula chimica	VB-2000- 800 $\mu\text{m}$	VB-400- 100 $\mu\text{m}$	VB- inferiore/ uguale-71 $\mu\text{m}$
		Wt%	Wt%	Wt%
$\beta$ -C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> Si O <sub>4</sub>	3.7	7.1	8.3
$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> Si O <sub>4</sub>	1.6	10.2	36.1
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> Mayenite	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	5.6	19.7	45.7
Periclasio	MgO	5.7	3.5	9.3
Quarzo	SiO <sub>2</sub>	53.0	40.4	0.5
Cromite	Al <sub>0.54</sub> Cr <sub>1.46</sub> Fe <sub>0.51</sub> Mg <sub>0.49</sub> O <sub>4</sub>	19.5	5.3	0
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	3.7	0.4	0
Katoite	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub>	0.5	0.8	0
Hydrotalcite (AFm)	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>16</sub> ·4(H <sub>2</sub> O)	2.7	4.4	0
C <sub>2</sub> AS Gehlenite	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	4.0	3.7	0
Kuzelite (AFm)	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (SO <sub>4</sub> ) •6(H <sub>2</sub> O)	0	4.7	0
Totale		99.9	99.9	99.9

Tabella 3.6: Composizione mineralogica scoria Valbruna.

La figura 3.35 rappresenta l'analisi qualitativa della scoria Valbruna settacciata.

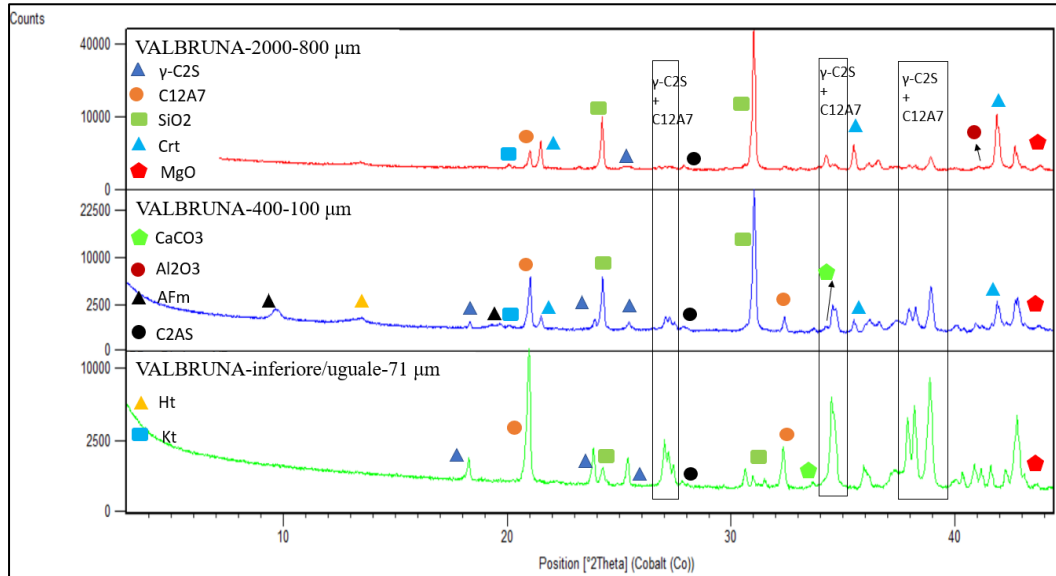


Figura 3.35: Diffrattogrammi scoria Valbruna per diverse frazioni granulometriche. Crt: cromite; AFm: kuzelite; Ht: hydrotalcite; Kt: katoite.

Hydrotalcite e katoite sono fasi idrate e si concentrano principalmente nella frazione granulometrica superiore a 100  $\mu\text{m}$ . La katoite potrebbe derivare dall'idratazione parziale di  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ . La mayenite ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) e il  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  aumentano l'intensità di picco al diminuire della granulometria. quarzo e Spinello si concentrano nella frazione granulometrica  $> 800\mu\text{m}$ .

Dal grafico in figura 3.36 è possibile trarre alcune considerazioni osservando come variano le fasi principali presenti nella scoria Valbruna al variare della granulometria considerata nelle analisi.

- La percentuale di  $\text{MgO}$  e  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  rimane pressoché costante al variare della granulometria del campione, concentrandosi preferibilmente nella frazione più fine.
- $\text{C}_{12}\text{A}_7$  e  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  si concentrano nella frazione inferiore a 71  $\mu\text{m}$ .
- $\text{SiO}_2$  e cromite si concentrano nella frazione compresa tra i 2 mm e 800  $\mu\text{m}$ .

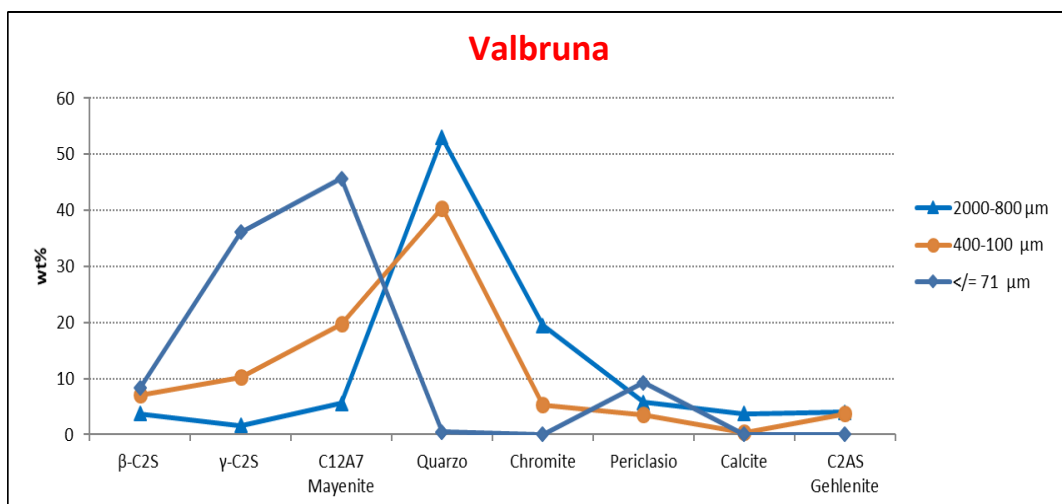


Figura 3.36: Variazione fasi principali scoria Valbruna.

La mayenite ( $C_{12}A_7$ ) è una fase fortemente reattiva, essa è principalmente presente nella frazione fine della scoria Valbruna, in vista della preparazione di malte cementizie a base di scorie siderurgiche sarebbe opportuno provare ad utilizzare nell'impasto solo la frazione inferiore a  $71 \mu\text{m}$ , ovvero la più reattiva. Attenzione che in questa frazione, oltre alla mayenite si ha un'elevata concentrazione di  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  il quale agisce da inerte. Da considerare è anche l'elevato contenuto in  $\text{MgO}$ , il quale ha un comportamento fortemente espansivo a lungo termine e la mayenite essendo fortemente reattiva porta a effetti di presa rapida.

Nell'analisi semi-quantitativa della scoria Valbruna è stato inoltre riscontrato la presenza di fasi idrate nelle frazioni granulometriche maggiori di  $71 \mu\text{m}$ .

La presenza di fasi AFm (monocarbonato/hydrocalcite e monosolfato) potrebbe derivare dal fatto che i campioni hanno assorbito l'umidità atmosferica innescando l'idratazione degli alluminati reattivi (mayenite).

È da considerare che il campione è stato micronizzato, riducendo la dimensione delle particelle aumenta la superficie specifica di esse, in questo modo ne aumenta la reattività perché aumenta la capacità di assorbimento di umidità da parte del campione.

Per la scoria Cima invece è stata effettuata un'analisi quantitativa. Ad ogni frazione granulometrica analizzata di scoria Cima è stato aggiunto lo standard interno (zincite, ZnO), per un quantitativo pari al 10% del peso del campione.

Nella tabella 3.7 sono rappresentati i dati ricavati mediante il raffinamento Rietveld [36], mostrando le fasi presenti nella scoria Cima, e la loro percentuale in peso.

Name	Cima- 30µm- 15 µm	Cima- 50µm- 30 µm	Cima- 63µm- 50 µm	Cima- 71µm- 63 µm	Cima- 100µm- 71 µm	Cima- 400µm- 200 µm
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
<b>Fasi principali</b>						
Zincite STD	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	30,6	25,4	28,3	31,7	32,1	10,2
Cuspidina (Ca <sub>4</sub> F <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ))	8,8	9,0	11,8	11,6	10,7	17,7
$\beta$ -C <sub>2</sub> S	2,5	2,2	2,5	2,7	2,6	3,2
Merwinite	4,9	3,3	2,9	2,9	3,0	16,4
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> *CaF <sub>2</sub>	10,3	9,1	7,7	7,8	4,7	3,0
Periclasio	5,4	6,0	9,1	7,6	5,8	4,2
Diopside (CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	1,5	1,9	3,0	2,5	4,3	2,3
Fluorite	2,9	2,5	2,3	2,4	2,0	0,9
Quarzo	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	2,0
Akermanite (Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	-	0,5	0,8	0,5	0,9	4,5
Gehlenite (Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> )	1,1	0,2	0,3	0,3	0,2	-
Clinoenstatite (Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	1,2	1,0	-	-	-	-
Amorfo	19	28	21	19	23	23

Tabella 3.7: Fasi presenti nell'analisi quantitativa della scoria Cima.



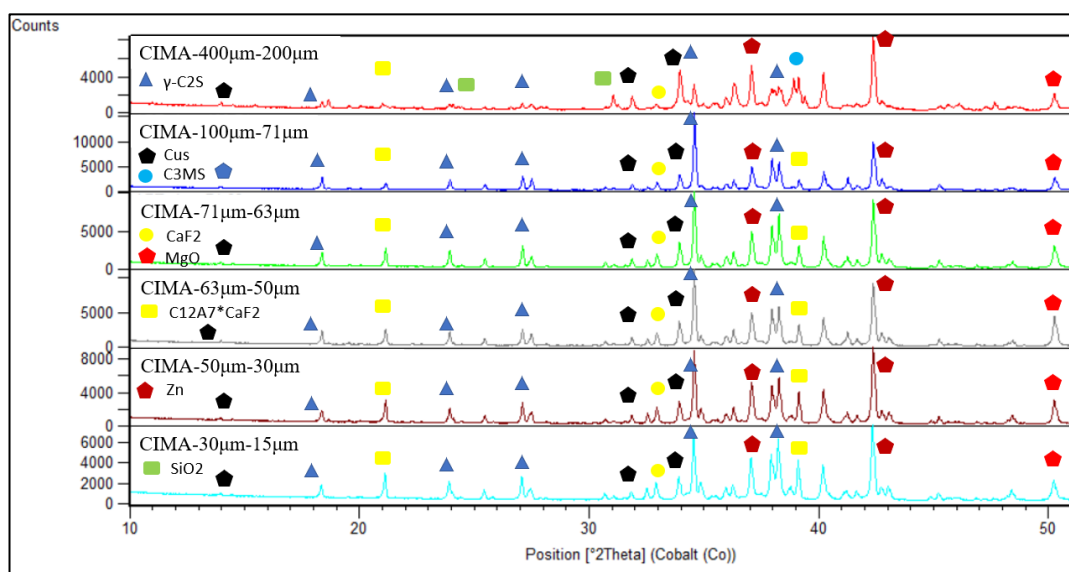


Figura 3.37: Nella figura sono rappresentati i diffrattogrammi effettuati per la scoria Cima. Cus: cuspidina; Zn: zincite; C<sub>3</sub>MS: merwinite; CaF<sub>2</sub>: fluorite; C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>\*CaF<sub>2</sub>: fluoro-mayenite.

La figura 3.37 riporta a confronto i diffrattogrammi delle diverse frazioni granulometriche della scoria Cima, e qualitativamente si osserva che :

- $\gamma$ -C<sub>2</sub>S aumenta l'intensità di picco al diminuire della frazione granulometrica, in modo sistematico;
- La fluorite e C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>\*CaF<sub>2</sub> mostrano un comportamento analogo al  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S;
- La cuspidina (Ca<sub>4</sub>F<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)) e merwinite (Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) invece hanno un comportamento contrario rispetto a  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, fluorite (CaF<sub>2</sub>) e C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>\*CaF<sub>2</sub>, esse diminuiscono l'intensità di picco al diminuire della granulometria considerata. Si concentrano preferenzialmente nella frazione fine, in particolare nella frazione inferiore a 100 µm.

Dal grafico in figura 3.38 è possibile trarre alcune considerazioni:

- fasi reattive quali  $\beta$ -C<sub>2</sub>S e merwinite si concentrano maggiormente nella frazione più grossolana (400-200 µm) del campione Cima.
- C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>\*CaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> e  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S si concentrano nella frazione fine (30-15 µm).

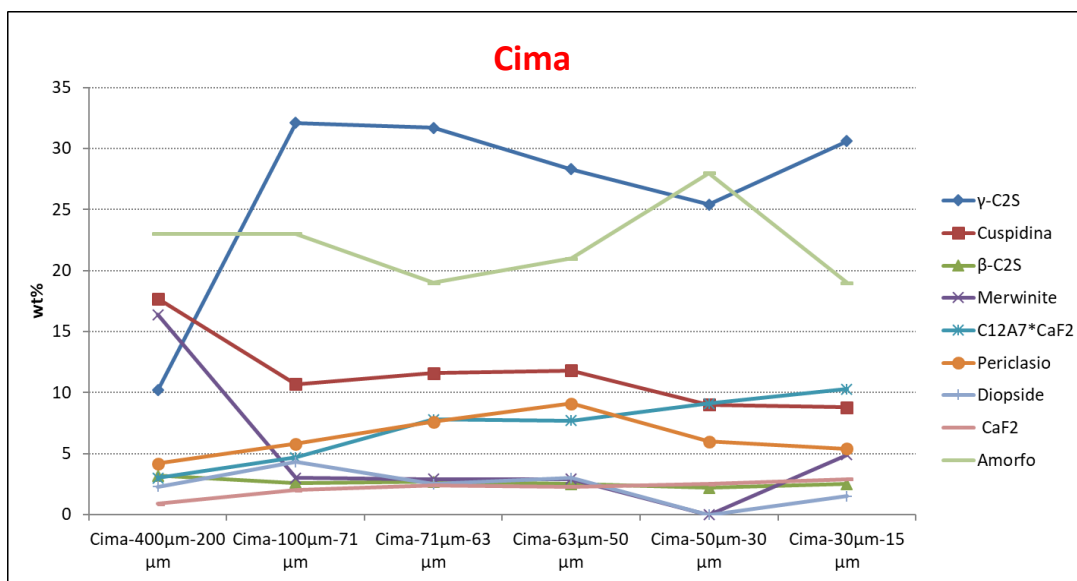


Figura 3.38: Variazione fasi principali Scoria Cima.

Per la scoria Cima la frazione granulometrica ideale da utilizzare in vista della preparazione di malte a base di scorie, sarebbe quella compresa tra il trattenuto a 400 µm ed il trattenuto al setaccio 200 µm, perché si concentrano le fasi reattive della scoria ( $C_3MS$  wt%=16.4 e  $\beta-C_2S$  wt%=3.2 ) ed inoltre è minimo il contenuto in  $\gamma-C_2S$  (wt%=10.2) e in MgO (wt%=4.2).

$C_{12}A_7*CaF_2$  è una fase fortemente reattiva, a contatto con l'acqua idrata rapidamente, addirittura più velocemente del  $C_3A$  [70-71-72-73-74-].  $C_{12}A_7*CaF_2$  è principalmente presente nella frazione 30-15 µm (wt%=10.3) oltre a  $C_3MS$  (wt%=4.9)  $\beta-C_2S$  (wt%=2.5), però in controparte è presente un contenuto molto elevato di  $\gamma-C_2S$  (wt%=34.3) e in MgO (wt%=5.4).

Per entrambe le scorie sono stati effettuati degli studi anche per i prodotti di idratazione generati in seguito alla maturazione dei provini, i quali verranno discussi nel capitolo 3.1.5.1.

### 3.1.4: RISULTATI DELLA CALORIMETRIA ISOPERIBOLICA

Nei grafici seguenti, vengono rappresentati i dati derivanti dai test di calorimetria isoperibolica [58].

I test sono stati effettuati per le serie:

- serie 1): inerte/CEM I
- serie 2): inerte/CEM I+LOPPA (CEM III/A)

In tutte le serie è stato utilizzato un rapporto acqua/legante pari a 0,5 ed un rapporto inerte/legante 50:50.

Le misure di calorimetria sono state effettuate con le scorie Cima e Valbruna con le frazioni granulometriche passanti al setaccio corrispondente a 2 mm.

La reattività delle scorie è stata misurata su miscele 50:50 legante-scoria, utilizzando come legante sia un cemento CEM I 52,5 sia un cemento CEM III/A (miscela 50:50 tra CEM I 52,5 e loppa Ecocem 10 µm). Come riferimento si è usato il calore svolto dal cemento CEM I 52,5 e dal cemento CEM III/A rispettivamente.

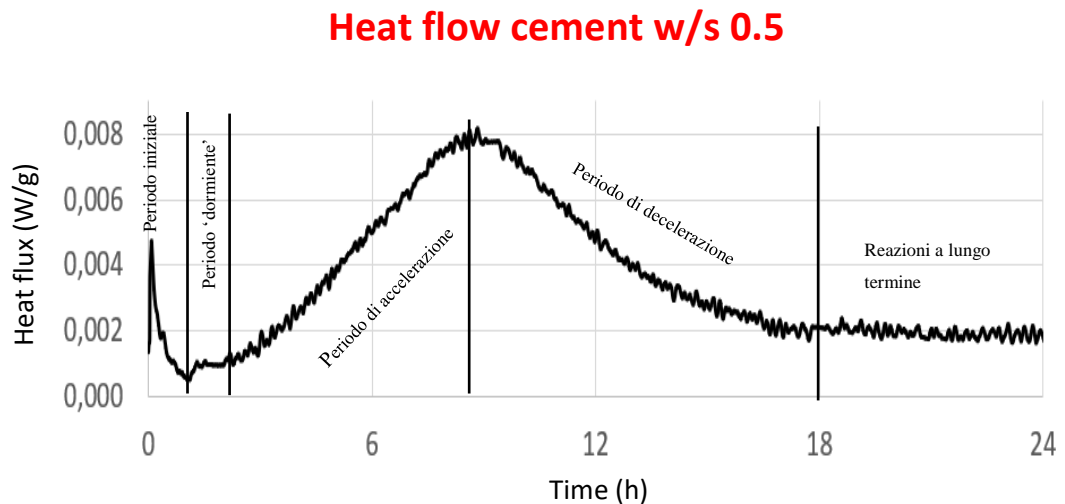


Figura 3.39: Flusso di calore di idratazione nelle prime 24 ore di idratazione in calorimetria isoperibolica di un cemento Portland ordinario.

Nel grafico in figura 3.39 è rappresentata la curva del flusso di calore di idratazione del cemento Portland ordinario (CEM I). Nel grafico possiamo osservare 5 periodi:

- 1) Periodo iniziale: si osserva un rapido e notevole sviluppo di calore nei primi minuti dopo l'idratazione, il quale è dovuto all'idratazione con dissoluzione di ioni e reazione del  $C_3A$ .
- 2) Periodo dormiente: dopo il picco di calore iniziale, cresce l'ettringite attorno al  $C_3A$ , bloccandone la sua dissoluzione. In questa fase le cinetiche di reazione sono basse. Il periodo dormiente dura circa 2-3 ore.
- 3) Periodo di accelerazione: aumenta nuovamente il flusso di calore, determinato dall'idratazione dei silicati presenti ( $C_3S$ ), con formazione di portlandite (CH), C-S-H, e altri silicati idrati. Il picco del periodo di accelerazione si osserva attorno alle 9-10 ore dall'inizio dell'idratazione dell'impasto.  
L'impasto cementizio fa presa (oppone resistenza meccanica, impasto non è più lavorabile).
- 4) Periodo di decelerazione: si nota una diminuzione dello sviluppo di calore da parte dell'impasto, diminuisce il tasso di formazione dei prodotti di idratazione, e si esauriscono le reazioni dovute ai solfati.

Al procedere dell'idratazione del cemento, le reazioni che si osservano sono reazioni esotermiche.

Nei grafici successivi sono rappresentate le curve di flusso di calore di idratazione delle due scorie in comparazione con quella del cemento, per la serie 1) e 2).

## Heat flow cement w/s 0.5

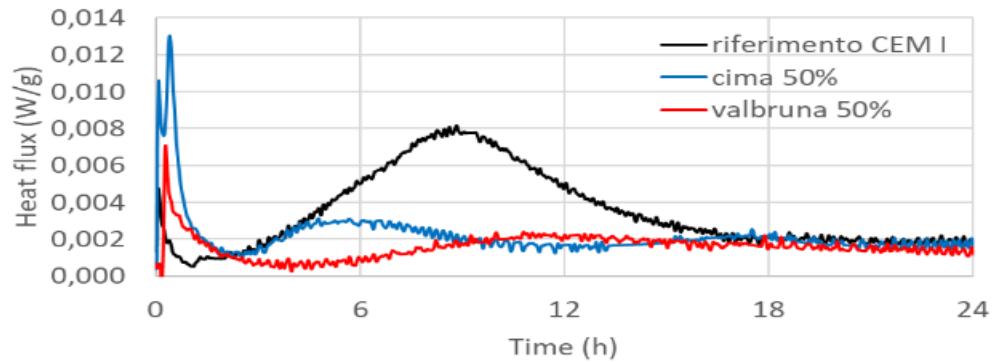


Figura 3.40: Flusso del calore di idratazione per la serie 1). La curva nera: CEM I, in rosso la curva della scoria Valbruna, e in blu la curva della scoria cima. Riferimento CEM I: impasto a base di sabbia; cima50%: impasto a base di scoria Cima; valbruna 50%: impasto a base di scoria Valbruna.

## Heat cement w/s 0.5

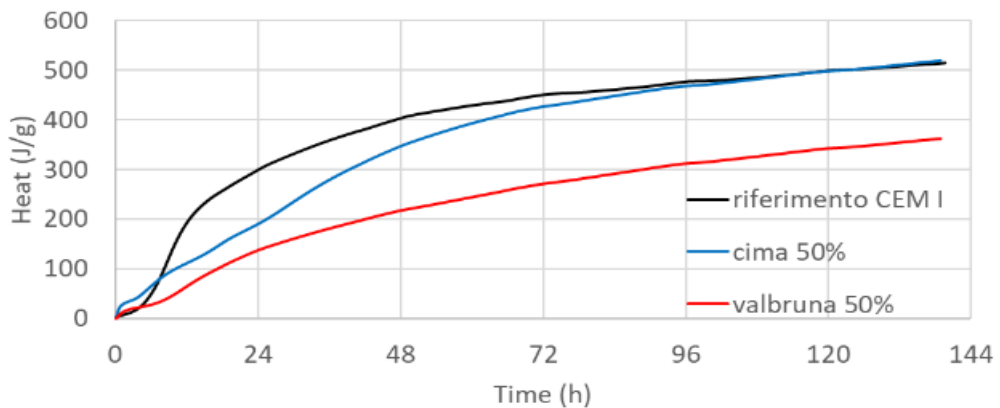


Figura 3.40B: Flusso cumulativo del calore di idratazione per la serie 1). Curva nera: CEM I, in rosso la curva della scoria Valbruna, e in blu la curva della scoria cima. Riferimento CEM I: impasto a base di sabbia; cima50%: impasto a base di scoria Cima; Valbruna 50%: impasto a base di scoria Valbruna.

Nel grafico in figura 3.40 e 3.40B si osservano le curve del flusso di calore di idratazione e del calore cumulativo di idratazione per la serie 1) comparata con il legante CEM I 52,5.

Entrambi gli impasti a base di scoria mostrano un rapido sviluppo di calore ad un'ora dall'idratazione iniziale. Il flusso di calore iniziale è maggiore rispetto alla curva di riferimento del CEM I. Questo si presume sia dovuto all'abbondanza di

fasi fortemente reattive quali  $C_{12}A_7$  per la scoria Valbruna e  $C_{12}A_7 \cdot CaF_2$  per la scoria Cima. Da letteratura [70] è nota l'elevata capacità di dissoluzione ionica di  $C_{12}A_7$  e  $C_{12}A_7 \cdot CaF_2$ .

La maggior parte del calore di idratazione in entrambe le malte viene liberato all'inizio dell'idratazione. Fenomeni di presa rapida portano ad avere un rapido indurimento dell'impasto senza sviluppare una buona resistenza meccanica a lungo termine.

La curva rappresentante il flusso di calore per la malta con la scoria Cima è simile a quella di riferimento del CEM I 52.5. Il picco rappresentante la seconda fase di idratazione del materiale lo si osserva a circa 6 ore dall'idratazione iniziale ed è molto meno intenso rispetto alla curva di riferimento, questo perché la maggior parte delle fasi ha già reagito in precedenza.

Questo secondo picco corrisponde al periodo di precipitazione di CH, C-S-H e altri silicati idrati. Nel caso specifico non viene liberato abbastanza calore come per la curva del CEM I, avvengono una quantità limitata di reazioni.

La curva rappresentante il flusso di calore per la malta con la scoria Valbruna non ricalca la curva di riferimento del CEM I 52.5 come per l'impasto Cima. Il picco rappresentante la seconda fase di idratazione del materiale lo si osserva a circa 12 ore dall'idratazione iniziale ed è molto meno intenso rispetto alla curva Cima, questo perché la maggior parte delle fasi ha già reagito in precedenza.

Questo secondo picco, come annunciato in precedenza, corrisponde al periodo di precipitazione di CH, C-S-H e altri silicati idrati. Nel caso specifico viene liberato poco calore rispetto alla curva di riferimento del CEM I, avvengono poche reazioni.

Il grafico in figura 3.40B mostra il calore cumulativo di idratazione, il quale da indicazioni sul grado di idratazione totale e quindi sul potenziale sviluppo di resistenza meccanica.

La malta a base di scoria Cima rispecchia bene la curva del calore cumulativo del CEM I, quindi auspica un buon potenziale sviluppo di resistenza meccanica. Al contrario la malta a base di scoria Valbruna mostra valori cumulativi di calore di molto inferiori, quindi si presume che l'impasto sviluppi una resistenza meccanica inferiore.

### Heat flow cement alla loppa w/s 0.5

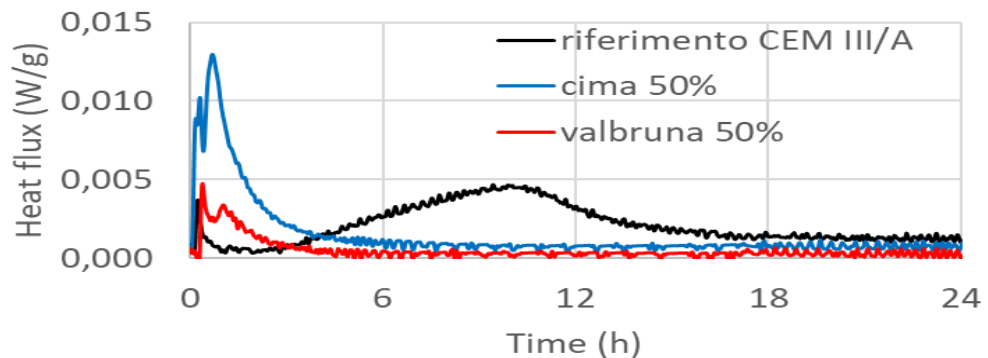


Figura 3.41: Flusso del calore di idratazione per la serie 2). Curva nera: CEM III/A, in rosso la curva della scoria Valbruna, e in blu la curva della scoria Cima. Riferimento CEM III/A: impasto a base di sabbia; cima50%: impasto a base di scoria Cima; valbruna 50%: impasto a base di scoria Valbruna.

### Heat flow cement alla loppa w/s 0.5

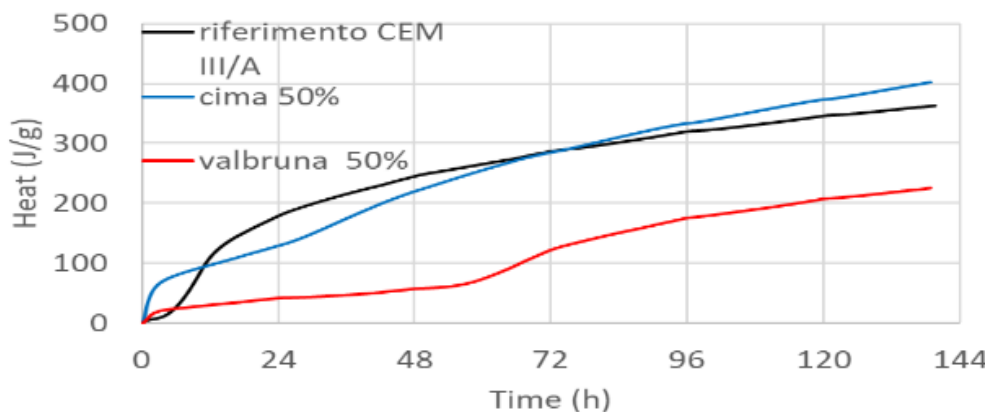


Figura 3.41B: Flusso cumulativo del calore di idratazione per la serie 1). Curva nera: CEM III/A, in rosso la curva della scoria Valbruna, e in blu la curva della scoria Cima. Riferimento CEM III/A: impasto a base di sabbia; cima50%: impasto a base di scoria Cima; valbruna 50%: impasto a base di scoria Valbruna.

Nel grafico in figura 3.41 e 3.41B si osservano le curve del flusso di calore di idratazione e del calore cumulativo di idratazione per la serie 2) comparata con il legante utilizzato, in questo caso CEM III/A.

Entrambe le scorie mostrano fenomeni di rapido sviluppo di calore a circa un'ora dall'idratazione e nessun ulteriore picco di calore.

Il flusso di calore iniziale è maggiore rispetto alla curva di riferimento. Come in precedenza, questo si presume sia dovuto all'abbondanza di fasi fortemente reattive quali  $C_{12}A_7$  per la scoria Valbruna e  $C_{12}A_7 \cdot CaF_2$  per la scoria Cima.

La maggiorparte del calore di idratazione in entrambe le malte viene liberato all'inizio dell'idratazione. Fenomeni di presa rapida portano ad avere un rapido indurimento dell'impasto senza sviluppare una buona resistenza meccanica a lungo termine.

Le curve rappresentanti il flusso di calore per le malte con le scorie Cima e Valbruna non sono simili a quella di riferimento del CEM III/A, il picco rappresentante la seconda fase di idratazione del materiale non è visibile nelle prime 24 ore come per la curva di riferimento, questo perché la maggior parte delle fasi ha già reagito in precedenza sviluppando la presa rapida iniziale. La miscela è a base di loppa ECOCEM 10  $\mu m$ , e la loppa è tipicamente caratterizzata da cinetiche di idratazione più lente rispetto al CEM I.

Il grafico in figura 3.41B mostra il calore cumulativo di idratazione, il quale da indicazioni sul grado di idratazione totale e quindi sul potenziale sviluppo di resistenza meccanica. Per la malta Cima si vede come dopo una fase di stasi che dura fino a circa 36 ore dall'inizio dell'idratazione, il calore cumulativo di idratazione inizia ad aumentare fino a superare i valori del legante di riferimento. Si auspica un potenziale sviluppo di resistenza meccanica migliore dell'impasto di riferimento.

Invece per la malta Valbruna il periodo di stasi persiste fino a circa 60 ore dall'inizio dell'idratazione, successivamente il calore cumulativo di idratazione sale, però rimane di molto al di sotto dei valori di riferimento del CEM III/A. Si



presume che l'impasto sviluppi una resistenza meccanica nettamente inferiore del CEM III/A.

In tutti i casi si nota come le scorie siderurgiche, Cima e Valbruna, abbiano un andamento diverso rispetto a quello dello standard. Il flusso di calore di idratazione del CEM I e CEM III/A mostra un picco esotermico nei primi minuti, ed un secondo attorno alle 9 ore dal momento di idratazione dell'impasto; gli impasti da noi creati seguono lo standard solo per il primo picco esotermico.

Il flusso del calore cumulativo di idratazione per la scoria Cima ricalca quello delle malte di riferimento per la quantità di calore, mentre quello delle malte Valbruna è simile per andamento ma mostra un calore cumulativo nettamente inferiore.

### 3.1.5: RISULTATI DELLE PROVE DI RESISTENZA MECCANICA DEI PROVINI MATURI

Nei test effettuati verrà sempre fatto riferimento ai provini aventi la sabbia come inerte, in quanto funge da riferimento per i risultati.

Prima di effettuare le prove di resistenza meccanica, ogni provino è stato pesato, levigato e misurato, in modo tale da raggiungere le dimensioni previste: 15mm x 15mm x 60 mm.



Figura 3.42: Impasto serie 3, con scoria Valbruna.



Figura 3.43: Provini scasserati serie 3.

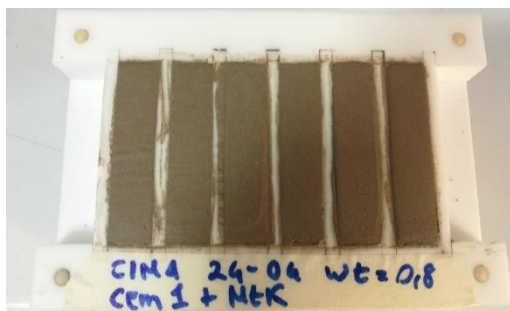


Figura 3.44: Impasto serie 3, con scoria Cima.



Figura 3.45: Provini scasserati serie 3.

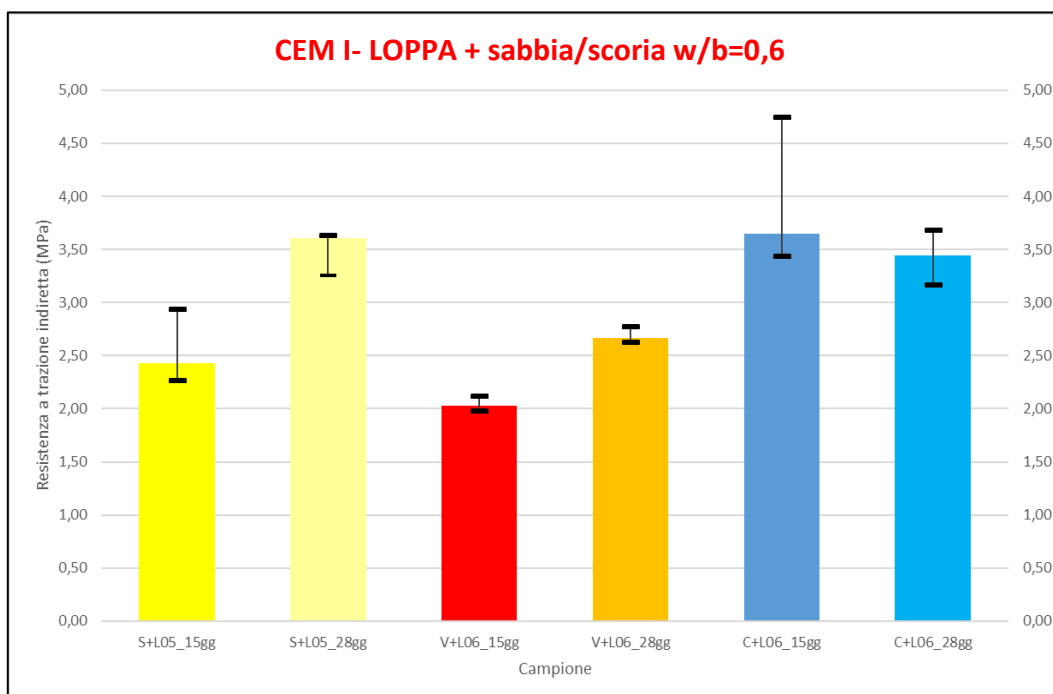
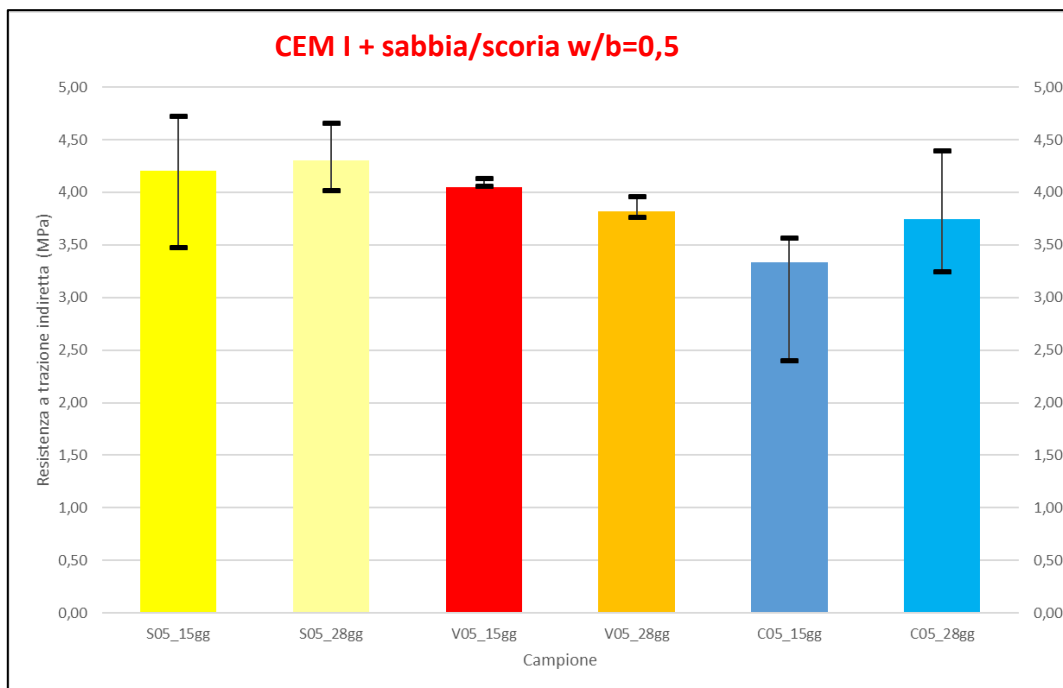
Nelle figure 3.42 e 3.44 si vedono le malte posizionate all'interno di casseri in teflon. I provini sono lasciati a maturare in un umidificatore per almeno 48-72 ore, per poi essere scasserati ( figure 3.43 e 3.45) e riposizionati all'interno di suddetto umidificatore fino a quando non vengono estratti, regolarizzati, misurati e pesati per poi essere utilizzati per le prove di resistenza meccanica, rispettivamente a 15gg e 28gg.

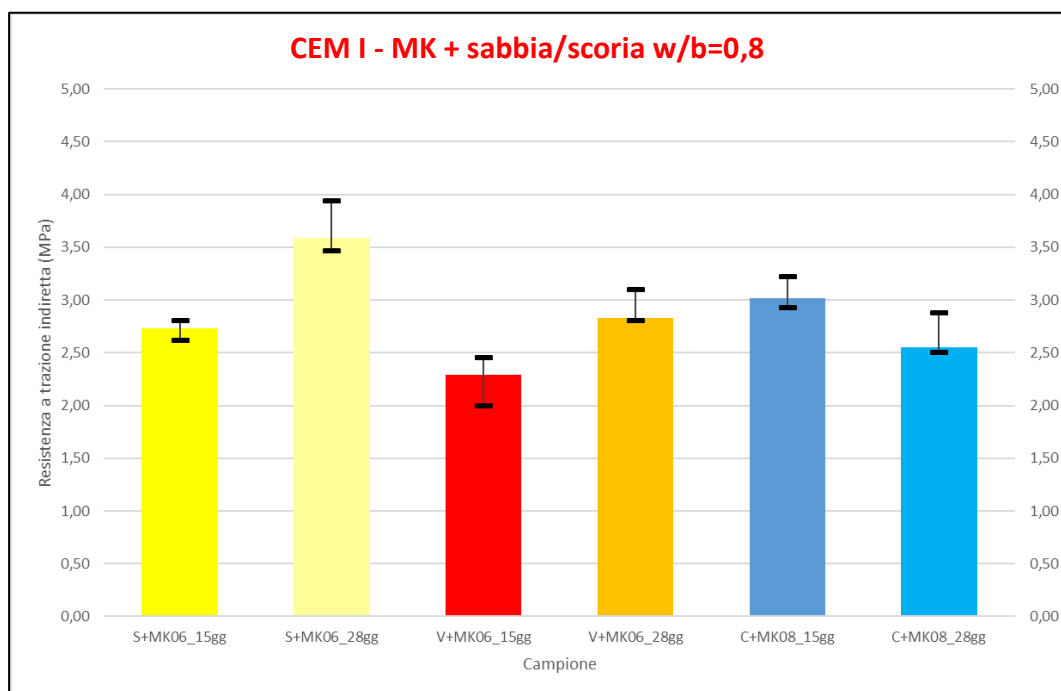
Nella tabella 3.8 sono riportati i valori medi della resistenza a trazione indiretta e in compressione dei vari provini e tra parentesi la deviazione standard corretta calcolata mediante Excel.

	Serie1: inerte/ CEM I w/b=0,5			Serie2 : inerte/ CEM I + LOPPA w/b= 0,6			Serie3: inerte/ CEM I + MK w/b= 0,8		
<b>Resistenza a trazione indiretta (MPa)</b>	<b>S05 15gg</b>	<b>V05 15gg</b>	<b>C05 15gg</b>	<b>S+L06 15gg</b>	<b>V+L06 15gg</b>	<b>C+L06 15gg</b>	<b>S+MK 08 15gg</b>	<b>V+MK 08 15gg</b>	<b>C+MK 08 15gg</b>
	4,13 (+/- 0,63)	4,08 (+/- 0,05)	3,10 (+/- 0,62)	2,54 (+/- 0,35)	2,04 (+/- 0,07)	3,94 (+/- 0,70)	2,72 (+/- 0,09)	2,25 (+/- 0,23)	3,05 (+/- 0,15)
<b>Resistenza in compressione (MPa)</b>	<b>S05 15gg</b>	<b>V05 15gg</b>	<b>C05 15gg</b>	<b>S+L06 15gg</b>	<b>V+L06 15gg</b>	<b>C+L06 15gg</b>	<b>S+MK 08 15gg</b>	<b>V+MK 08 15gg</b>	<b>C+MK 08 15gg</b>
	46,35 (+/- 4,50)	28,03 (+/- 0,61)	34,13 (+/- 1,42)	26,89 (+/- 0,87)	23,49 (+/- 0,61)	35,63 (+/- 2,18)	21,50 (+/- 1,43)	18,16 (+/- 0,13)	30,62 (+/- 1,02)
<b>Resistenza a trazione indiretta (MPa)</b>	<b>S05 28gg</b>	<b>V05 28gg</b>	<b>C05 28gg</b>	<b>S+L06 28gg</b>	<b>V+L06 28gg</b>	<b>C+L06 28gg</b>	<b>S+MK 08 28gg</b>	<b>V+MK 08 28gg</b>	<b>C+MK 08 28gg</b>
	4,33 (+/- 0,32)	3,85 (+/- 0,10)	3,80 (+/- 0,58)	3,50 (+/- 0,21)	2,69 (+/- 0,08)	3,43 (+/- 0,26)	3,66 (+/- 0,25)	2,91 (+/- 0,16)	2,64 (+/- 0,21)
<b>Resistenza in compressione (MPa)</b>	<b>S05 28gg</b>	<b>V05 28gg</b>	<b>C05 28gg</b>	<b>S+L06 28gg</b>	<b>V+L06 28gg</b>	<b>C+L06 28gg</b>	<b>S+MK 08 28gg</b>	<b>V+MK 08 28gg</b>	<b>C+MK 08 28gg</b>
	49,12 (+/- 1,83)	29,44 (+/- 1,77)	36,35 (+/- 3,16)	37,13 (+/- 1,57)	28,58 (+/- 0,67)	42,65 (+/- 2,28)	24,77 (+/- 0,16)	20,63 (+/- 0,50)	27,88 (+/- 2,54)

Tabella 3.8: Risultati dei test di resistenza meccanica nelle tre serie. S: Sand; V: scoria Valbruna; C: scoria Cima; L: Loppa ECOCEM 10 µm; MK: Metacaolino Argical 1000. Il acqua/legante è espresso sottoforma di cifra: 05: 0,5; 06: 0,6; 08: 0,8.

Nei grafici 3.46 – 3.48 si notano i valori di resistenza meccanica in compressione e a trazione indiretta dei materiali studiati.





*Figura 3.46: I tre grafici mostrano la resistenza meccanica a trazione indiretta dei campioni nelle tre serie a 15 e 28 giorni di idratazione. S: Sand; V: scoria Valbruna; C: scoria Cima; L: Loppa ECOCEM 10  $\mu$ m; MK: Metacaolino Argical 1000. Il acqua/legante è espresso sottoforma di cifra: 05: 0,5; 06: 0,6; 08: 0,8.*

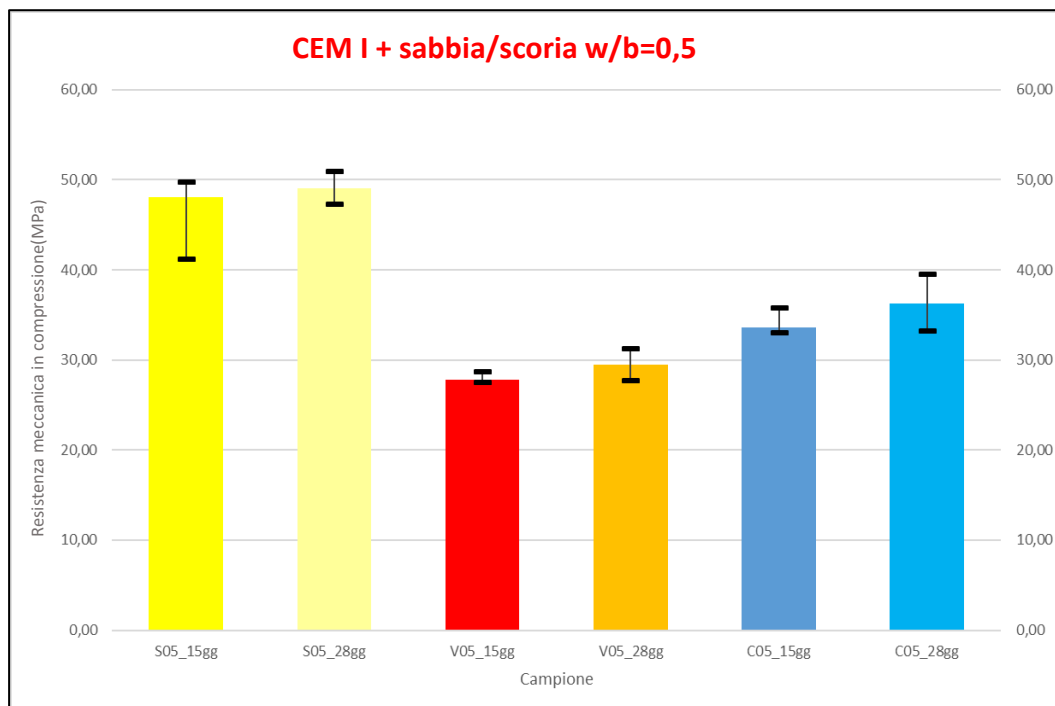
Prendendo in considerazione la resistenza a trazione indiretta a 15 giorni di maturazione nelle tre diverse serie:

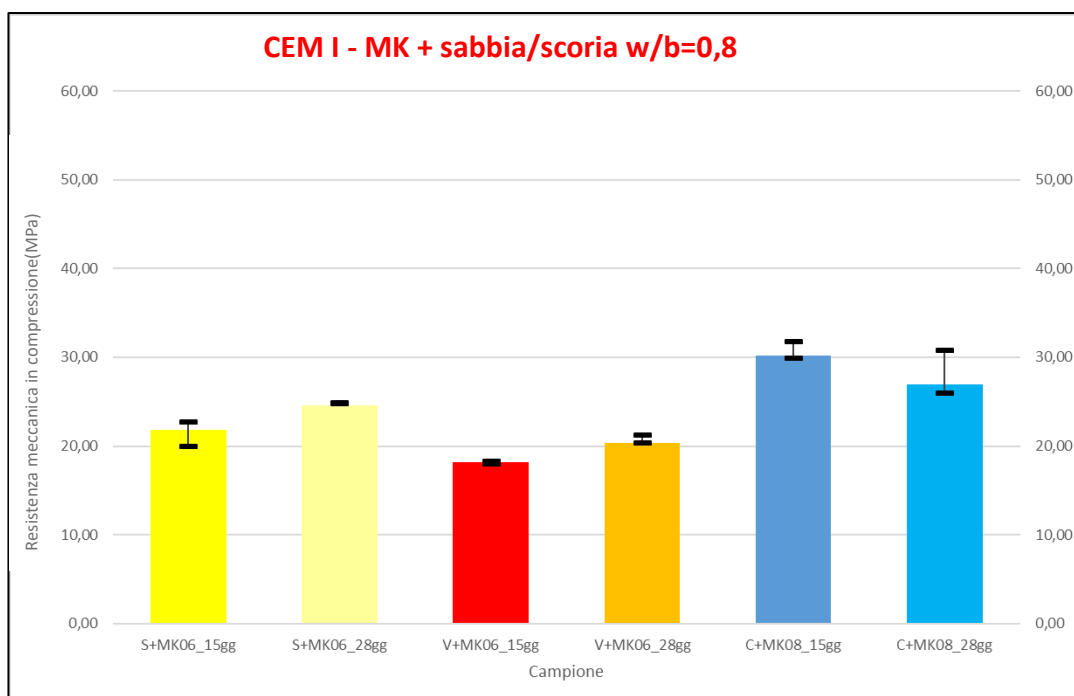
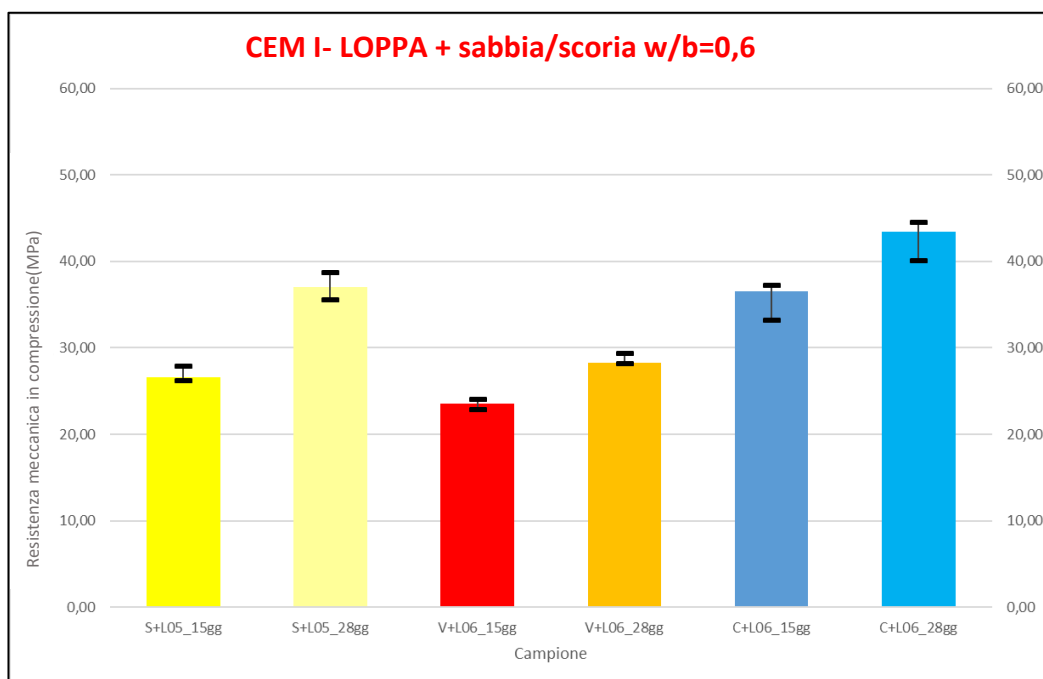
- serie 1 (CEM I+steelslag w/b=0,5 ): il provino a base di sabbia (4,13(+/-0,63)MPa) domina, seguito dal provino a base di scoria Valbruna (4,08(+/-0,05)MPa), e Cima (3,10(+/-0,62)MPa).
- serie 2 (CEM I-LOPPA+steelslag w/b=0,6): la malta avente come inerte la scoria Cima, offre una resistenza a trazione indiretta media pari a 3,94(+/-0,70)MPa. La malta Valbruna invece raggiunge un risultato medio pari a 2,04(+/-0,07)MPa.
- serie 3 (CEM I-MK+steelslag w/b=0,8): anche in questo caso, la malta avente come inerte la scoria Cima, offre una resistenza a compressione media migliore rispetto agli altri provini e pari a 3,05(+/-0,15)MPa. La scoria Valbruna invece raggiunge un risultato medio pari a 2,25(+/-0,23)MPa.

Prendendo in considerazione la resistenza a trazione indiretta a 28 giorni di maturazione, nelle tre diverse serie:

- serie 1 (CEM I+steelslag  $w/b=0,5$ ): il provino a base di sabbia mostra i valori di resistenza a trazione indiretta più elevati (4,33(+/-0,32)MPa), seguito dalla malta Valbruna (3,85(+/-0,10)MPa), e Cima 3,80(+/-0,58)MPa),
- serie 2 (CEM I - LOPPA+steelslag  $w/b=0,6$ ): domina sempre la malta a base di sabbia (3,50(+/-0,21)MPa), la malta avente come inerte la scoria Cima offre una resistenza a trazione indiretta media pari a 3,43(+/-0,26)MPa. La malta Valbruna invece raggiunge un risultato medio pari a 2,69(+/-0,08)MPa.
- serie 3 (CEM I-MK+steelslag  $w/b=0,8$ ): anche in questo caso, domina la malta a base di sabbia (3,66(+/-0,25)MPa), la malta avente come inerte la scoria Cima offre una resistenza di trazione indiretta pari a 2,64(+/-0,21)MPa. La malta Valbruna invece raggiunge un risultato medio pari a 2,91(+/-0,16)MPa.

In figura 3.47 sono riportati i valori di resistenza a compressione per i provini delle 3 serie a 15 e 28 giorni di maturazione.





*Figura 3.47: La figura mostra la resistenza meccanica a Compressione dei campioni nelle tre serie a 15 e 28 giorni di idratazione. S: Sand; V: scoria Valbruna; C: scoria Cima; L: Loppa ECOCEM 10  $\mu$ m; MK: Metacaolino Argical 1000. Il acqua/legante è espresso sottoforma di cifra: 05: 0,5; 06: 0,6; 08: 0,8.*



Ad eccezione della serie 1, dove l'impasto di a base di sabbia domina il test di resistenza meccanica in compressione, nelle altre due serie, i provini a base di scoria Cima offrono ottimi risultati sia per i test a 15 che a 28giorni.

Prendendo in considerazione la serie 2 l'impasto con la scoria Cima offre una resistenza in compressione a 28gg pari a 42,7(+/-2,3)MPa. La serie 2 ha come legante CEM I + LOPPA, le resistenze meccaniche offerte da suddetto impasto a 28 giorni sono rilevati tenendo in considerazione il fatto che l'impasto è stato preparato con un maggior quantitativo di acqua (w/b=0,6) rispetto all'impasto a base di sabbia della serie 1 (w/b=0,5).

Il grafico in figura 3.48 mette in relazione la densità di ogni provino con la resistenza meccanica in compressione.

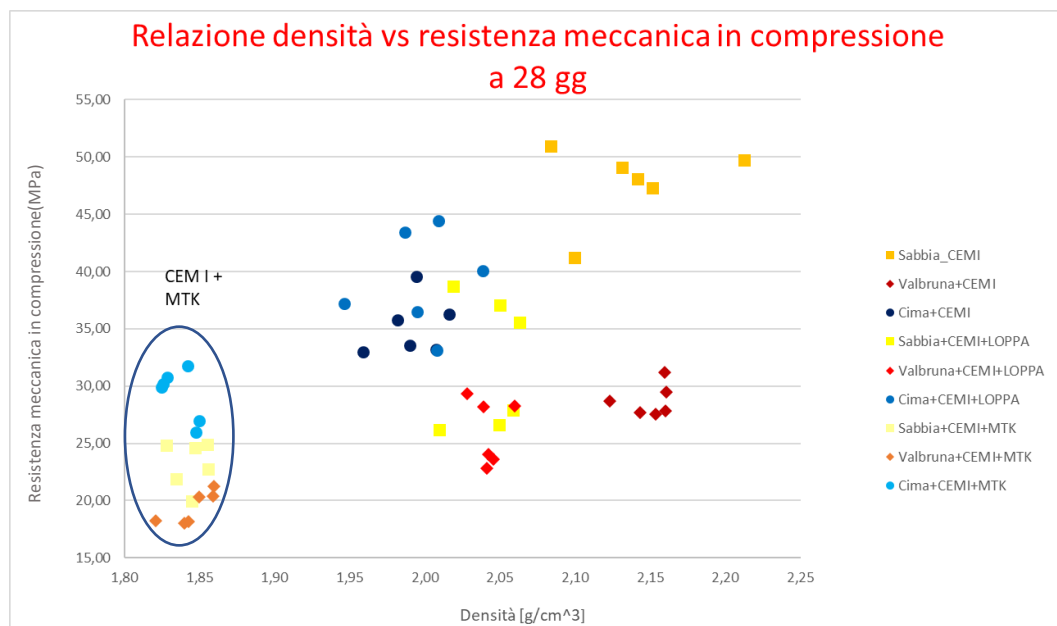


Figura 3.48: La figura mostra la relazione tra densità e resistenza meccanica in compressione. S: Sand; VB: scoria Valbruna; C: scoria Cima; L: Loppa ECOCEM 10 µm; MK: Metacaolino Argical 1000. Il acqua/legante è espresso sottoforma di cifra:05: 0,5; 06: 0,6; 08: 0,8.

I valori non mostrano una correlazione lineare tra le due variabili.

- Serie 3 (CEM I-MK+scoria  $w/b=0,8$ ): i punti sono ben visibili ed isolati (cerchio blu), i provini a base di scoria Cima mostrano ottimi risultati, i valori di resistenza meccanica in compressione migliori dell'impasto a base di sabbia. I provini mostrano una densità inferiore a  $1,90 \text{ g/cm}^3$ , concordante con l'elevato valore del rapporto acqua/legante ( $w/b$ ) utilizzato negli impasti.
- Serie 2 (CEM I-LOPPA+scoria  $w/b=0,6$ ): i provini hanno una densità variabile tra  $2,06 \text{ g/cm}^3$  e  $1,95 \text{ g/cm}^3$  e una resistenza meccanica a compressione molto variabile. I provini a base di scoria Cima offrono ottime resistenze meccaniche con un picco a 44 MPa, superiori ai provini di sabbia. Da tenere in considerazione è il fatto che non è stata rispettata la normativa UNI EN 196-1 che tratta i metodi di prova dei cementi e la determinazione delle resistenze meccaniche dei provini. Nel caso da noi studiato è stata utilizzata una quantità di inerte:legante pari al 50%, nella normativa invece la quantità di inerte:legante è pari 75:25. La normativa prevede inoltre un rapporto acqua/legante pari a 0,5.
- Serie 1 (CEM I +scoria  $w/b=0,5$ ): le densità dei provini di riferimento e di quelli a base di scoria Valbruna variano tra i  $2,21 \text{ g/cm}^3$  e  $2,08 \text{ g/cm}^3$ . La densità dei provini a base di scoria cima è nettamente inferiore, varia tra  $1,96 \text{ g/cm}^3$  e  $2,02 \text{ g/cm}^3$  e le resistenze meccaniche invece sono migliori rispetto alla scoria Valbruna.

Questo ha permesso di capire che vi sia una scarsa relazione univoca, diretta o inversa, tra resistenza meccanica e densità dei provini a base di scorie Cima; piuttosto potremmo dire che la resistenza meccanica a compressione dipenda principalmente dalla composizione mineralogica della scoria, la quale è in parte reattiva.

Invece per i provini a base di sabbia esiste un'ottima relazione univoca e diretta tra resistenza meccanica a compressione e densità. Per i provini a base di scoria Valbruna esiste una buona relazione lineare diretta tra resistenza meccanica a

compressione e densità, ma con una pendenza della retta minore rispetto ai provini a base di sabbia (figura 3.49).

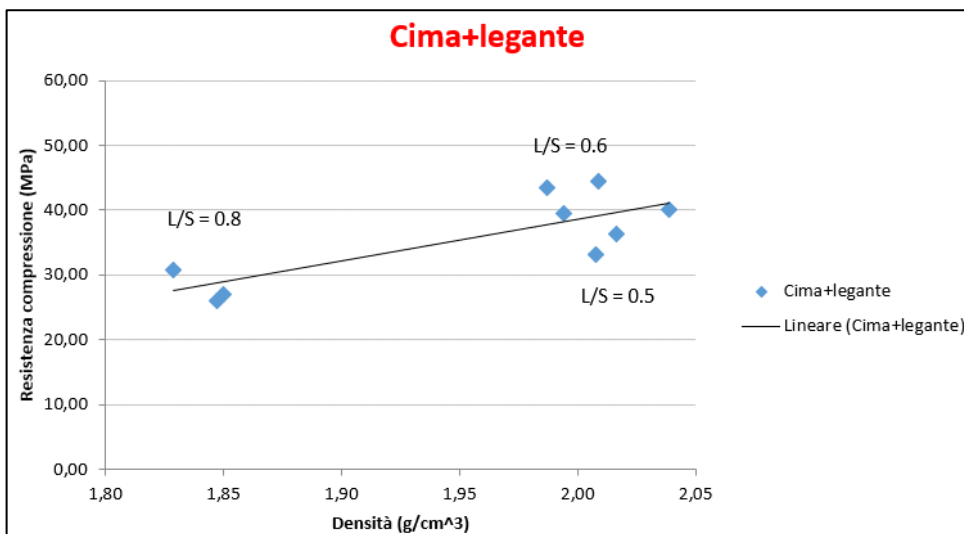
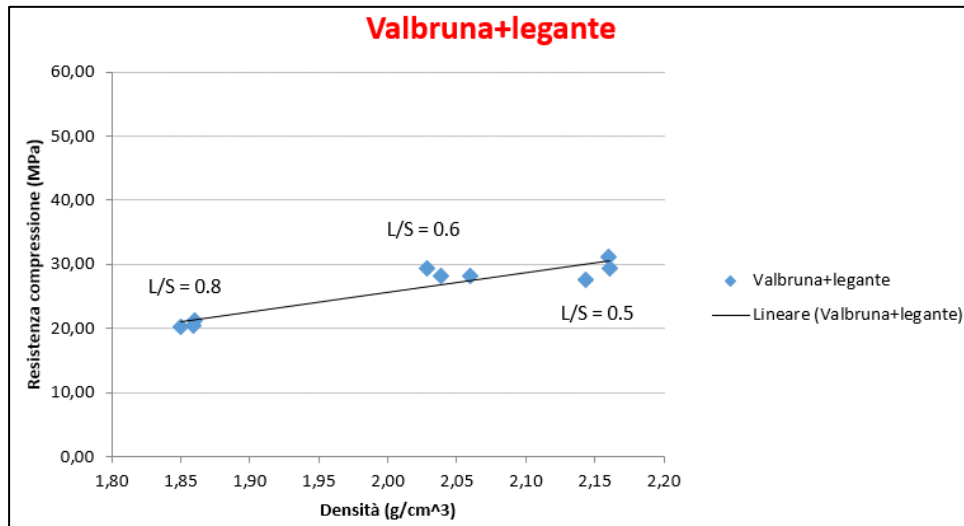
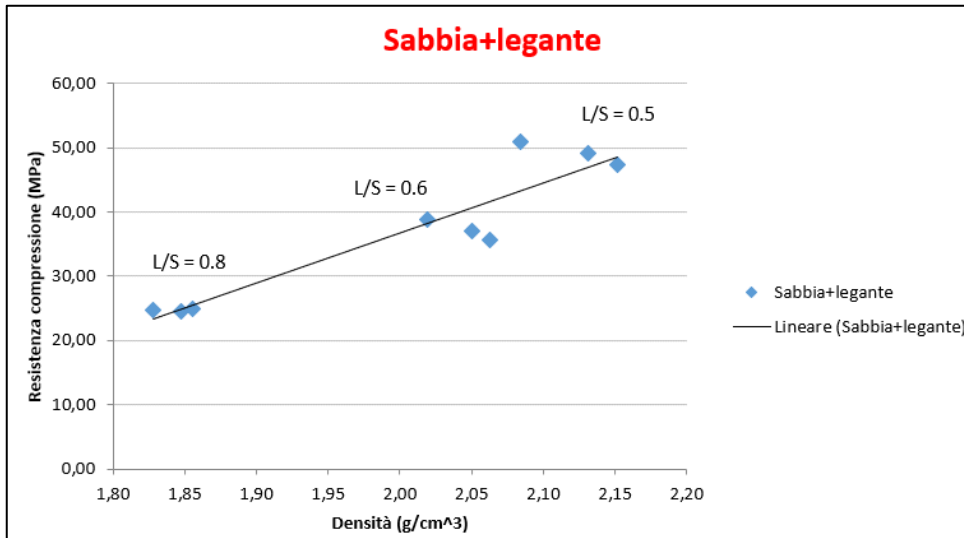


Figura 3.49: Trend della relazione tra la densità dei provini e la resistenza meccanica in compressione .

In generale è nota la correlazione tra resistenza meccanica e rapporto acqua/legante degli impasti. Maggiore è l'acqua presente nell'impasto, maggiore sarà il volume dei vuoti, minore la densità e minore la resistenza meccanica. Questo emerge molto bene per gli impasti con la sabbia come inerte ed in modo meno evidente negli impasti aventi Valbruna come inerte.

La scoria Cima non sembra risentire dell'aumento nel rapporto acqua/legante almeno tra la serie1 e la serie2, inoltre mostra buoni risultati di resistenza meccanica in compressione in tutte le serie. Nella serie1 raggiunge i 37 MPa e nella serie2 raggiunge i 44 MPa; inoltre nella serie 2 e nella serie 3 i provini a base di scoria Cima mostrano le resistenze meccaniche maggiori, invece nella serie1 è il provino a base di sabbia il più performante.

La scoria Cima fa ben sperare di poter essere utilizzata in impasti cementizi.

Per confermare quanto su scritto dobbiamo considerare i risultati dei test di cessione, i quali sono descritti nel capitolo 3.1.6.

Dobbiamo ricordare come le scorie di acciaieria non sono totalmente inerti, in parte sono reattive perché possiedono fasi che a contatto con acqua ed umidità atmosferica reagiscono (Shi et Al. [10]).

### **3.1.5.1 DIFFRAZIONE SU PROVINI MATURI**

Per effettuare la diffrazione a raggi X sulle polveri dei provini maturi, essi sono stati lasciati a maturare per 28 giorni e successivamente frantumati fino a raggiungere una dimensione inferiore a 500 $\mu$ m adatta per la micronizzazione.

La micronizzazione permette di ottenere una polvere con particelle di dimensioni inferiori a 5 $\mu$ m.

Sono state effettuate analisi qualitative per tutte e 3 le serie. È stato deciso di effettuare esclusivamente un'analisi qualitativa perché le fasi presenti sono numerose ed è presente un'importante sovrapposizione di picco.

In tabella 3.9 sono riportati i risultati delle analisi qualitative dei dati di diffrazione effettuate mediante il software HighScorePlus.

<b>Nomi fasi</b>	<b>Val bruna-Serie 1-28gg</b>	<b>Cima-Serie 1-28gg</b>	<b>Sabbia-Serie 1-28gg</b>	<b>Val bruna-Serie 2-28gg</b>	<b>Cima-Serie 2-28gg</b>	<b>Sabbia-Serie 2-28gg</b>
Portlandite	X	X	X	X	X	X
Ettringite (AFt)	X	X	X		X	X
Strätlingite						
AFm	X	X	X	X	X	X
Monocarbonato/ Hydroalcite	X	X	X	X	X	X
Monosolfato		X	X	X	X	X
Emicarbonato		X	X		X	X
AFm-ss		X	X		X	X
<b>Nomi fasi</b>	<b>Val bruna-Serie 3-28gg</b>	<b>Cima-Serie 3-28gg</b>	<b>Sabbia-Serie 3-28gg</b>			
Portlandite						
Ettringite (AFt)						
Strätlingite	X	X	X			
AFm	X	X	X			
Monocarbonato/ Hydroalcite						
Monosolfato	X	X	X			
Emicarbonato	X	X				
AFm-ss						

*Tabella 3.9: Prodotti di idratazione dei campioni delle 3 serie a 28 giorni di maturazione.*

Nei seguenti diffrattogrammi (figura 3.50, 3.51 e 3.52) vengono rappresentati solo i prodotti di idratazione per i provini delle serie 1 e 2. Alcune delle fasi presenti in figura 3.50, 3.51 e 3.52 sono state riconosciute sfruttando le tabelle informative presenti nel testo: ‘ A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials Karen Scrivener, Ruben Snellings, Barbara Lothenbach’[68].

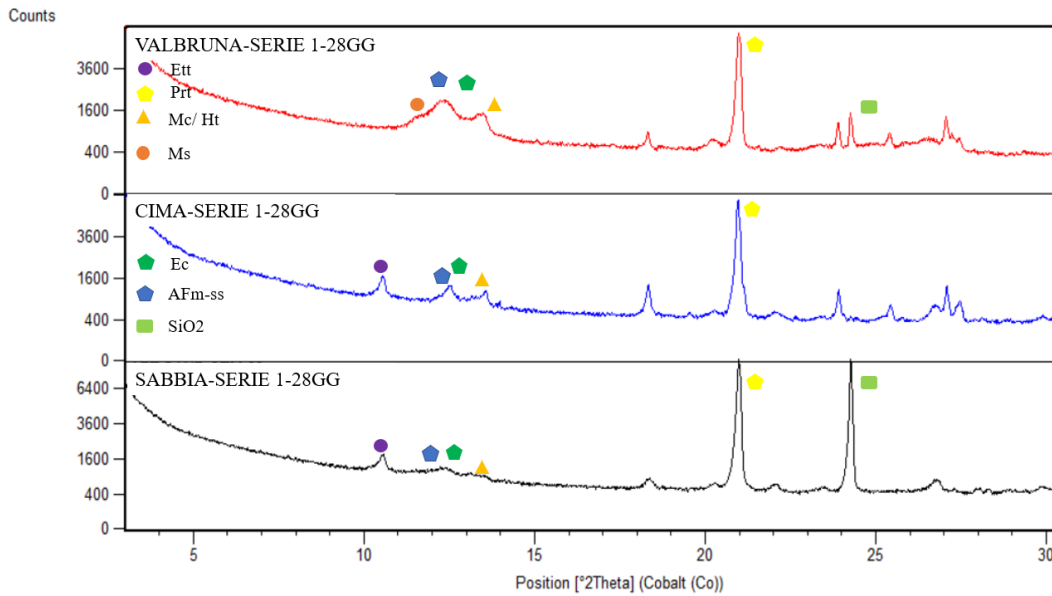
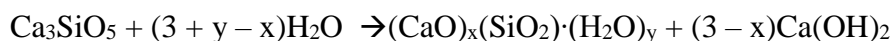


Figura 3.50: Diffattogrammi dei provini delle serie 1 a 28 giorni di maturazione. *Ett*: ettringite; *Prt*: portlandite; *Mc/Ht*: monocarbonato/hydroxalcite; *Ms*: monosolfato; *Ec*: emicarbonato; *AFm-ss*: AFm-soluzione solida.

I prodotti di idratazione per la serie 1 sono i seguenti: ettringite, portlandite, C-S-H sotto forma di amorfo, monocarbonato/ hydroxalcite (a causa dell'importante sovrapposizione di picco le due fasi hydroxalcite e monocarbonato sono difficilmente distinguibili), monosolfato, emicarbonato, AFm soluzione-solida.

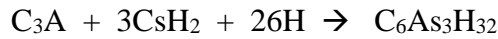
Dai diffattogrammi si può osservare l'abbondanza di monosolfato e di altre fasi AFm nei provini a base di scoria Valbruna, invece l'ettringite è presente nei provini di riferimento e a base di scoria Cima. La differenza nei prodotti d'idratazione è imputabile alla composizione mineralogica della scoria utilizzata nella preparazione degli impasti, inoltre questo indica che la scoria Valbruna apporta alluminati solubili ed il sistema risulta sottosaturo in  $SO_4^{2-}$  per la formazione di ettringite.

Il C-S-H è presente sotto forma di amorfo, esso non è visibile in diffrazione ma la sua presenza deriva dall'idratazione del  $C_3S$  secondo la relazione [28-29-75]:

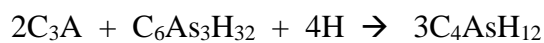




L'ettringite deriva dall'idratazione del C<sub>3</sub>A in presenza di solfati di Ca solubili (quali il gesso). Per formare ettringite deve essere portata a compimento la seguente reazione [28-29]:



L'ettringite è stabile finché nel sistema si ha disponibilità di ioni solfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Se la concentrazione di SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> si abbassa sotto un certo valore l'ettringite è convertita in monosolfato (fase AFm) [28-29]:



Se nel sistema cemento il rapporto molare SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/alluminati reattivi è inferiore a tre, l'idratazione degli alluminati procede portando alla formazione di monosolfato e di fasi OH-AFm o CO<sub>3</sub>-AFm (monocarbonato, emicarbonato).

Quindi, la quantità di ettringite in una pasta di cemento è legata alla disponibilità di solfati solubili in relazione alla quantità di alluminati solubili.

La presenza della portlandite (CH) (sottoforma di fase cristallina) nei provini di malta è indice che la reazione di idratazione del C<sub>3</sub>S è avvenuta, e di conseguenza è presente anche il C-S-H (scarsamente cristallino e non direttamente rilevabile dal segnale di diffrazione).

Le fasi AFm sono un gruppo di fasi idrate con struttura simile, comprendenti il monosolfato, l'emicarbonato e le soluzioni solide tra questi termini.

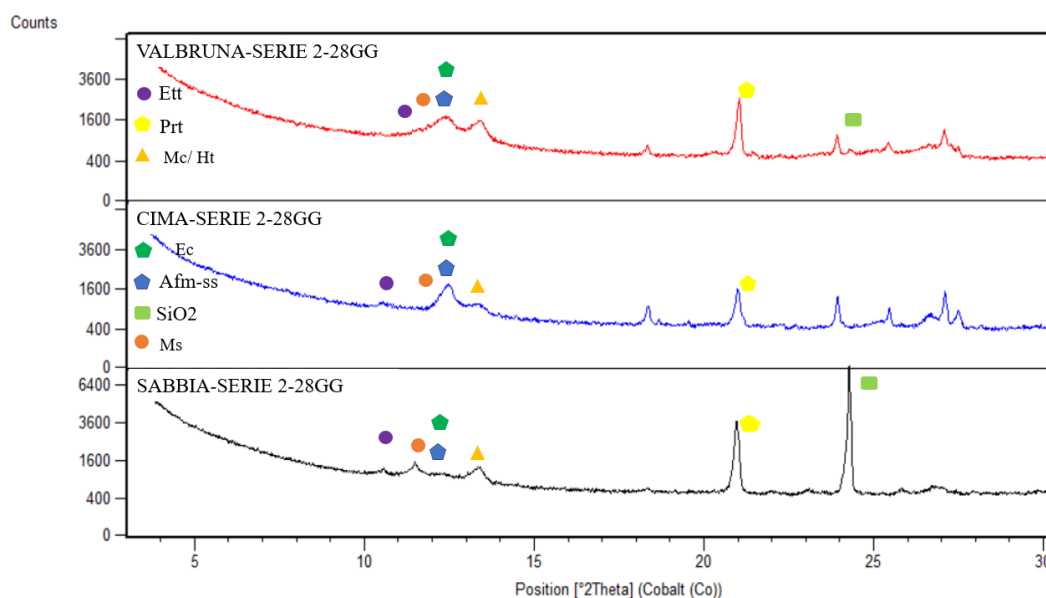


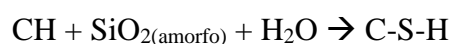
Figura 3.51: Prodotti di idratazione a 28gg per la serie 2.

Ett: ettringite; Prt: portlandite; Mc/Ht: monocarbonato/hydrotalcite; Ms: monosolfato; Ec: emicarbonato; AFm-ss: AFm-soluzione solida.

I prodotti di idratazione per la serie 2 sono i seguenti: ettringite, portlandite, C-S-H sotto forma di amorfo, monocarbonato / hydrotalcite, monosolfato, emicarbonato e AFm soluzione-solida.

In un cemento di miscela tipo CEM III a base di loppa d’altoforno la quantità di Al disponibile nel sistema aumenta, in questo modo il sistema predilige formare fasi AFm e monosolfato a discapito dell’ettringite. Infatti questo comportamento è visibile dai diffrattogrammi relativi alla serie 2, l’intensità di picco dell’ettringite è notevolmente inferiore rispetto ai diffrattogrammi della serie 1 (sistema CEM I) [28-29]. La quantità di Al aumenta perché è la loppa d’alto forno ad apportare Al nel sistema. Infatti, la loppa d’altoforno Ecocem (GBS – Granulated blast furnace slag) è composta prevalentemente da una fase amorfa ricca in CaO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reattiva con acqua (dotata quindi di proprietà idrauliche) in soluzioni a pH >= 12.

In presenza di loppa, il CH formatosi per idratazione del C<sub>3</sub>S reagisce con la silice reattiva della loppa per formare C-S-H (reazione pozzolanica-vedi nota 13 pagina 43) [28-29] :



Il C-S-H derivante da reazione pozzolanica generalmente contiene in quantità minore Al e si indica come C-A-S-H.

In tutti i campioni della serie 2 l'ettringite è assente o minoritaria, prevalgono le fasi AFm (AFm-ss, emicarbonato, monocarbonato) ed il picco del CH risulta ridotto rispetto ai campioni della serie 1. La riduzione del CH è dovuta alla reazione pozzolanica del CH con la loppa Ecocem.

Dai diffrattogrammi si osserva che il monosolfato non è presente nel provino a base di scoria Cima, invece spiccano altre fasi AFm (emicarbonato, monocarbonato, AFm-ss), le quali sono presenti esclusivamente nei diffrattogrammi dei provini contenenti le scorie Cima e Valbruna.

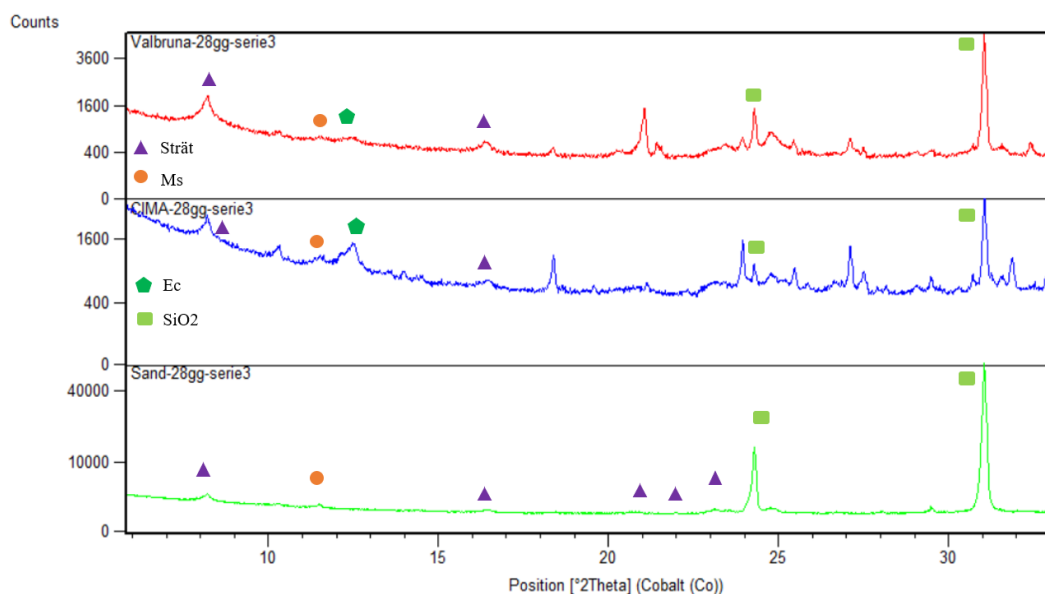


Figura 3.52: Prodotti di idratazione a 28gg per la serie3.  
Strät: strätlingite; Ec: emicarbonato; Ms: monosolfato.

I prodotti di idratazione per la serie 3 sono i seguenti: C-S-H sottoforma di amorfo, monosolfato, emicarbonato e strätlingite.

Nei campioni della serie 3, la presenza del metacaolino determina un ulteriore arricchimento di Al, l'ettringite è assente e si registra la formazione di strätlingite. Anche il metacaolino è un agente pozzolanico e reagisce con il CH.

Il monosolfato è presente in tutti i provini della serie 3, invece altre fasi AFm (monocarbonato e emicarbonato) sono presenti solo nei provini a base di scoria.

La combinazione di fasi idrate che si formano in seguito all'idratazione di un OPC (Ordinary Portland Cement = CEM I) o di cementi di miscela possono essere ricavate tramite modellazione termodinamica o tramite calcoli di bilancio di massa, data la composizione in ossidi del sistema cemento, note le stechiometrie di reazione e la stabilità relativa delle diverse fasi idrate [65]. I diagrammi ternari sono un'efficace rappresentazione delle possibili combinazioni di fasi idrate ricavate dalla modellazione termodinamica. Nota la composizione in ossidi del sistema cemento, è possibile prevedere come variano i prodotti di idratazione al variare della composizione del sistema. Per cementi tipo CEM I e cementi di miscela con materiali pozzolanici (loppa d'altoforno, metacaolino), si ricorre al sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  per descrivere le possibili combinazioni di fasi idrate.

Nella tabella 3.10 è mostrata la composizione in ossidi per un CEM I e per la Loppa ECOCEM.

	CEM I	Loppa ECOCEM	Metacaolino
Composizione	g/100g	g/100g	g/100g
SiO <sub>2</sub>	21,5	36,2	55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,7	10,7	40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	0,7	1,4
CaO	64,2	40,9	0,2
MgO	1,3	7,4	0,15
Na <sub>2</sub> O	0,5	0,22	0,4
K <sub>2</sub> O	0,8	0,45	0,4
CO <sub>2</sub>	0,15	0	0
SO <sub>3</sub>	3,2	2,0	0
Altro	0,5	1,4	0
Somma	99,6	98,6	97,6

Tabella 3.10: Composizione in ossidi di CEM I e Loppa Ecocem.

Seguendo quanto su scritto, è stato possibile ricreare un diagramma ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (figura 3.53), nel quale vengono rappresentate alcune delle possibili combinazioni di fasi idrate e la composizione in ossidi del CEM I, della Loppa ECOCEM, del Metacaolino e delle scorie Cima e Valbruna. I valori delle

composizioni in ossidi sono normalizzate a 100, quindi i valori presenti sul grafico vengono leggermente sovrastimati.

Nel diagramma in figura 3.53 è rappresentata la sovrapposizione di due diagrammi ternari  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Il primo diagramma sono rappresentati il campo di esistenza delle scorie Cima e Valbruna e dei leganti utilizzati (CEM I, Loppa ECOCEM e Metacaolino M1000). Il secondo diagramma è stato tratto dall'articolo 'Supplementary cementitious materials' di B. Lothenbach et al. pubblicato nella rivista 'Cement and Concrete Research' [76] ed esso descrive alcune delle possibili combinazioni di fasi idrate.

La combinazione dei due diagrammi aiuta a comprendere in modo più chiaro il motivo della formazione o assenza di determinate fasi idrate.

Sfruttando le composizioni in  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dei materiali utilizzati è possibile indicare dove essi si collocano all'interno del diagramma.

Assumendo che la sabbia utilizzata per la produzione dei provini è totalmente inerte, che le scorie sono parzialmente reattive e che durante le reazioni di idratazione tutto il legante sia reagito, possiamo costruire delle linee all'interno del diagramma che ci indicano le possibili fasi che si possono formare utilizzando le due composizioni scelte.

Ad esempio: per il provino della serie 1 a base di sabbia, ciò che viene miscelato è il CEM I (50%) con Sabbia (50%) la malta che si forma ha la composizione del CEM I e le fasi idrate si troveranno all'interno del campo di stabilità del CEM I, quindi si formerà portlandite, ettringite (AFt), fasi AFm e C-S-H come è confermato dal diffrattogramma in figura 3.50.

Per la serie 2 il provino è composto da CEM I (25%) + LOPPA ECOCEM (25%) + Sabbia (50%). Il provino che si crea ha una composizione che si trova a metà della linea gialla che congiunge CEM I con LOPPA e le fasi idrate variano a seconda della percentuale di  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  del provino. Idealmente, le fasi idrate variano a seconda di dove si posiziona il provino lungo la linea gialla che congiunge CEM I e LOPPA. Nel diffrattogramma in figura 3.51 è presente ettringite e

portlandite come fasi indici del fatto che ci si trova ancora nel campo di stabilità del cemento Portland. Però viste le basse intensità di picco delle due fasi, presumibilmente ci si trova al limite destro del campo di stabilità del cemento.

Infine per la serie 3 il provino è composto da CEM I (25%) + MK (25%) + sabbia (50%). Il provino ha una composizione che si trova a metà della linea gialla che congiunge CEM I con MK e le fasi idrate hanno una composizione variabile a seconda della percentuale di CaO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del provino. Nel diffrattogramma in figura 3.52 sono presenti Strålingite e fasi AFm, indici del fatto che ci si trova Al di fuori del campo di esistenza della loppa e del cemento Portland ma ci si trova all'interno del triangolo formato da Strålingite, AFm e C-A-S-H.

## Diagramma ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

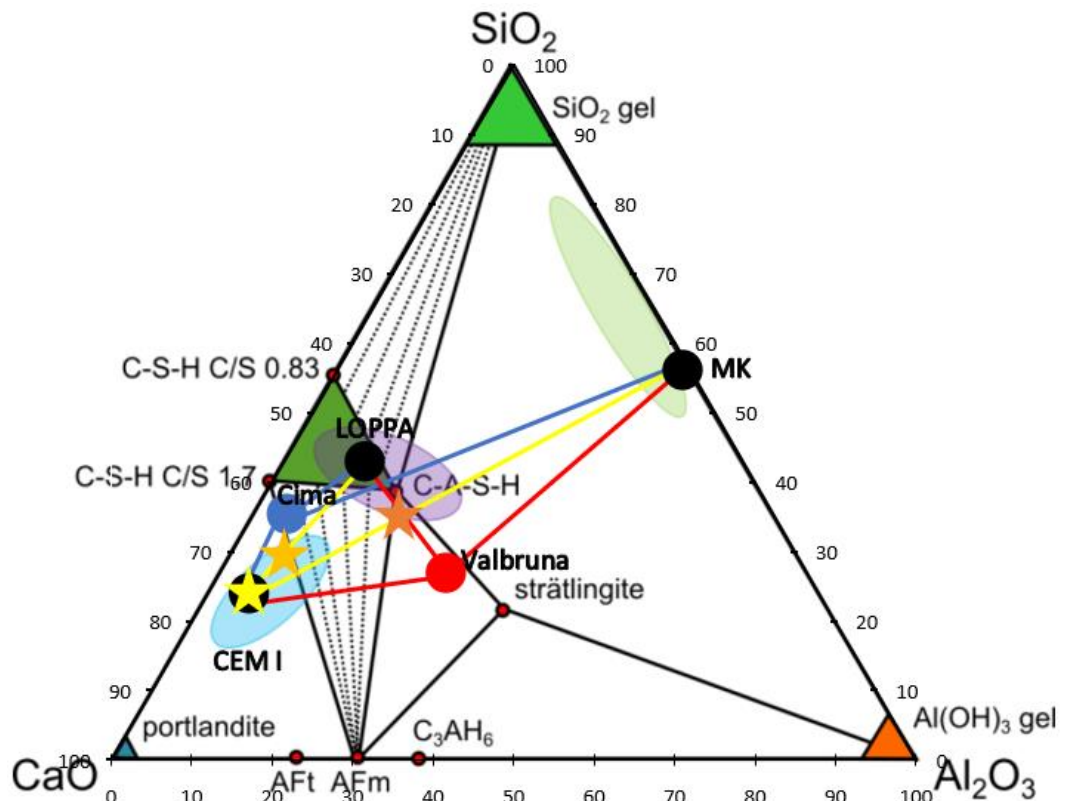


Figura 3.53: Sistema ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ( B. Lothenbach et al. / Cement and Concrete Research 41 (2011) 1244–1256) [76].

Cerchio nero: leganti utilizzati. Cerchio blu: soluzioni a base di scoria Cima. Cerchio rosso: soluzioni a base di scoria Valbruna.

Linee gialle: riferimento provini a base di sabbia. Linee blu: riferimento provini a base di scoria Cima. Linee rosse: riferimento provini a base di scoria Valbruna.

Cerchio azzurro: composizione Cemento Portland Ordinario. Cerchio viola:

composizione loppa d'altoforno. Cerchio verde: composizione pozzolana naturale.

Stella gialla: Sabbia-serie 1-28gg. Stella arancione: Sabbia-serie 2-28gg. Stella rossa: sabbia-serie 3-28gg.

Lo stesso ragionamento è stato fatto per i provini a base di scoria.

Per la serie 1 (figura 3.54) i provini a base di scoria Cima mostrano la presenza di ettringite, fasi AFm, e portlandite, probabilmente il provino si troverà all'interno del campo di stabilità del cemento. Invece il provino di scoria Valbruna mostra al suo interno portlandite e fasi AFm, l'ettringite non è stata osservata in diffrazione a RX, i motivi potrebbero essere 2: nel sistema diminuisce la concentrazione di ioni

$\text{SO}_4^{2-}$  e il sistema preferisce formare monosolfato oppure è presente ettringite ma in quantità minoritaria.

## Diagramma ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

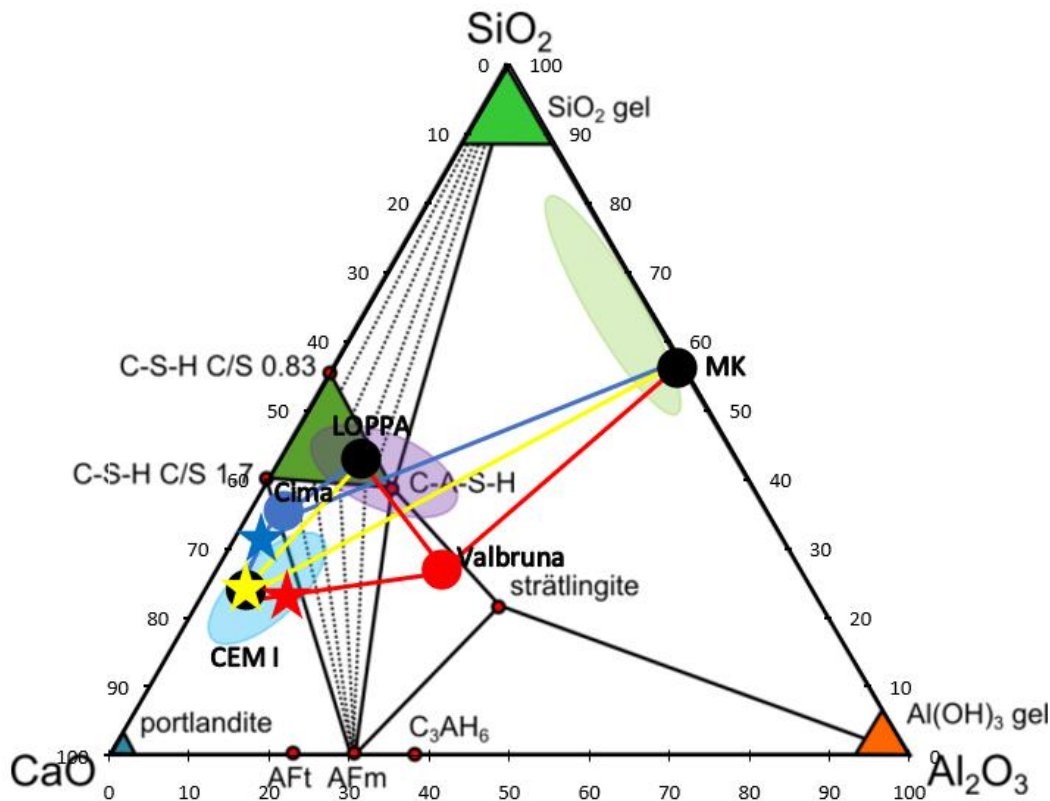


Figura 3.54: Sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . ( B. Lothenbach et al. / *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 1244–1256) [76].  
 Cerchio nero: leganti utilizzati. Cerchio blu: soluzioni a base di scoria Cima. Cerchio rosso: soluzioni a base di scoria Valbruna.  
 Linee gialle: riferimento provini a base di sabbia. Linee blu: riferimento provini a base di scoria Cima. Linee rosse: riferimento provini a base di scoria Valbruna.  
 Cerchio azzurro: composizione Cemento Portland Ordinario. Cerchio viola: composizione loppa d'altoforno. Cerchio verde: composizione pozzolana naturale.  
 Stella gialla: Sabbia-serie 1-28gg. Stella azzurra: Cima-serie1-28gg. Stella rossa: Valbruna-serie1-28gg.

Per la serie 2 (figura 3.55) i provini a base di scoria Cima e Valbruna mostrano la presenza di ettringite, fasi AFm, e Portlandite, probabilmente il provino si troverà all'interno del campo di stabilità del cemento.



## Diagramma ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

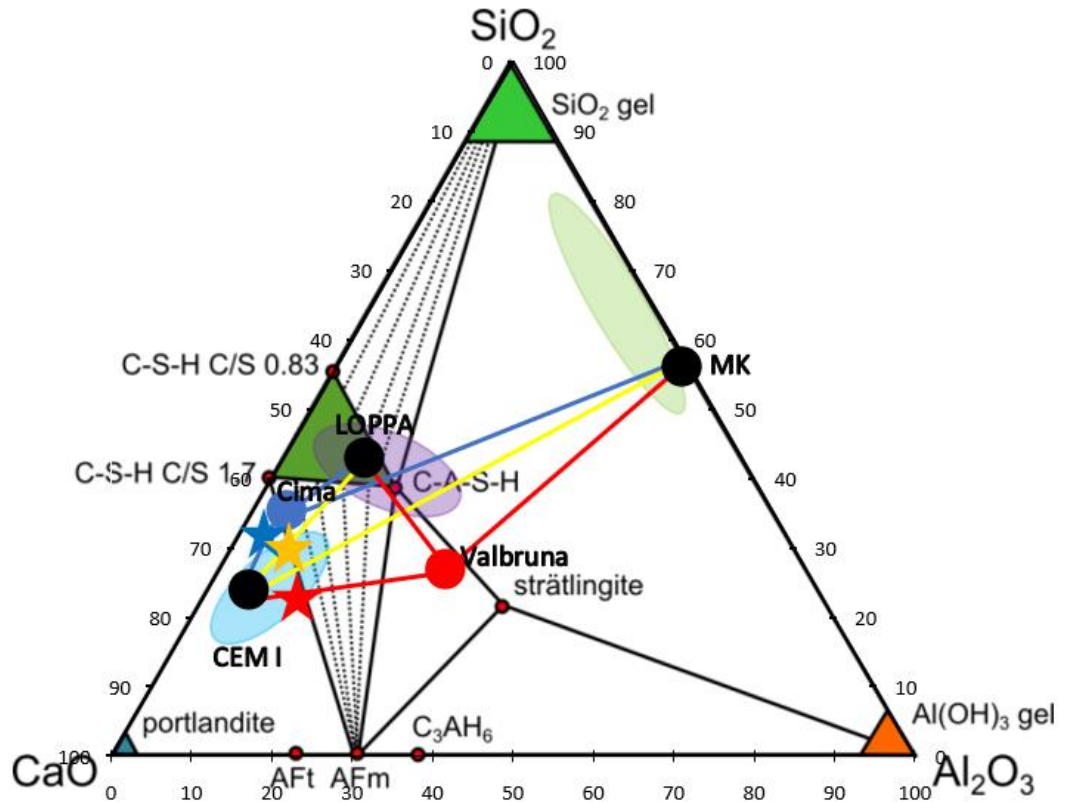


Figura 3.55: Sistema ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ( B. Lothenbach et al. / *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 1244–1256) [76].

Cerchio verde: leganti utilizzati. Cerchio blu: soluzioni a base di scoria Cima.

Cerchio rosso: soluzioni a base di scoria Valbruna.

Linee gialle: riferimento provini a base di sabbia. Linee blu: riferimento provini a

base di scoria Cima. Linee rosse: riferimento provini a base di scoria Valbruna.

Cerchio azzurro: composizione Cemento Portland Ordinario. Cerchio viola:

composizione loppa d’altoforno. Cerchio verde: composizione pozzolana naturale.

Stella arancione: Sabbia-serie2-28gg . Stella azzurra: Cima-serie2-28gg. Stella

rossa: Valbruna-serie2-28gg.

Infine per la serie 3 (figura 3.56) i provini a base di scoria Cima e Valbruna mostrano la presenza di strätlingite e fasi AFm probabilmente il provino si troverà all’esterno del campo di stabilità del cemento. Il motivo principale è dovuto alla composizione dell’impasto, come legante è stato utilizzato metacaolino il quale è

ricco in alluminio, il rapporto  $SO_4^{2-}/Al_2O_3$  diminuisce, in questo modo il sistema non è più in grado di creare ettringite e formerà monosolfato.

## Diagramma ternario $CaO-SiO_2-Al_2O_3$

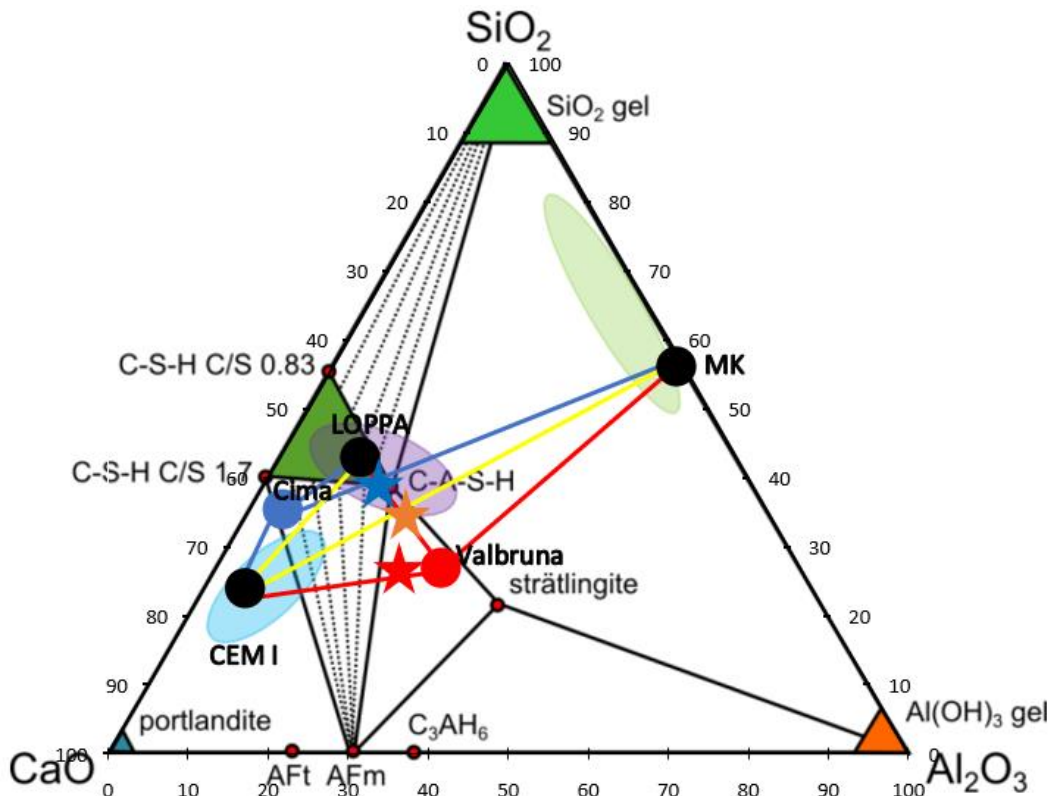


Figura 3.56: Sistema ternario  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ . ( B. Lothenbach et al. / *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 1244–1256) [76].

Cerchio verde: leganti utilizzati. Cerchio blu: soluzioni a base di scoria Cima. Cerchio rosso: soluzioni a base di scoria Valbruna.

Linee gialle: riferimento provini a base di sabbia. Linee blu: riferimento provini a base di scoria Cima. Linee rosse: riferimento provini a base di scoria Valbruna.

Cerchio azzurro: composizione Cemento Portland Ordinario. Cerchio viola: composizione loppa d'altoforno. Cerchio verde: composizione pozzolana naturale.

Stella rossa: sabbia-serie3-28gg. Stella azzurra: Cima-serie3-28gg. Stella rossa: Valbruna-serie3-28gg.

In figura 3.57 è possibile confrontare i diffrattogrammi relativi alle malte a base di sabbia per le serie 1, 2 e 3 così da evidenziare il comportamento di CEM I, loppa Ecocem, e Metacaolino nei vari impasti.

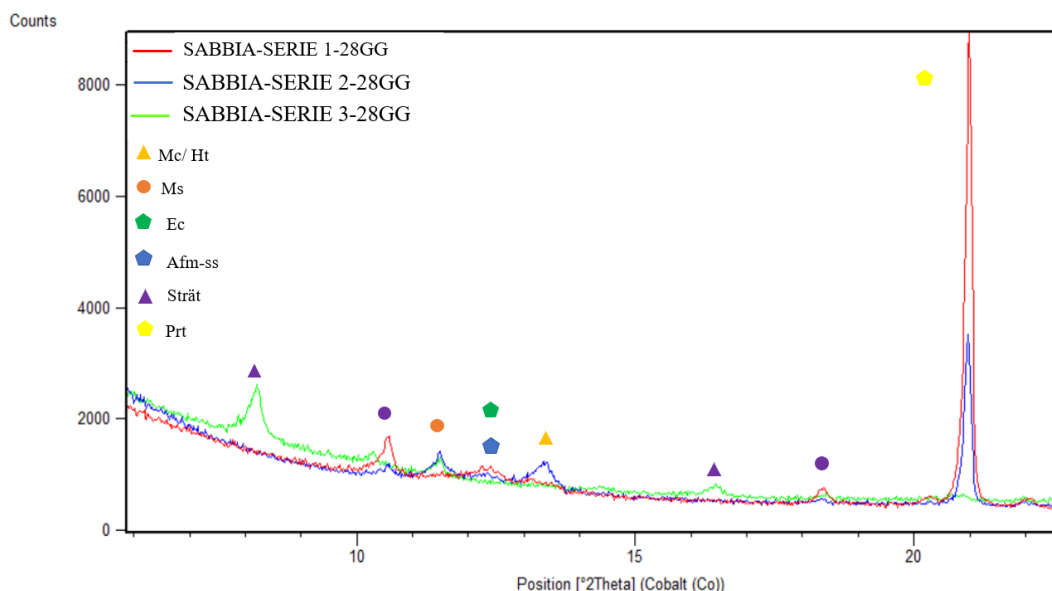


Figura 3.57: Il ruolo della loppa d’altoforno e del metacaolino nel provino di riferimento. Mc/Ht: monocarbonato/hydrotalcite; Ms: monosolfato; Ec: emicarbonato; AFm-ss: AFm-soluzione solida; Strät: strätlingite; Prt: portlandite.

Nel diffrattogramma della serie 1 è presente principalmente ettringite e si ha l’assenza o quasi di monosolfati e fasi AFm. Nel diffrattogramma della serie 2 spiccano fasi AFm e monosolfati a spese dell’ettringite, infine nel diffrattogramma della serie 3 spicca la presenza di strätlingite.

Dalla serie 1 alla serie 3 si ha un incremento del contenuto di Al nel sistema, rispettivamente con l’inserimento della loppa nella serie 2 e ancor più con il metacaolino nella serie 3.

L’aumento di Al nel sistema comporta una diminuzione fino alla scomparsa dell’ettringite, perché per formare ettringite è necessario che nel sistema vi sia disponibilità di ioni  $SO_4^{2-}$ , infatti per formare ettringite è necessario avere 3 moli di solfato di Ca e una mole di  $C_3A$ .

Aumentando il contenuto di Al il rapporto molare  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Alluminati}$  reattivi diventerà inferiore a 3, in questo modo il sistema predilige formare monosolfato ed altre fasi AFm (monocarbonato, emicarbonato, AFm-ss) a discapito dell'ettringite.

Con l'aggiunta del metacaolino si ha un ulteriore aumento di Al nel sistema, a questo punto il sistema predilige formare strätlingite, la portlandite è completamente consumata per effetto della reazione pozzolanica.

### 3.1.6: RISULTATI DEI TEST DI CESSIONE

Sui provini maturi della serie1 e serie2 sono stati effettuati test di cessione [59], con l'obiettivo principale di valutare il rilascio del cromo. Il cromo è stato considerato come Cr totale.

In tabella 3.11 sono rappresentati i limiti massimi di rilascio previsti nella normativa sulla classificazione dei rifiuti (Decreto 5/02/1998), sono stati presi come riferimento indicativo della potenziale pericolosità dei provini di malta contenenti scorie di acciaieria.

Durante il periodo di maturazione dell'eluato sono stati regolarmente misurati: temperatura [°C], pH, conduttività ionica [ $\mu\text{s}/\text{cm}$ ].

I valori di pH (figura 3.59) e conduttività ionica [ $\mu\text{s}/\text{cm}$ ] (figura 3.58) sono descritti nei grafici seguenti.

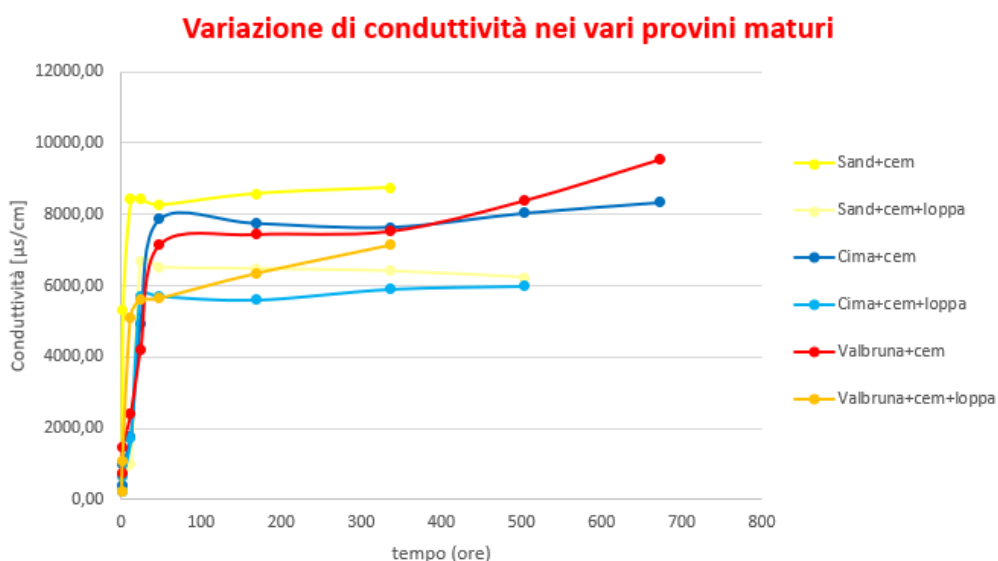


Figura 3.58: Variazione di conduttività ionica nei vari campioni al variare del tempo.

La conduttività ionica è legata alla presenza di ioni in soluzione. Maggiore sono gli ioni in soluzione e maggiore è la conduttività.

Tra i vari provini la conduttività ionica è variabile. I provini di riferimento e i provini a base di scoria Cima dopo una rapida crescita della conduttività ionica si stabilizzano ad un valore pressoché costante. Invece i provini a base di scoria

Valbruna mostrano: una rapida crescita iniziale di conduttività, un breve periodo di stabilità per poi aumentare nuovamente la conduttività ionica.

Il pH tra i vari provini è paragonabile e stabile attorno a 13.

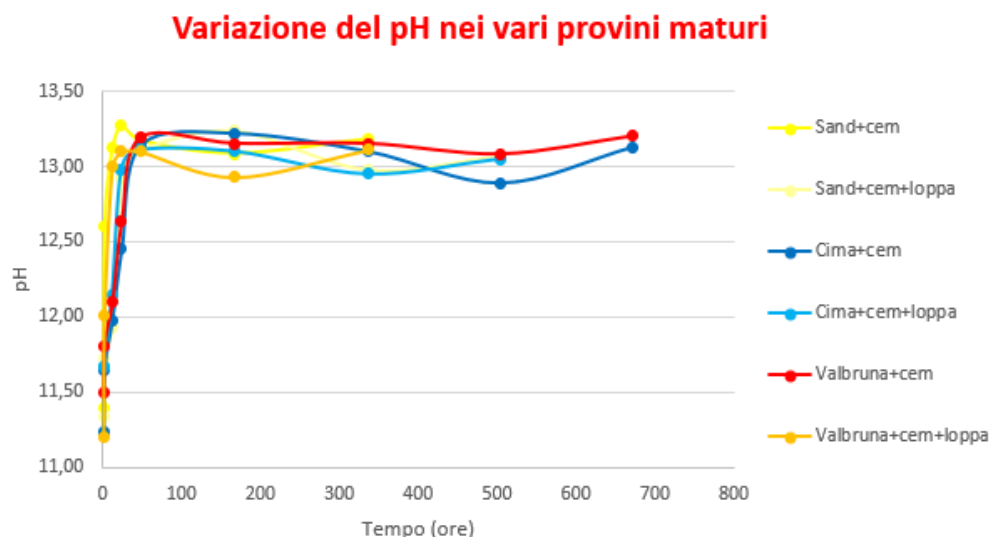


Figura 3.59: nel grafico si osserva la variazione di pH nei vari campioni al variare del tempo, espresso sotto forma di numero di misura.

La metodica di preparazione dell'eluato per i test di cessione segue la norma UNI EN 12457-2<sup>21</sup> mentre è stato considerato il Decreto del 5 Febbraio del 1998<sup>22</sup> Allegato 3<sup>23</sup> per limiti relativi a suddetti test.

<sup>21</sup> La presente norma è la versione ufficiale in lingua italiana della norma europea EN 12457-2 (edizione settembre 2002) e tiene conto delle correzioni introdotte il 25 settembre 2002. La norma specifica una prova di conformità che fornisce informazioni sulla lisciviazione di rifiuti granulari e fanghi nelle condizioni di prova specificate, ed in particolare con un rapporto liquido/solido di 10 l/ kg di sostanza secca. Si applica a rifiuti di dimensioni minori di 4 mm con o senza riduzione delle dimensioni.

<sup>22</sup> Allegato 1-Suballegato 1 -NORME TECNICHE GENERALI PER IL RECUPERO DI MATERIA DAI RIFIUTI NON PERICOLOSE:

- 3. RIFIUTI DI METALLI E LORO LEGHE SOTTO FORMA METALLICA NON DISPERSIBILE
- 4. RIFIUTI CONTENENTI METALLI DERIVATI DALLA FONDERIA, FUSIONE E RAFFINAZIONE DI METALLI

<sup>23</sup> ALLEGATO3-CRITERI PER LA DETERMINAZIONE DEL TEST DI CESSIONE

Il Decreto del 5 Febbraio 1998 parla delle scorie come rifiuti, i provini da noi studiati non sono rifiuti. È stato scelto di applicare questa normativa per avere dei valori di confronto.

Nella tabella 3.11 sono scritti i valori massimi dei vari elementi nei test di cessione imposti dalla normativa vigente. I valori variano a seconda che questi rifiuti possano essere recuperati oppure debbano essere smaltiti, nel caso specifico sono rappresentati solo i limiti per il recupero dei rifiuti.

Parametri	Unità di misura	Concentrazioni limite
Nitrati	Mg/l NO <sub>3</sub>	50
Fluoruri	Mg/l F	1,5
Solfati	Mg/l SO <sub>4</sub>	250
Cloruri	Mg/l Cl	100
Cianuri	microngrammi/l Cn	50
Bario	Mg/l Ba	1
Rame	Mg/l Cu	0,05
Zinco	Mg/l Zn	3
Berillio	microngrammi/l Be	10
Cobalto	microngrammi/l Co	250
Nichel	microngrammi/l Ni	10
Vanadio	microngrammi/l V	250
Arsenico	microngrammi/l As	50
Cadmio	microngrammi/l Cd	5
Cromo totale	microngrammi/l Cr	50
Piombo	microngrammi/l Pb	50
Selenio	microngrammi/l Se	10
Mercurio	microngrammi/l Hg	1
Amianto	Mg/l	30
COD	Mg/l	30
PH		5,5 < > 12,0

Tabella 3.11: D. 5/02/1998, Allegato 3 tabella a pg.61. Mg/l=ppm  $\mu\text{g/l}$ =ppb.

I valori derivanti dai test di cessione sono rappresentati nella tabella 3.12

Il test di cessione è stato effettuato in quanto dall'analisi XRF si era osservato un contenuto di Cr decisamente elevato. Il cromo rientra nei limiti del regolamento da

	Al		As		Ba		Be		Cd	
	ppb	rsd	ppb	rsd	ppb	rsd	ppb	rsd	ppb	rsd
Bianco	12,89	3,9%	< 0,1		1,40	5,0%	< 0,1		< 0,1	
CIMA+CEM	149	2,5%	< 0,1		12934	0,8%	< 0,1		0	12,2%
VB+CEM	71,9	1,8%	< 0,1		17899,2	1,1%	< 0,1		< 0,1	
SAND + CEM	121	1,3%	< 0,1		14671	1,0%	< 0,1		< 0,1	
VB CEM + LOPPA	446	3,0%	< 0,1		774	1,2%	< 0,1		< 0,1	
SAND CEM + LOPPA	511	2,5%	< 0,1		4447	0,9%	< 0,1		< 0,1	
CIMA CEM + LOPPA	1047	1,0%	< 0,1		3781	1,0%	< 0,1		0	10,8%
	Co		Cr		Cu		Fe		Hg	
	ppb	rsd	ppb	rsd	ppb	rsd	ppb	rsd	ppb	rsd
Bianco	< 0,1		< 0,1		1,93	4,1%	4,37	5,6%	0,21	16,0%
CIMA+CEM	1	3,4%	10	2,9%	2	3,7%	104	2,9%	0	3,2%
VB+CEM	0,5	2,6%	0,3	15,6%	1,5	2,0%	117,7	2,7%	0,1	16,1%
SAND + CEM	1	2,6%	23	0,8%	3	1,8%	104	5,6%	0	34,1%
VB CEM + LOPPA	0	6,7%	< 0,1		4	2,3%	96	5,9%	0	12,4%
SAND CEM + LOPPA	0	14,6%	0	27,3%	2	2,2%	77	0,6%	0	20,7%
CIMA CEM + LOPPA	0	2,9%	1	7,9%	2	2,6%	41	6,8%	0	13,6%
	Mn		Mo		Ni		Pb		Sb	
	ppb	rsd	ppb	rsd	ppb	rsd	ppb	rsd	ppb	rsd
Bianco	2,44	1,6%	0,35	11,2%	1,79	1,5%	< 0,1		< 0,1	
CIMA+CEM	< 0,1		82	2,1%	6	4,1%	3	1,3%	0	10,2%
VB+CEM	< 0,1		1,7	3,6%	2,7	4,4%	3,0	1,4%	< 0,1	
SAND + CEM	< 0,1		2	1,0%	4	1,8%	1	0,7%	< 0,1	
VB CEM + LOPPA	< 0,1		1	6,6%	2	2,0%	1	3,9%	< 0,1	
SAND CEM + LOPPA	< 0,1		4	2,6%	2	4,8%	0	2,7%	< 0,1	
CIMA CEM + LOPPA	< 0,1		65	1,3%	4	3,0%	< 0,1		0	12,2%
	Se		Sn		Ti		V		Zn	
	ppb	rsd	ppb	rsd	ppb	rsd	ppb	rsd	ppb	rsd
Bianco	1,65	29,5%	< 0,1		< 0,1		< 0,1		17,34	2,0%
CIMA+CEM	< 0,5		< 0,1		< 0,1		< 0,1		6	1,3%
VB+CEM	< 0,5		< 0,1		< 0,1		< 0,1		8,5	1,3%
SAND + CEM	< 0,5		< 0,1		< 0,1		< 0,1		7	5,8%
VB CEM + LOPPA	< 0,5		0	1,4%	< 0,1		< 0,1		2	6,1%
SAND CEM + LOPPA	< 0,5		< 0,1		< 0,1		< 0,1	2,0%	4	5,2%
CIMA CEM + LOPPA	1	33,0%	< 0,1		< 0,1		< 0,1		1	2,3%

Tabella 3.12: nella tabella vengono mostrati i risultati dei test di rilascio effettuati in collaborazione con l'università di Venezia. In giallo è evidenziato il cromo, in rosso sono evidenziati i valori che superano la soglia limite. Rsd: errore.

noi seguito così come tutti gli altri elementi indagati.

Questo ci permette di affermare che suddetto elemento non è lisciviabile, ma legato allo spinello (sotto forma di cromite) oppure legato con altre fasi stabili.

Il fluoro presente nella scoria Cima non viene controllato in quanto non è misurabile dallo strumento.



## CAPITOLO 4: CONCLUSIONI

Nell'ottica del riutilizzo dei sottoprodotti dell'industria come materie prime secondarie, lo sviluppo di questa tesi si è incentrato sulla caratterizzazione di scorie di acciaieria per un eventuale inserimento in impasti cementizi.

Come prima fase sono state caratterizzate le scorie di acciaieria Valbruna e Cima dal punto di vista chimico e mineralogico sfruttando tecniche analitiche diffrattometriche, SEM (Scanning Electron Microscope), XRF (X Ray Fluorescence) e ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).

Nella prima fase di studio si è riscontrata l'elevata presenza di cromo (Cr), di fasi a fluoro e  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Solo in minima parte si hanno fasi reattive quali C<sub>3</sub>MS,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> ed altre fasi potenzialmente idrauliche. Inoltre, l'indice di basicità delle scorie non è molto elevato (Tang et al) [77], ed è pari ad 1,77 per la scoria Cima e 1,58 per la scoria Valbruna.

In seguito a questa analisi preliminare, è stato deciso di utilizzare le scorie di acciaieria Valbruna e Cima come 'inerti' nelle malte sperimentali in programma.

Si sono formati provini di malta inserendo le scorie in sostituzione degli aggregati (inerti). Lo scopo è di valutare gli effetti delle scorie in combinazione con diversi leganti (CEM I, CEM I + LOPPA, CEM I + Metacaolino).

Dalla caratterizzazione mineralogica è emerso infatti che le scorie contengono fasi idrauliche potenzialmente reattive nel sistema cemento.

Le scorie pertanto sono da valutarsi come aggregati parzialmente reattivi.

I provini sono stati preparati seguendo solamente in parte la normativa UNI EN 196-1, la quale regola la preparazione dei provini per le prove meccaniche e lo svolgimento della prova stessa.

Sono state elaborate 3 serie di provini:

- INERTE/CEM I 52,5 (Rossi)
- INERTE/CEM I + LOPPA (ECOCEM 10 $\mu$ m)

- INERTE/CEM I + MK ( ARGICAL 1000)

I provini mostrano un rapporto inerte legante 1 a 1 e un rapporto acqua/legante (w/b) variabile a seconda della serie considerata:

- Serie 1: rapporto w/b pari a 0,5
- Serie 2: rapporto w/b pari a 0,6
- Serie 3: rapporto w/b pari a 0,8

Il motivo della variazione del rapporto acqua/legante è dovuta principalmente a problemi di lavorabilità dell'impasto stesso la quale è correlata alla granulometria e alla mineralogia della scoria. Di contro, l'aumento della quantità di acqua all'interno dell'impasto porta ad un aumento dei vuoti nel provino diminuendo la resistenza meccanica dello stesso.

La resistenza in compressione dei provini a base di sabbia standard rispecchia i valori di riferimento descritti nella norma UNI EN 197-1, invece i provini a base di scoria mostrano valori inferiori ma decisamente promettenti, inoltre variano a seconda delle serie di malte considerate.

Tra i provini preparati con le scorie di acciaieria, i campioni contenenti la scoria Cima in combinazione con CEM I e loppa Ecocem offrono prestazioni migliori dal punto di vista meccanico.

Infine sono stati effettuati alcuni test di cessione. Principalmente il test di cessione è stato effettuato per capire il rilascio del cromo. Tutti i valori derivanti dai test rientrano nei limiti imposti dal regolamento.

Dagli studi effettuati è stato riscontrato che:

- La scoria Valbruna tra le fasi principali mostra: quarzo ( $\text{SiO}_2$ ), mayenite ( $\text{Al}_{14}\text{Ca}_{12}\text{O}_{33}$ ), cromite ( $\text{Al}_{0,54}\text{Cr}_{1,46}\text{Fe}_{0,51}\text{Mg}_{0,49}\text{O}_4$ ),  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ .
- La scoria Cima tra le fasi principali mostra:  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) utilizzata come fondente, cuspidina ( $\text{Ca}_4\text{F}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ) e fluoro-mayenite  $\text{C}_{12}\text{A}_7^*\text{CaF}_2(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{F}_{1,74}\text{O}_{32})$ , merwinite ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ) nella frazione

maggiore ai 200  $\mu\text{m}$  e mayenite ( $\text{Al}_{14}\text{Ca}_{12}\text{O}_{33}$ ) nella frazione inferiore a 100  $\mu\text{m}$ .

- Il flusso di calore di idratazione degli impasti a base di scoria è molto elevato nella prima ora, in questo modo la cinetica delle reazioni viene accelerata. Questo comportamento è presumibilmente dovuto alla presenza nelle scorie di fasi tipo  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  e  $\text{C}_{12}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$  [70] presenti nelle scorie Valbruna e Cima rispettivamente, le quali mostrano effetti di presa rapida. Fenomeni di presa rapida portano ad avere un rapido indurimento dell'impasto senza sviluppare una buona resistenza meccanica a lungo termine. Il secondo picco è molto meno intenso rispetto alla curva del CEM I, perché la maggior parte delle fasi hanno già reagito in precedenza.

In tutti i casi si nota come le scorie siderurgiche, Cima e Valbruna, abbiano un andamento diverso rispetto a quello dello standard, o meglio, seguono la curva di riferimento del CEM I e CEM III/A solo per il primo picco esotermico.

- I risultati ottenuti dalle prove meccaniche per la serie 1 con l'utilizzo dei nuovi inerti sfiorano i 40MPa per la scoria Cima invece per la scoria Valbruna sono inferiori, in entrambi i casi inferiori rispetto all'impasto a base di sabbia. I provini a base di scoria Cima mostrano buoni risultati.
- Nelle serie 2 e 3 gli impasti aventi la scoria Cima come inerte mostrano una resistenza meccanica in compressione migliore rispetto all'impasto a base di sabbia, rispettivamente si raggiungono i 42,65 (+/-2,28) MPa nella serie 2 e 27,88 (+/-2,54)MPa nella serie 3.
- In tutte e tre le serie di provini, gli impasti a base di scoria Valbruna sviluppano resistenze meccaniche inferiori a 30 MPa.
- I prodotti di idratazione presenti sono: portlandite CH ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), ettringite  $\text{C}_6\text{A}_3\text{S}_3\text{H}_{32}$  AFt ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ), C-S-H, strätlingite  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), fasi AFm ( monosolfato, monocarbonato, emicarbonato, AFm-ss) hydrotalcite ( $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ )  $\text{M}_4\text{AcH}_9$ .
- Il Cr presente non è libero, ma è legato allo spinello (tipo cromite) e ad altre fasi. È possibile affermare ciò grazie alla diffrazione ed ai test di cessione

effettuati, i quali rispettivamente mostrano che il Cr è presente sottoforma di cromite ed i livelli di Cr nell'eluato sono inferiori ai limiti imposti dal decreto ministeriale del 5 febbraio 1998 Allegato3, ciò indica che il Cr non è lisciviabile. Anche tutti gli altri elementi misurati dal test di cessione rispettano i limiti di legge.

- Il setup dello spettrometro ICP-MS utilizzato per l'analisi dell'eluato non misura il contenuto in F, quindi non è possibile conoscerne il comportamento nell'eluato. Il F è tra gli elementi da monitorare secondo il Decreto del 5 febbraio 1998 Allegato3.

In conclusione, valutando le prove sui campioni di scoria di acciaieria e sui provini degli impasti cementizi a base di suddette è possibile affermare che entrambe le scorie sono da considerarsi parzialmente reattive in quanto è stato osservato la presenza di fasi potenzialmente idrauliche (reagiscono con l'acqua), confermando quanto sottolineato da Shi et al. [10]. Le serie 2 e 3 aventi la scoria Cima come inerte offrono una resistenza meccanica in compressione migliore dell'impasto a base di sabbia. Questo risultato potrebbe essere dovuto alla diversa composizione chimica e mineralogica della scoria e alla reazione delle fasi potenzialmente idrauliche presenti.

Gli impasti a base di scoria Cima sviluppano resistenza soddisfacenti in tutte e tre le serie di provini.

Gli impasti aventi la scoria Valbruna come inerte sviluppano una resistenza meccanica in compressione di molto inferiore rispetto agli impasti a base di sabbia e di scoria Cima.

Per definire veramente 'idonee' le scorie studiate, sono stati effettuati alcuni test di cessione esclusivamente per la serie1 e la serie2. Secondo i risultati le scorie mostrano valori che rientrano nei massimi di legge, però non è stato possibile controllare l'andamento del fluoro (non misurabile dallo strumento utilizzato ICP-MS PERKIN ELMER NexION) il quale è uno degli elementi indice per conoscere l'idoneità del materiale. Il fluoro potrà essere misurato in un momento successivo.

Inoltre il pH degli eluati è confrontabile ed ha un valore pari a 13. Il valore rientra nelle aspettative perché le soluzioni ottenute da una matrice cementizia mostrano pH maggiori di 12.

Il particolare modo, la scoria Cima con i mix design scelti offre buoni risultati sia dal punto di vista meccanico che per quanto osservato dai test di cessione. Invece per la scoria Valbruna i mix design scelti non sono del tutto soddisfacenti.

I risultati delle prove effettuate indicano che le scorie di acciaieria possono essere utilizzate in malte cementizie. Il comportamento parzialmente reattivo delle scorie richiede comunque un'attenta caratterizzazione chimico-mineralogica delle scorie stesse per l'ottimizzazione del mix-design degli impasti.

## **BIBLIOGRAFIA**

[1] Rapporto ambientale 2011 – Federacciai.

[2] <https://www.uni.com>

[3] Enco Journal - I come inerte.

[4] San-José, J.T., Vegas, I., Arribas, I., Marcos, I., 2014. The performance of steel-making slag concretes in the hardened state. *Mater. Des.* 60 (8), 612–619.

[5] Liu, C., Zha, K., Chen, D., 2011. Possibility of concrete prepared with steel slag as fine and coarse aggregates: a preliminary study. *Procedia Eng.* 24.

[6] Maslehuddin, M., Sharif, A.M., Shameem, M., Ibrahim, M., Barry, M.S., 2003. Comparison of properties of steel slag and crushed limestone aggregate concretes. *Constr. Build. Mater.* 17.

[7] Pellegrino, C., Gaddo, V., 2009. Mechanical and durability characteristics of concrete containing EAF slag as aggregate. *Cem. Concr. Compos.* 31 (9), 663-671.

[8] Yildirim, I.Z., Prezzi, M., 2011. Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. *Adv. Civil Eng.* 2011.

[9] Cheng, X., Yang, Q., 2010. The comprehensive utilization of steel slag. *Fly Ash Compr. Util.* (5), (in Chinese).

[10] Shi, C., 2004. Steel slag — its production, processing, characteristics, and cementitious properties. *J. Mater. Civil Eng.* 16.

[11] Geiseler, J., 1996. Use of steelworks slag in Europe. *Waste Manage.* 16

[12] Yi Jang et Al. (2018) Characteristics of steel slag and their use in cement and concrete – a review, resources, conservation & recycling.

[13] Palankar, N., Shankar, A.U.R., Mithun, B.M., 2016. Durability studies on eco-friendly concrete mixes incorporating steel slag as coarse aggregates. *J. Clean. Prod.* 129.

[14] Belhadj, E., Diliberto, C., Lecomte, A., 2012. Characterization and activation of basic oxygen furnace slag. *Cem. Concr. Compos.* 34.

- [15] Han, F., Zhang, Z., Wang, D., Yan, P., 2015. Hydration heat evolution and kinetics of blended cement containing steel slag at different temperatures. *Thermochim. Acta* 605..
- [16] Wang, Q., Yan, P., Yang, J., Zhang, B., 2013a. Influence of steel slag on mechanical properties and durability of concrete. *Constr. Build. Mater.* 47, 1414–1420.
- [17] Euroslag, 2017. Products.
- [18] Adegoloye, G., Beaucour, A.L., Ortola, S., Noumowe, A., 2016. Mineralogical composition of EAF slag and stabilised AOD slag aggregates and dimensional stability of slag aggregate concretes. *Constr. Build. Mater.*
- [19] Muhmood, L., Vitta, S., Venkateswaran, D., 2009. Cementitious and pozzolanic behavior of electric arc furnace steel slags. *Cem. Concr. Res.* 39.
- [20] Santamaría, A., Rojí, E., Skaf, M., Marcos, I., González, J.J., 2016. The use of steelmaking slags and fly ash in structural mortars. *Constr. Build. Mater.*
- [21] Piatak, N.M., Parsons, M.B., Seal II, R.R., 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: a review. *Appl. Geochem.* 57.
- [22] Iacobescu, R.I., Koumpouri, D., Pontikes, Y., Saban, R., Angelopoulos, G.N., 2011. Valorisation of electric arc furnace steel slag as raw material for low energy belite cements. *J. Hazard. Mater.* 196 (1).
- [23] Sheen, Y.N., Le, D.H., Sun, T.H., 2015a. Innovative usages of stainless steel slags in developing self-compacting concrete. *Constr. Build. Mater.* 101, 268–276.
- [24] Shi, C., Hu, S., 2003. Cementitious properties of ladle slag fines under autoclave curing conditions. *Cem. Concr. Res.* 33 (11).
- [25] Kriskova, L., Pontikes, Y., Cizer, Ö., Mertens, G., Veulemans, W., Geysen, D., Jones, P.T., Vandewalle, L., Balen, K.V., Blanpain, B., 2012. Effect of mechanical activation on the hydraulic properties of stainless steel slags. *Cem. Concr. Res.* 42 (6).

- [26] Salman, M., Cizer, Ö., Pontikes, Y., Santos, R.M., Snellings, R., Vandewalle, L., Blanpain, B., Balen, K.V., 2014a. Effect of accelerated carbonation on AOD stainless steel slag for its valorisation as a CO<sub>2</sub>-sequestering construction material. *Chem. Eng. J.* 246.
- [27] Shi, C., 2002. Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production. *Cem. Concr. Res.* 32 (3).
- [28] [H.\_F.\_W.,\_Taylor]\_Cement\_Chemistry, second\_edition.
- [29] [Peter\_C.Hewlett]\_Lea's\_Chemistry\_of\_Cement\_and\_Concrete.
- [30] BBC Betonrossi Basic Concrete a cura di Luigi Coppola e del Servizio Tecnologico di Betonrossi S.p.A.
- [31] Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy, T Wilson, C Sheppard, 1984.
- [32] Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems, Di Gordon S. Kino, Timothy R. Corle, 1996.
- [33] Characterisation of bulk solids", Donald Mcglinchey, 2005.
- [34] Bragg W (1913). "The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal". *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.*
- [35] L.S. Zevin, G. Kimmel, "Quantitative X-Ray Diffractometry", Mureinik, 1995 Springer-Verlag New york, Inc.
- [36] Hugo Rietveld "A profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures ", 1969.
- [37] Pellegrino, C., Cavagnis, P., Faleschini, F., Brunelli, K., 2013. Properties of concretes with black/oxidizing electric arc furnace slag aggregate. *Cem. Concr. Compos.* 37.



- [38] Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Joseph R. Michael, Nicholas W.M. Ritchie, John Henry J. Scott, David C. Joy, 2015.
- [39] Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Ludwig Reimer, 1998.
- [40] <https://www.jeol.co>.
- [41] <https://imagej.net>
- [42] <https://engineering.purdue.edu>
- [43] Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Burkhard Beckhoff, Birgit Kanngießler, Norbert Langhoff, Reiner Wedell, Helmut Wolff, 1965.
- [44] Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods, Reinhold Klockenkämper, Alex von Bohlen, 2015.
- [45] X-Ray Fluorescence Spectrometry, Ron Jenkins, 2000.
- [46] X-ray fluorescence spectrometry, Philip J.PottsPeter C.Webb, 1991.
- [47] <http://geo.geoscienze.unipd.it/laboratori/xrf>.
- [48] Principles\_of\_Thermal\_Analysis\_and\_Calorimetry, Simon Gaisford, Vicky Kett, Peter Haines.
- [49] Principles and Applications of Thermal Analysis, Paul Gabbott.
- [50] Termocoppia: trasduttore di temperatura il cui funzionamento è basato sull'effetto termoelettrico. [IUPAC Gold Book, "thermocouple"].
- [51] Mechanical properties of recycled aggregate concrete, Adel A. Al-Azzawi, 2016.
- [52] Elementi di geotecnica, Pietro Colombo, Francesco Colleselli, 1974.

[53] Compilation and Evaluation of Leaching Test Methods, Volume 1, Di William A. Lowenbach.

[54] <https://ww.hanna.it>

[55] Dispensa\_studenti\_Tauro\_VERS3.pdf

[56] <http://www.microscopiaelettronica.dabanco.it>

[57] <https://www.malvernpanalytical.com>

[58] <http://www.tainstruments.com>

[59] <http://www.isprambiente.gov.it>

[60] Salman, M., Cizer, Ö., Pontikes, Y., Vandewalle, L., Blanpain, B., Balen, K.V., 2014b. Effect of curing temperatures on the alkali activation of crystalline continuous casting stainless steel slag. *Constr. Build. Mater.* 71.

[61] Salman, M., Cizer, Ö., Pontikes, Y., Santos, R.M., Snellings, R., Vandewalle, L., Blanpain, B., Balen, V.K., 2014c. Effect of accelerated carbonation on AOD stainless steel slag for its valorisation as a CO<sub>2</sub>-sequestering construction material. *Chem. Eng. J.* 246.

[62] Sheen, Y.N., Le, D.H., Sun, T.H., 2015b. Greener self-compacting concrete using stainless steel reducing slag. *Constr. Build. Mater.*

[63] Shi, C., 2004. Steel slag — its production, processing, characteristics, and cementitious properties. *J. Mater. Civil Eng.* 16.

[64] Wang, Q., Yang, J., Yan, P., 2013b. Cementitious properties of super-fine steel slag. *Powder Technol.* 245.

[65] [www.valbruna-stainless-steel.com](http://www.valbruna-stainless-steel.com)

[66] <https://it.wikipedia.org/wiki/ICP-MS>.

[67]

[www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/BRO\\_NexION350ICPMSBrochure.pdf](http://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/BRO_NexION350ICPMSBrochure.pdf)

- [68] A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials  
Karen Scrivener, Ruben Snellings, Barbara Lothenbach.
- [69] <http://www.gazzettaufficiale.it>
- [70] Zhen He and Yang Li - The Influence of Mayenite Employed as a Functional Component on Hydration Properties of Ordinary Portland Cement. *Materials* 12 October 2018.
- [71] Elijah Adesanya, Katja Ohenoja, Paivo Kinnunen, Mirja Illikainen - Alkali Activation of Ladle Slag from Steel-Making Process. *The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)* 2016.
- [72] C.-K. Park Ssangyong Research Center, Taejon 305–345, Korea-  
CHARACTERISTICS AND HYDRATION OF  $C_{12-x}A_7 \cdot X(CaF_2)$  ( $x=0-1.5$ )  
MINERALS. *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 10, pp. 1357–1362, 1998.
- [73] High-Temperature Hydration and Conductivity of Mayenite,  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$   
Ragnar Strandbakke, Camilla Kongshaug,\* Reidar Haugrud, and Truls Norby. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 8938–8944.
- [74] D.S. Tsvetkov , A.S. Steparuk, A.Yu. Zuev-Defect structure and related properties of Mayenite  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ . *Solid State Ionics* 276 (2015) 142–148.
- [75] Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review. m. I. d. Gougar, B. E. Scheetz and D. M. Roy 221 *Materials Research Lab, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, U.S.A.. Waste Management* Volume 16, Issue 4, 1996, Pages 295-303.
- [76] Supplementary cementitious materials. B. Lothenbach et al. / *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 1244–1256.
- [77] Tang, M. 1973. “An investigation on mineral composition of steel slag for cement production.” *Research Rep., Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing, China (in Chinese)*.

[78] Line Profile Analysis in Rietveld Method and Whole Powder Pattern Fitting-  
P. Scardi, Y. H. Dong and M. Leoni. Article in Materials Science Forum,  
January 2001.

[79] Whole-powder-pattern fitting without reference to a structural model:  
application to X-ray powder diffraction data. H. Toraya-1986 journal of applied  
crystallography.