

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**PROPRIETÀ DI MISCELE CEMENTIZIE SOSTENIBILI
SOTTOPOSTE AD ALTE TEMPERATURE**

Relatore: Prof. Valentini Luca

Controrelatore: Prof. Benetti Edmondo Maria

LAUREANDO: Vestidello Davide

ANNO ACCADEMICO 2022/23

INDICE

ABSTRACT.....	1
CAPITOLO 1: INTRODUZIONE E MOTIVAZIONI.....	2
1.1 Ruolo dei materiali cementizi.....	2
1.1.1 Cemento e calcestruzzo.....	2
1.1.2 Produzione industriale del cemento ed emissioni di CO ₂ correlate.....	3
1.1.3 Il ruolo del cemento nello sviluppo urbano e demografico.....	6
1.2 Cemento Portland ed impatto ambientale.....	8
1.2.1 Il problema delle emissioni nella produzione di Portland.....	8
1.2.2 Reperibilità e consumo di materie prime.....	11
1.3 Alternative al cemento Portland.....	13
1.3.1 Cementi di miscela.....	13
1.3.2 Cementi ad attivazione alcalina.....	16
1.4 Finalità della ricerca.....	16
Referenze.....	17
CAPITOLO 2: INTRODUZIONE ALLA CHIMICA DEL CEMENTO.....	20
2.1 Cemento Portland.....	20
2.1.1 Composizione del cemento Portland.....	20
2.1.2 Fasi presenti nel cemento Portland.....	21
2.1.3 Produzione del Portland.....	23
2.1.4 Idratazione del Portland.....	25
2.1.5 Prodotti di idratazione dei silicati.....	28
2.1.6 Prodotti di idratazione degli alluminati.....	30
2.2 Cementi di miscela.....	30
2.2.1 Supplementary Cementitious Material (SCM) e reazione pozzolanica.....	31
2.2.2 Problemi di reperibilità degli SCM.....	32
2.3 Cementi a base di argille calcinate.....	35
2.3.1 I minerali argillosi.....	35
2.3.2 Suoli lateritici.....	37
2.3.3 Calcinazione dell'argilla.....	38

2.3.4 Cementi LC3.....	39
Referenze.....	43
CAPITOLO 3: MATERIALI IMPIEGATI E METODOLOGIE DI ANALISI.....	45
3.1 Materiali impiegati.....	45
3.1.1 Miscele realizzate.....	45
3.1.2 Clinker Portland.....	46
3.1.3 Gesso.....	47
3.1.4 Calcite.....	48
3.1.5 Argilla caolinitica.....	49
3.1.6 Caliche ("Kunkur").....	50
3.2 Metodi di analisi.....	51
3.2.1 Diffrazione di raggi X da polveri – XRDP.....	51
3.2.2 Test di resistenza a compressione e flessione.....	56
3.2.3 Indagine sulla porosità - test di percolazione di acqua.....	58
3.2.4 Test di resistenza ad alta temperatura – simulazione di un incendio.....	58
3.2.5 Microscopio elettronico a scansione – SEM.....	59
3.2.6 Simulazione di trasformazioni di fase ad alta temperatura – software "Factsage"....	62
Referenze.....	63
CAPITOLO 4: PREPARAZIONE DEI CAMPIONI.....	66
4.1 Operazioni preliminari.....	66
4.1.1 Macinazione.....	66
4.1.2 Calcinazione.....	67
4.2 Preparazione campioni XRDP.....	67
4.3 Preparazione miscele.....	68
4.4 Preparazione prove di resistenza a compressione e flessione.....	69
4.5 Preparazione prove di porosità.....	70
4.6 Preparazione per analisi SEM.....	70
4.7 Preparazione malte.....	72
4.8 Preparazione camera climatica.....	74
CAPITOLO 5: ANALISI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	75
5.1 Analisi XRDP.....	75

5.1.1 Argilla caolinica.....	75
5.1.2 Kunkur fines.....	77
5.1.3 Miscela di cemento Portland trattata a 750°C.....	78
5.1.4 Miscela LC3 trattata a 750°C.....	82
5.1.5 Miscela con Kunkur fines trattata a 750°C.....	84
5.2 Simulazioni delle transizioni di fase a seguito del trattamento termico.....	87
5.2.1 Miscela di cemento Portland trattata a 750°C.....	88
5.2.2 Miscela LC3 trattata a 750°C.....	89
5.2.3 Miscela con Kunkur fines trattata a 750°C.....	90
5.3 Proprietà meccaniche delle miscele.....	91
5.3.1 Resistenza a compressione.....	91
5.3.2 Porosità.....	104
5.3.3 Confronto resistenza a compressione – variazione di massa per percolazione.....	109
5.4 Proprietà meccaniche delle malte.....	111
5.5 Caratterizzazione mediante SEM.....	112
5.5.1 Miscele.....	112
5.5.2 Malte.....	115
Referenze.....	116
CAPITOLO 6: CONCLUSIONI.....	120

ABSTRACT

From the 1950s onwards, the demand for Portland cement has been slowly increasing due to the progressive urbanization processes that have taken place around the world. Portland cement is the most widely used building material in the world because of its excellent mechanical and durability properties and value for money.

The CO₂ emission derived from its production process is extremely high, given the large quantities of Portland produced every year, making its industry one of the most emissive. For years now, attempts have been made to use alternative, more sustainable raw materials to formulate blends that would allow for mechanical and durability properties comparable to those of Portland, but at lower CO₂ emissions.

Many studies are still underway regarding the possibility of using agricultural and industrial wastes, or sedimentary deposits, to serve as SCMs (Supplementary Cementitious Material) for the formulation of binders to replace at least a portion of cement for this purpose. The ultimate goal is initiating industrial production of a construction material that is economically competitive with Portland cement.

To this end, it is necessary to investigate every aspect that a building material is intended to cope with, from resistance to durability, to exposure to weathering or to high temperatures, as may occur in the case of fire.

The aim of this research is to study the resistance to high-temperature heat treatment (simulating fire) of some LC3 cements made with a sustainable binder based on local raw materials, and achievable locally at limited cost.

The raw materials used in the mixture with Portland cement are a kaolinitic clay taken from a deposit in Kenya and an industrial waste, obtained as a powder derived from the extraction of sedimentary material consisting of soil particles cemented by a natural matrix of calcium carbonate ("caliche" or "kunkur" in the local name).

Two types of alternative binders to Portland have been formulated: the first is the standard LC3 type, the second replaces the CaCO₃ with the same amount of kunkur.

The literature presents little data on the strength of LC3-type cements under attainable fire temperatures, which is one of the key parameters for the approval and use of a building material. This study aims to fill this gap and provide a possible starting point for further investigation.

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE E FINALITÀ

1.1 Ruolo dei materiali cementizi

1.1.1 Cemento e calcestruzzo

Con il termine cemento si intende una polvere finemente macinata costituita prevalentemente da silicati e alluminati di calcio, visibile in figura 1.1.

Il cemento è un legante, ossia un materiale che consente ad altre sostanze di poter rimanere coese tra loro, chimicamente o meccanicamente. Se miscelato con l'acqua, il cemento forma una pasta che tende a rapprendersi nel giro di poche ore (fenomeno che prende il nome di *presa*), e ad indurirsi col tempo a causa di una serie di trasformazioni chimico-fisiche al suo interno, fino a diventare un composto capace di resistere ad elevate sollecitazione meccaniche. Questo processo prende il nome di *idratazione* del cemento, e lo rende particolarmente adatto ad applicazioni nell'ambito dell'industria dei materiali da costruzione [1].



Figura 1.1: Polvere di cemento

Il termine *cemento* è comunemente considerato un sinonimo di *calcestruzzo*, ma i due termini si riferiscono a dei composti ben differenti. Infatti, la polvere di cemento viene generalmente unita all'acqua per formare una *pasta* di cemento. Ad essa, vengono aggiunti degli aggregati che generano dei prodotti distinguibili a seconda della granulometria dei composti aggiunti. Più in dettaglio, la pasta cementizia alla quale vengono aggiunti aggregati fini come alcune sabbie genera una *malta*; l'aggiunta di aggregati più grossi o di granulometria variabile (sabbia, ghiaia...) genera il *calcestruzzo* [2], visibile in figura 1.2. Il cemento, pertanto, è uno degli elementi che, insieme all'acqua ed altri aggregati inerti, costituisce il calcestruzzo.



Figura 1.2: Colata di calcestruzzo

Esistono varie tipologie di cemento che sono state classificate in base a composizione, proprietà di resistenza o durezza. La principale tipologia, alla base di quasi tutti i cementi in circolazione, è il cemento Portland.

1.1.2 Produzione industriale del cemento ed emissioni di CO₂ correlate

Le proprietà meccaniche eccellenti, la durabilità nel tempo e la facile reperibilità delle materie prime sono solo alcuni dei motivi che rendono il cemento uno dei materiali più importanti nell'ambito dell'industria delle costruzioni.

Altri motivi sono da ricondurre alla bassa energia impiegata per la produzione, dall'estrazione delle materie prime alla produzione industriale [3] come visibile in figura 1.3.

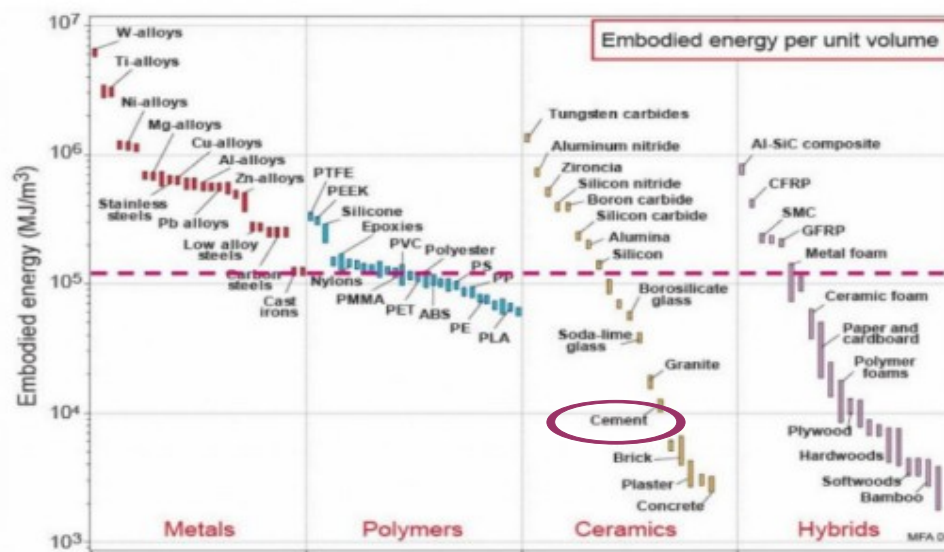


Figura 1.3: Confronto tra l'energia incorporata per la produzione di un metro cubo di diversi materiali. Il cemento (in basso) è uno dei meno costosi

Rispetto a molti altri materiali, il cemento risulta uno tra i più ecologici, capaci di incorporare una quantità minore di energia nel corso del processo produttivo. Ciò è anche dovuto al fatto che le materie prime per la produzione del clinker sfruttano risorse naturali a basso costo estrattivo, che vengono lavorate successivamente [4].

Tra i materiali con i più bassi consumi di energia nel processo produttivo, il cemento figura tra quelli con migliori proprietà meccaniche come si vede dalla figura 1.4, e rappresenta quindi un'ottimo compromesso tra questi due aspetti fondamentali.

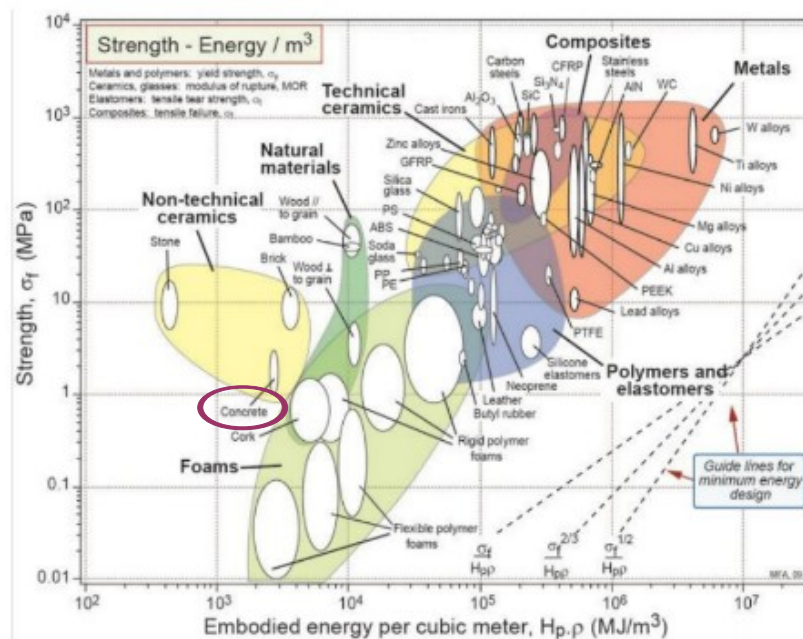


Figura 1.4: Confronto tra l'energia incorporata per la produzione e la resistenza meccanica sviluppata per la produzione di un metro cubo di materiale. Il cemento risulta uno dei migliori compromessi

Un' ulteriore caratteristica del cemento è l'andamento del processo di idratazione, che presenta delle fasi caratterizzati da una diversa cinetica di idratazione, la quale determina le tempistiche di sviluppo delle proprietà meccaniche [5]. Questo assume una grande importanza anche nell'ambito della pianificazione dell'utilizzo di questo materiale. Nelle prima fase del processo di idratazione, avviene infatti la presa cementizia, durante la quale la miscela si irrigidisce subendo un'iniziale perdita di plasticità e lavorabilità. La durata della presa, di solito qualche ora, concede del tempo per l'eventuale trasporto in loco e per la colata di cemento, che poi andrà progressivamente indurendosi col procedere dell'idratazione.

Tutti questi motivi contribuiscono alla grande produzione di cemento annua, che si attesta sui 5-6 miliardi, mentre quella del calcestruzzo, di cui il Portland è il legante principale, supera i 10

miliardi di tonnellate in un anno [6] (Fig.1.5), rendendolo il secondo materiale più utilizzato dopo l'acqua.

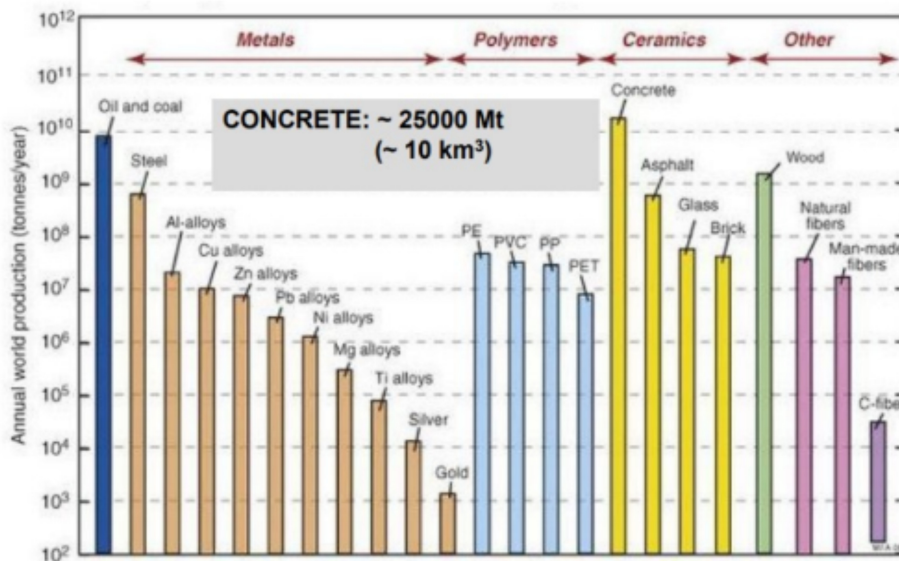


Figura 1.5: Confronto tra la produzione annua di alcuni materiali industriali. Tra essi il cemento è il maggiormente prodotto

Nella sua funzione di legante, il cemento viene utilizzato per produrre il calcestruzzo, materiale estremamente versatile che consente di conferire forme molto diverse alle costruzioni, e che mantiene inalterate le performance meccaniche per lungo tempo, anche avvalendosi di armature in acciaio in quello che è conosciuto come *calcestruzzo armato*. Nel corso della storia, questo ha aperto la strada alle più varie idee architettoniche ed urbanistiche (Fig. 1.6).



Figura 1.6: Costruzioni dalla forma diversa realizzate in calcestruzzo armato

Di altrettanta importanza è l'osservazione dell'impatto ambientale della produzione del cemento,

specialmente riguardo le emissioni di CO₂ (Fig. 1.7).

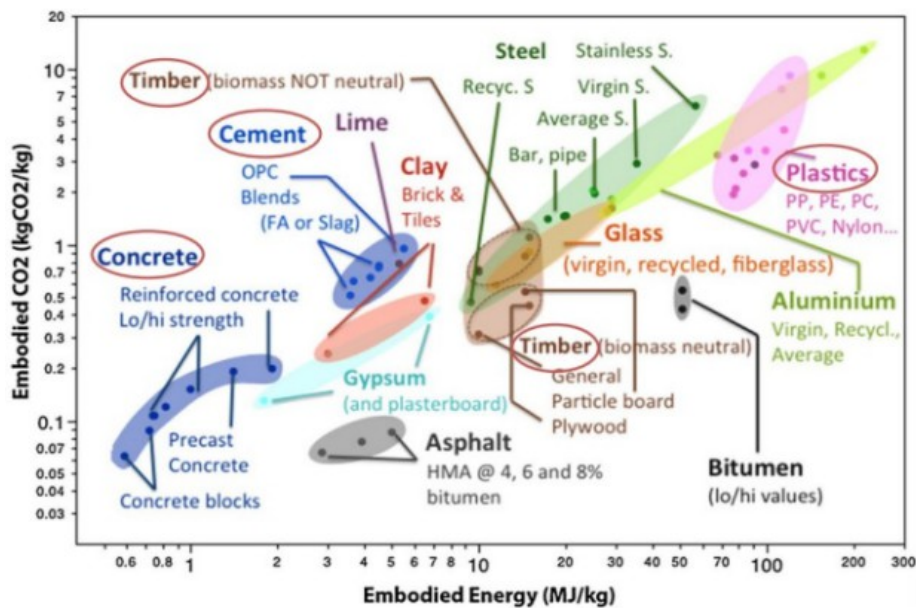


Figura 1.7: Confronto delle emissioni di CO₂ equivalente per produrre un'unità di massa di materiale. Il calcestruzzo, ancor più del cemento, risulta meno emissivo rispetto ad altri

Dal confronto soprastante si evince che la produzione di 1 kg di cemento libera nell'atmosfera circa 1 kg di CO₂. Tuttavia, il cemento risulta meno impattante rispetto ad altri materiali da costruzione come il legname, il quale, inoltre, non presenta performance di resistenza a compressione paragonabili al cemento, che consentano la realizzazione di costruzioni sviluppate in altezza, occupando pertanto una porzione minore di suolo.

Inoltre, occorre considerare che nell'industria della costruzioni si utilizzano grandi quantità di calcestruzzo, il quale risulta molto meno impattante rispetto ad altri materiali come l'acciaio, la plastica o il legname stesso, a causa principalmente della presenza di aggregati inerti come ghiaia e sabbia. Pertanto, anche dal punto di vista delle emissioni, il cemento risulta il più vantaggioso tra i materiali da costruzione [7].

1.1.3 Il ruolo del cemento nello sviluppo urbano e demografico

Il vasto utilizzo del calcestruzzo è strettamente correlato al sempre crescente fenomeno dell'urbanizzazione, che ha subito una crescita esponenziale a partire dal secondo dopoguerra.

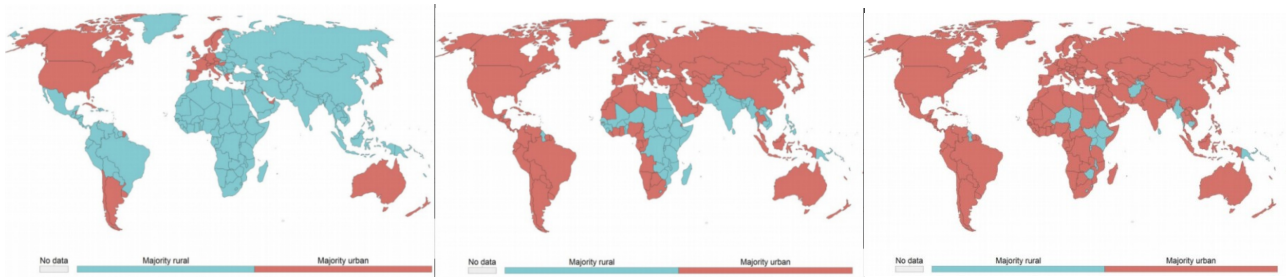


Figura 1.8: Distribuzione delle zone rurali (in verde) e urbane (in rosso) nel mondo in diversi periodi: secondo dopoguerra (sinistra), oggi (centro), proiezione al 2050 (destra)

Se inizialmente l'urbanizzazione caratterizzava quasi esclusivamente l'Europa e il Nord America, al giorno d'oggi la ruralità è prevalente solamente nella zona desertica del Sahara e sub-sahariana, e in alcune regioni del sud est asiatico. Ad oggi, i calcoli considerano il 60% della superficie terrestre come territorio urbano, e il restante 40% come rurale, ma le stime per il 2050 vedono l'urbanizzazione superare quota 70% delle terre emerse (Fig. 1.8).

Strettamente correlata a questo fenomeno è la progressiva crescita della popolazione, visibile in figura 1.9 [8].

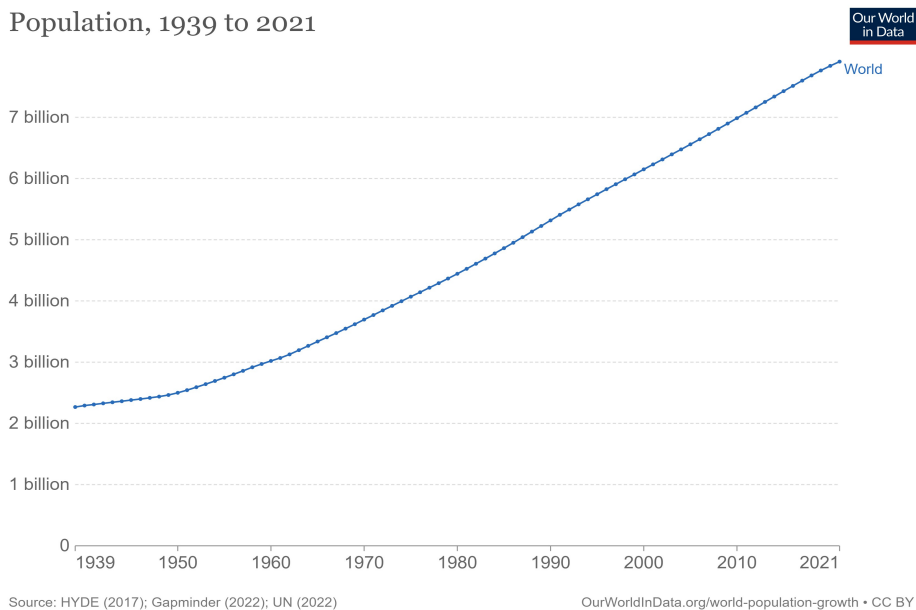


Figura 1.9: Crescita della popolazione a partire dalla seconda guerra mondiale fino al 2021

Nel corso del 2023 è stata superata la cifra di 8 miliardi di abitanti censiti, e le stime per la fine del secolo proiettano questo valore a oltre 10 miliardi. In particolare, per alcuni continenti come l'Africa, la tendenza demografica stima un raddoppio della popolazione entro il 2050, passando da 1,25 miliardi a 2,5 miliardi (di cui 2,1 miliardi solo nell'area subsahariana), fino ad arrivare a 4,5

miliardi nel 2100 [9].

Per far fronte alla crescita demografica, si necessita della produzione di grandi quantità di materiali cementizi, unita a una più efficace pianificazione urbana.

L'utilizzo del suolo secondo modelli di sviluppo a bassa densità (il cosiddetto *urban sprawl*, Fig. 1.10), che prevedono abitazioni singole che si appropriano di appezzamenti di terra espandendosi nei sobborghi, può lasciare posto a centri ad alta densità abitativa, circondati da aree verdi, che incentivino gli abitanti all'adozione di uno stile di vita sostenibile, limitando l'utilizzo di mezzi di trasporto privati ad esempio [10, 11] (Fig. 1.10). In questo senso, il cemento può avere un ruolo chiave, disponendo di proprietà di resistenza meccanica che consentono la realizzazione di costruzioni particolarmente elevate.



Figura 1.10: A sinistra, un esempio di urban sprawl, sviluppo urbano orizzontale a bassa densità abitativa. A destra, un progetto dell'architetto S.Boeri per la realizzazione di una città sostenibile nei pressi di Cancun [12].

1.2 Cemento Portland ed impatto ambientale

1.2.1 Il problema delle emissioni nella produzione di Portland

Le emissioni associate alla produzione di un'unità di massa di cemento sono dunque minori rispetto ad altri materiali da costruzione. L'aspetto che si deve considerare è però la grande produzione mondiale annua di cemento, soprattutto destinato alla realizzazione di calcestruzzo (Fig. 1.11). Come visto precedentemente, la produzione del calcestruzzo è meno impattante rispetto a quella di cemento, per la cui produzione di 1 kg viene emesso circa 1 kg di CO₂ in atmosfera. Ma la grande quantità di calcestruzzo utilizzato rende la sua produzione complessivamente una delle più impattanti.

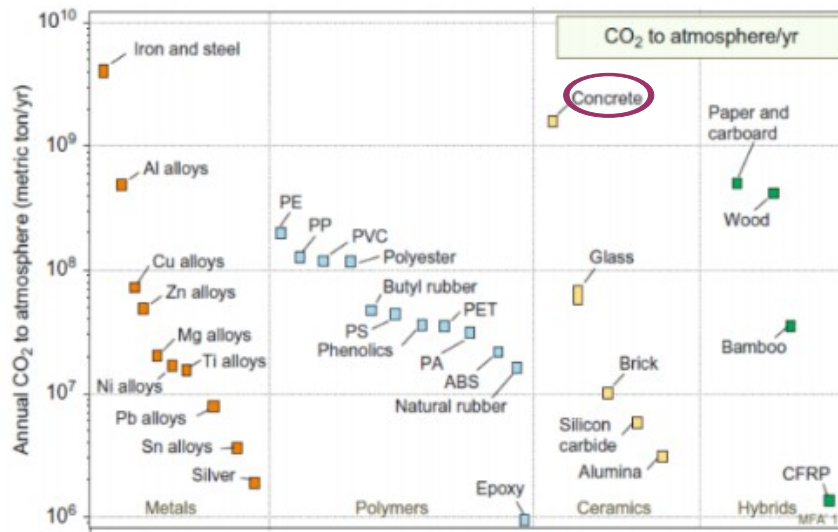


Figura 1.11: Confronto tra l'emissione di CO₂ dovuti alla produzione annua di diversi materiali. Il calcestruzzo è uno tra i più impattanti a causa della sua elevata produzione

Il fenomeno di urbanizzazione che ha caratterizzato gli ultimi 70 anni contribuisce senz'altro a posizionare il calcestruzzo come una delle cause principali di emissione di CO₂ a livello industriale [13] (Fig. 1.12, 1.13).

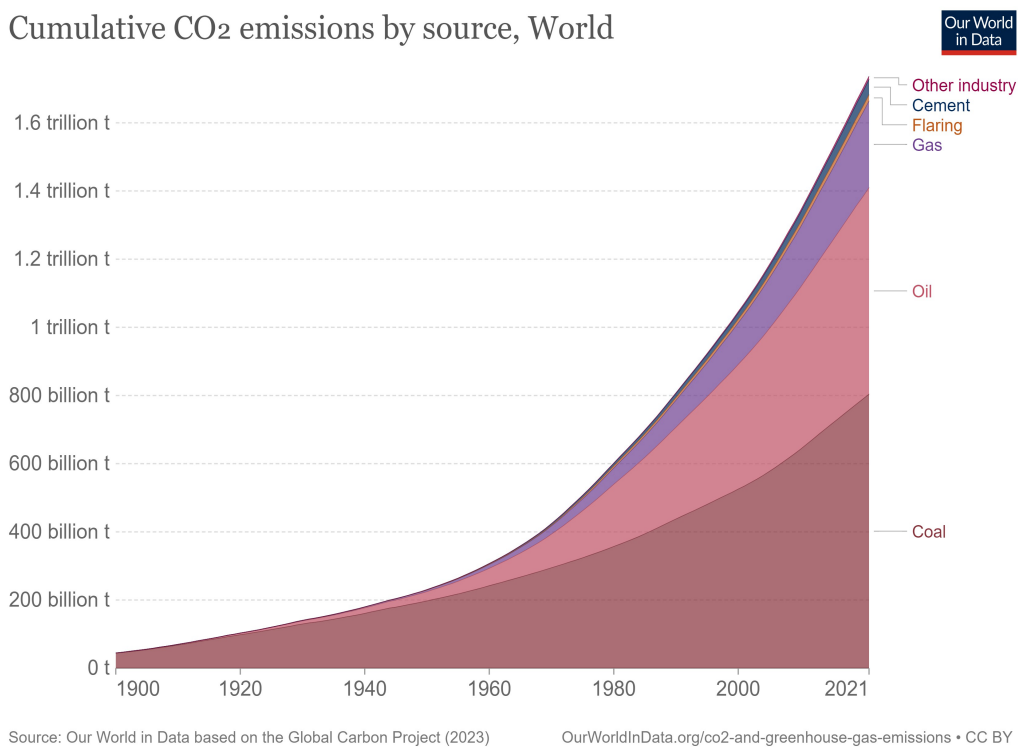


Figura 1.12: Confronto tra le emissioni cumulative di CO₂ derivate da diverse fonti a partire dal 1900. Tra esse, seppur in minor parte, figura anche il cemento, le cui emissioni sono in progressivo aumento

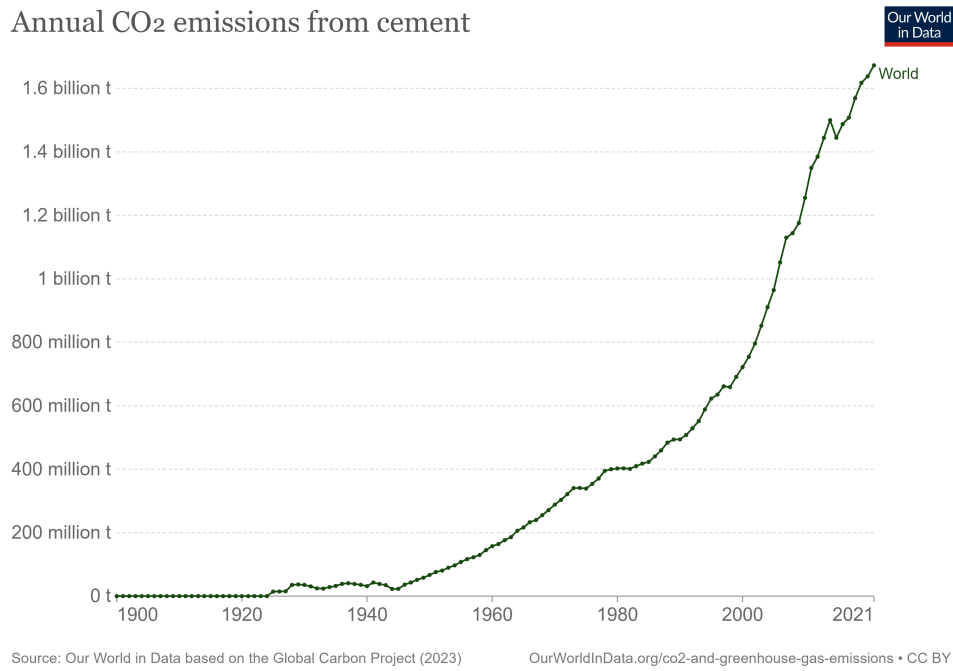


Figura 1.13: Emissioni annue di CO₂ del cemento a partire dal 1900. In questo grafico si apprezza meglio l'andamento quasi esponenziale dell'aumento a partire dal secondo dopoguerra

Fino all'inizio del '900 l'emissione di CO₂ era associata quasi esclusivamente a combustibili fossili. Nel secolo scorso hanno contribuito in maniera preponderante anche il petrolio e il gas naturale, ma lo stesso cemento, di pari passo con la progressiva urbanizzazione, si è attestato tra le fonti più emissive a livello mondiale.

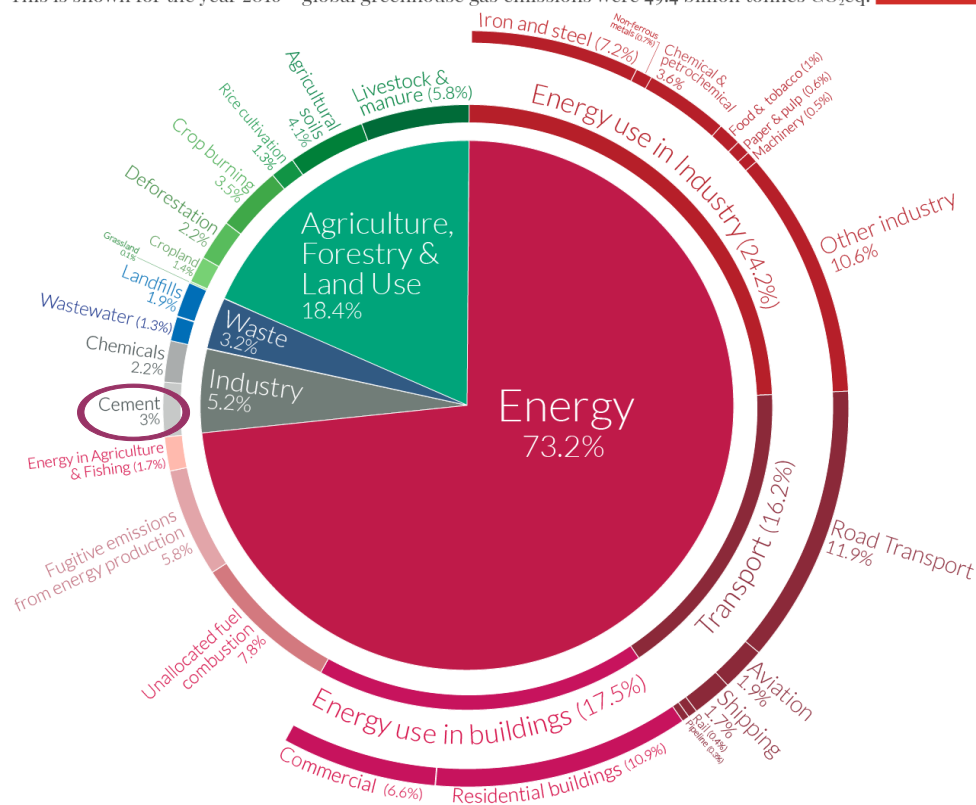
Le emissioni che si attribuiscono al cemento sono dovute in parte alle reazioni coinvolte nel processo chimico come la conversione del calcare (CaCO₃) in calce (CaO), che produce CO₂ come sottoprodotto, in parte all'energia impiegata nell'intero processo produttivo per il riscaldamento dei forni e per il trasporto di materie prime o del calcestruzzo [14]. Il processo di conversione del calcare in calce rientra in quell'insieme di processi industriali "diretti", che escludono quindi tutti gli aspetti accessori come l'estrazione di materie prime o il trasporto di materiali, e che rappresentano complessivamente il 5,2% delle emissioni di gas serra globali per ogni settore produttivo. Di questa percentuale, il 3% è attribuibile al processo produttivo del cemento [15] (Fig. 1.14).

Alle emissioni dovute alla singola produzione, devono poi essere sommate quelle riconducibili all'energia utilizzata per il riscaldamento dei forni o per il trasporto.

Global greenhouse gas emissions by sector

This is shown for the year 2016 – global greenhouse gas emissions were 49.4 billion tonnes CO₂eq.

Our World
in Data



OurWorldinData.org – Research and data to make progress against the world's largest problems.
Source: Climate Watch, the World Resources Institute (2020). Licensed under CC-BY by the author Hannah Ritchie (2020).

Figura 1.14: Confronto tra le emissioni di gas serra dei diversi settori produttivi. Il solo processo produttivo del cemento, che considera esclusivamente le reazioni chimiche emissive come la conversione di calcare in calce, è uno dei più impattanti a livello industriale [15]

1.2.2 Reperibilità e consumo di materie prime

Uno dei problemi che riguardano il consumo delle materie prime rappresentato dall'attività estrattiva, il cui forte impatto ambientale si osserva in termini di emissioni ma anche di cambiamento e danneggiamento della morfologia territoriale.

Proprio il repentino e radicale cambiamento geomorfologico del territorio ha spinto diversi studiosi a definire l'attuale periodo storico come una nuova epoca geologica, definita *antropocene* [16], e caratterizzata da strati sedimentari e marcatori geologici ben distinti. Questa definizione si basa anche su prove relative all'estinzione di numerose specie animali, in prevalenza insetti, fattore che rappresenta uno dei criteri per stabilire il passaggio da un periodo geologico ad un altro (si pensi all'estinzione dei dinosauri dal Mesozoico al Cenozoico, circa 66 milioni di anni fa) [16].

L'impatto ambientale associato a questa nuova epoca geologica è altissimo: alcuni esempi sono gli scarti derivati dall'estrazione di fosfati, considerati risorse altamente critiche, oppure le conseguenze

della presenza di industrie che riversano rifiuti nei corsi d'acqua, o ancora la deforestazione (Fig. 1.15).



Figura 1.15: In alto a sinistra, dispersione di fosfati in Florida. In basso a sinistra, deforestazione in Malesia. A destra, dispersione di scarti di segherie in Nigeria.

In alcune zone, caratterizzate dalla presenza di discariche o giacimenti petroliferi, alcune persone prelevano rifiuti o addirittura petrolio per poterlo rivendere illegalmente. Talvolta questo fenomeno, denominato *bunkering*, consiste nel tagliare le condutture di petrolio per approvvigionarsene, provocando perdite ingenti nell'ambiente [17] (Fig. 1.16).



Figura 1.16: Conseguenze del bunkering sul fiume Niger

Alla definizione di *antropocene* è associato il termine *tecnosfera* [18], che consiste in un nuovo "strato terrestre" caratterizzato da tutti gli artefatti umani, di cui fanno parte le costruzioni, le industrie, gli scarti e i rifiuti dispersi nell'ambiente. La massa totale di questa tecnosfera ammonta a circa 30000 miliardi di tonnellate, di cui 600 miliardi sarebbero correlate direttamente o

indirettamente al calcestruzzo. Il settore delle costruzioni contribuisce in questo senso per circa il 40% della dispersione dei rifiuti totale derivata dalla tecnosfera.

Un ulteriore problema riguarda il progressivo esaurimento delle risorse, in particolare le sabbie e le ghiaie, che vengono largamente usate come aggregati del cemento per realizzare calcestruzzo. Anche questa situazione rappresenta terreno fertile per l'insorgere di una serie di attività estrattive e rivendite illegali, che vengono catalogate nella definizione di *sand mafia* [19].

Per questi motivi, l'accesso alle materie prime per i cementifici risulta sempre più difficoltoso, e i vari interessi in materia di protezione e utilizzo del territorio si pongono sempre più in opposizione ai progetti di espansione delle attività estrattive. Inoltre, in alcuni paesi i vincoli imposti dalle *carbon tax*, ossia tasse sulle risorse energetiche che emettono CO₂ in atmosfera, diventano sempre più stringenti [20, 21]. Data la sempre crescente necessità di approvvigionamento di cemento, la produzione potrebbe risentirne, e con essa anche il costo del cemento stesso. Anche da questo deriva la necessità di trovare materie prime differenti per lo studio e la ricerca di cementi alternativi meno emissivi.

1.3 Alternative al cemento Portland

Considerata la domanda di materiali cementizi annua, che si attesta sull'ordine dei miliardi di tonnellate, c'è bisogno di risorse abbondanti e disponibili che ne consentano la produzione. Queste risorse vengono classificate come primarie, se ricavate dall'estrazione mineraria diretta, oppure secondarie, se derivate dagli scarti e dai rifiuti accumulati dalla tecnosfera. Un requisito fondamentale è la loro reattività in soluzione acquosa, che deve avere un'efficacia e delle tempistiche paragonabili a quelle del cemento Portland. L'utilizzo di queste risorse si pone come obiettivo la risoluzione del problema legato all'emissione di CO₂ derivata dalla decarbonatazione del CaCO₃, responsabile del rilascio di una mole di CO₂ per ogni mole di carbonato, che rappresenta il 60% delle emissioni nel processo produttivo del cemento (il restante 40% è attribuito al carburante utilizzato per azionare i forni per la cottura della materia prima) [22].

1.3.1 Cementi di miscela

Un primo approccio si basa sulla possibilità di ridurre la frazione di cemento Portland per produrre malte, sostituendolo con un materiale in polvere che consenta di ottenere una pasta cementizia dalle proprietà sovrapponibili a quelle del Portland migliorandone l'impatto ambientale. È questo il caso

dei *cementi di miscela*, che si avvalgono di risorse particolarmente arricchite di silicio, calcio e alluminio per la produzione di tali leganti alternativi (Fig. 1.17). Le risorse ricavate dal riutilizzo degli scarti industriali o da materiali come argille o ceneri vulcaniche, che possiedano un certo grado di reattività in soluzione alcalina, vengono comunemente definite *Supplementary Cementitious Materials (SCM)* [23] (Tab. 1.1).

<i>SCM basati su risorse primarie</i>	<i>SCM basati su risorse secondarie</i>
<p>Metacaolino</p> <p>Ottenuto da calcinazione di depositi argillosi di composizione caolinitica, non è reattivo in acqua, ma inducendo un trattamento termico di deidrossilazione diventa amorfo, incrementando la reattività [24]</p>	<p>Marmettola</p> <p>Scarto dell'industria delle pietre da costruzione, si deposita sui fondali dei corsi d'acqua impermealizzandoli. Essiccandolo, si ottiene una polvere di CaCO₃ quasi puro [25]</p>
<p>Pozzolana</p> <p>Materiali di origine vulcanica composti da vetro vulcanico e fasi minoritarie minerali arricchite con silicio e alluminio.</p>	<p>Loppa d'altoforno</p> <p>Sottoprodotto della produzione di ferro e acciaio, costituito da fasi amorfe ricche di calcio e alluminio [26]</p>
	<p>Scorie d'acciaieria</p> <p>Arricchite in ferro o in calcio, hanno elevata cristallinità e sono meno reattive delle loppe [27]</p>
	<p>Fly ash</p> <p>Sottoprodotti di produzione di carboni in centrali termoelettriche, sono caratterizzate da particelle amorfe ricche di silicio e alluminio, e hanno elevata reattività [28]</p>
	<p>Fumi di silicio</p> <p>Scorie del processo di produzione di silice metallica, usata per circuiti integrati, sono particelle amorfe con un quantitativo di SiO₂ superiore al 90% [29]</p>
	<p>Lolla di riso</p> <p>Parte più esterna dei chicchi di riso, se calcinata tra i 500°C e i 700°C si ottiene una polvere ricca di silicio amorfo [30]</p>
	<p>Paper sludge</p> <p>Scarti della produzione di carta, hanno una composizione chimica affine a quella del Portland [31]</p>

Tabella 1.1: Alcuni esempi di risorse utilizzabili come sostituenti del cemento Portland, suddivise in risorse estraibili (primarie) e derivate da scarti industriali o agricoli (secondarie)

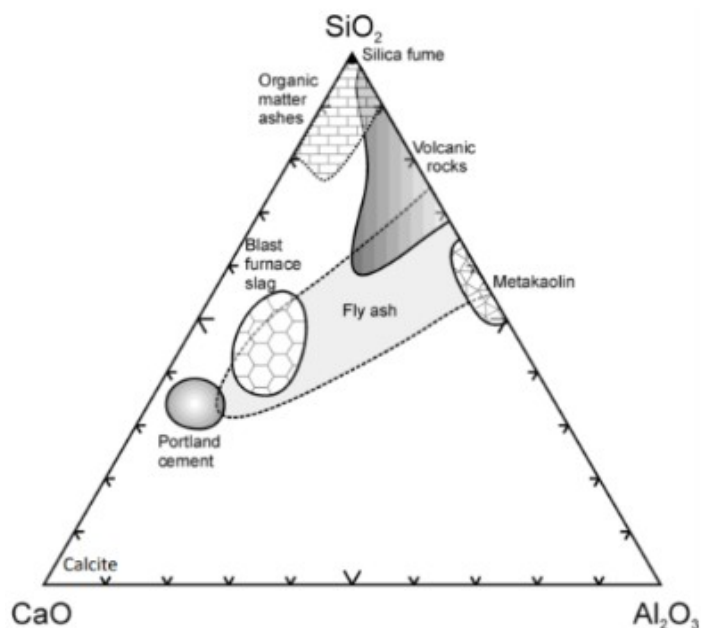


Figura 1.17: Diagramma trifase che confronta la composizione di ossido di calcio, silicio e alluminio nelle diverse risorse alternative al cemento Portland

Il tasso di sostituzione del Portland è variabile e correlato principalmente alle performance meccaniche che la pasta cementizia prodotta può sviluppare. Per questi nuovi leganti, esistono delle classificazioni che si basano sulla percentuale di Portland sostituito [32] (Tab. 2.2).

Tipologia	Sostituenti/Leganti	% di sostituzione di Portland
CEM I	Cemento Portland	/
CEM II	Loppa d'altoforno	< 35%
	Fumi di silicio	< 10%
	Pozzolana	< 5%
	Fly ash	< 35%
	Polvere di calcare	< 35%
CEM III	Loppe d'altoforno	< 65%

Tabella 2.2: Classificazione delle tipologie dei cementi sulla base della percentuale di Portland sostituito

Negli ultimi anni, la ricerca si è focalizzata sulla applicazione di alcune argille o minerali argillosi come SCM in specifici cementi di miscela ternari, costituiti da una frazione di cemento Portland non superiore al 65% (prevalentemente al 50%) e la restante parte da una frazione di suddette argille calcinate e calcare non calcinato o carbonato di calcio. Questi cementi prendono il nome di

LC3 (Limestone Calcined Clay Cement), approfonditi più in dettaglio nella sezione 2.3.4.

1.3.2 Cementi ad attivazione alcalina

Un altro approccio oggetto di costante studio riguarda i *cementi ad attivazione alcalina*, che sono prodotti a partire dagli stessi sostituenti considerati per i cementi di miscela, alcuni dei quali però non sono reattivi in acqua.

Lo scopo è innalzare il pH della soluzione acquosa fino ad un valore paragonabile o maggiore di quello del Portland puro (circa 12,65) utilizzando una soluzione alcalina. La liberazione di ioni ossidrili fa in modo che essi fungano da catalizzatori per la depolimerizzazione delle strutture di tetraedri di silicio o alluminio della silice amorfa contenuta in un SCM, inducendone la dissoluzione. Gli attivatori alcalini più utilizzati sono i silicati di sodio in quanto conferiscono migliori proprietà al materiale, oltre ad essere meno corrosivi avendo un pH più basso (Fig. 1.19).

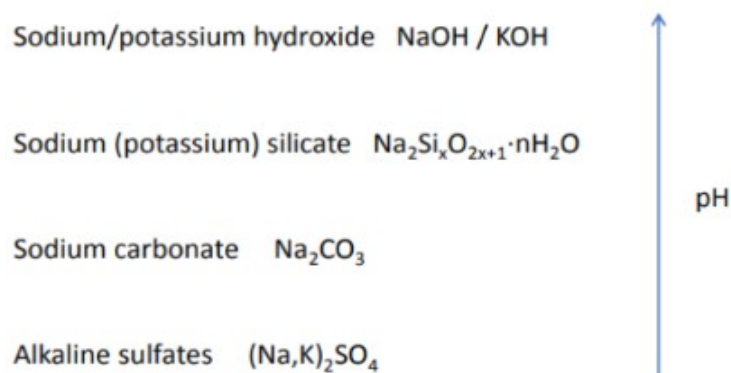


Figura 1.19: Diverse tipologie di attivatori alcalini, ordinati secondo il valore crescente di pH

1.4 Finalità della ricerca

La ricerca in questione si pone come obiettivo lo studio della resistenza a trattamenti termici ad elevate temperature (che simulino un incendio) di alcuni cementi LC3 realizzati con un legante sostenibile basato su materie prime locali, e realizzabile in loco a costi limitati.

Le materie prime utilizzate nella miscela con il cemento Portland sono un'argilla caolinica prelevata da un deposito in Kenya ed uno scarto industriale, ottenuto come polvere derivata dall'estrazione di materiale sedimentario costituito da particelle di suolo cementate da una matrice naturale di carbonato di calcio (caliche o, nella denominazione locale, kunkur) [33]. La ragione dell'utilizzo di questo materiale secondario deriva dall'elevato contenuto di carbonato di calcio, che la rende un buon sostituto della polvere di calcare, che rappresenta uno dei costituenti del cemento

LC3, ma che non è reperibile in quantità significative nel continente africano.

Sono state formulate due tipologie di leganti alternativi al Portland

- La prima è di tipo LC3 standard, costituito per il 55% da cemento Portland, mentre il restante 45% viene ripartito in un 30% di argilla caolinitica calcinata, e un restante 15% costituito da CaCO_3 puro;
- La seconda sostituisce la percentuale di CaCO_3 con la stessa quantità di caliche non calcinata.

La letteratura presenta pochi dati relativi alla resistenza di cementi di tipo LC3 in condizioni di temperature raggiungibili in caso di incendio, che rappresenta uno dei parametri fondamentali per l'approvazione e l'utilizzo di un materiale da costruzione. Questo studio si pone come obiettivo di colmare questa lacuna e fornire un possibile spunto per approfondimenti successivi.

Referenze

1. Bullard, Jeffrey W., et al. "Mechanisms of cement hydration." *Cement and concrete research* 41.12 (2011): 1208-1223.
2. Van Amerongen, C. "Dictionary of cement. Manufacture and technology. German-English. English-German. Zementwoerterbuch. Herstellung und Technologie. Deutsch-Englisch. Englisch-Deutsch." (1986).
3. Scrivener, Karen L., and Ruben Snellings. "The rise of Portland cements." *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology* 18.5 (2022): 308-313.
4. Cabeza, Luisa F., et al. "Low carbon and low embodied energy materials in buildings: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23 (2013): 536-542.
5. Liu, Zhuangzhuang, et al. "Kinetic and thermodynamic modeling of Portland cement hydration at low temperatures." *Chemical Papers* 71 (2017): 741-751.
6. Paris, Jerry M., et al. "A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete." *Journal of Cleaner Production* 121 (2016): 1-18.
7. Deja, Jan, Alicja Uliasz-Bochenczyk, and Eugeniusz Mokrzycki. "CO2 emissions from Polish cement industry." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4.4 (2010): 583-588.
8. Roser, Max, et al. "World population growth." *Our world in data* (2013).
9. Anoba, Ibrahim B. "How a population of 4.2 billion could impact Africa by 2100: the possible economic." *The SAIS Review of International Affairs* (2019).
10. Brueckner, Jan K. "Urban sprawl: Diagnosis and remedies." *International regional science review* 23.2 (2000): 160-171.

11. Li, Deren, et al. "Challenges and opportunities for the development of megacities." *International Journal of Digital Earth* 12.12 (2019): 1382-1395.
12. Gabrys, Jennifer. "Programming nature as infrastructure in the smart forest city." *Journal of Urban Technology* 29.1 (2022): 13-19.
13. Friedlingstein, Pierre, et al. "Global carbon budget 2022." *Earth System Science Data Discussions* 2022 (2022): 1-159.
14. Lippiatt, Nicholas, Tung-Chai Ling, and Shu-Yuan Pan. "Towards carbon-neutral construction materials: Carbonation of cement-based materials and the future perspective." *Journal of Building Engineering* 28 (2020): 101062.
15. Ritchie, Hannah, Max Roser, and Pablo Rosado. "CO₂ and greenhouse gas emissions." *Our world in data* (2020).
16. Lai, Franco. "Antropocene: per un'antropologia dei mutamenti socioambientali." *Antropocene* (2020): 1-167.
17. Kamal, Bunyamin, and Şevki Kutay. "Assessment of causal mechanism of ship bunkering oil pollution." *Ocean & Coastal Management* 215 (2021): 105939.
18. Zalasiewicz, Jan, et al. "Scale and diversity of the physical technosphere: A geological perspective." *The Anthropocene Review* 4.1 (2017): 9-22.
19. Bliss, Susan. "Natural resources: Sand mafia in India." *Geography Bulletin* 49.3 (2017): 10-22.
20. Sathre, Roger, and Leif Gustavsson. "Effects of energy and carbon taxes on building material competitiveness." *Energy and buildings* 39.4 (2007): 488-494.
21. *Matières premières nécessaires à la fabrication du ciment – Besoins et état de l’approvisionnement en Suisse. – Rap.Serv.géol.natl.13 FR (uniquement en pdf)*
22. Licht, Stuart, et al. "STEP cement: solar thermal electrochemical production of CaO without CO₂ emission." *Chemical Communications* 48.48 (2012): 6019-6021.
23. Juenger, Maria CG, Ruben Snellings, and Susan A. Bernal. "Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights." *Cement and Concrete Research* 122 (2019): 257-273.
24. Sabir, B. B., S. Wild, and J. Bai. "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review." *Cement and concrete composites* 23.6 (2001): 441-454.
25. Friedman, Gerald M. "Original and Secondary Pores in Sedimentary Reservoir Rocks-Relation to CaCO₃ Cement." (1974): 90-91.
26. Özbay, Erdoğan, Mustafa Erdemir, and Halil İbrahim Durmuş. "Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties–A review." *Construction and*

- Building Materials 105 (2016): 423-434.
27. Yi, Huang, et al. "An overview of utilization of steel slag." *Procedia Environmental Sciences* 16 (2012): 791-801.
 28. Halstead, Woodrow J. "Use of fly ash in concrete." *NCHRP synthesis of highway practice* 127 (1986).
 29. Nochaiya, Thanongsak, Watcharapong Wongkeo, and Arnon Chaipanich. "Utilization of fly ash with silica fume and properties of Portland cement–fly ash–silica fume concrete." *Fuel* 89.3 (2010): 768-774.
 30. Thiedeitz, Mareike, et al. "Performance of rice husk ash as supplementary cementitious material after production in the field and in the lab." *Materials* 13.19 (2020): 4319.
 31. Ahmad, Sajad, et al. "Study of concrete involving use of waste paper sludge ash as partial replacement of cement." *IOSR Journal of Engineering* 3.11 (2013): 06-15.
 32. Jackson, Peter J., and P. C. Hewlett. "Portland cement: classification and manufacture." *Lea's chemistry of cement and concrete* 4 (1998).
 33. Wright, V. P. "Caliche-calcrete." *Encyclopedia of Sediments and Sedimentary rocks*. Kluwer Academic, Dordrecht, Netherlands (2003): 89-91.

CAPITOLO 2: INTRODUZIONE ALLA CHIMICA DEL CEMENTO

2.1 Cemento Portland

2.1.1 Composizione del cemento Portland

Il componente principale del Portland è il *clinker* [1], costituito principalmente da ossidi che provengono dalla sua frazione argillosa come ossido di silicio (SiO_2), ossido di alluminio (Al_2O_3), ossido di ferro (Fe_2O_3), e minerali tipici delle rocce carbonatiche come ossido di calcio (CaO) e di magnesio (MgO). Le percentuali di ossidi che in genere si trovano nel clinker sono indicate nel seguente grafico (Fig 2.1).

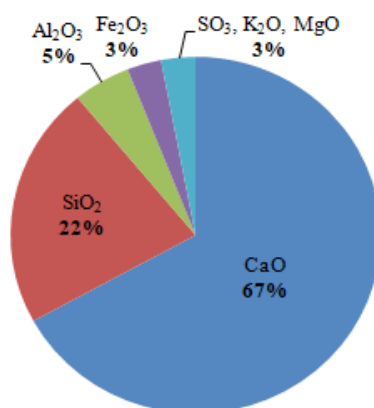


Figura 2.1: Composizione percentuale degli ossidi di un tipico clinker Portland

La chimica del cemento si avvale di sigle per semplificare gli ossidi che compongono le fasi del clinker, la cui nomenclatura è riportata nella tabella 2.1.

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

Tabella 2.1: Composizione chimica, formula e nomenclatura utilizzata per i principali ossidi del cemento Portland [2]

2.1.2 Fasi presenti nel cemento Portland

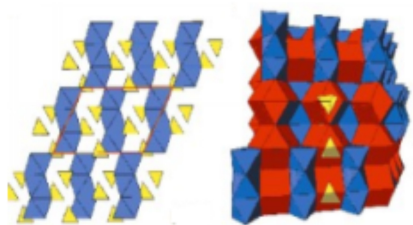
Le principali fasi mineralogiche presenti nel clinker Portland sono: alite, belite, alluminato tricalcico e alluminato-ferrito tetracalcico (Tab. 2.2).

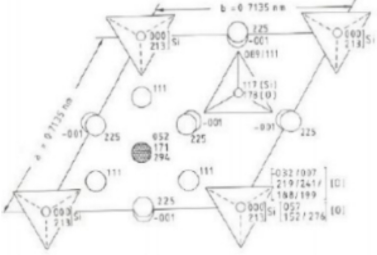
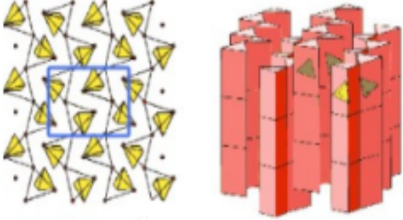
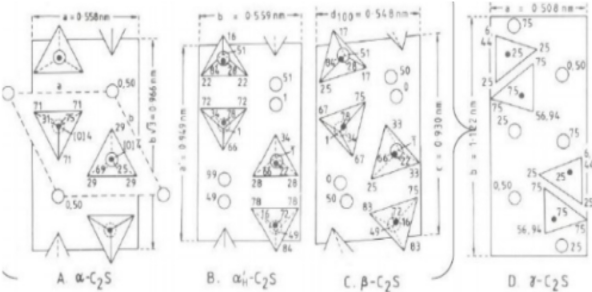
Phase	Chemical atom formula	Chemical oxide formula	Cement notation
Alite	Ca ₃ SiO ₅	3CaO · SiO ₂	C ₃ A
Belite	Ca ₂ SiO ₄	2CaO · SiO ₂	C ₂ S
Aluminate	Ca ₃ Al ₂ O ₆	3CaO · Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferrite	Ca ₄ AlFeO ₅	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

Tabella 2.2: Principali fasi presenti nel clinker Portland, con specifica della formula chimica, composizione degli ossidi e notazione riferita alla chimica del cemento [1]

Queste fasi si formano in fase di cottura delle componenti principali del cemento, e subiscono delle trasformazioni chimico-fisiche che sono alla base dei processi di presa e indurimento del cemento.

Le peculiari caratteristiche delle quattro componenti sono riportate nella tabella 2.3.

	% nel <i>Portland</i>	<i>Struttura</i>	<i>Peculiarità</i>
Alite (C ₃ S)	50-70%		Reagisce rapidamente a contatto con l'acqua, è quindi la fase principale nello sviluppo della resistenza meccanica Il 70% della alite completa

		<p>Struttura polifasica, a bassa temperatura tendenzialmente monoclina e triclina, altrimenti romboedrica</p>  <p>Riconoscibili strutture di tetraedri di silicio e poliedri di calcio con legami ionici calcio-ossigeno a coordinazione variabile</p> <p>Possibili sostituzioni ioniche del silicio (S^{6+}, Al^{3+}, P^{5+}) e del calcio (K^+, Mg^{2+}, Na^+, Fe^{2+})</p>	<p>il processo di idratazione nei primi 28 giorni dalla formazione della pasta cementizia (idratazione completa entro qualche anno)</p>
<p>Belite (C_2S)</p>	<p>15-30%</p>	 <p>Struttura di tetraedri silicato dicalcico con sostituzioni ioniche (K^+, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+})</p>  <p>Struttura polifasica, con una fase alfa trigonale ad alta temperatura, una fase beta ortorombica (normalmente presente) e una fase gamma monoclina a bassa temperatura</p>	<p>Reagisce molto lentamente a contatto con l'acqua, non incide nello sviluppo della resistenza nei primi 28 giorni</p> <p>Il suo contributo risulta più evidente a lungo termine (circa un anno)</p>

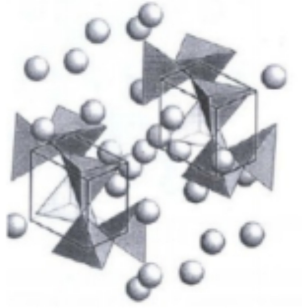
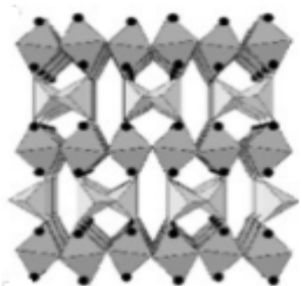
Alluminato tricalcico (C₃A)	5-10%	 <p>Solitamente struttura cubica od ortorombica, con l'alluminio in coordinazione tetraedrica e l'ossigeno che forma legami ionici con il calcio</p>	<p>Reagisce molto rapidamente a contatto con l'acqua, determinando una presa rapida (<i>flash setting</i>)</p> <p>La presa rapida può essere mitigata aggiungendo delle piccole quantità di gesso (solfati di calcio) [1]</p>
Alluminato ferritotricaleico (C₄AF)	5-15%	 <p>Simile a quella della C₃A un po' deformata, con tetraedri di alluminio e ottaedri di ferro e alluminio, tenuti assieme da legami ionici tra calcio e ossigeno</p>	<p>La velocità di reazione è variabile, e ha pochi effetti sullo sviluppo della resistenza meccanica</p>

Tabella 2.3: Caratteristiche principali delle fasi contenute nel cemento Portland

2.1.3 Produzione del cemento Portland

La prima fase della produzione del Portland prevede che la macinazione, l'essiccazione e l'omogeneizzazione delle materie prime fino a formare una polvere con granulometria di circa 150 μm . Successivamente il clinker viene sottoposto ad un processo di calcinazione iniziale a circa 800°C, per poi essere messo in un forno rotativo con temperature che raggiungono i 1450/1500°C. All'uscita del forno, il clinker viene raffreddato e macinato, per poi aggiungerei solfati di calcio, responsabili del ritardo della presa cementizia, generando il cemento Portland (Fig. 2.2).

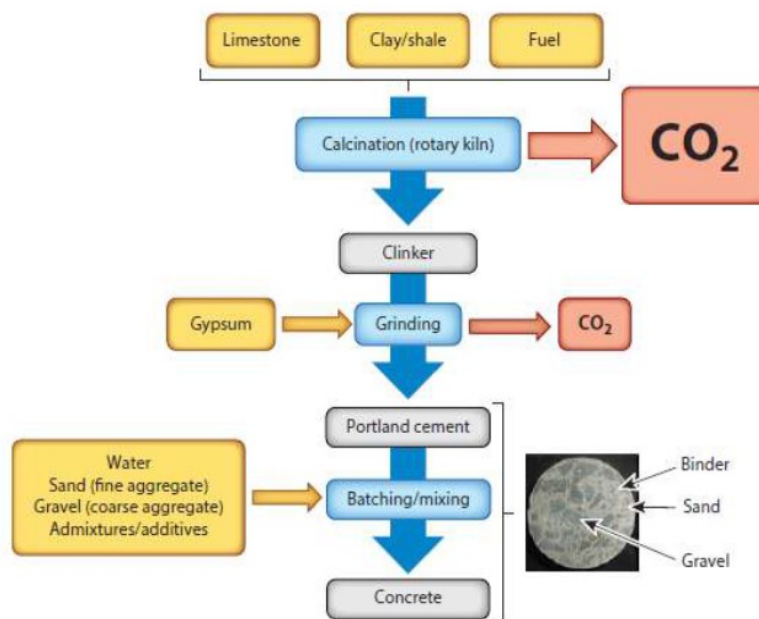


Figura 2.2: Processo di lavorazione del cemento Portland, a partire dalla produzione del clinker, del cemento ed infine del calcestruzzo, ottenuto aggiungendo acqua, aggregati ed eventuali additivi

Le reazioni che avvengono durante la produzione del cemento vengono suddivise in tre stadi principali, classificati in base ai diversi range di temperatura (Tab. 2.4) [1]:

Sotto i 1300°C	<p>Inizia la calcinazione dei carbonati di calcio e della dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e la decomposizione dei minerali delle argille</p> <p>La calce (CaO) prodotta dalla calcite (CaCO_3) reagisce con i prodotti della decomposizione delle argille e con i polimorfi della silice (SiO_2), generando le prime fasi di belite, gli alluminati e la ferrite</p>
Tra 1300 e 1400°C	<p>A partire dagli alluminati e la ferrite, si forma il clinker, i cui primi agglomerati si osservano a circa 1350°C</p> <p>La belite reagisce con la quasi totalità della calce formando l'alite</p>
Fase di raffreddamento	<p>La fase liquida cristallizza</p> <p>Si formano gli alluminati e la ferrite del prodotto finale</p> <p>Avvengono trasformazioni polimorfiche della alite e la belite</p>

Tabella 2.4: Classificazione delle principali reazioni e trasformazioni che avvengono nel processo di produzione del Portland secondo diversi range di temperatura

A diversi range di temperatura sono presenti differenti fasi chimiche e mineralogiche, riportate nel grafico in fig. 2.3.

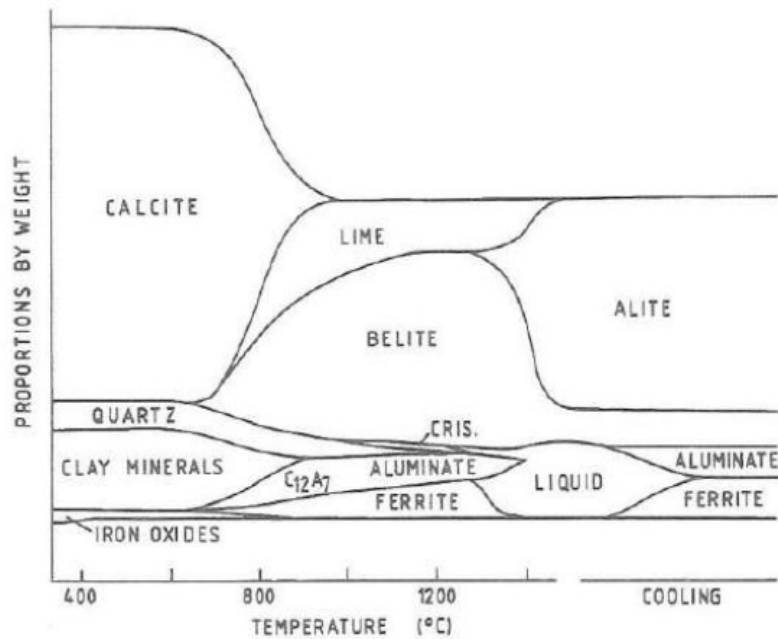


Figura 2.3: Fasi mineralogiche che si formano durante il processo di produzione del cemento a diverse temperature

2.1.4 Idratazione del cemento Portland

Una volta prodotto il cemento Portland, le componenti al suo interno subiscono una serie di reazioni e trasformazioni chimiche che determinano i fenomeni di *presa* (perdita di lavorabilità della pasta cementizia) e il successivo *indurimento* (aumento delle prestazioni meccaniche a lungo termine).

Queste trasformazioni avvengono in presenza di una precisa quantità di acqua, il cui valore risulta determinante per lo sviluppo delle proprietà meccaniche. Un eccesso di acqua può portare a bassa resistenza meccanica, elevata porosità, predisposizione a fratture e scarsa durabilità del cemento: per questo motivo si utilizzano rapporti acqua/cemento nell'ordine dello 0,3-0,5 per consentire migliori performance. Nel cemento, le molecole di acqua possono essere legate chimicamente ai prodotti di idratazione, occuparne i nanopori o semplicemente insinuarsi nella porosità capillare del materiale.

Le diverse reazioni che costituiscono il processo di idratazione avvengono a cinetiche differenti, determinate da diversi fattori: composizione della pasta cementizia, granulometria, temperatura e rapporto acqua/cemento.

Il processo di idratazione può durare anche anni, e si considera concluso nel momento in cui vi è saturazione delle nuove fasi prodotte, ossia quando la superficie di C₃S è saturata di C-S-H, pertanto il C₃S non avrà più accesso alle molecole d'acqua con cui reagire; dopo circa 28 giorni, le proprietà meccaniche raggiungono una certa stabilizzazione.

Le reazioni chimiche coinvolte nel processo sono tutte esotermiche, e sono le seguenti (Tab. 2.5):

Dissoluzione/dissociazione	Rimozione delle molecole dalla superficie di un solido a contatto con acqua
Diffusione	Trasporto dei componenti di una soluzione lungo le superfici solide o attraverso i pori della pasta cementizia
Nucleazione	Formazione di una fase sottoforma di piccoli aggregati di atomi o molecole in grado di attivare legami deboli all'interfaccia con molecole in soluzione, promuovendo creazione di un reticolo cristallino
Crescita	Progressiva aggregazione di unità molecolari ad un nucleo formatosi precedentemente
Complessazione	Reazione tra ioni semplici per formare ioni complessi
Adsorbimento	Accumulo di molecole su una superficie o interfaccia

Tabella 2.5: Processi chimico-fisici coinvolti nell'idratazione del cemento Portland

Lo studio della calorimetria isoterma è dunque il metodo più efficiente per acquisire informazioni sulla cinetica delle varie reazioni, e consente di suddividere il processo di idratazione in quattro fasi principali (Fig. 2.4, Tab. 2.6):

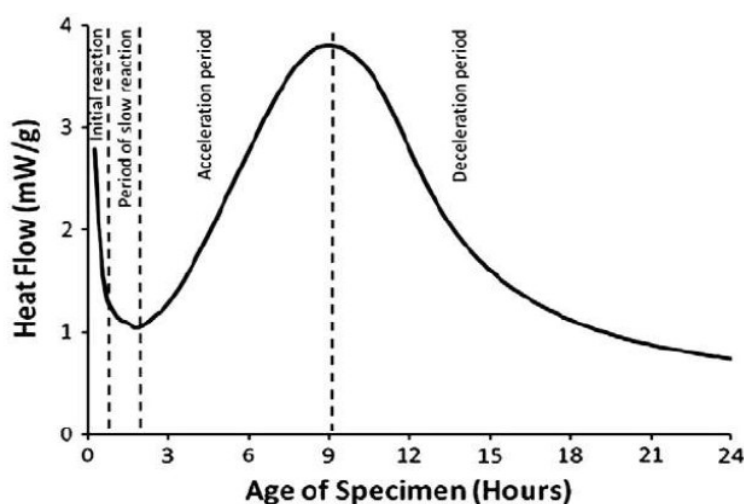


Figura 2.4: Calorimetria isoterma relativa al processo di idratazione del cemento Portland [3]

Periodo	Intervallo temporale	Cosa avviene	Andamento calorimetrico
<i>Periodo iniziale</i>	Primi minuti dell'idratazione	Rapida dissoluzione del C_3S che libera in soluzione ioni Ca^{2+} , OH^- , $H_3SiO_4^-$ Comincia la dissoluzione del C_2S , molto più lenta di quella del C_3S	<i>Picco</i> dovuto alla dissoluzione C_3A e del C_3S

		<p>Gli alluminati reagiscono con il gesso (solfato di calcio diidrato) producendo ettringite, che si deposita sulla superficie del C₃A impedendone la dissoluzione (processo rapidissimo), e rallentando la presa</p> <p>Inizia la <i>presa</i></p> <p><i>La dissoluzione può essere controllata aggiungendo del gesso, che inibisce la presa rapida</i></p>	
<i>Periodo dormiente</i>	Alcune ore	<p>Decelerazione del processo di idratazione</p> <p>Aumento della viscosità del sistema</p> <p>Gli ioni liberati dalla dissoluzione del C₃S reagiscono con acqua e formano un gel di C-S-H, silicato di calcio idrato, che precipita sulla superficie del C₃S disciolto</p>	<i>Decrescente</i>
<i>Periodo di accelerazione</i>	Alcune ore (più lungo rispetto al processo dormiente)	<p>Precipitazione della Portlandite (Ca(OH)₂), che si forma dalla reazione del Ca²⁺ con acqua</p> <p>Il calcio in soluzione diminuisce, spostando l'equilibrio della reazione di dissoluzione del C₃S e provocandone un'accelerata</p> <p>Al termine della fase, l'impasto risulta avere bassa porosità e finisce il processo di <i>presa</i></p> <p>Comincia la fase di <i>indurimento</i></p>	<i>Crescente</i>
<i>Periodo di</i>	Alcune ore (più lungo)	La superficie di C ₃ S è saturata di C-	<i>Decrescente</i>

<i>decelerazione</i>	rispetto al periodo di accelerazione)	<p>S-H, pertanto il C₃S ha minor accesso alle molecole d'acqua con cui reagire (solo tramite i nanopori di C-S-H). La reazione subisce un rallentamento</p> <p>Quando tutto il gesso è disciolto, termina la sorgente di ioni SO₄²⁻ l'ettringite si trasforma in monosolfato, che incorpora solo 1 mole di solfato, in quanto l'equilibrio è portato a privilegiare fasi con meno solfati in soluzione</p> <p>La porosità continua a diminuire, si apprezza un aumento della resistenza meccanica</p>	
----------------------	---------------------------------------	--	--

Tabella 2.6: Classificazione [3] dei diversi periodi relativi alle trasformazioni chimico-fisiche che avvengono durante l'idratazione del Portland

Al termine della quarta fase si assiste ai primi fenomeni di ritiro dei prodotti idratati, ossia una variazione del volume della miscela causata dalla progressiva eliminazione dell'acqua contenuta. A seconda dell'ambiente di maturazione si può verificare:

- Un aumento di volume (*swelling*) nel caso di maturazione in ambiente acquoso;
- Una diminuzione di volume (*shrinkage*) nel caso di maturazione in aria insatura di vapore;

Una delle conseguenze di questo fenomeno è la produzione di tensioni e trazioni, che talvolta possono portare alla formazione di fessurazioni che compromettono la durabilità e la resistenza della miscela. Per ridurre il ritiro spesso si fa uso di particolari additivi aggiunti nel corso della miscelazione, oppure si procrastina la scasseratura rinviandola di circa 7 giorni dal getto, ossia quando la miscela raggiunge una sufficiente resistenza a trazione e possa contrastare le tensioni che si possono generare. Si possono inoltre utilizzare dei rivestimenti superficiali al momento della scasseratura, che proteggono la superficie dall'asciugamento.

2.1.5 Prodotti di idratazione dei silicati

L'idratazione della alite (C₃S) genera il silicato idrato di calcio (C-S-H) e l'idrossido di calcio (CH), la cui fase mineralogica che precipita è la Portlandite (Fig. 2.5).

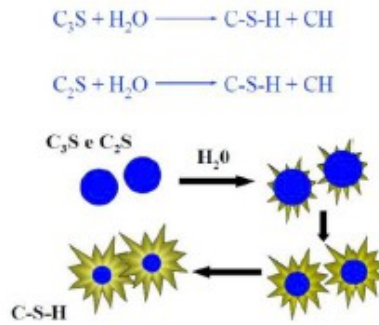


Figura 2.5: Reazioni di dissoluzione del C_3S e del C_2S e rappresentazione schematica della morfologia del C-S-H

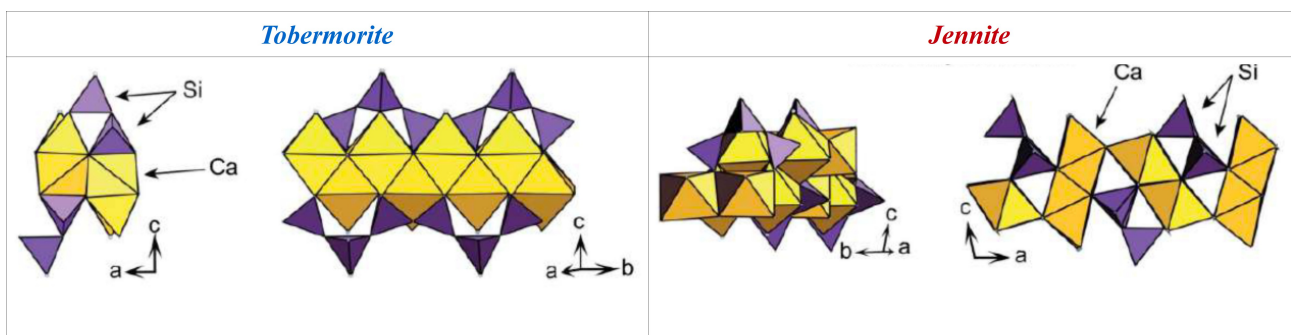
Il volume di C-S-H, la cui composizione chimica è $(CaO)_{1,7}(SiO_2)(H_2O)_{2,6}$, rappresenta circa il 60% della pasta cementizia al termine dell'idratazione. Le sue proprietà determinano in gran parte le performance meccaniche della pasta.

Si presenta come un solido nanoporoso di composizione variabile in base alla concentrazione di ioni in soluzione, e tende a depositarsi sui granuli di C_3S sottoforma di aghi o lamelle ortogonali alla superficie. Procedendo con la dissoluzione del C_3S questo strato diventa sempre più spesso fino ad entrare in contatto con il C-S-H depositato su altri granuli, aumentando l'impaccamento della pasta a scapito della sua deformabilità (fase di *presa*), fino allo sviluppo di proprietà meccaniche definite (*indurimento*).

Anche la porosità, oltre che la densità e la morfologia delle strutture di C-S-H, dipende dalla composizione della soluzione e dalla temperatura [4].

Il modello più accreditato ad oggi per la nanostruttura del C-S-H lo descrive come un materiale colloidale le cui particelle sono legate da forze di Van der Waals, tra le quali possono insidiarsi molecole d'acqua. [5].

Il C-S-H si presenta come un solido non cristallino, la cui struttura può essere ricondotta a quella della tobermorite e della jennite, seppur strutturalmente imperfetta. Entrambe sono descritte nella tabella 2.7.



Catene di tetraedri di silicio che condividono due ossigeni-ponte, coordinati dal calcio in forma ottaedrica	Catene di tetraedri di silicio alternate a layer di ottaedri di calcio con uno spigolo in comune
--	--

Tabella 2.7: I due modelli di struttura a cui viene ricondotta quella del C-S-H [6]

Il secondo prodotto di dissoluzione del C_3S è la Portlandite, diidrossido di calcio ($Ca(OH)_2$). La struttura cristallina prevede lamine tabulari a contorno esagonale (Fig. 2.6), anche se con il procedere dell'idratazione i cristalli assumono una forma poco definibile, tendenzialmente allungata.

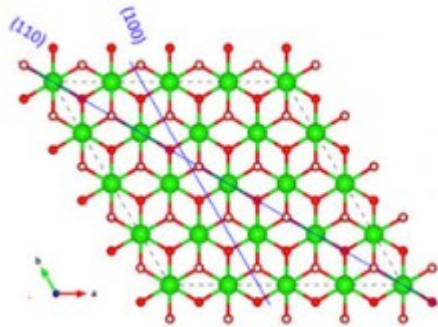


Figura 2.6: Struttura cristallina della Portlandite, in evidenza i piani (100) e (110). Legenda: H=bianco; O=rosso; Ca=verde

2.1.6 Prodotti di idratazione degli alluminati

La reazione di dissoluzione del C_3A con l'acqua è un processo rapidissimo, che causa immediata perdita di lavorabilità e accelera di molto il processo di presa (si parla di *presa rapida*). L'aggiunta di circa una percentuale di gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) tra il 4 e l'8% in massa consente di rallentare la dissoluzione del C_3A e quindi la presa, come visto nella tabella relativa ai periodi dell'idratazione.

La quantità di gesso è un fattore da cui dipende la durata del ritardo della presa. Una quantità di gesso non elevata consente all'alluminato di dissolversi in poco tempo, mentre una quantità eccessiva limita fortemente la dissoluzione dell'alluminato, e quindi la presa.

Un altro dei fattori che influisce è la tipologia di gesso: quello ultrafine trattato industrialmente garantisce ritardi di presa diversi rispetto a quello grezzo non trattato (Fig. 2.7).

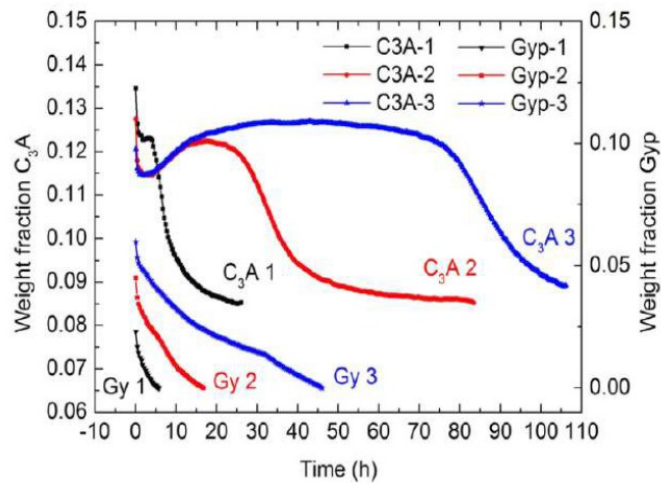


Figura 2.7: Curva relativa all'idratazione degli alluminati in presenza di diversi tipi di gesso

2.2 Cementi di miscela

2.2.1 Supplementary Cementitious Material (SCM) e reazione pozzolanica

Uno degli approcci più studiati per la realizzazione di cementi meno emissivi è la sostituzione di una porzione di cemento Portland con un legante che subisca un processo di idratazione in grado di fornire prodotti simili a quelli ottenuti con l'idratazione del cemento Portland, e quindi l'ottenimento di una malta dalle proprietà paragonabili a quelle del Portland puro.

Questi leganti vengono realizzati a partire da materiali denominati *Supplementary Cementitious Material (SCM)* [7], i quali sono particolarmente arricchiti di silicati, alluminati o carbonato di calcio. Alcuni di questi sono stati brevemente descritti nella tabella al paragrafo 1.3 nella sezione *Cementi di miscela*.

La percentuale di sostituzione di cemento Portland varia da circa 5% a circa 55%, pur essendoci casi di cementi prodotti mediante leganti realizzati con loppe d'altoforno con un tasso di sostituzione del 95%. L'utilizzo di questo tipo di legami permette una riduzione delle emissioni di CO₂ fino al 40%, e consentono di ottenere delle resistenze meccaniche elevate e un basso grado di porosità.

Il motivo per cui questi materiali consentono di produrre dei cementi sta nel loro comportamento *pozzolanico*. Con questa definizione si indica la capacità di reagire con l'idrossido di calcio (in presenza di acqua) per formare dei composti idraulici simili a quelli che si generano durante l'idratazione del cemento Portland. I materiali pozzolanici presentano solitamente una natura silicea o silico-alluminosa, una componente amorfa più o meno preponderante (che corrisponde alla parte reattiva) e una granulometria confrontabile con quella del Portland [8].

L'idratazione di un cemento costituito da una porzione di materiali pozzolanici prevede una reazione chimica tra i silicati e gli alluminati di cui essi sono costituiti, e l'idrossido di calcio (CH) che si forma nelle prime fasi dell'idratazione della componente di Portland. I prodotti sono gli stessi che si formano durante il processo di idratazione del Portland, ossia silicati idrati di calcio (C-S-H) ed alluminati idrati di calcio (C-A-H), che vengono definiti *secondari* distinguendoli da quelli ottenuti dall'idratazione del Portland puro (*primari*). Nella tabella 2.8, alcuni pro e contro dell'utilizzo di materiali pozzolanici.

<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
Maggiore resistenza agli attacchi chimici	Allungamento del tempo di presa
Sviluppo più lento del calore di idratazione	Resistenze iniziali minori
Riduzione del costo e dell'impatto ambientale dovuto alla sostituzione del Portland	Maggior sensibilità alla stagionatura

Tabella 2.8: Alcuni tra gli svantaggi e i vantaggi offerti dalla sostituzione del cemento Portland con materiali pozzolanici

2.2.2 Problemi di reperibilità degli SCM

La disponibilità di SCM a livello globale non è omogeneamente distribuita. Ad esempio, il consumo di carbone per generare energia termoelettrica è particolarmente diffuso in Cina, India, Stati Uniti, Russia, mentre in alcune zone come l'Africa sub-sahariana l'accesso a queste fonti energetiche è limitato ad una fetta di popolazione esigua (1% circa), come visibile in fig. 2.8.

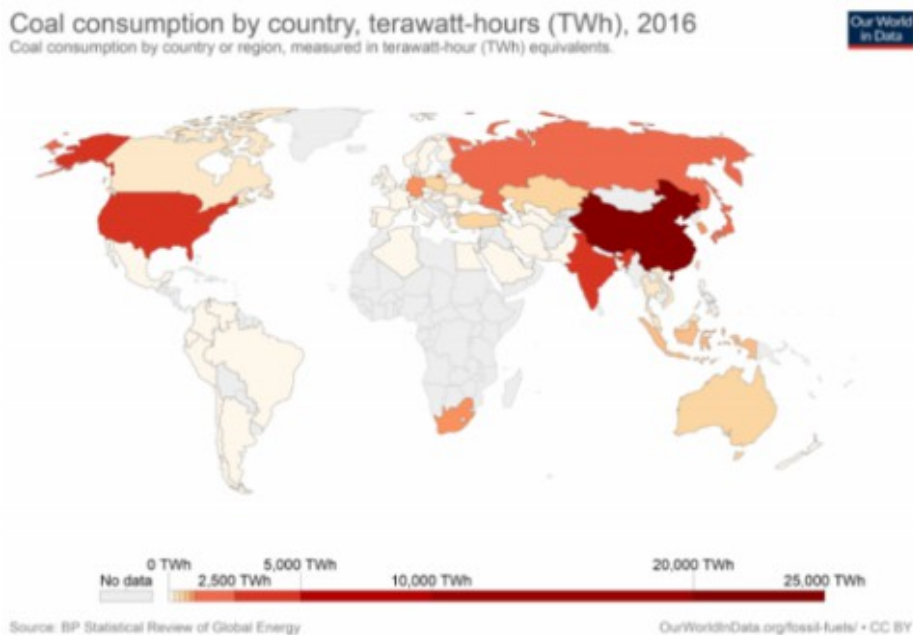


Figura 2.8: Consumo di carbone come fonte di energia termoelettrica a livello globale. Un aumento significativo negli ultimi anni si è registrato in Cina, India, mentre rimangono alti i dati relativi a Russia e USA. In Africa, la produzione è bassissima, e l'approvvigionamento è scarso [9]

Il carbone però, rappresenta una delle sorgenti più inquinanti per produrre energia. Seppur ancora presente in maniera abbondante nelle zone sopra citate, sono state redatte legislazioni che si pongono come obiettivo il progressivo abbandono di alcune tipologie di stabilimenti produttivi come le centrali a carbone. Questo target è indicato anche dai 17 obiettivi posti dall'*agenda 2030* redatta dall'ONU, che si pone di "produrre energia a bassa intensità di carbonio" (obiettivo n°7) [10]. Il fine ultimo di questa azione è chiudere la totalità delle centrali a carbone entro il 2050 per fare posto a sistemi di produzione di energia rinnovabili, in modo da limitare di molto le emissioni di CO₂ e il conseguente innalzamento della temperatura (Fig. 2.9) [11].

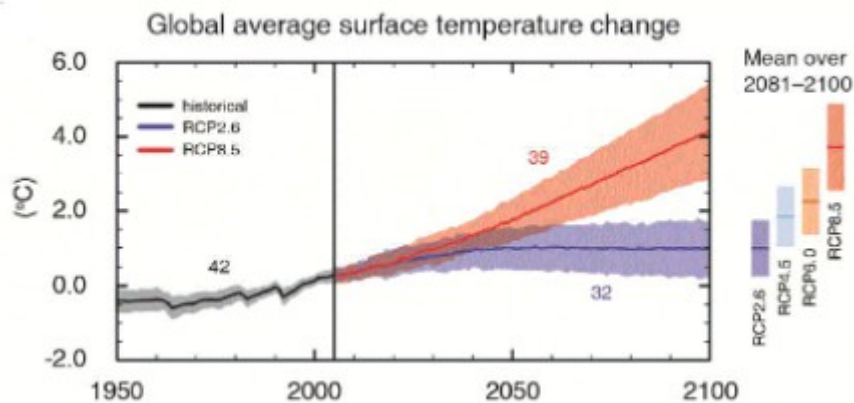


Figura 2.9: Stime del cambiamento di temperatura fino al 2100, considerando diversi scenari, in particolare: RCP8.5 = nessun provvedimento di limitazione delle emissioni; RCP2.6 = provvedimenti drastici di riduzione delle emissioni [12]

Una situazione simile si verifica nel caso delle loppe d'altoforno. I metodi di produzione di acciaio vivono un fase di riprogrammazione ed adattamento ad un approccio più "circolare", che prevede l'utilizzo degli scarti (loppe) come materia prima per avviare il processo produttivo, limitando quindi la disponibilità per usi come la produzione di cementi alternativi.

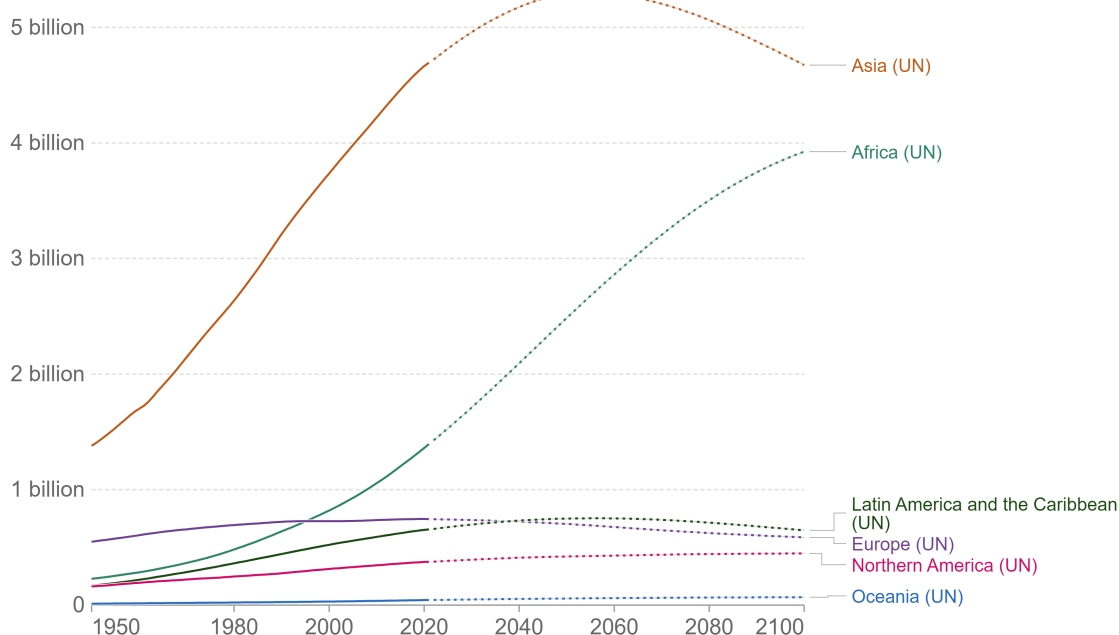
Questi provvedimenti, necessari per contrastare il cambiamento climatico, limitano di molto la presenza di alcune materie prime per produrre cementi alternativi. Seppur con lo stesso obiettivo di ridurre le emissioni di CO₂, negli ultimi anni la ricerca di nuove materie prime per i cementi ha fatto affidamento sulla presenza di scarti e rifiuti derivati da industrie e centri produttivi a bassa sostenibilità, nell'ottica del riutilizzo e della produzione di nuove paste cementizie a minori emissioni. Di conseguenza, la ricerca sta prendendo nuove direzioni riguardo l'approvvigionamento di materie prime differenti, come alcuni SCM provenienti da scarti derivati da industrie non soggette a chiusura, scarti agricoli, oppure alcune argille ricche di silicati, alluminati o carbonati di calcio, presenti in particolare abbondanza in alcune zone dell'India o dell'Africa sub-sahariana.

In alcune di queste zone, in particolare dell'Africa sub-sahariana, vi sono però diversi problemi riguardo all'approvvigionamento di questi SCM.

La crescita della popolazione è un fenomeno dall'andamento tutt'altro che omogeneo a livello globale. Alcune regioni vedono attualmente un aumento della popolazione vertiginoso dovuto tra gli altri fattori alla progressiva affermazione come potenza economica a livello industriale e non solo. Ne sono esempi lampanti la Cina e l'India. In altri casi come per esempio il continente africano, si osserva una crescita di popolazione che le stime indicherebbero come esponenzialmente crescente nei prossimi anni, fino ad arrivare a valori confrontabili con quelli di Cina e India verso la fine del secolo (Fig. 2.10) [13].

Population, including UN projections, 1950 to 2100

Future projections are based on the UN's medium-fertility scenario.



Source: United Nations, World Population Prospects (2022)

OurWorldInData.org/world-population-growth • CC BY

Figura 2.10: Confronto tra le stime di crescita di popolazione dei diversi continenti. Le stime suggeriscono che in Africa la popolazione possa quasi triplicare entro la fine del secolo

Questo aspetto mette in luce la necessità sempre maggiore di risorse come il cemento, e di adeguate e scorrevoli condizioni di reperibilità e trasporto delle materie prime.

In questo senso, in particolare nel continente africano, la necessità di un trasporto scorrevole si scontra con uno sviluppo urbano particolarmente non efficiente. Negli ultimi decenni, la rapida crescita di popolazione nelle città africane ha portato a cambiamenti drammatici del tessuto urbano, trascurando alcuni aspetti come il benessere umano e la vivibilità cittadina, oltre che la sostenibilità ambientale. La crescita della domanda di alloggi ed infrastrutture, unita ad una complessiva situazione di povertà che colpisce gran parte della popolazione, ha portato alla formazione di un contesto urbano caratterizzato da costruzioni in condizioni precarie (baraccopoli), infrastrutture inesistenti e problematiche di congestione stradale che impediscono un'efficace viabilità.

Lo sviluppo infrastrutturale passa anche attraverso strategie di mercato che rendano le materie prime per realizzare materiali da costruzione reperibili sul posto. Questo è correlato anche al problema delle emissioni dovute al trasporto delle materie prime, che in Africa, a causa dell'assenza di infrastrutture efficaci, è un problema di primaria importanza (Fig. 2.11) [14].

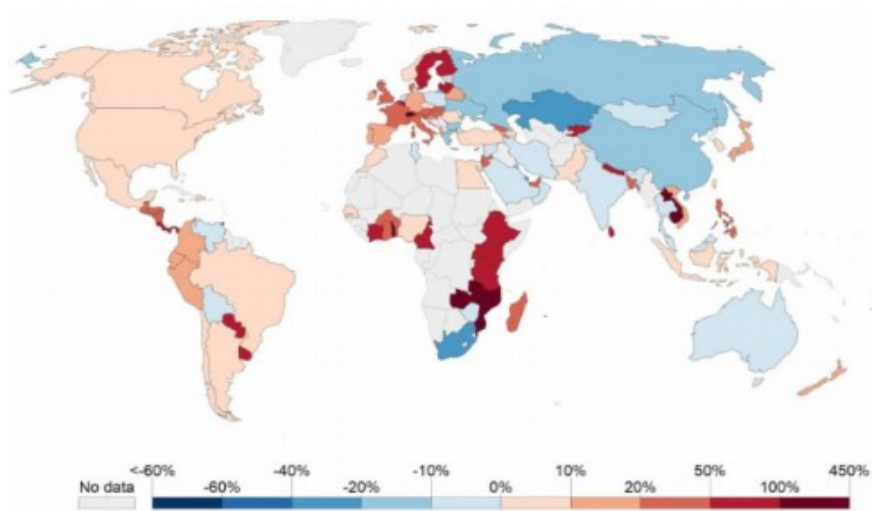


Figura 2.11: Confronto tra i paesi che prediligono l'importazione (rosso) e l'esportazione (blu) di cemento. I paesi esportatori di cemento sono tra i maggiori produttori di CO₂ legate al trasporto

L'obiettivo è rendere possibile la produzione in loco di materiali come il cemento, evitando quindi costi di importazione molto elevati, in quanto la richiesta di cemento da costruzione è destinata a salire di molto.

2.3 Cementi a base di argille calcinate

2.3.1 Minerali argillosi

Come già anticipato, esistono alcuni problemi di reperibilità di SCM che rendono necessaria la ricerca di ulteriori materie prime per soddisfare la crescente domanda di cemento soprattutto dai paesi in via di sviluppo. Tra le fonti utilizzabili vi sono il calcare non calcinato, già in uso nel cemento Portland, che non pone il problema della decarbonatazione e rilascio di CO₂; tuttavia la roccia calcarea non è particolarmente abbondante in aree come l'Africa subsahariana. Un'altra possibilità è da ricercare tra i minerali argillosi (Fig. 2.12) [15].

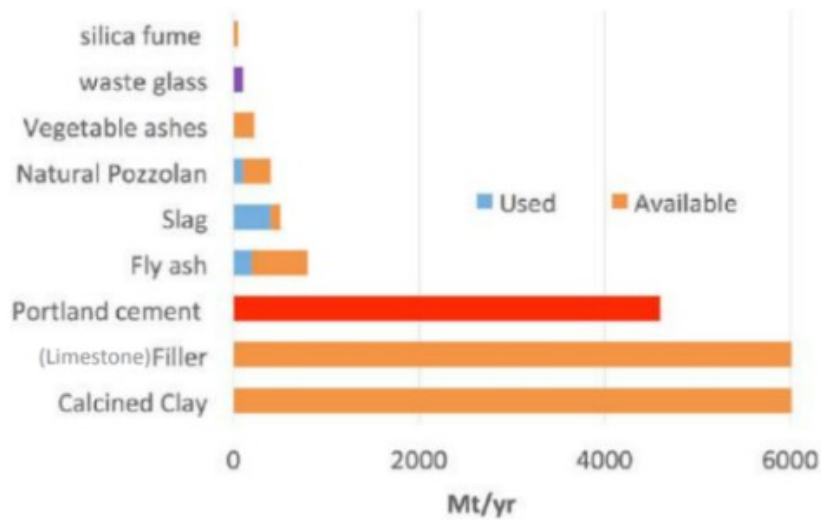


Figura 2.12: Confronto tra le quantità annue di SCM utilizzati e disponibili. La disponibilità di calcare e argilla consentirebbe di soddisfare gran parte della domanda di cemento, mentre la disponibilità di scarti agricoli o industriali non sarebbe sufficiente, oltre che in costante diminuzione

I minerali presenti nelle argille sono tutti dei fillosilicati, ossia dei silicati caratterizzati da una struttura a strati a simmetria tetraedrica, dove i tetraedri sono tra loro legati mediante dei ponti di ossigeno. Strutturalmente, si osservano delle catene di tetraedri di SiO_4 , la cui sigla è T , tra le quali sono presenti degli strati ottaedrici (O) costituiti da cationi bivalenti o trivalenti (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}). Le catene tetraedriche formano degli anelli a simmetria pseudo-esagonale, al centro dei quali si dispongono dei gruppi ossidrilici (Fig. 2.13).

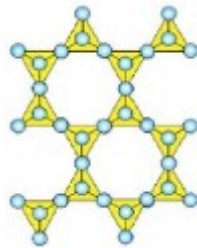


Figura 2.13: Struttura cristallina bidimensionale dei fillosilicati. I tetraedri di silicio sono legati da degli ossigeni, e formano delle strutture a simmetria pseudo-esagonale

A seconda della coordinazione tra gli strati T ed O si distinguono diverse combinazioni che definiscono i quattro gruppi di minerali argillosi (Tab. 2.9) [16].

Gruppo	Struttura	Formazione ed aspetto
--------	-----------	-----------------------

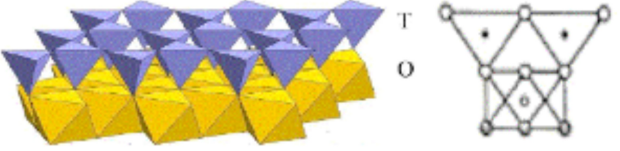

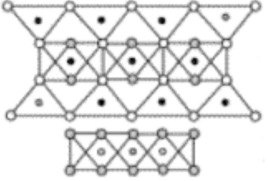
<p>A due strati T-O</p>	 <p>Struttura composta a due strati tetraedrico-ottaedrico</p> <p>Gli strati cationici contengono ioni Al^{3+} che occupano $2/3$ dei siti ottaedrici</p> <p>I gruppi di strati sono connessi da soli legami a idrogeno</p>	<p>Uno dei principali è la <i>caolinite</i></p> <p>Si forma per alterazione di feldspati in ambiente acido</p> <p>Si presenta in aggregati terrosi</p>
<p>A tre strati T-O-T</p>	 <p>Struttura composta a 3 strati tetraedro-diottaedro-tetraedro (rapporto 2:1)</p> <p>Una parte dei tetraedri può presentare sostituzione di Si con Al</p>	<p>Uno dei principali è la <i>montmorillonite</i></p> <p>Si forma per alterazione di feldspati in rocce a basso contenuto di silice</p> <p>Si presenta di colore bianco o grigio-bianco</p> <p>Un altro componente è la <i>illite</i></p>
<p>A quattro strati T-O-T-O</p>	 <p>Struttura composta a strati T-O-T intervallati da strati di tipo <i>brucite</i> (ottaedrici)</p>	<p>I principali sono le <i>cloriti</i></p> <p>Sono di origine metamorfica su rocce magmatiche o sedimentarie</p> <p>Possono essere più ricche di magnesio (<i>ortocloriti</i>) o ferro (<i>leptocloriti</i>)</p>
<p>A strati misti</p>	<p>Combinazioni di strutture precedenti</p>	<p>Sono tra i più diffusi nelle rocce sedimentarie</p> <p>Sono denominati in base ai gruppi costituenti (es. Illiti-montmorilloniti, caoliniti-montmorilloniti, ecc...)</p>

Tabella 2.9: Breve descrizione della struttura e principali caratteristiche dei quattro gruppi principali dei minerali argillosi

2.3.2 Suoli lateritici

I tipici depositi argillosi sono costituiti da porzioni di diversa caratterizzazione mineralogica, che

cambia procedendo sempre più in profondità nel terreno. La parte sottostante, infatti, è costituita da minerali argillosi di elevata purezza, priva di impurità, caratteristiche appetibili in ambiti industriali come la ceramica, o la produzione di carta. La parte soprastante, invece, esposta agli agenti atmosferici, è arricchita da ossidi di ferro e minerali come il quarzo, e viene definita *low grade* (a basso grado di purezza) [17].

Suoli di questa tipologia vengono definiti *lateritici*, tipici delle fasce subequatoriali tropicali. Si presentano generalmente di colore rosso, e contengono quantitativi variabili (40-60%) di argilla caolinica, che rappresenta una risorsa preziosa, abbondante e poco costosa. Esistono anche terreni simili a quelli lateritici che sono particolarmente ricchi di bauxite, utilizzata principalmente per l'estrazione di alluminio, che si possono trovare anche nell'area balcanica occidentale (Fig. 2.14).

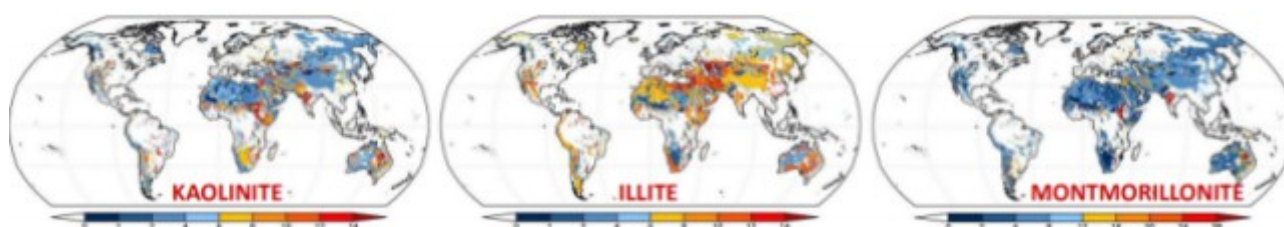


Figura 2.14: Concentrazioni di Caolinite, Illite, Montmorillonite a livello globale

2.3.3 Calcinazione dell'argilla

L'idea che sta alla base è l'utilizzo di parte di questi minerali argillosi ricavabili da suoli a bassa purezza, per produrre dei leganti cementizi. A tale scopo, un primo trattamento a cui vengono sottoposti è la *calcinazione*, ossia un processo termico svolto in un range tra i 600°C e gli 850°C, che rende il materiale reattivo in soluzione acquosa. La reattività è data dal fatto che il trattamento termico favorisce l'amorfizzazione della struttura, il cui processo può essere monitorato mediante delle analisi XRD.

Ogni tipologia di argilla ha una temperatura di calcinazione ideale, che consente di amorfizzare una porzione di struttura cristallina. Una temperatura di calcinazione troppo bassa comporta un grado di amorfizzazione non sufficiente, che rallenterebbe le reazioni pozzolaniche e la produzione di silicati idrati di calcio che costituiscono le paste cementizie. Una temperatura di calcinazione troppo elevata può causare la formazione di alcune fasi inerti in soluzione acquosa, per esempio spinelli. È necessario pertanto trovare una temperatura che fornisca un giusto compromesso tra l'amorfizzazione della frazione argillosa e la non stabilizzazione di nuove fasi inerti (Fig. 2.15).

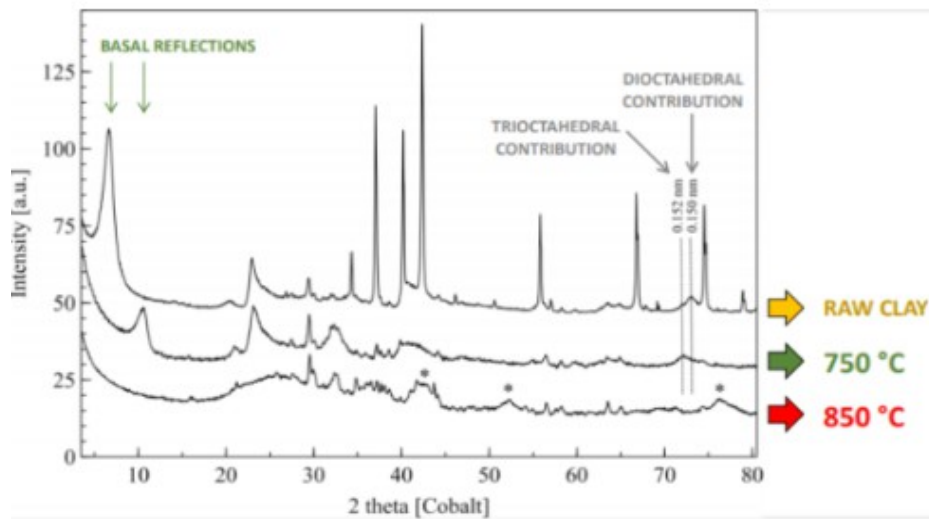


Figura 2.15: Spettro di diffrazione a raggi X di un argilla smectica. A 750° si osserva la scomparsa dei picchi relativi alla struttura cristallina, indice di amorfizzazione della struttura. A 850° si osservano dei picchi (contrassegnati con l'asterisco), che suggeriscono la stabilizzazione di nuove fasi inerti

2.3.4 Cementi LC3

Queste argille calcinate a bassa purezza vengono utilizzate per formulare dei leganti adatti a sostituire una porzione di Portland nei cementi di miscela, ma anche nell'ambito dei cementi ad attivazione alcalina.

La ricerca si è focalizzata sulla loro applicazione in specifici cementi di miscela ternari, costituiti da una frazione di cemento Portland non superiore al 65% (prevalentemente al 50%) e la restante parte da una frazione di argille calcinate e calcare non calcinato. Questi cementi prendono il nome di LC3 (Limestone Calcined Clay Cement) [18].

Le formulazioni dei cementi LC3 sono piuttosto varie, ma rispettano delle proporzioni tra la quantità di argilla calcinata e di calcare non calcinato, che possono essere in rapporto 2:1 o 1:1 (Fig. 2.16).

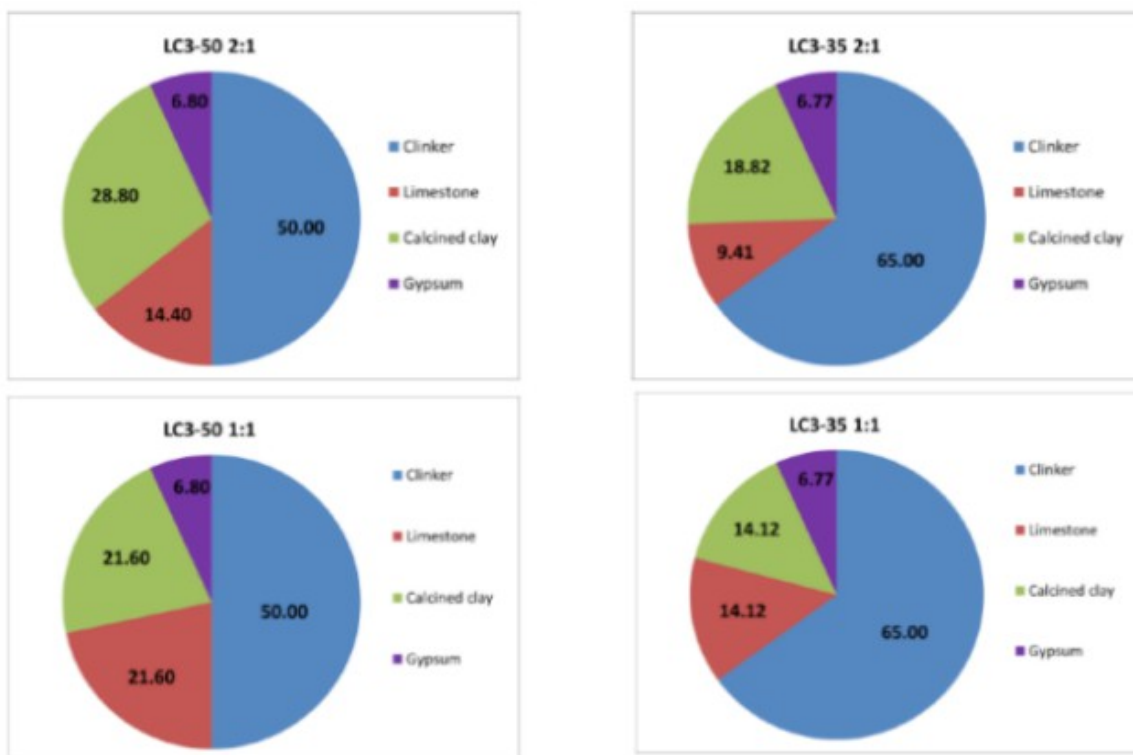


Figura 2.16: Composizioni percentuali di tipici cementi LC3. Il rapporto tra argilla calcinata e calcare non calcinato può essere 2:1 oppure 1:1. Nella sigla, il numero indica la percentuale di cemento sostituito (es. LC3-50 = sostituzione del 50% di Portland)

Le argille caoliniche possono essere utilizzate per produrre un legante adatto ad un cemento LC3. Se sottoposta a calcinazione, un'argilla caolinica vede scomparire dal pattern di diffrazione il picco relativo alla caolinite, che suggerisce una parziale amorfizzazione.

Chimicamente, il trattamento termico favorisce la deidrossilazione della caolinite, che si traduce in un rilascio di vapore acqueo e formazione di *metacaolinite*, una fase amorfa costituita da alluminati e silicati. Il sottoprodotto della reazione è vapore acqueo anziché CO₂, contribuendo quindi a diminuire le emissioni (Reazione 2.1).



Reazione 2.1: Calcinazione della caolinite, con conseguente reazione di deidrossilazione, che rilascia vapore acqueo. Questo processo non prevede emissione di CO₂

Lo scopo della formulazione di queste miscele sta nella riduzione di circa il 30-40% emissione di CO₂ mantenendo performance di resistenza e durabilità equivalenti a quelle del cemento Portland senza ulteriori aggiunte di acqua, modifiche dei ratei acqua/cemento adottati o quantità di legante.

Il processo di idratazione di un cemento LC3 è riportato nella figura 2.17.

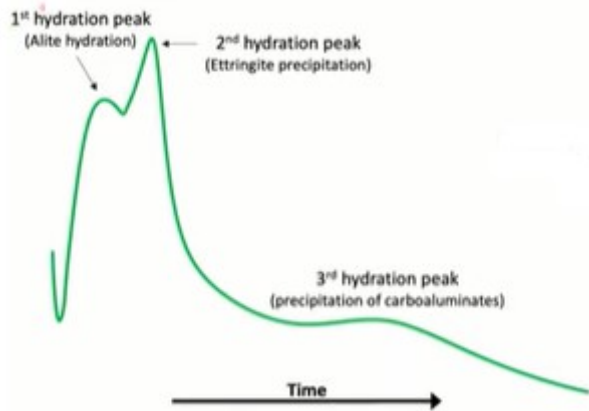


Figura 2.17: Tipica curva calorimetrica del processo di idratazione di un cemento LC3

La tipica curva calorimetrica prevede tre picchi:

- Un primo picco associato alla dissoluzione del C_3S , alla quale segue la precipitazione di C-S-H come avviene per il cemento Portland;
- Un secondo picco associato alla veloce dissoluzione del C_3A alla quale segue precipitazione di ettringite, anche in questo caso similmente all'OPC;
- Un terzo picco associato alla produzione di emicarboalluminati dalla reazione degli alluminati amorfi provenienti dall'argilla calcinata, e il carbonato di calcio (o calcare);

Le reazioni che costituiscono il processo di idratazione sono quelle nella tabella 2.10. Le prime due si ritrovano anche durante l'idratazione del clinker Portland, mentre la terza rappresenta la peculiarità che rende le miscele LC3 delle valide alternative:

<i>Argilla calcinata (metacaolinite, AS_2) + Portlandite (CH)</i>	$\text{AS}_2 + 3\text{CH} + 6\text{H} \longrightarrow \text{C-A-S-H} + \text{C}_2\text{ASH}_8$ <p style="text-align: center;"><small>metakaolin</small> <small>strlingite</small></p>	Reazione pozzolanica tra la metacaolinite e la portlandite per formare allumino-silicati idrati di calcio (C-A-S-H)
<i>Calcare (Cc) + Alluminati (C_3A)</i>	$\text{C}_3\text{A} + \text{Cc} + 11\text{H} \longrightarrow \text{C}_4\text{AcH}_{11}$ <p style="text-align: center;"><small>limestone</small> <small>monocarboaluminate</small></p> $\text{C}_3\text{A} + 0.5\text{Cc} + 0.5\text{CH} + 11.5\text{H} \longrightarrow \text{C}_4\text{Ac}_{0.5}\text{H}_{12}$ <p style="text-align: center;"><small>limestone</small> <small>hemicarboaluminate</small></p>	Il calcare (o il carbonato di calcio) reagisce con il C_3A per formare i carboalluminati, monocarboalluminati o emicarboalluminati
<i>Calcare (Cc) + Alluminati provenienti dalla frazione di argilla calcinata (AS_2)</i>	$\text{AS}_2 + 0.5\text{Cc} + 3.5\text{CH} + 8.5\text{H} \longrightarrow \text{C}_4\text{Ac}_{0.5}\text{H}_{12}$ <p style="text-align: center;"><small>metakaolin</small> <small>hemicarboaluminate</small></p>	Gli alluminati provenienti dall'argilla calcinata reagiscono con il calcare (o il carbonato di calcio) formando emicarboalluminati aggiuntivi

Tabella 2.10: Principali reazioni che avvengono durante il processo di idratazione di una miscela LC3. Si formano degli

emicarboalluminati aggiuntivi dovuti alla presenza di una maggiore quantità di alluminati amorfi dovuti alla presenza dell'argilla calcinata

La precipitazione dei carboalluminati avviene sottoforma di grani che riempiono i pori ottenuti durante l'idratazione del clinker, contribuendo alla riduzione della porosità (Fig. 2.18), e quindi allo sviluppo delle proprietà meccaniche nei primi giorni del processo (Fig. 2.19).

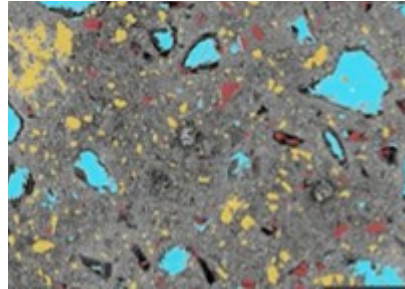


Figura 2.18: Immagine SEM di una tipica miscela LC3. In rosso, i carboalluminati; in verde, i composti anidri; in giallo, la portlandite e il carbonato di calcio

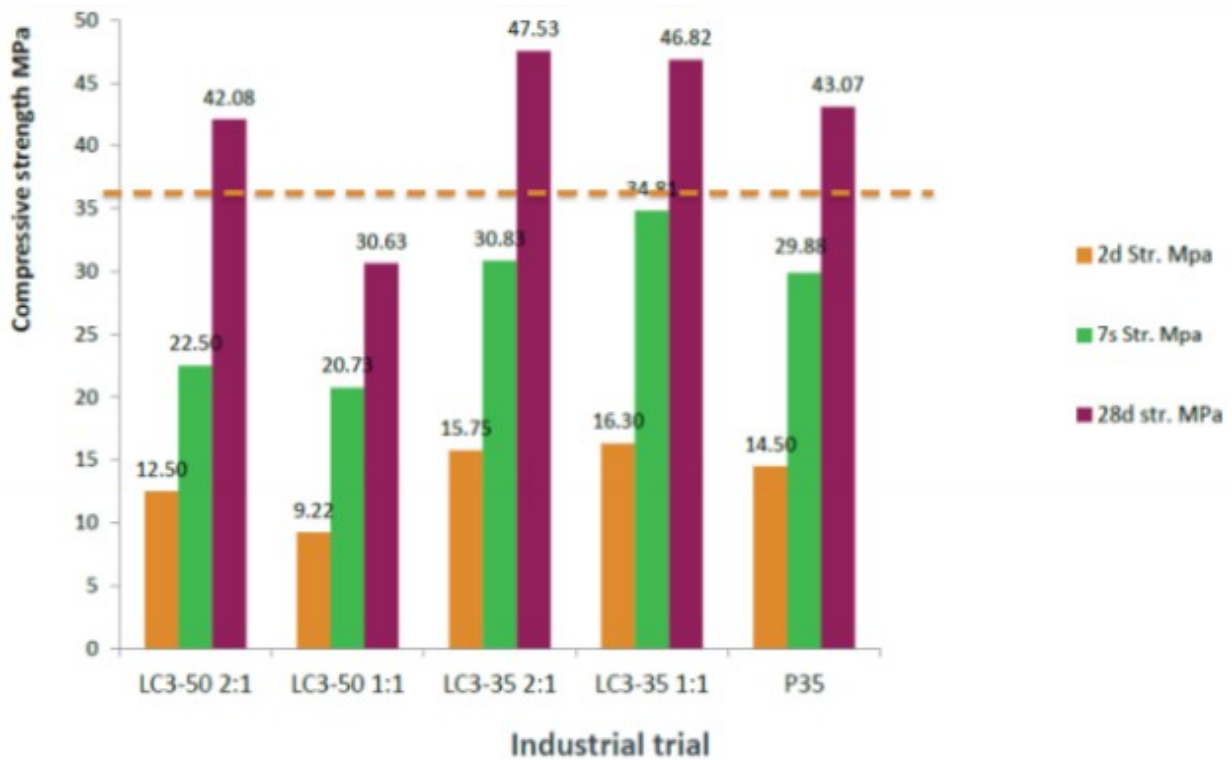


Figura 2.19: Esempi di resistenze a compressione a 2, 7, 28 giorni di cementi LC3 con percentuali di sostituzione di Portland al 35% o 50%. Per una sostituzione del 50% con un rapporto argilla/calcare 2:1 si ottengono resistenze simili ad un cemento 42,5.

La formazione di carboalluminati subisce un rallentamento dopo i primi giorni del processo di idratazione, visibile in particolare nei sistemi con un maggior contenuto di fasi metacaoliniche (Fig. 2.20).

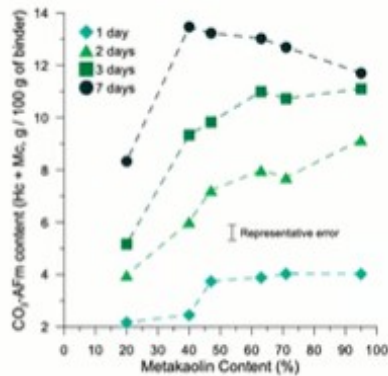


Figura 2.20: Concentrazione di carboalluminati per 100 g di legante confrontata con la concentrazione di metacaolino nella miscela

Alle prime fasi dell'idratazione, la concentrazione di carboalluminati formati sarà maggiore nelle miscele con un più alto contenuto di metacaolino. A 7 giorni, si osserva un'inversione di tendenza, in quanto si apprezzano concentrazioni minori di carboalluminati in sistemi con più alto contenuto di metacaolinite. La ragione di questo andamento si può ricondurre alla precipitazione dei carboalluminati che causa una riduzione della porosità, e di conseguenza dello spazio a disposizione. La reazione subisce quindi un rallentamento, visibile prima nei sistemi con più alto contenuto di metacaolino rispetto a quello con una più bassa concentrazione.

Le miscele LC3 si pongono come una delle più importanti soluzioni che permettono una sostanziale riduzione delle emissioni di CO₂ derivata principalmente dalla riduzione del contenuto di clinker nell'impasto, mantenendo proprietà meccaniche confrontabili con quelle dell'OPC e offrendo un vantaggio economico dato dalla riduzione dei costi dovuti alla produzione del Portland.

Referenze

1. Taylor, H. F. W. "Cement Chemistry 2nd Edition Chemistry for Engineers." (1997).
2. Barcherini M., Idratazione del silicato tricalcico (C3S) del cemento Portland: studio mediante diffrazione di raggi X in situ (2013).
3. Bullard, Jeffrey W., et al. "Mechanisms of cement hydration." *Cement and concrete research* 41.12 (2011): 1208-1223.
4. Bullard, Jeffrey W. "A determination of hydration mechanisms for tricalcium silicate using a kinetic cellular automaton model." *Journal of the American Ceramic Society* 91.7 (2008): 2088-2097.
5. Powers, Treval C., and Theodore Lucius Brownyard. "Studies of the physical properties of

- hardened Portland cement paste." *Journal Proceedings*. Vol. 43. No. 9. 1946.
6. Grangeon, Sylvain, et al. "X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates." *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* 69.5 (2013): 465-473.
 7. Juenger, Maria CG, Ruben Snellings, and Susan A. Bernal. "Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights." *Cement and Concrete Research* 122 (2019): 257-273
 8. Dodson, Vance H. "Pozzolans and the pozzolanic reaction." *Concrete admixtures*. Boston, MA: Springer US, 1990. 159-201.
 9. British Petroleum (BP). "Statistical Review of World Energy 2021." (2021), "Our world in data".
 10. UN General Assembly, Transforming our world : the 2030 Agenda for Sustainable Development, 21 October 2015, A/RES/70/1, available at: <https://www.refworld.org/docid/57b6e3e44.html> [accessed 3 June 2023]
 11. Deutch, John. "Is net zero carbon 2050 possible?." *Joule* 4.11 (2020): 2237-2240.
 12. der Wissenschaften Schweiz, Akademien. "Brennpunkt Klima Schweiz: Grundlagen, Folgen und Perspektiven." *Swiss Academies Reports*. Akademien der Wissenschaften Schweiz, ProClim, Bern (2016).
 13. Roser, Max, and Lucas Rodés-Guirao. "Future population growth." *Our world in data* (2013).
 14. Schmidt, Wolfram, et al. "Sustainable circular value chains: From rural waste to feasible urban construction materials solutions." *Developments in the Built Environment* 6 (2021): 100047.
 15. Sharma, Meenakshi, et al. "Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review." *Cement and Concrete Research* 149 (2021): 106564.
 16. Brown, G. "Report of the clay minerals group sub-committee on nomenclature of clay minerals." *Clay Minerals Bulletin* 2.13 (1955): 294-302.
 17. Jaritngam, Saravut, William O. Yandell, and Pichai Taneerananon. "Development of strength model of lateritic soil-cement." *Engineering Journal* 17.1 (2013): 69-78.
 18. Sharma, Meenakshi, et al. "Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review." *Cement and Concrete Research* 149 (2021): 106564.

CAPITOLO 3: MATERIALI IMPIEGATI E METODOLOGIE DI ANALISI

3.1 Materiali impiegati

3.1.1 Miscele realizzate

La tabella 3.1 descrive le miscele realizzate ed analizzate in questo studio. In un secondo momento, alle miscele è stata aggiunta della sabbia secondo standard per realizzare delle malte, sottoposte agli stessi test prestazionali condotti sui campioni di miscela.

Miscela	Composizione	Note
LC3 standard	55% OPC 30% argilla calcinata 15% CaCO ₃	La composizione è quella di un LC3 standard con rapporto di concentrazione 2:1 tra la frazione argillosa, costituita da un' argilla caolinica calcinata , e la frazione di calcare, costituita da carbonato di calcio industriale
LC3 con sostituzione del calcare con il Kunkur	55% OPC 30% argilla calcinata 15% Kunkur fines	I rapporti di composizione sono i medesimi del LC3 standard realizzato precedentemente. Il carbonato di calcio è stato sostituito dalla polvere di Kunkur , una tipologia di caliche proveniente dal Kenya ad alto contenuto di carbonato di calcio
OPC	95% clinker Portland 5% gesso	L'OPC è stato realizzato come confronto prestazionale con le due miscele di cui sopra. È stata aggiunta una frazione di gesso per ritardare la presa

Tabella 3.1: miscele realizzate in questo studio e relative composizioni

La composizione chimica percentuale delle miscele utilizzate è riportata nella tabella 3.2, ottenuta mediante spettrofotometria XRF delle componenti degli impasti secondo le rispettive percentuali di utilizzo.

LC3 standard		LC3 con Kunkur		OPC	
Na₂O	0,68	Na₂O	0,68	Na₂O	1,24
MgO	1,77	MgO	2,31	MgO	3,22
Al₂O₃	16,94	Al₂O₃	18,56	Al₂O₃	5,77
SiO₂	27,44	SiO₂	36,29	SiO₂	20,39
SO₃	1,84	SO₃	1,86	SO₃	3,33
K₂O	0,23	K₂O	0,42	K₂O	0,41
CaO	50,06	CaO	37,51	CaO	63,75
Fe₂O₃	1,04	Fe₂O₃	2,37	Fe₂O₃	1,89

Tabella 3.2: Composizione chimica percentuale delle fasi presenti nelle miscele analizzate, ottenuta mediante XRF delle componenti, riscalate secondo le percentuali di utilizzo nell'impasto

Segue una breve descrizione delle principali proprietà e del motivo dell'impiego dei vari costituenti delle miscele.

3.1.2 Clinker Portland

Il clinker è la componente principale del cemento Portland. È ricavato da rocce come la marna, aventi una frazione argillosa e una frazione carbonatica. Le componenti principali della parte argillosa sono l'ossido di silicio (SiO_2), l'ossido di alluminio (Al_2O_3), l'ossido di ferro (Fe_2O_3), mentre nella parte carbonatica si ritrovano ossido di calcio (CaO) e ossido di magnesio (MgO).

Le principali fasi cristalline del clinker sono il silicato tricalcico (alite), il silicato bicalcico (belite), l'alluminato tricalcico (celite) e il ferrito alluminato tetracalcico (fase ferrica). Segue in tabella 3.3 la composizione chimica percentuale del clinker utilizzato, ottenuta mediante spettrofotometria XRF.

SiO₂	21,41
Al₂O₃	5,27
Fe₂O₃	3,57
CaO	64,12
SO₃	0,70
Na₂O	1,24
MgO	3,10
K₂O	0,64
Na₂O	0,40
P₂O₅	0,28
MnO₅	0,22
Cl	0,03

C₃S	56,80
C₂S	19,58
C₃A	8,05
C₄AF	11,06

Tabella 3.3: Composizione chimica percentuale delle fasi presenti nel clinker utilizzato, ottenuta mediante XRF

Si rimanda alla sezione 2.1 per approfondimenti riguardo il clinker Portland.

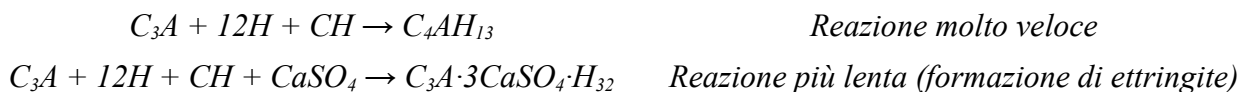
3.1.2 Gesso

Con il termine "gesso" (Fig. 3.1) si intende un minerale costituito da solfato di calcio biidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$). Si forma tipicamente per precipitazione diretta da acque marine soprassature, e si rinviene generalmente entro rocce sedimentarie.



Figura 3.1: Gesso

L'utilizzo del gesso assieme al clinker per produrre cemento Portland ha lo scopo di ovviare alla presa rapida, rallentando la reazione di idratazione degli alluminati che altrimenti avverrebbe nei primi minuti successivi all'aggiunta di acqua al clinker. Le reazioni di idratazione in assenza e presenza di gesso sono riportate sotto.



Reazione 3.1: In alto, la reazione di dissoluzione del C_3A , dalla cinetica molto rapida. In basso, la formazione di ettringite causata dall'aggiunta di gesso, dalla cinetica rallentata

La presenza del gesso influenza la chimica della reazione di idratazione degli alluminati, in quanto provoca la formazione di ettringite, una fase particolarmente voluminosa che ingloba ioni solfato provenienti dal gesso.

Gli ioni solfato SO_4^{2-} , in particolare, verranno adsorbiti sulla superficie del C_3A , carica positivamente a seguito dell'adsorbimento degli ioni calcio Ca^{2+} . La variazione della carica superficiale del C_3A provoca un rallentamento della cinetica di dissoluzione, che ritarda di conseguenza la presa immediata.

A circa 16-17 ore dall'inizio dell'idratazione, termina il processo di dissoluzione del gesso, e viene quindi a mancare la sorgente di ioni solfato che consente la formazione di ettringite. La termodinamica del sistema propende quindi verso una modifica dell'ettringite, che incorpora 3 ioni solfato, verso una fase che inglobi un solo ione solfato. Avviene quindi la conversione dell'ettringite

in monosolfato. Nella figura 3.2 il confronto delle curve calorimetriche di dissoluzione del C_3A in assenza e presenza di gesso.

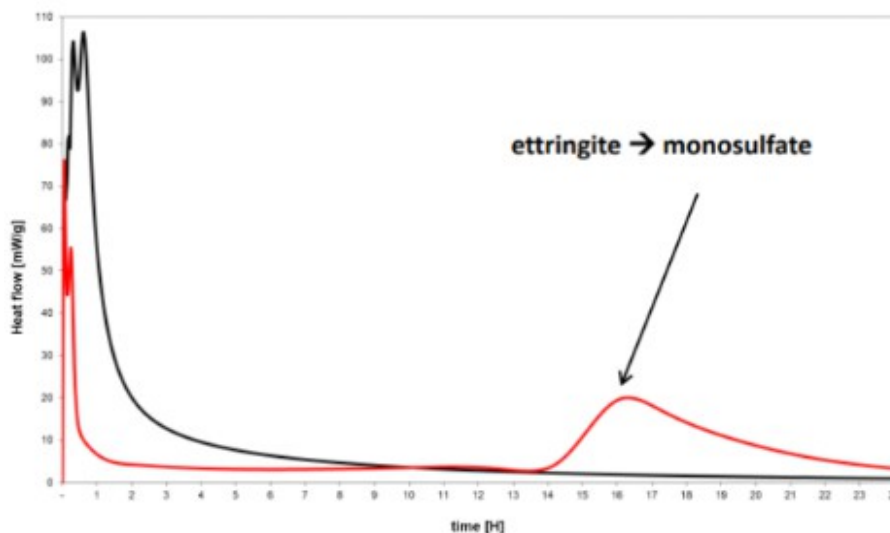


Figura 3.2: Curva calorimetrica della dissoluzione del C_3A (in nero) e dello stesso processo con aggiunta di gesso (in rosso). Il primo picco esotermico è più basso, in quanto la reazione è rallentata; è presente un secondo picco esotermico, attribuito alla conversione dell'ettringite in monosolfato

Il dosaggio del gesso deve essere opportunamente dosato al fine di rallentare la presa per un certo lasso temporale e permettere poi la dissoluzione del C_3A che contribuisce allo sviluppo delle proprietà meccaniche della miscela. Questa dose si attesta tra il 3% e il 5%. Segue la composizione chimica percentuale del gesso utilizzato, ottenuta mediante spettrofotometria XRF. Segue in tabella 3.4 la composizione chimica percentuale del gesso utilizzato, ottenuta mediante spettrofotometria XRF.

SiO₂	7,20
Al₂O₃	1,26
Fe₂O₃	0,83
CaO	29,54
SO₃	40,48
MgO	0,28
K₂O	0,31

Tabella 3.4: Composizione chimica percentuale delle fasi presenti nel gesso utilizzato, ottenuta mediante XRF

3.1.3 Calcite

Con il termine inglese "Limestone" (Fig. 3.3) si indica il calcare, roccia sedimentaria il cui componente principale è la calcite (CaCO_3 , Fig. 3.4), un minerale tipicamente di origine sedimentaria, che può generarsi per precipitazione chimica da evaporazione di soluzioni sovrasature, oppure sedimentazione di resti organici del guscio di alcuni organismi marini [1].



Figura 3.3: Limestone

Nell'ambito della produzione di cemento, il calcare è un aggregato utilizzato come fonte di carbonato di calcio, e contribuisce a indurre la formazione di fasi carboalluminate, diminuire il ritiro da essiccazione del calcestruzzo (la cui percentuale è altresì alla porosità e alla quantità d'acqua), migliorare la resistenza a compressione, flessione, e modulo di elasticità del calcestruzzo [2].

In questa ricerca, è stata utilizzata della calcite come filler per realizzare la miscela LC3 studiata.



Figura 3.4: Calcite

3.1.4 Argilla caolinica

La componente argillosa delle miscele realizzate è un tipo di argilla caolinica. Come visto nella sezione 2.3.1, la caolinite (Fig. 3.5) è un minerale appartenente al sottogruppo dei fillosilicati. Chimicamente è un idrossilicato di alluminio ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), il quale si presenta con diversi polimorfi tra i quali la caolinite [3].



Figura 3.5: Caolinite

La caolinite ha origine da feldspati o altri silicati di alluminio, che subiscono un processo (detto *caolinizzazione*) di degradazione in presenza di acqua e CO₂ riportato sotto,



Reazione 3.2: degradazione dei *feldspati* e formazione di *caolinite*

A basse pressioni e temperature, in ambiente acido, questi minerali liberano gli ioni alcalini e alcalino-terrosi in soluzione e si trasformano in silicati idrati di alluminio, tra i quali prevale la caolinite [4]. Essa si può trovare anche in depositi sedimentari secondari, trasportata per mezzo di soluzioni non alcaline e poi depositata. Segue in tabella 3.5 la composizione chimica percentuale dell'argilla utilizzato, ottenuta mediante spettrofotometria XRF.

SiO₂	59,26
Al₂O₃	29,49
Fe₂O₃	4,79
CaO	0,74
MgO	2,13
K₂O	2,37
Na₂O	1,21

Tabella 3.5: Composizione chimica percentuale delle fasi presenti nell'argilla utilizzata, ottenuta mediante XRF

3.1.5 Caliche ("Kunkur")

La parte relativa al CaCO₃ utilizzata nel legante di tipo LC3 realizzato è stata sostituita con una tipologia di *caliche* proveniente dal Kenya, la cui denominazione locale è *kunkur* (Fig. 3.6)

La caliche si forma a partire da acque sotterranee o poco profonde che scorrono in corrispondenza di acquiferi alluvionali, e che subiscono trasformazioni biochimiche dovute talvolta alla presenza di radici o funghi, da cui derivano accumuli di carbonati [3].

Studi sulla composizione di questo materiale rivelano un elevato contenuto di carbonato di calcio, ed una fase mineralogica che comprende minerali argillosi, quarzo, feldspati o anatasio.

La caliche è stata calcinata a 750°C per un'ora, ed utilizzata nel secondo legante formulato in sostituzione del CaCO₃ impiegato nel primo di tipo LC3.



Figura 3.6: Kunkur fines, il tipo di caliche utilizzata in questo studio

Segue in tabella 3.6 la composizione chimica percentuale del Kunkur utilizzato, ottenuta mediante spettrofotometria XRF.

SiO₂	52,32
Al₂O₃	9,55
Fe₂O₃	7,87
CaO	14,49
SO₃	0,16
MgO	3,22
K₂O	1,13
Cl	0,01

Tabella 3.6: Composizione chimica percentuale delle fasi presenti nel Kunkur utilizzato, ottenuta mediante XRF

3.2 Metodi di analisi

3.2.1 Diffrazione di raggi X da polveri - XRDP

La XRDP è una tipologia di analisi delle fasi mineralogiche di un sistema, che consente di ottenere informazioni qualitative e quantitative sulla loro struttura, orientazione preferenziale, eventuali

deformazioni interne e stress residuo [4].

Il meccanismo prevede l'interazione tra una radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda compresa tra 0,1 e 100 angstrom, e un campione preso in analisi [4]. Un fascio di elettroni ad alta intensità stimola l'emissione di radiazione da un metallo che viene fatto convogliare su un campione. L'energia della radiazione incidente stimola delle transizioni elettroniche per gli atomi del reticolo cristallino, i quali emettono quindi una radiazione secondaria di lunghezza d'onda e frequenza uguale a quella incidente. Nel caso in cui le onde emesse dai singoli atomi risultino in fase (la loro interferenza sia costruttiva), avviene la cosiddetta *diffrazione*.

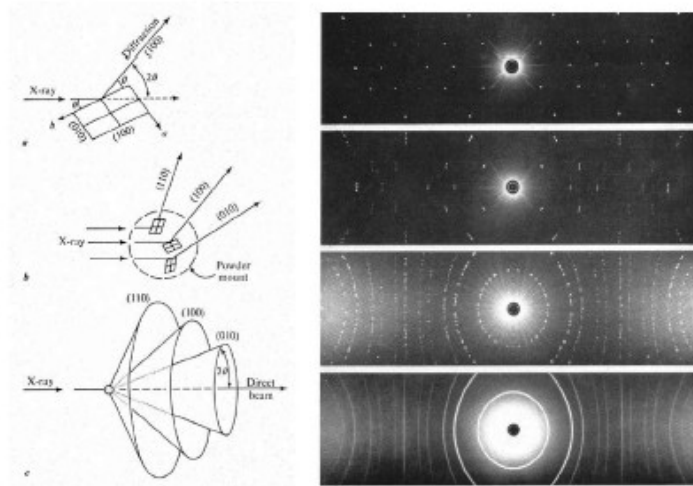


Figura 3.7: A sinistra, diffrazione da raggi X su cristallo singolo (in alto), cristalliti (al centro) e polveri (in basso) relative al piano [100] della fluorite. A destra, intensità di radiazione diffratta dai corrispettivi metodi [5]

La radiazione incide su un piano atomico preso come riferimento secondo un angolo θ , compreso tra la direzione di incidenza e quella dello stesso piano atomico. Pertanto, l'angolo compreso tra le direzioni di incidenza e diffrazione corrisponderà a 2θ . Nel caso di diffrazione da polveri, la traiettoria della radiazione diffratta si estende a tutte le possibili direzioni con un angolo 2θ rispetto alla radiazione incidente, rappresentate dai *coni di Debye-Scherrer* (Fig. 3.7)

Il fenomeno della diffrazione è regolato dalla *legge di Bragg*, una legge geometrica riportata qui sotto (Fig. 3.8):

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

Equazione 3.1: legge di Bragg

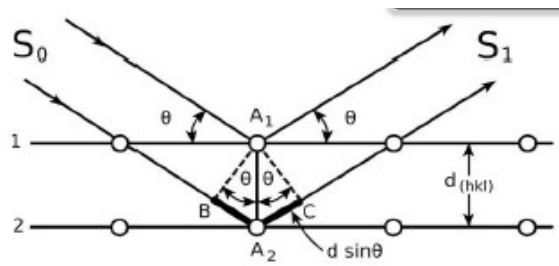


Figura 3.8: Equazione e rappresentazione geometrica della legge di Bragg

$d_{(hkl)}$ è la distanza tra due piani interatomici consecutivi, S_0 la radiazione incidente, S_1 la radiazione diffratta, θ l'angolo compreso tra il fascio incidente su un piano atomico e questo stesso, n un numero intero. Ogni piano atomico diffrange la radiazione luminosa incidente secondo il suddetto angolo teta. I raggi che incidono su piani atomici più distanti dalla sorgente di radiazione compiono un *cammino ottico* più lungo prima di essere diffratti. Come mostrato in figura, la differenza di cammino ottico tra le radiazioni che incidono su due piani atomici contigui è data dalla somma dei due segmenti B-A₂ e A₂-C, calcolabile con la legge di Bragg ($2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin\theta$). Solo nei casi in cui il valore della differenza rappresenta un multiplo intero della lunghezza d'onda ($n \cdot \lambda$), si verifica la condizione di *interferenza costruttiva* che consente di avere diffrazione.

L'intensità diffusa è calcolabile mediante la teoria cinematica della diffrazione, data da:

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

Equazione 3.2: calcolo dell'intensità diffusa mediante la teoria cinematica della diffrazione

con I_i intensità dei raggi incidenti, e carica elettrica dell'elettrone, m massa della particella diffondente, 2θ angolo di diffusione.

La radiazione diffratta risultante dal contributo di diffusione di tutti gli atomi della cella elementare appartenenti ad un determinato piano hkl si definisce *fattore di struttura*, numero complesso che dipende dal tipo di cella elementare e dal tipo di atomi. La sua equazione matematica è:

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

Equazione 3.3: calcolo del fattore di struttura

con N numero di atomi nella cella elementare, hkl indici di Miller che indicano i piani cristallini, x_j , y_j e z_j coordinate frazionarie di ciascun atomo appartenente al cristallo.

Il modulo del fattore di struttura, determinabile empiricamente, rappresenta l'ampiezza dell'onda, mentre la fase viene determinata conoscendo la relazione tra intensità dell'onda riflessa e fattore di

struttura [6]:

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

Equazione 3.4: relazione tra intensità dell'onda riflessa e fattore di struttura

Le misurazioni prevedono due modalità di misura: la più frequente prevede la *riflessione* del fascio incidente divergente su un campione, che origina a sua volta un fascio convergente; la seconda modalità è detta in *trasmissione* e prevede che il campione venga posto all'interno di un capilare che non modifica le condizioni di divergenza o convergenza della radiazione [5].

Le condizioni di riflessione sono descritte da un sistema geometrico definito *parafocalizzante* (Fig 3.9)

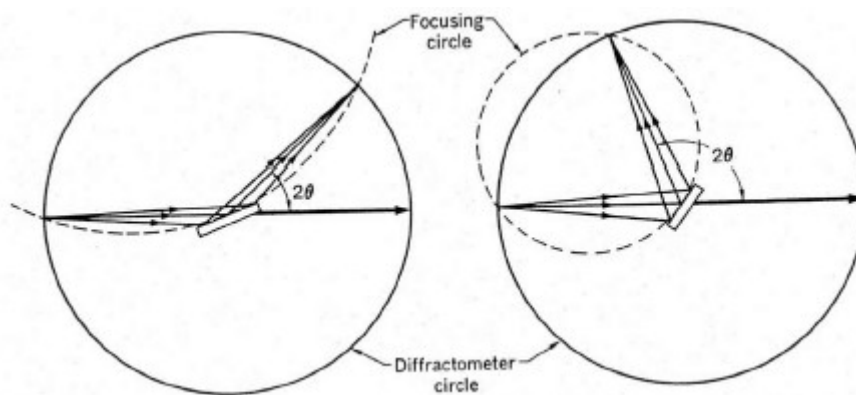


Figura 3.9: Geometria parafocalizzante [5]

La sorgente di radiazione e il punto di rivelazione sono posti in un'ipotetica circonferenza *diffrattometrica* centrata sul campione in analisi. Quest'ultimo è invece tangente ad un'altra circonferenza *focale*, sulla quale giacciono anche la sorgente e il detector.

Un tipico diffrattogramma è costituito da un segnale di intensità dei picchi relativo ad un determinato valore dell'angolo 2θ di incidenza della radiazione sul campione. A partire da esso vengono svolte analisi di tipo qualitativo e quantitativo.

Qualitativamente è possibile acquisire la forma, l'intensità e la posizione dei picchi nello spazio reciproco. Da essi, si risale a dei dati che vengono confrontati con dei tabulati di riferimento per identificare le fasi che costituiscono il campione [5].

Quantitativamente, l'intensità diffratta può essere calcolata secondo un'elaborazione computazionale fornita dal metodo Rietveld: a partire dai dati relativi al campione e dai parametri funzionali dello strumento, viene sfruttato un modello matematico che permette di produrre una simulazione

ottimizzata del profilo di diffrazione di una determinata fase [7]. Questo modello è fortemente influenzato dalla qualità della raccolta dati e dalla preparazione del campione.

Come già emerso, la strumentazione prevista in un diffrattometro a raggi X da polveri richiede:

- Una sorgente di radiazione, generalmente un tubo metallico, o un anodo rotante;
- Un sistema di rivelazione, un detector che rivela i fotoni che vi incidono e produce un segnale elettrico tradotto dal software di elaborazione;
- Il campione policristallino in polvere, la cui distribuzione dei cristalliti dovrebbe essere casuale.

Il percorso della radiazione incidente e diffratta è generalmente inframezzato da elementi ottici che modificano energia, forma, direzione del fascio.

Nell'immagine 3.10, un esempio di diffrattometro come quello utilizzato.



Figura 3.10: Diffrattometro PANalytical X'Pert PRO, rivelatore X'Celerator

Lo strumento utilizzato è un X'Pert Pro di PANalytical dotato di anodo di cobalto o rame (Co-anode X-ray tube 40kV, 40mA) e rivelatore X'Celerator.

Il percorso ottico è costituito da:

- Una slitta Soller di apertura 0,04 rad, che corregge la divergenza assiale del fascio, la quale potrebbe ripercuotersi in picchi asimmetrici a bassi valori di 2θ ;
- Una slitta divergente di apertura $0,125^\circ$ che limita la porzione di campione irradiato allo scopo di evitare che il fascio giunga sul supporto del campione a bassi angoli;
- Una slitta antiscatter di apertura $0,5^\circ$.

L'intervallo di analisi è $3-90^\circ$.

Per l'analisi dei dati si utilizza il software *Profex-XRD*, che si avvale del metodo di raffinamento Rietveld, adattabile dall'operatore modificando opportuni parametri relativi all'ampiezza e all'intensità relativa dei picchi [8].

Il programma si basa sul confronto dei pattern di diffrazione ottenuti dalla raccolta dati, con quelli già presenti nel database *Powder Diffraction File (PDF)* gestito dall'*International Center for Diffraction Data (ICDD)*.

Il sistema di analisi delle fasi presenti nel campione si basa su un indice compreso tra 0 e 1 che definisce la bontà del fit tra il dato sperimentale e quello tabulato: più alto sarà il valore dell'indice, migliore sarà il fit tra i due dati, che si traduce in una probabilità più alta che la fase di confronto sia presente effettivamente nel campione.

Il software consente anche una ricerca manuale dei singoli picchi, e fornisce dei suggerimenti di fasi cristalline e mineralogiche che presentano un segnale nel valore di 2θ considerato.

3.2.2 Test di resistenza a compressione e flessione

Per i test di resistenza a compressione sulle miscele viene utilizzata una pressa Controls B2-P0374 (Fig. 3.11).

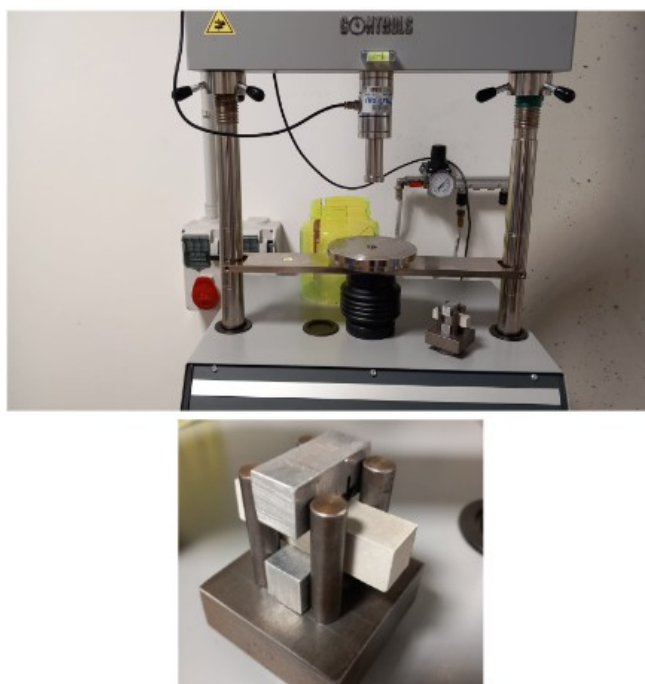


Figura 3.11: Pressa Controls B2-P0374 utilizzata per i campioni analizzati. Sotto, il posizionamento di un campione tra i provini sui sostegni, subito prima di essere posto sulla pressa

Sul piano cilindrico al centro viene sistemato il supporto visibile nell'immagine, dotato di provini utilizzati per comprimere i campioni. I provini per le prove a compressione sono di dimensione 15mm x 15mm x 60mm.

Lo sforzo applicato al provino per le prove di resistenza a compressione risulta uniforme con una velocità di 2400 N/s fino al raggiungimento del carico di rottura. Per la raccolta dati relativi alle malte, si imposta la visualizzazione del valore del carico di rottura, a partire dal quale il software calcola automaticamente il valore di resistenza a compressione dividendo il carico di rottura per la superficie su cui è applicato, cioè 225 mm².

Per i test di resistenza a compressione e flessione sulle malte è stata usata la medesima pressa ma con sostegni diversi (Fig 3.12).

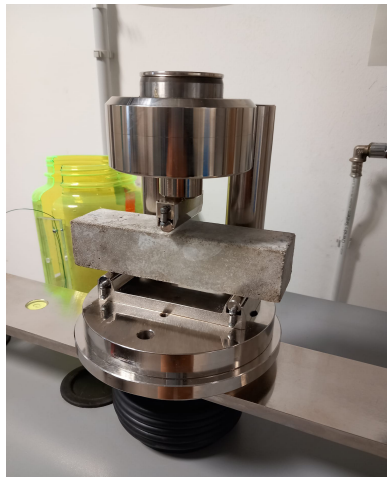


Figura 3.12: Sostegno utilizzato per i test di resistenza a flessione per le malte.

La distanza tra i supporti del campione di malta per i test a flessione è di 100 mm, mentre il lato della sezione quadrata del prisma su cui agisce la pressa è di 40 mm. Questi dati serviranno per ricavare il valore di resistenza a flessione, a partire dal valore del carico di rottura in kN, visualizzato sul software di controllo, tramite l'equazione 3.4. esplicitata dalla rappresentazione grafica in figura 3.13.

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b^3}$$

Equazione 3.4: Calcolo della resistenza a flessione (R_f) secondo standard, in funzione del carico di rottura (F_f), della distanza tra i supporti del campione (l) e della sezione quadrata del prisma su cui agisce la pressa (b)

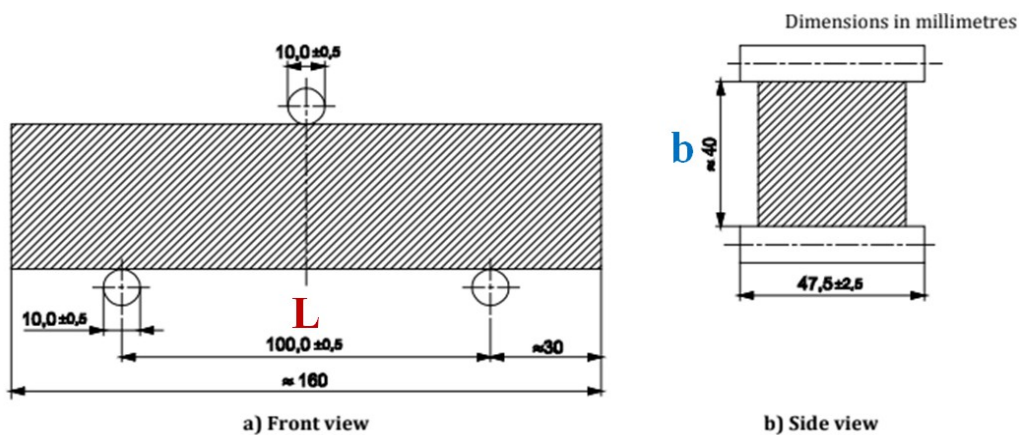


Figura 3.13: Rappresentazione grafica delle grandezze per il calcolo della resistenza a flessione

3.2.3 Indagine sulla porosità – test di percolazione di acqua

Una delle modalità più utilizzate per indagare la porosità è l'immersione in acqua per un certo

tempo, che consente la percolazione della stessa all'interno del campione [9]. Negli studi sulla percolazione, spesso l'interesse si pone alla frazione di una fase connessa attraverso la microstruttura capillare in funzione del volume o della massa totale della fase [10].

Lo studio della percolazione può mostrare significative differenze a seconda del mezzo utilizzato, sia esso ossigeno, azoto, acqua o altre soluzioni liquide [11], oppure a seconda della preparazione dei campioni o delle età [12]. In questo contesto sono stati condotti dei test di percolazione in acqua.

I test sono stati eseguiti nei campioni a 28 giorni versando in un becher dell'acqua e ponendo i campioni in essa in posizione verticale. I bicchieri sono stati poi coperti con del parafilm. La durata dei test è di 48 o 72 ore, nelle quali i bicchieri sono stati lasciati in condizioni di temperatura costante a circa 20°C senza che l'acqua venisse parzialmente cambiata o rimossa. La massa del campione in analisi è stata misurata prima e dopo il test: la differenza tra i due valori corrisponde alla massa della quantità di acqua percolata.

3.2.5 Test di resistenza ad alta temperatura – simulazione di un incendio

Questo test viene eseguito con l'obiettivo di simulare le condizioni di temperature raggiungibili in caso di incendio, osservando il comportamento e le eventuali alterazioni delle prestazioni meccaniche dei leganti elaborati e delle malte da essi costituite.

I campioni vengono messi in un forno elettrico a muffola (Fig. 3.13), costituito da materiale refrattario che consente di evitare il contatto con le resistenze che generano calore, e sottoposti ad un trattamento termico a 750°C per un'ora.



Figura 3.14: Forno elettrico a muffola utilizzato per la calcinazione e i i trattamenti ad alta temperatura

Al termine del test, i campioni vengono sottoposti agli stessi test con cui sono stati analizzate le gli impasti e le malte non trattati, allo scopo di avere un confronto tra le prestazioni prima e dopo il trattamento.

3.2.6 Microscopio elettronico a scansione - SEM

Il Microscopio Elettronico a Scansione (Fig. 3.15) produce immagini di un campione scansionando la superficie mediante un fascio focalizzato di elettroni [14]. L'interazione tra gli elettroni e gli atomi del campione genera dei segnali che contengono informazioni relative alla topografia superficiale e alla composizione. L'informazione relativa all'intensità del segnale viene correlata alla posizione su cui il fascio di elettroni incide, permettendo di attribuire al segnale una precisa porzione di campione [15].



Figura 3.15: Microscopio elettronico a scansione (SEM) FEI Quanta 200, utilizzato per l'analisi in questo studio

Il fascio elettronico generato per effetto termoionico interagisce con gli atomi del campione somministrando loro una certa quantità di energia, che stimola l'emissione di ulteriori elettroni rivelati da un apposito detector. Gli elettroni che giungono al rivelatore si distinguono in diverse tipologie, a seconda della tipologia di diffusione (Fig. 3.15): elettroni retrodiffusi nel caso di diffusione elastica, elettroni secondari, raggi X, vibrazioni del reticolo cristallino nel caso di diffusione anelastica [16].

Gli *elettroni retrodiffusi (BSE)* hanno energie più elevate, e vengono riflessi dal campione per scattering elastico. Provengono da profondità maggiori e consentono una risoluzione minore rispetto agli elettroni secondari. L'intensità del loro segnale è strettamente correlata al numero atomico medio dei costituenti del campione, come notabile dalla relazione sottostante [17].

$$\eta = \sum C_i \eta_i$$

Equazione 3.5: intensità del segnale di un SEM in relazione al numero atomico medio dei costituenti

C_i è la frazione di massa di ciascun elemento. Un segnale più intenso (e quindi un'immagine più luminosa) si ottiene da elementi con densità elettronica più elevata [18].

Gli *elettroni secondari (SE)* hanno energie molto basse (circa 50 eV) che limitano il loro cammino libero medio nel materiale. Essi possono quindi sfuggire dalla superficie del campione solo per una distanza corrispondente a pochi nanometri. Il loro segnale è tendenzialmente localizzato nel punto d'impatto degli elettroni primari con il campione, permettendo quindi una buona risoluzione topografica (circa 1 nm) nell'ambito di produzione di immagini relative alla superficie [19].

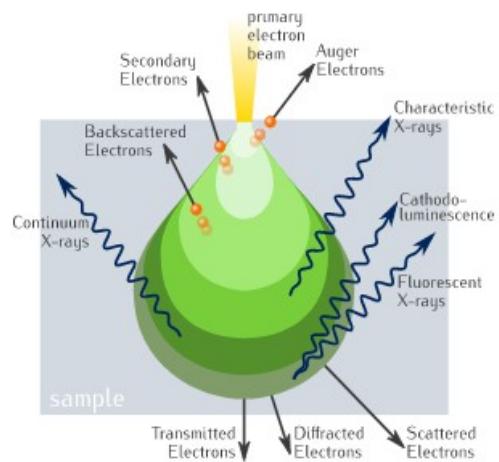


Figura 3.16: Tipologie di elettroni diffusi a seconda dell'energia del fascio incidente

L'utilizzo di un fascio elettronico estremamente focalizzato, permette di indagare in maniera nitida una porzione superficiale molto ampia, consentendo di ottenere delle informazioni su eventuali tridimensionalità della struttura superficiale del campione [20].

Le componenti fondamentali che costituiscono il SEM sono:

- Sorgente del fascio elettronico;
- Sistema di lenti elettromagnetiche;
- Detector per elettroni secondari;
- Tubo a raggi catodici che consenta la visualizzazione grafica del segnali in entrata.

Uno schema di un tipico SEM è riportato nella figura 3.16.

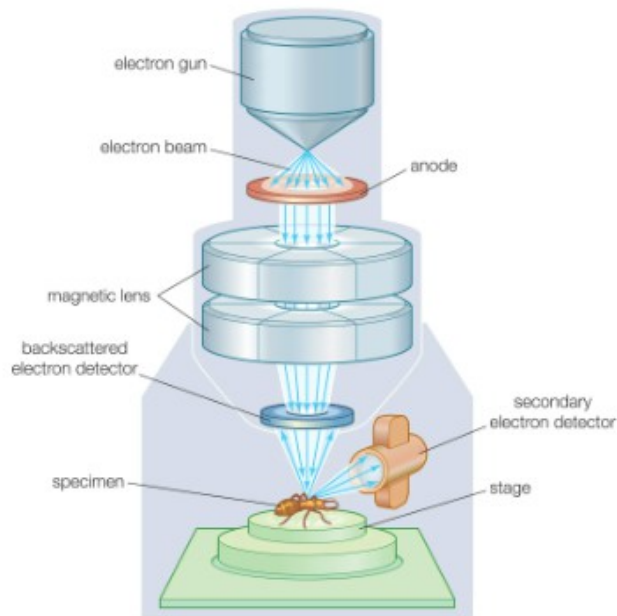


Figura 3.17: Schema di un tipico SEM [20]

Il procedimento di misurazione si svolge in condizioni di alto vuoto, per garantire il mantenimento del campione incontaminato e della stabilità del fascio incidente, al fine di evitare una perdita di risoluzione nell'immagine poi prodotta.

Generalmente, il fascio elettronico viene prodotto per effetto termoionico: un filamento di Tungsteno del diametro di circa 0,1 mm funge da sorgente.

Il sistema di lenti elettromagnetiche, costituite da due condensatrici ed un obiettivo, consentono di indirizzare il fascio verso il campione, oltre che di ridurre il diametro dello stesso ad un intervallo di grandezza da 5 a 200 nm.

Prima della misurazione, il campione necessita di un trattamento di essiccamento al fine di rimuovere eventuali molecole d'acqua; ne viene poi lucidata la superficie e, tramite un processo di sputtering, viene rivestito da un sottile strato metallico, che rende conduttiva la superficie, ed al contempo fornisce protezione contro le alte temperature a cui il campione viene sottoposto una volta irradiato.

Il detector consente di convertire la radiazione derivante dagli elettroni che vi giungono, in un segnale elettromagnetico, che viene poi elaborato da un amplificatore e tradotto in un'informazione grafica da un tubo a raggi catodici, consentendo l'ottenimento delle immagini [21].

3.2.7 Simulazione di trasformazioni di fase durante trattamento termico – software "Factsage"

Il software *Factsage* consente di simulare delle trasformazioni di fase di una certa specie di

partenza, sottoposta a trattamento termico, chimico o fisico [22].

Si avvale di alcuni database contenenti informazioni su numerose fasi chimiche. La simulazione dei trattamenti chimici o termici consiste in dei calcoli termochimici eseguiti dal software, che tiene in considerazione molte possibili variabili che potrebbero intervenire nel corso della manipolazione. Infine, viene prodotto un risultato finale che indica le fasi chimiche presenti a seguito del trattamento pre-impostato, considerando possibili trasformazioni di fase, formazione di specie chimiche differenti, ed altro.

I database si distinguono in due tipologie:

- Una prima tipologia riguarda i parametri di modello ottimizzati per l'energia libera di Gibbs delle fasi della soluzione in funzione di composizione e temperatura;
- Una seconda tipologia riguarda le proprietà stoichiometriche ottenute da compilazioni standard, o più semplicemente da dati sperimentali pubblicati.

Factsage mette inoltre a disposizione la possibilità di creare dei diagrammi di fase in funzione del trattamento eseguito, in particolare permette di creare grafici cartesiani in funzione di trasformazioni termiche, cambiamenti di fase, di massa o volume, ed altro [22].

Referenze

1. Gunasekaran, S., and Gt Anbalagan. "Spectroscopic characterization of natural calcite minerals." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 68.3 (2007): 656-664.
2. Aquino, Carlos, et al. "The effects of limestone aggregate on concrete properties." *Construction and Building Materials* 24.12 (2010): 2363-2368.
3. Anthony, John W., et al. *Handbook of mineralogy*. Vol. 1. Mineral Data Publ., 2001.
4. Dill, Harald G., et al. "Kaolinization—a tool to unravel the formation and unroofing of the Pleystein pegmatite–aplite system (SE Germany)." *Ore Geology Reviews* 69 (2015): 33-56.
5. Brindley, G. W., and Keith Robinson. "The structure of kaolinite." *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society* 27.194 (1946): 242-253.
6. Alonso-Zarza, Ana M., and V. P. Wright. "Calcretes." *Developments in Sedimentology* 61 (2010): 225-267.
7. Milanesio, M. "Diffrazione da materiali policristallini I: principi e campi di applicazione." *Analisi di materiali policristallini mediante tecniche di diffrazione* (2007): 3-26.
8. Guagliardi, Antonietta, and Norberto Masciocchi, eds. *Analisi di materiali policristallini*

- mediante tecniche di diffrazione: atti della Scuola di diffrazione da materiali policristallini: Martina Franca (Ta), Palazzo ducale, 26-30 giugno 2006. Insubria University Press, 2007.
9. Guagliardi, Antonietta, and Norberto Masciocchi, eds. *Analisi di materiali policristallini mediante tecniche di diffrazione: atti della Scuola di diffrazione da materiali policristallini*: Martina Franca (Ta), Palazzo ducale, 26-30 giugno 2006. Insubria University Press, 2007.
 10. Madsen, Ian C., et al. "Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on powder diffraction round robin on quantitative phase analysis: samples 1a to 1h." *Journal of Applied Crystallography* 34.4 (2001): 409-426.
 11. Zevin, L. S., and G. Kimmel. "Quantitative X-ray diffractometry, Edited by I." (1995).
 12. Ye, Guang. "Percolation of capillary pores in hardening cement pastes." *Cement and concrete research* 35.1 (2005): 167-176.
 13. Bentz, Dale P. "Fibers, percolation, and spalling of high-performance concrete." *Materials Journal* 97.3 (2000): 351-359.
 14. Hooton, R. Doug. "What Is Needed In A Permeability Test For Evaluation Of Concrete Quality." *MRS Online Proceedings Library* 137 (1988): 141-149.
 15. Hillel, Daniel. *Soil and water: physical principles and processes*. Elsevier, 2012.
 16. Pala, Uzeyir, and H. Ridvan Oz. "An investigation of thermal comfort inside a bus during heating period within a climatic chamber." *Applied Ergonomics* 48 (2015): 164-176.
 17. Stutzman, Paul. "Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure." *Cement and Concrete Composites* 26.8 (2004): 957-966.
 18. Mohammed, Azad, and Avin Abdullah. "Scanning electron microscopy (SEM): A review." *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. Vol. 2018. 2018.
 19. Brodie, K. H. "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A text for biologists, material scientists, and geologists: by JI Goldstein, DE Newbury, P. Echlin, DC Joy, AD Romig, CE Lyman, C. Fiori and E. Lifshin. Plenum, New York, 1992. Hardcover XVIII+ 820 pp. Price: US \$49.50. ISBN 0-306-44175-6." (1994): 228-229.
 20. Lawes, Grahame. "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis." (1987).
 21. Diamond, Sidney. "The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer." *Cement and concrete composites* 26.8 (2004): 919-933.
 22. Seiler, H. "Secondary electron emission in the scanning electron microscope." *Journal of Applied Physics* 54.11 (1983): R1-R18.
 23. Denk, Winfried, and Heinz Horstmann. "Serial block-face scanning electron microscopy to reconstruct three-dimensional tissue nanostructure." *PLoS biology* 2.11 (2004): e329.

24. Ford, Brian J. , Joy, David C. and Bradbury, Savile. "scanning electron microscope". Encyclopedia Britannica, 20 Mar. 2023, <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>. Accessed 6 May 2023.
25. Bale, Christopher W., et al. "Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016." Calphad 55 (2016): 1-19.

CAPITOLO 4: PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

4.1 Operazioni preliminari

4.1.1 Macinazione

La macinazione, e successiva setacciatura, ha come scopo l'ottenimento di una dimensione pressoché omogenea dei grani, che consente di avere minore porosità, maggiore reattività e complessiva omogeneità della miscela cementizia che si realizzerà.

Sono stati utilizzati due metodi differenti per macinare i campioni analizzati tramite XRDP. Un primo metodo prevede l'utilizzo di un macinatore industriale come quello in figura 4.1, dentro il quale è presente un vano cilindrico su cui viene posto un apposito contenitore in agata. Il materiale in analisi viene grossolanamente frammentato con un martello su un apposito supporto, inserito nel contenitore in agata e fissato nell'apposito vano mediante una leva. Il macinatore consente di impostare la frequenza di movimenti rotatori al minuto e la durata della macinazione, durante la quale avvengono collisioni e fenomeni di attrito. Il procedimento viene ripetuto fino all'ottenimento della granulometria desiderata, verificabile mediante un setaccio.



Figura 4.1: Modello di macinatore simile a quello utilizzato. Il disco di agata viene adagiato nell'apposito vano visibile nell'immagine, e fissato tramite una leva.

Per le argille utilizzate, sono stati avviati cicli di macinazione da tre minuti a 700 giri al minuto, e il

setaccio utilizzato presentava una maglia di circa 100 μm .

Un secondo metodo, utilizzato per quantità di materiale minori, prevede l'utilizzo di un mortaio e un pestello di agata: la macinazione è manuale e viene prolungata fino all'ottenimento della granulometria desiderata, verificata sempre tramite setaccio, in questo caso da 90 μm .

4.1.2 Calcinazione

Prima dell'analisi diffrattometrica, i campioni di argilla sono stati sottoposti a calcinazione, un processo di riscaldamento ad alta temperatura. Lo scopo della calcinazione dei campioni di argilla sta nell'amorfizzazione del materiale, il quale assume maggiore reattività in soluzioni acquose. La reattività delle argille calcinate permette l'avvenimento delle reazioni di idratazione delle miscele LC3 per formare silicati idrati di calcio oppure carboalluminati, prodotti della reazione dell'argilla calcinata con il carbonato di calcio.

Le polveri sono state versate in piccoli contenitori in ceramica e messe in un forno a 700°C per circa 3 ore, rendendo l'argilla maggiormente reattiva e conferendole proprietà pozzolaniche.

4.2 Preparazione campioni XRD

La preparazione dei campioni per un'analisi di diffrazione da polveri richiede che siano finemente macinati per evitare valori sovrastimati.

Le polveri vengono caricate su un apposito portacampioni per analisi di diffrazione da polveri. Una volta fissato il portacampioni nell'apposito supporto (Fig. 4.2), si versa al suo interno un quantitativo di polvere sufficiente a riempirlo, distribuendo adeguatamente la polvere con delle lamette per omogeneizzare il più possibile ed evitare artefatti nello spettro di diffrazione, e rimuovendo la parte in eccesso utilizzando un vetrino. Il portacampioni viene tappato con un apposito strumento, capovolto e rimosso dal supporto con un apposito pulsante.

Questo metodo è stato utilizzato per i campioni di miscele rimossi dai casseri con vani di 60 mm x 15 mm x 15 mm dopo 28 giorni.

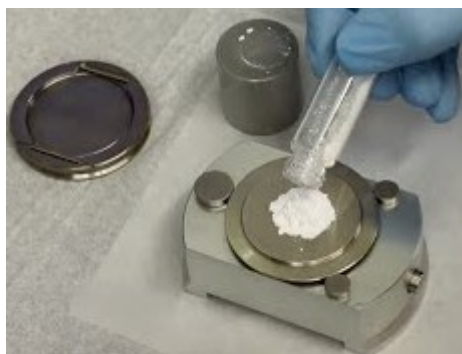


Figura 4.2: Supporto e portacampione per l'analisi XRD. La polvere viene versata e compattata nell'apposito spazio

4.3 Preparazione miscele

In questo studio sono state realizzate due miscele: una prima di tipo LC3 standard, con il cemento sostituito da un legante alternativo costituito da argilla caolinitica calcinata e CaCO_3 , secondo le proporzioni riportate in seguito; una seconda che prevede la sostituzione del CaCO_3 con una medesima quantità di Kunkur (caliche) calcinata. Il rapporto acqua/cemento è fissato a 0,5 per entrambe le miscele. Le percentuali e le quantità sono riportate in figura 4.3 e tabella 4.1.

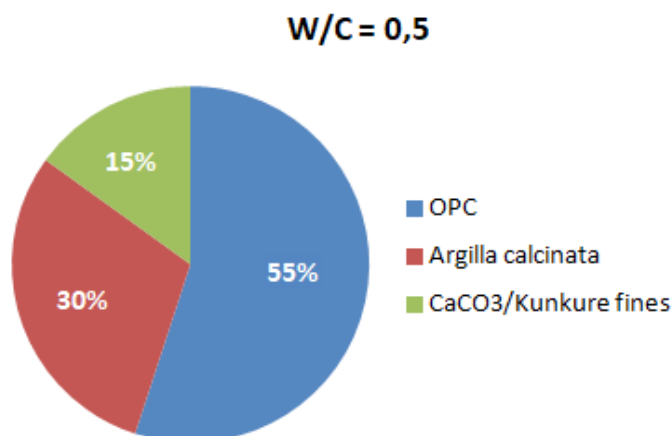


Figura 4.3: Percentuali delle componenti utilizzate nelle miscele, che si basano sulla formulazione di un LC3 standard

Prima miscela		
OPC	Argilla calcinata	CaCO ₃
110 g	60 g	30 g
Totale = 200 g		

Seconda miscela		
OPC	Argilla calcinata	Kunkur fines
110 g	60 g	30 g
Totale = 200 g		

Tabella 4.1: Quantità impiegate per realizzare 200 g di miscela cementizia

Dopo aver pesato le componenti, vengono versate in un apposito contenitore al quale si aggiunge la

quantità di acqua che rispetti il rapporto w/c indicato, ossia 100 g, per poi mescolare tramite un miscelatore per circa 3 minuti. Si versa poi la pasta cementizia in appositi casseri in teflon costituiti da vani di 60 mm x 15 mm x 15 mm. Per rimuovere eventuali bolle d'aria si utilizza una tavola a scosse per una ventina di colpi. Il cassero viene posto all'interno di un essicatore per circa 48 ore. I campioni vengono poi rimossi e riposti in una busta a chiusura ermetica, dove rimangono per 28 giorni per poi essere estratti (Fig. 4.4).



Figura 4.4: Campioni di miscela estratti dai casseri dopo 28 giorni

4.4 Preparazione prove di resistenza a compressione e flessione

Prima delle prove a resistenza a compressione, alcuni dei campioni vengono messi in forno per un trattamento ad alta temperatura a 750°C per un'ora, simulando le condizioni di temperatura che si verificano in un incendio.

I campioni di miscela sottoposti al trattamento, al pari di quelli non trattati, vengono sottoposti a prove di resistenza a compressione, mentre le malte vengono prima sottoposti a prove di resistenza a flessione, e successivamente a compressione.

I campioni vengono posizionati sull'apposito sostegno come visibile nella foto al paragrafo 3.2.2. Il supporto viene posizionato con accuratezza in corrispondenza della pressa. Si procede poi con l'avvicinamento della pressa stessa verso il blocchetto di acciaio posto sul campione, tramite dei comandi manuali proposti dall'apposito software, fino a quando i due sono quasi al contatto. Si avvia quindi il test, che consiste in un avvicinamento automatico della pressa verso il supporto, e quindi verso il campione, al quale viene trasferito un carico progressivamente crescente.

Il software permette di visualizzare un grafico sforzo/deformazione dal quale è deducibile il momento in cui avviene la rottura del materiale, a seguito della quale il test viene interrotto. Il valore del carico di rottura viene segnalato dal software stesso.

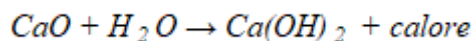
I frammenti del materiale sono stati poi raccolti ed utilizzati per ripetere la prova qualora il valore del carico di rottura fosse particolarmente discorde rispetto a quelli ottenuti da campioni della stessa specie; i rimanenti pezzi vengono usati per successive prove di porosità mediante percolazione di acqua, oppure per analisi al SEM.

4.5 Preparazione prove di porosità

Queste prove consentono di indagare sul grado di porosità di un certo campione, pertanto è indispensabile conoscerne la massa a secco, per poterla confrontare con il valore della massa a seguito delle prove e ricavare la massa d'acqua penetrata.

Si procede pertanto con la pesata di alcuni frammenti di campioni provenienti dalle prove a resistenza a compressione. I campioni vengono poi messi in un becher nel quale precedentemente è stata versata dell'acqua deionizzata; i becher vengono poi sigillati con del parafilm e lasciati a riposo per 48 ore circa.

Nel momento in cui i campioni vengono immersi in acqua, si può notare come fuoriesca del fumo dal bicchiere, che risulta leggermente più caldo al tatto. Questo è dovuto al processo di *spegnimento della calce*, in quanto la calce viva presente nei campioni, a contatto con l'acqua, produce idrossido di calcio e calore. La reazione è la seguente:



Reazione 4.1: reazione di spegnimento della calce

Parte della *calce spenta* sarà inoltre visibile al termine del test di porosità, sottoforma di polvere bianca (Fig. 4.5).

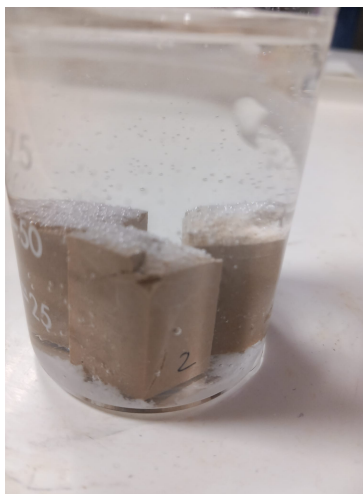


Figura 4.5: Campioni di miscele LC3 post idratazione per 48 ore. È visibile la calce spenta sottoforma di polvere bianca

4.6 Preparazione per analisi SEM

Il campione per un'analisi SEM viene inserito in uno stampo circolare, all'interno del quale si versa un quantitativo sufficiente di Araldite per permettere l'inglobamento del materiale. Con l'ausilio di una pompa da vuoto si effettuano dei cicli da circa 1 minuto raggiungendo un vuoto di circa 0,8 atm, per rimuovere eventuali bolle o gas atmosferici che comprometterebbero l'analisi. Il campione viene poi riscaldato per circa 24 ore (Fig.4.6)

Si passa poi ad una fase di lucidatura, mediante fogli di carta abrasiva. Alcuni campioni sono più richiedono una preparazione aggiuntiva per consentire all'operatore di ottenere informazioni di alta qualità Si ricorre quindi ad un processo di metallizzazione del campione, che consiste nel rivestirlo di un sottile strato (~10 nm) di un materiale conduttivo, come oro, argento, platino, cromo. I campioni particolarmente sensibili al fascio di elettroni sono una tipologia di campioni candidata a subire metallizzazione. Sono principalmente campioni biologici, oppure materiali derivanti dalla plastica. Il fascio di elettroni nel SEM possiede una energia molto elevata e durante l'interazione con il campione ne trasferisce una parte al campione, principalmente sotto forma di calore. Con un materiale sensibile al fascio di elettroni, l'interazione può danneggiare parte di esso, pertanto il coating viene effettuato a scopi protettivi (Fig. 4.6).

Un'altra categoria di materiali che richiedono metallizzazione sono i campioni non conduttivi. Questa peculiarità causa un accumulo (*charging*) di elettroni sulla loro superficie, che verrà visualizzato come un'area bianca, alterando l'immagine.

Per rimuovere questo artefatto, la soluzione più semplice è ridurre il livello di vuoto nella camera del SEM, introducendovi poi delle molecole cariche positivamente che neutralizzino gli elettroni, eliminando così l'effetto *charging*. Tuttavia, nonostante l'efficacia di questo approccio, le molecole di aria che vengono introdotte in camera interagiscono con il fascio di elettroni primario e riducono la qualità dell'immagine. In questo senso, l'utilizzo del metallizzatore, in quanto materiale conduttivo, consente di scaricare gli elettroni in eccesso presenti sul materiale.



Figura 4.6: campioni SEM delle malte realizzate

4.7 Preparazione delle malte

Oltre alla realizzazione di miscele LC3, sono state preparate delle malte aggiungendo a tali impasti aggregati inerti ed eventuali additivi seguendo le normative EN 196 ed EN 197-1. Tali normative prevedono il versamento di 1350 g di sabbia e 450 g di legante, corrispondente a 1/3 della quantità di aggregato, con un rapporto $w/c = 0,5$ (Tab. 4.2). Per le malte di LC3 e Kunkur è stato aggiunto 1 g di superfluidificante per permettere una manipolazione migliore in fase di versamento nei casseri, ed evitare che una scarsa lavorabilità causasse dei vuoti d'aria che provocassero delle cavità porose indesiderate nei campioni da ottenere.

<i>Tipo di malta</i>	<i>Componenti</i>	<i>Quantità</i>
<i>OPC controllo</i>	Sabbia standard	1350 g
	100% OPC	450 g
	Acqua	225 g
<i>LC3 standard</i>	Sabbia standard	1350 g
	55% OPC	247,5 g
	30% argilla calcinata	135 g
	15% CaCO ₃	67,5 g
	Superfluidificante	1 g
<i>Cemento con Kunkur fines</i>	Sabbia standard	1350 g
	55% OPC	247,5 g
	30% argilla calcinata	135 g
	15% Kunkur fines	67,5 g
	Superfluidificante	1 g
	Acqua	225 g

Tabella 4.2: *Quantità relative ai componenti dei leganti delle miscele realizzate, utilizzati per produrre le malte con l'aggiunta di sabbia standard*

I componenti per produrre il legante vengono pesati e versati in una bowl di un apposito miscelatore, le cui misure rispettano lo standard definito dalle normative (Fig. 4.7).

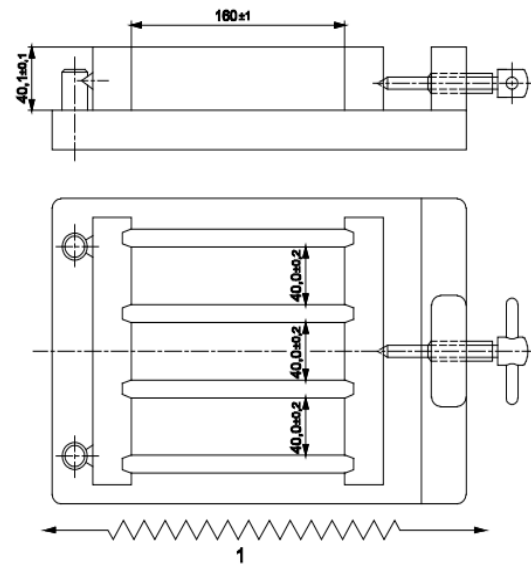


Figura 4.8: A sinistra, i casseri in acciaio utilizzati per le malte. A destra, le misure dei casseri secondo standard

Le malte rimangono nei casseri per circa 48 ore, per poi essere rimossi e posti all'interno della camera climatica pre-impostata a 20 °C dove rimangono per 28 giorni, prima che alcuni di essi vengano impiegati per i test di resistenza a compressione e flessione, mentre altri vengano trattati ad alta temperatura prima dei suddetti test.

4.8 Preparazione camera climatica

Nella camera climatica utilizzata è stata versata dell'acqua fino ad un livello delimitato da un apposito canale di scolo. Una volta verificato il funzionamento dei condotti di refrigerazione e umidificazione, la camera è stata impostata a 20°C.

In questo studio, lo scopo dell'utilizzo della camera è stato il mantenimento delle condizioni di temperatura costante durante il periodo di indurimento delle malte. I campioni sono stati messi in contenitori pieni d'acqua, che sono stati posti all'interno della camera per 28 giorni. Una volta rimossi dalla camera, i campioni sono stati asciugati e parte di essi sono stati sottoposti a test di resistenza a flessione e compressione. La restante parte, prima dell'esecuzione delle suddette prove, sono stati sottoposti al trattamento a 750°C descritto precedentemente, con l'obiettivo di misurarne le ripercussioni in termini di performance meccaniche.

CAPITOLO 5 ANALISI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI

5.1 Analisi XRDP

Le analisi XRDP sono state effettuate per studiare la composizione dell'argilla caolinica e delle Kunkur fines utilizzate per realizzare le miscele. I campioni di miscela, una volta prodotti ed esposti ad alta temperatura, sono stati a loro volta analizzati mediante XRD per indagare sulle possibili trasformazioni avvenute durante il trattamento fino a 750°C. Per tale analisi è stato utilizzato il software *Profex*, che permette, oltre ad una caratterizzazione qualitativa, anche una stima delle percentuali delle componenti mineralogiche individuate nel campione analizzato.

5.1.1 Argilla caolinica

Nella figura 5.1 è riportato il diffrattogramma relativo all'argilla caolinica usata nelle miscele realizzate. La tabella 5.1, tratta dallo stesso software, rappresenta una stima delle percentuali delle componenti mineralogiche individuate.

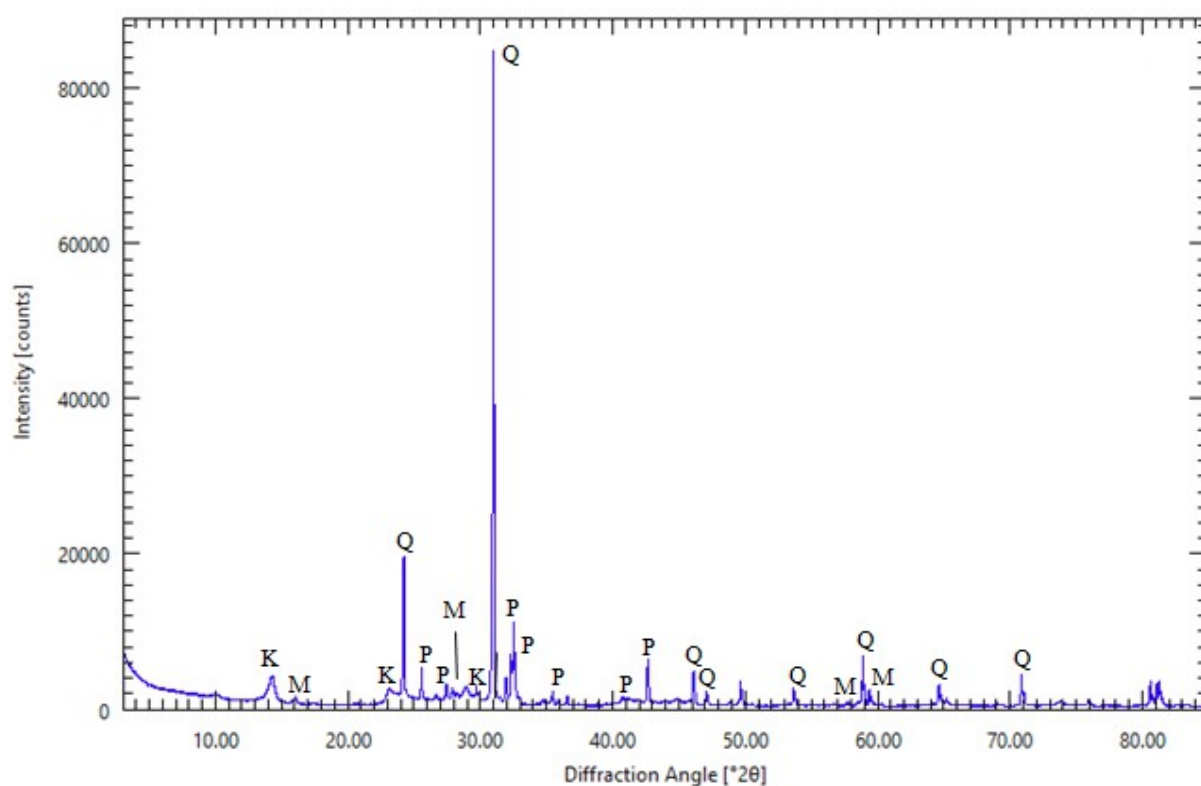


Figura 5.1: Pattern di diffrazione a raggi X per la polvere di argilla caolinica usata nelle miscele. Legenda: K=caolinite; M=microclino; Q=quarzo; P=plagioclasio

	Quantity Goal	ase Quantity (wt-
Kaolinitedis	QKaolinitedis ▾	51,11
MICROCLINE_maximum	Qmicromax ▾	5,03
PLAGIOCLASE_OligoclaseAn16	Qplag16an ▾	12,43
Quartz	Qquartz ▾	31,44
Weighted total		100,01

Tabella 5.1: Stima delle percentuali in massa delle componenti individuate nell'argilla

La fase preponderante è la caolinite, la cui percentuale supera il 50%. Stando alla letteratura, le argille più consone all'impiego come SCM sono a quelle a bassa percentuale in minerali argillosi ("low grade"), che presentano un contenuto caolinitico di circa il 30-40% [1], di poco inferiore a quello ottenuto dall'analisi. Il confronto con il database del software ha rivelato che il fit migliore veniva dato dal pattern relativo alla caolinite disordinata, che presenta una struttura esagonale leggermente distorta, tipica delle argille subsahariane che contengono particelle dalla granulometria e dalla forma differente, e spesso dipendente dalla loro origine [2].

Il pattern di diffrazione mostra la presenza dei tipici picchi particolarmente risolti riconducibili al quarzo, a poco meno di 25° e poco più di 30°. Il quarzo fa parte del gruppo dei tectosilicati ed è tipicamente presente nelle argille come parte strutturale, che conferisce solidità e limita la rottura durante i processi di calcinazione (generalmente decompone a temperature superiori ai 1500°C). Il quantitativo di quarzo supera di poco il 30%, ed è compatibile con i dati trovati in letteratura, che collocano il suo contenuto in un'argilla caolinitica tipicamente nell'intorno del 40% [3].

Nell'argilla sono presenti anche delle fasi minori, per esempio un tipo di plagioclasio con un 16% di fase anortitica. Il Plagioclasio è un tipo di feldspato del quale si distinguono più tipologie, tra cui plagioclasio di sodio ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e dei plagioclasio di calcio ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) dei quali fa parte l'anortite. Il plagioclasio non ha una composizione univocamente sodica o calcica. In questo caso, il fit migliore si aveva con un plagioclasio con un 16% di fase anortitica. Il contenuto di plagioclasio è variabile, e non sempre presente in argille di questo tipo. Tuttavia, non è raro rilevarne un contenuto compreso tra il 10 % e il 20 % [4], come nel caso dell'argilla in questione.

L'altra fase rilevata dall'analisi è il microclino (KAlSi_3O_8), minerale tectosilicatico ricco di potassio (definito per questo "feldspato K"), che può contenere piccole quantità di sodio. Il contenuto di microclino può variare a seconda delle tipologie di depositi argillosi. In alcuni di essi sono state calcolate percentuali di microclino che vanno dal 3% al 30% [5].

5.1.2 Kunkur fines

Nella figura 5.2 è riportato il diffrattogramma relativo alla polvere di Kunkur usata nella terza miscela, in sostituzione del carbonato di calcio previsto dalla formulazione LC3 relativa al secondo impasto. La tabella 5.2, tratta dallo stesso software, rappresenta una stima delle percentuali delle componenti mineralogiche individuate.

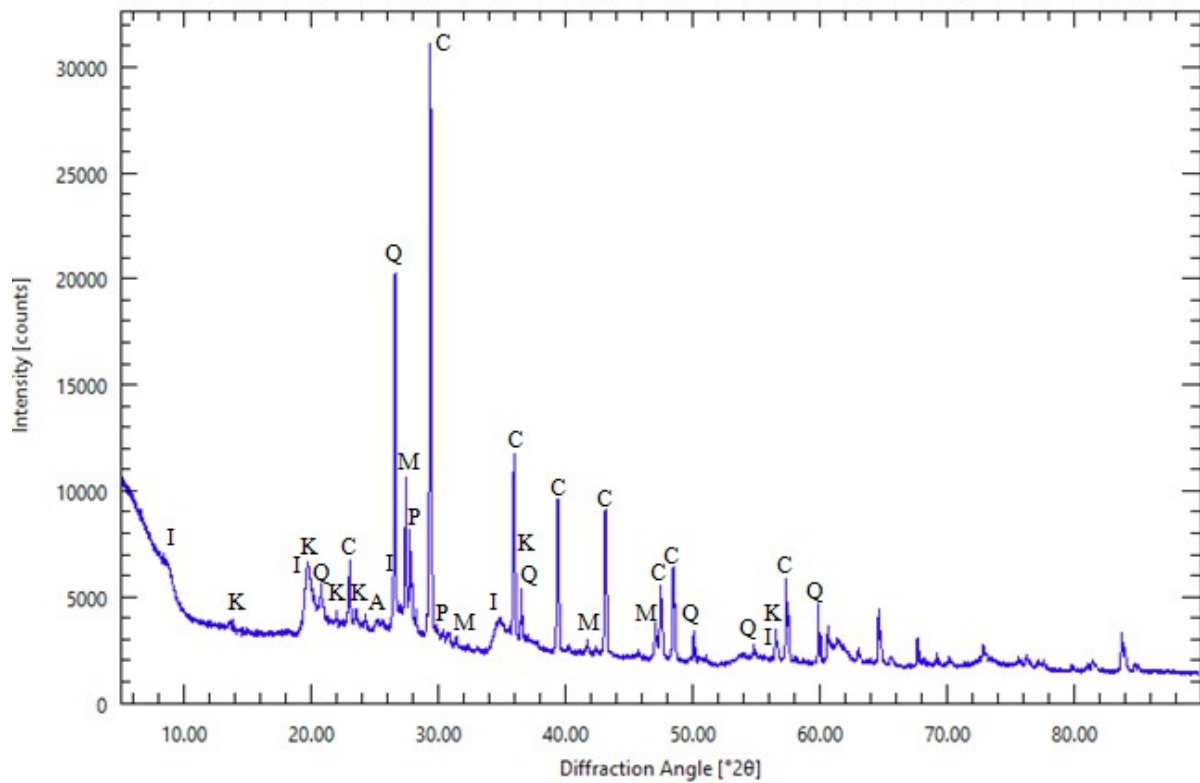


Figura 5.2: Pattern di diffrazione a raggi X per la polvere di Kunkur usata nelle miscele realizzate. Legenda: K=caolinite; M=microclino; Q=quarzo; P=plagioclasio; A=anatasio; C=calcite; I=illite

	Quantity Goal	ase Quantity (wt-
Anatase	QAnatase	0,59
Calcite	Qcalcite	25,50
Illite	QIllite	9,64
Kaolinitedis	QKaolinitedis	44,15
MICROCLINE_maximum	Qmicromax	6,02
PLAGIOCLASE_Bytownite_An85	Qplag85an	7,63
Quartz	Qquartz	6,47
Weighted total		100,00

Tabella 5.2: Stima delle percentuali in massa delle componenti individuate nelle Kunkur fines

Nel pattern di diffrazione si nota la presenza di fasi in comune con l'argilla analizzata nella sezione 5.1.1. La fase preponderante è la caolinite, i cui segnali corrispondono al diffrattogramma della caolinite disordinata presente nel database del software. Il quantitativo di caolinite è minore di pochi punti percentuali rispetto a quello rilevato nell'argilla, e si attesta poco sotto al 50%.

La quantità di quarzo in questo caso è sensibilmente minore, e si aggira su un valore di poco superiore al 6% contro il 31% dell'argilla utilizzata.

Si registrano differenze anche per le fasi feldspatiche, in particolare la concentrazione percentuale di microclino è circa dimezzata rispetto all'argilla calcinata (circa 6% a fronte del 12% dell'argilla), mentre il contenuto di plagioclasio con 16 % di fase anortica è di poco superiore a quello relativo all'argilla, pur non oltrepassando la soglia dell'8%.

Le differenze principali sono date dall'individuazione di una fase illitica, di calcite e una percentuale molto ridotta di anatasio.

Secondo l'analisi effettuata la concentrazione di fase illitica è di poco inferiore al 10%, ma in argille di tipo caolinitico la percentuale in massa di illite/muscovite può raggiungere anche il 25 % [3]. L'illite non è facilmente distinguibile da altre fasi, in quanto molti dei picchi di diffrazione si sovrappongono con altri possibili segnali relativi alla smectite o a strutture miste [3].

Un'altra fase riscontrata nella Kunkur è la calcite, la cui percentuale in massa ammonta al 25 % circa. La calcite assume un ruolo molto importante come fonte di carbonato di calcio, il quale forma calce viva (CaO) e CO₂ nel corso del processo di calcinazione. In fase di idratazione, avviene il fenomeno di *spegnimento* della calce, che reagisce con acqua e forma idrossido di calcio (Ca(OH)₂, portlandite) rilasciando calore. Quest'ultima, reagendo con la CO₂, contribuisce a riformare carbonato di calcio, chiudendo il cosiddetto *ciclo della calce*. Inoltre, in una miscela che vede la presenza di argille calcinate low grade come un tipico LC3, il carbonato di calcio reagisce con gli alluminati amorfi dell'argilla per formare fasi emicarboalluminate e monocarboalluminate, che sono di fondamentale importanza per lo sviluppo delle proprietà meccaniche.

Il software di elaborazione ha individuato una percentuale molto piccola di anatasio (0,59%). Esso è un polimorfo del biossido di titanio (TiO₂) che viene rinvenuto se associato al quarzo in alcuni depositi sedimentari, pertanto la presenza di anatasio o rutilo in alcune argille di tipo caolinitico non è nuova, a percentuali molto basse che tendenzialmente non superano il 2% [3, 6].

5.1.3 Miscela di cemento Portland trattata a 750°C

Nella figura 5.3 è riportato il diffrattogramma relativo alla miscela di cemento Portland "OPC 1"

usata come confronto con la miscela LC3, dopo l'esposizione a 750°C per un'ora all'interno della muffola. La tabella 5.3, tratta dallo stesso software, rappresenta una stima delle percentuali delle componenti mineralogiche individuate.

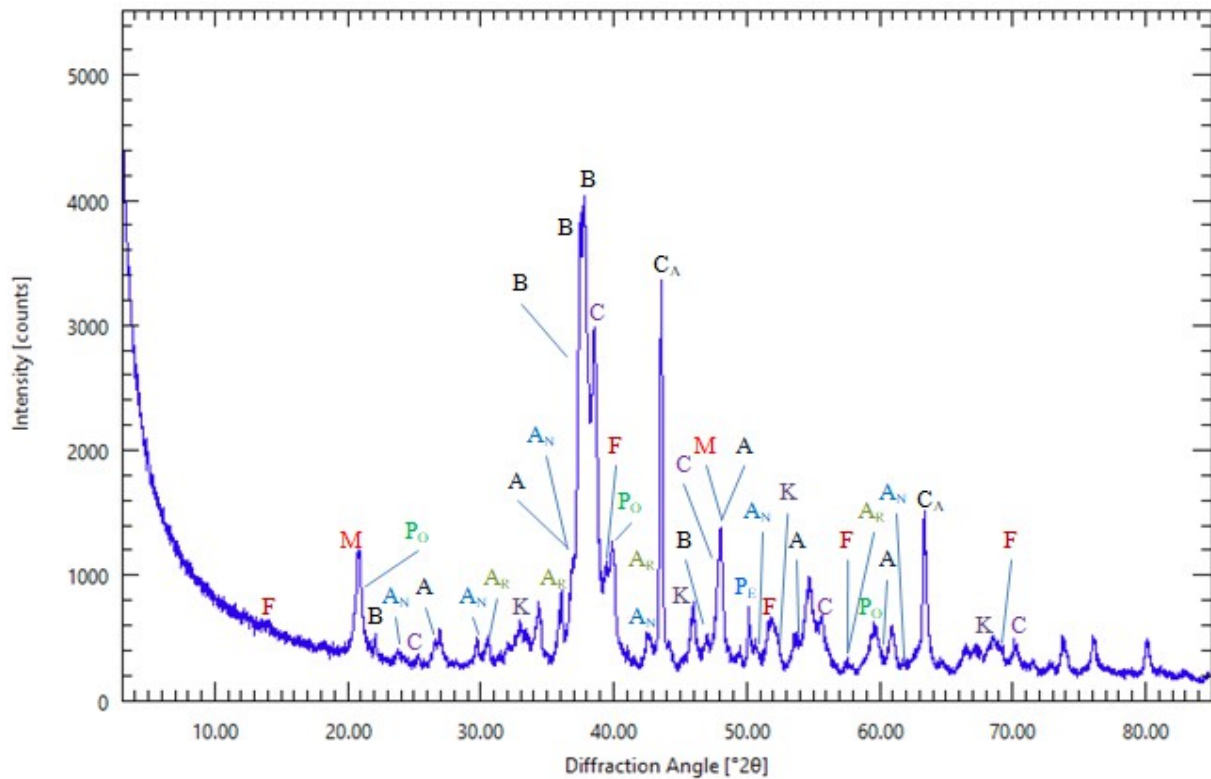


Figura 5.3: Pattern di diffrazione a raggi X per la polvere del campione di OPC 1 trattato ad alta temperatura. Legenda: A=alite (C₂S); A_N=anidrite; A_R=arcanite; B=belite(C₃S); C=celite (C₃A); C_A=calce; F=ferrite; K=katoite; M=mayenite; P_e=periclasio;

P_O=portlandite

	Quantity Goal	ase Quantity (wt-
AlphaPrimeLow	QAlphaPrimel	46,11
Anhydrite	QAnhydrite	1,23
C3Acub	Qc3acub	8,68
C3S_rh_Jeffrey	Qc3srhjef	7,18
CaO	QCaO	9,44
Ferrite	QFerrite	8,86
K2SO4	QK2SO4	0,42
Katoitesyn	QKatoitesyn	1,81
Mayenite	QMayenite	9,72
MgO	QMgO	2,10
Portlandite	QPortlandite	4,43
Weighted total		99,98

Tabella 5.3: Stima delle percentuali in massa delle componenti individuate nell'OPC 1 trattato ad alta temperatura

La fase preponderante è la cosiddetta "AlphaPrimeLow", denominazione per uno dei pattern di diffrazione del C_2S presente nel database di Profex. La percentuale di C_2S presente nel cemento Portland a temperatura ambiente può variare dal 15 % al 30 %, mentre qui risulta superiore arrivando quasi al 50 %. Questo può essere dovuto alla deidratazione del C-S-H in un intervallo di temperatura che può variare dai 110°C ai 450°C, e la sua decomposizione in C_2S al di sopra dei 600°C [7]. Non si esclude tuttavia che il C-S-H sia stato trasformato solo parzialmente in C_2S , in quanto alcuni studi sostengono che tale processo avvenga al di sopra degli 800°C [8, 9]. Si denota inoltre che alcuni picchi XRD relativi al C_2S possano essere sovrapposti ai segnali relativi al C_3S , la cui percentuale supera di poco il 7 %. È possibile che una parte, seppur limitata, della percentuale di C_2S sia in realtà C_3S , ma che essa non sia stata apprezzata, limitando la percentuale di C_3S a poco più del 7 % come indicato nella tabella.

Una delle fasi con una concentrazione di poco inferiore al 10 % è la calce (CaO). Come già visto nella sezione 5.1.2, il ciclo della calce prevede che essa si formi dalla reazione tra carbonato di calcio e CO_2 in sede di calcinazione, per poi formare portlandite reagendo con l'acqua durante il processo di idratazione; la portlandite reagisce infine con la CO_2 riformando carbonato di calcio, e chiudendo il ciclo. La letteratura riporta che al di sopra dei 300°C cominci un processo di deidratazione parziale della portlandite che generi nuovamente calce, la cui concentrazione cresce ulteriormente al di sopra dei 450°C suggerendo un'accelerazione del processo, che si concluderebbe tra i 600°C e i 750°C [10]. Nel momento in cui il campione viene rimosso dal trattamento ad alta temperatura, può avvenire un processo di reidratazione della calce che può provocare il propagarsi di alcune fratture causate dall'elevata temperatura. La durata di questo processo è fortemente dipendente dalla velocità di assorbimento dell'acqua da parte della matrice cementizia [11].

Il quantitativo di portlandite, di poco inferiore al 5 %, è correlato ai processi descritti sopra. Durante il trattamento termico possono avvenire fenomeni di decomposizione e deidratazione della portlandite, come descritto in precedenza. La concentrazione di portlandite tende a risalire una volta sospeso il trattamento termico, ossia quando comincia un processo di parziale reidratazione del campione che causa ricristallizzazione di fasi portlanditiche o ettringitiche [12]. Il quantitativo di portlandite presente a seguito del trattamento termico dipende dalle condizioni di formazione della stessa portlandite primaria e secondaria, e dalla loro velocità di deidratazione, che a sua volta può dipendere dalla dimensione delle particelle, la cui forma è tendenzialmente piatta ed esagonale [13]. Complessivamente, la concentrazione di portlandite diminuisce rispetto ad un cemento Portland non trattato ad alta temperatura, la cui percentuale si attesta tra il 20 % e il 30 % [14].

La dissoluzione del C_3A è un processo rapido, la cui velocità è mitigata dall'aggiunta di gesso. Secondo la letteratura, non è ancora chiaro il ruolo del C_3A durante un trattamento ad alta temperatura, tuttavia il quantitativo individuato dal software rientra nell'intervallo 5-10 %, che corrisponde alla concentrazione di C_3A in un tipico cemento Portland.

Sono state individuate altre fasi mineralogiche quali la mayenite, un gruppo di minerali costituiti da alluminati di calcio con un rapporto molare di 1.7, il cui contenuto sarebbe di poco minore al 10 %, e la katoite, un alluminosilicato di calcio idrato ($Ca_3Al_2(SiO)_4(OH)_8$) prodotto dell'idratazione delle due fasi alluminate del cemento, che compare ad alta temperatura, dalla concentrazione minore del 2 %. Stando a quanto riporta la letteratura, le formazioni di queste fasi sarebbero correlate se si parla di curing dell'OPC. A circa $130^\circ C$ si assiste a formazione di katoite, che risulta essere stabile fino ai $275^\circ C$, al di sopra dei quali ne comincia il processo di decomposizione che termina poco sotto i $400^\circ C$. A questa temperatura si assiste alla comparsa di un segnale XRD relativo alla mayenite, la cui cristallinità diminuisce progressivamente all'aumentare della temperatura. Considerata la coincidenza della diminuzione dei picchi relativi alla katoite e la comparsa dei segnali relativi alla mayenite, si suppone che la decomposizione della prima provochi la formazione della seconda [15, 16]. Questo processo tuttavia avviene in parallelo alle trasformazioni della portlandite viste in precedenza, per cui una possibile indagine futura può riguardare il coinvolgimento della portlandite nella formazione della fase mayenitica.

È stata individuata una percentuale dell'8.86 % di ferrite, termine con il quale si individuano gruppi di materiali costituiti da ossido di ferro. L'ipotesi più probabile è che questo segnale sia riferito alla fase C_4AF del cemento Portland, costituita da ossido di ferro e presente in percentuale tra il 5 % e il 15 % a temperatura ambiente. La letteratura riporta che questa fase sia particolarmente resistente fino ai $1200^\circ C$ in cui tende a reagire con il quarzo e alcune fasi di ossido di magnesio presenti per formare magnesioferrite ($MgFe_2O_4$) o Gehlenite (C_2AS) [17]. Queste temperature non vengono raggiunte dall'analisi in questione, pertanto si tende a considerare la concentrazione di tale fase pressoché simile a quella presente a temperatura ambiente. È possibile, pertanto, che inizialmente fosse presente anche una fase di ossido di magnesio in quantità ridotta, come indicato dall'analisi XRD in questione, e che essa resista alle alte temperature, considerata la possibilità che essa reagisca con il C_4AF come sopra indicato.

La fase di anidrite presente è strettamente correlata al quantitativo di gesso. Quest'ultimo reagisce con gli alluminati rallentando la dissoluzione del C_3A formando ettringite, che dopo qualche ora si trasforma in una fase monosolfatica a causa dell'esaurimento del quantitativo di gesso e della conseguente minore disponibilità di ioni solfato. L'ettringite e il monosolfato sono fasi idrate, ed è possibile che il riscaldamento ad alte temperature abbia provocato un processo di deidratazione che

	Quantity Goal	ase Quantity (wt-
Anhydrite	QAnhydrite	1,40
C3Acub	Qc3acub	15,00
CaO	QCaO	4,40
Ferrite	QFerrite	9,00
K2SO4	QK2SO4	2,30
MICROCLINE_maximum	Qmicromax	2,00
Mayenite	QMayenite	6,20
Merwinite	QMerwinite	6,80
MgO	QMgO	1,60
PLAGIOCLASE_OligoclaseAn16	Qplag16an	9,00
Portlandite	QPortlandite	10,00
Quartz	Qquartz	8,00
betaC2S	QbetaC2S	20,00
Weighted total		95,70

Tabella 5.4: Stima delle percentuali in massa delle componenti individuate nell'LC3 trattato ad alta temperatura

Molte delle fasi presenti nella miscela di OPC compaiono anche nell'LC3, anche se in percentuali diverse. La percentuale di belite ed alite (C_2S e C_3S) è sensibilmente minore rispetto a quella trovata nell'OPC (oltre il 50 %). La spiegazione può essere ricondotta alla minore percentuale di cemento Portland nella miscela, ridotta al 55 %. Considerando il quantitativo di Portland di poco superiore alla metà rispetto alla miscela di OPC senza sostituenti, il processo di dissoluzione di C_3S e C_2S non dipende dalla presenza dell'argilla calcinata e del carbonato di calcio (sono gli alluminati che reagiscono con la parte carboniosa), pertanto ci si aspetta che anche il quantitativo di alite e belite sia circa la metà rispetto a quello rilevato nell'OPC. Tale ipotesi trova una parziale conferma, in quanto la percentuale di C_2S trovata nell'OPC è del circa 46 %, a fronte del 20 % dell'LC3. Se si considera anche la fase di C_3S , che non è stata rilevata nel pattern di diffrazione LC3 (si ricorda che i segnali relativi al C_3S possono essere parzialmente sovrapposti a quelli del C_2S), la percentuale totale di silicati di calcio per la miscela di OPC è del circa 53 %, sempre a fronte del 20 % relativo al LC3.

In una miscela LC3, gli alluminati svolgono un ruolo fondamentale, in quanto reagiscono con la frazione carboniosa data dal carbonato di calcio per formare emicarboalluminati e monocarboalluminati. Stando alle analisi XRD, ad alta temperatura non sembra esservi traccia di

questi ultimi, e questo trova conferma anche nei dati provenienti dalla letteratura, secondo cui la loro decomposizione avviene a circa 300°C [18]. Di contro però, la letteratura sostiene che ad alte temperature avvenga la formazione di gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) che risulta stabile anche nell'intorno dei 900°C, ma che non è stata rilevata in sede di analisi XRD. La percentuale relativa al C_3A (circa 15 %) è doppia rispetto a quella ottenuta per l'OPC (circa 8 %). Sebbene tale percentuale sia di poco superiore all'intervallo di concentrazione tipico della C_3A per un cemento Portland (5 % - 10 %), il fatto che la quantità sia doppia rispetto alla miscela di OPC suggerisce che alcune fasi alluminatiche provenienti dall'argilla calcinata siano stabili ad alte temperature. Considerato quanto affermato sulla gehlenite secondo la letteratura, non si esclude la presenza di una percentuale ridotta di quest'ultima, i cui segnali sarebbero però confusi tra i picchi relativi alle altre fasi.

Si osserva inoltre la formazione di merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) in una percentuale di poco inferiore al 7 %. Dalla letteratura emerge che questa è una fase ad alta temperatura che viene talvolta individuata in miscele contenenti metacaolino come sostituto del Portland [19].

Alcune delle altre fasi rilevate sono caratteristiche della composizione dell'argilla utilizzata per la miscela, analizzata nella sezione 5.1.1. La principale è senza dubbio il quarzo. Rispetto alla percentuale presente nell'argilla (circa il 30 %), il quantitativo di quarzo è circa dell' 8 % nella miscela LC3, quindi circa un terzo. Considerando che la percentuale di argilla nella miscela è del 30 %, è lecito pensare che alcune fasi resistenti alle alte temperature come il quarzo compaiano con una percentuale ridotta di un terzo rispetto a quella rilevata dall'analisi della polvere di argilla, pertanto i dati relativi al quarzo nell'argilla e nella miscela sono compatibili. È possibile che il quarzo rilevato ad alta temperatura sia un quarzo β , che si forma circa a 570°C e rappresenta un enantiomorfo del quarzo α riscontrabile invece a temperature inferiori.

Altre fasi presenti nell'argilla e trovabili anche ad alta temperatura sono il plagioclasio e il microclino. Come buona parte dei feldspati, essi resistono alle alte temperature, pertanto non sorprende la loro presenza in tale diffrattogramma, in percentuali leggermente minori rispetto a quelle ricavate nel corso dell'analisi XRD dell'argilla.

Per quanto riguarda la percentuale di portlandite, ferrite, calce, anidrite, K_2SO_4 si rimanda alle considerazioni fatte nella sezione 5.1.3. Seppur con percentuali leggermente diverse, stando alla letteratura, tendenzialmente non avvengono processi tali da giustificare differenze di concentrazione tra prima e dopo il trattamento termico. Anche per la mayenite è possibile fare simili considerazioni, supportate dall'assenza di segnali relativi alla katoite, che si sarebbe formata a temperature più basse e che si sarebbe poi decomposta a circa 400°C per formare la stessa mayenite.

5.1.5 Miscela con Kunkur fines trattata a 750°C

Nella figura 5.5 è riportato il diffrattogramma relativo alla miscela ternaria con l'utilizzo di Kunkur fines a seguito dell'esposizione a 750°C per un'ora all'interno di un'apposita muffola. Il Kunkur sostituisce il carbonato di calcio nella miscela LC3, mantenendo invariate le percentuali di composizione (15 %). La tabella 5.5, tratta dallo stesso software, rappresenta una stima delle percentuali delle componenti mineralogiche individuate.

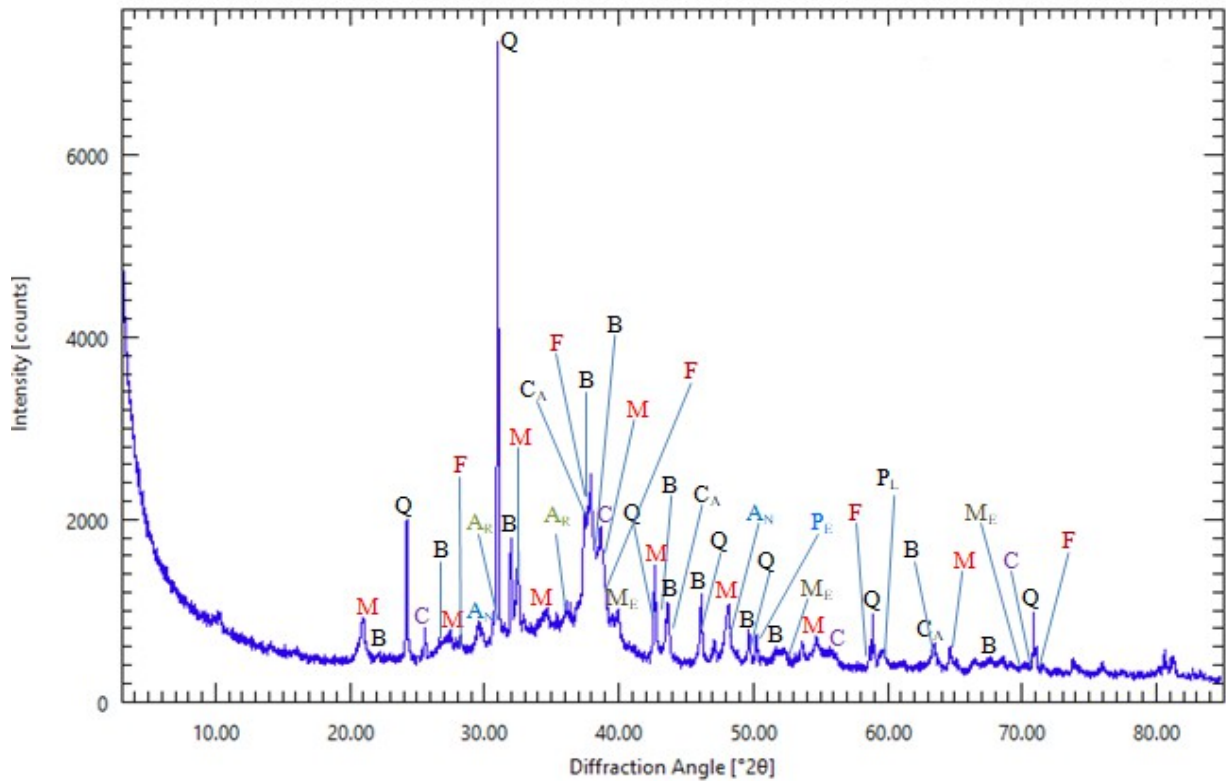


Figura 5.5: Pattern di diffrazione a raggi X per la polvere del campione di miscela con Kunkur fines trattato ad alta temperatura.
 Legenda: A=alite (C_2S); A_N =anidrite; A_R =arcanite; B=belite(C_3S); C=celite (C_3A); C_A =calce; F=ferrite; M=mayenite;
 M_C =microclino M_E =merwinite P_E =periclasio; P_L =plagioclasio

	Quantity Goal	ase Quantity (wt-
Anhydrite	QAnhydrite	0,86
C3Acub	Qc3acub	14,88
CaO	QCaO	1,14
Ferrite	QFerrite	7,19
K2SO4	QK2SO4	2,26
MICROCLINE_maximum	Qmicromax	7,79
Mayenite	QMayenite	10,94
Merwinite	QMerwinite	7,55
MgO	QMgO	2,16
PLAGIOCLASE_OligoclaseAn16	Qplag16an	8,70
Quartz	Qquartz	13,62
betaC2S	QbetaC2S	22,91
Weighted total		100,00

Tabella 5.5: Stima delle percentuali in massa delle componenti individuate nella miscela con Kunkur trattato ad alta temperatura

Le somiglianze tra le concentrazioni percentuali delle fasi mineralogiche nell'LC3 e nella miscela con Kunkur sono evidenti. La differenza principale sta nell'assenza della portlandite tra le fasi rilevate per la miscela con Kunkur. Nell'analisi dello spettro XRD della miscela di cemento Portland trattata ad alta temperatura (sezione 5.1.3) si accenna ai processi che la portlandite subisce alle alte temperature, secondo cui il quantitativo di portlandite presente a seguito del trattamento termico dipende dalle condizioni di formazione della portlandite primaria e secondaria, oltre che dalla loro velocità di deidratazione, che a sua volta può dipendere dalla dimensione delle particelle. È possibile che in questo caso i processi di deidratazione della portlandite primaria e secondaria abbiano causato l'assenza della fase portlanditica. Il processo di parziale reidratazione che si può manifestare una volta terminato il trattamento termico, ossia quando il campione viene inevitabilmente esposto alle condizioni ambientali di temperatura ed umidità, può in questo caso non essere avvenuto, o aver causato la formazione di una quantità di portlandite non rilevabile mediante XRD. Un'altra delle ipotesi da considerare è l'effettiva presenza di portlandite, il cui segnale sia sovrapposto ad altri relativi a fasi diverse, che quindi non ne hanno consentito la rilevazione.

Oltre alle fasi presenti, anche le concentrazioni sono molto somiglianti a quelle trovate nella miscela LC3. Alcune fasi come il quarzo, il plagioclasio e il microclino (resistenti alle alte

temperature impiegate nel test svolto) risultano comuni tra l'argilla calcinata e la polvere di Kunkur, analizzate nelle sezioni 5.1.1 e 5.1.2. Nella miscela con polvere di Kunkur, quest'ultima rappresenta il 15 % in massa, mentre l'argilla calcinata il 30 %, in quanto la formulazione richiama quella di un tipico LC3 con il Kunkur a sostituzione del carbonato di calcio. Pertanto, rispetto al quantitativo di quarzo, plagioclasio e microclino individuato nelle polveri di argilla e Kunkur, ci si aspetta che la percentuale in questa miscela corrisponda circa alla somma del 15 % del quantitativo trovato nel Kunkur con il 30 % del quantitativo trovato nelle argille. Questo non si verifica in maniera rigorosa, ma si denota come il quantitativo di quarzo e microclino nella miscela con Kunkur sia superiore rispetto a quello individuato nel LC3. Eventuali imprecisioni possono essere dovuti all'individuazione errata di alcuni segnali e a stime errate della percentuale di composizione delle varie fasi.

Si denota, inoltre, l'assenza della calcite nel pattern di diffrazione, presente invece in quello relativo alle Kunkur fines. La calcite, chimicamente CaCO_3 , svolge un ruolo fondamentale nello sviluppo delle proprietà meccaniche reagendo con gli alluminati dell'argilla per formare carboalluminati. È ipotizzabile in questo caso la progressiva deidratazione della portlandite primaria tra i 300°C e i 450°C , e di quella secondaria al di sopra dei 600°C . Inoltre, il CaCO_3 , oltre a rappresentare un reagente nel processo di formazione dei carboalluminati, ad alte temperature si converte in CaO e in parte può contribuire alla formazione di fasi di alta temperatura come merwinite e mayenite. Questi processi possono quindi aver ridotto al minimo il contenuto di fase calcitica o di carbonato di calcio stesso.

L'analisi XRD delle Kunkur fines rivela anche la presenza del quasi 10 % di illite. Quest'ultima rappresenta un minerale a strati misti nel quale si succedono strati di tipo montmorillonite e strati di tipo muscovite, seppur leggermente modificata. Stando alla letteratura, il processo di amorfizzazione dell'illite è apprezzabile a poco più di 900°C , al di sopra dei quali si riconosce il progressivo abbassamento dei segnali e la conseguente perdita di cristallinità, che la rende un buon SCM. A circa 580°C invece, l'illite subisce un processo di deidrossilazione [20, 21]. La mancata rilevazione dell'illite nell'analisi XRD può essere dovuta ad un processo di amorfizzazione già cominciato a temperature inferiori, che unito alla ridotta quantità riscontrata nella polvere di Kunkur, può aver causato un segnale poco visibile. L'ipotesi più probabile è quella del possibile overlap di segnali XRD con altre fasi, in particolare con il quarzo o il CaO [22]

5.2 Simulazioni delle transizioni di fase a seguito del trattamento termico

Tramite il software *Factsage* è stata realizzata una simulazione delle fasi che si ottengono nelle

miscele ottenute. È necessario premettere che i database nel software possono fornire possibili combinazioni di specie chimiche che si possono formare a determinate condizioni date come input tramite informazioni riguardanti modelli ottimizzati per il calcolo dell'energia libera di Gibbs delle fasi in soluzione, e proprietà stoichiometriche ottenute da compilazioni standard.

5.2.1 Miscela di cemento Portland trattata a 750°C

La simulazione *Factsage* delle fasi ottenibili a 750°C per una miscela di OPC è riportata nella tabella 5.6.

<i>Fase</i>	K_2SO_4 (s)	$K_3Na(SO_4)_2$ (s)	$CaSO_4$ (s)	MgO (s)	CaO (s)	$Na_2Ca_8Al_6O_{18}$ (s)	Ca_2SiO_4 (s)	$Ca_2Fe_2O_5$ (s)
<i>Percent.</i>	0,177	0,737	4,932	3,221	13,874	15,404	58,439	3,216

Tabella 5.6: Simulazione dei prodotti ottenuti dalla miscela di OPC sottoposta a trattamento termico a 750°C secondo il software Factsage

Alcuni dei prodotti riportati dalla simulazione si ritrovano anche nel pattern di diffrazione analizzato sopra. In particolare, la fase di K_2SO_4 si ritrova in percentuale leggermente ridotta, ma comunque minore all'1%.

Si trova una certa coerenza anche tra i valori relativi al MgO e CaO , che si discostano rispettivamente di circa l'1 % e 4 % rispetto ai valori rilevati mediante XRD.

Nella simulazione si consta inoltre una fase di silicato di calcio, con una percentuale consistente poco al di sotto del 60 %. Sommando le percentuali delle fasi dei silicati di calcio ottenute nella simulazione XRD, si ottiene una percentuale del circa 53 %, simile a quella della simulazione. Quest'ultima però, forse a causa di vincoli stechiometrici imposti dal database, si riferisce alla formula Ca_2SiO_4 , cioè silicato dicalcico, mentre il C_3S prevede la presenza di tre ioni calcio dati dalle tre moli di CaO legate al silicato.

Sono presenti due fasi solfatiche, rispettivamente $K_3Na(SO_4)_2$ e $CaSO_4$. In particolare il $CaSO_4$ può essere associato alla fase di anidrite (solfato di calcio anidro), mentre il software elabora anche la presenza di solfato di sodio e potassio che non viene rilevata esplicitamente nell'analisi XRD. Inoltre, la percentuale di fasi solfatiche relative alla simulazione è di poco inferiore al 6%, mentre nell'analisi XRD è stato registrato un 1.23 % di anidrite.

Nella simulazione è presente anche una fase ferrica ($Ca_2Fe_2O_5$), che può essere associata all'unica fase contenente ferro rilevata nella simulazione, ossia la ferrite, la quale però presenta un

quantitativo percentualmente superiore al doppio rispetto a quello riportato nella simulazione.

Stando alla simulazione, è presente anche una fase di C₃A sodico. Tra le fasi che presentano alluminati di calcio nella loro composizione vi è la katoite (alluminosilicato di calcio idrato, Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈), la mayenite (gruppo di minerali basati sulla formula Ca₁₂Al₁₄O₃₂), ai quali si può aggiungere il C₃A. Sommando le loro percentuali si ottiene circa il 18 % della composizione, a fronte del circa 15 % della fase individuata tramite la simulazione. Tuttavia, in esse non vi è traccia di sodio, come suggerisce invece la fase indicata dall'elaborazione.

La differenza principale sta nella portlandite (idrossido di calcio, Ca(OH)₂), che non è stata calcolata dalla simulazione ma è presente nell'analisi XRD per reidratazione della CaO.

5.2.2 Miscela LC3 trattata a 750°C

La simulazione *Factsage* delle fasi ottenibili a 750°C per una miscela LC3 è riportata nella tabella 5.7.

<i>Fase</i>	K₂SO₄ (s)	CaSO₄ (s)	Na₂Ca₈Al₆O₁₈ (s)	Ca₂SiO₄ (s)	Ca₃Si₂O₇ (s)	CaMgSi₂O₈ (s)	Ca₂Al₂SiO₇ (s)	Ca₂Fe₂O₅ (s)
<i>Percent.</i>	0,416	2,795	11,492	35,143	12,467	14,452	21,467	1,769

Tabella 5.7: Simulazione dei prodotti ottenuti dalla miscela LC3 sottoposta a trattamento termico a 750°C secondo il software Factsage

Anche in questo caso ci sono delle compatibilità tra la simulazione e l'analisi XRD, come la presenza di K₂SO₄, che però avrebbe un quantitativo percentuale minore rispetto a quello ottenuto con l'XRD, superiore al 2 %.

La fase di CaSO₄ della simulazione è anche in questo caso associabile all'anidrite rilevata dall'XRD. In questo caso, la stima della simulazione è superiore rispetto al quantitativo ottenuto con l'analisi.

Considerando più in generale le fasi solfatiche presenti nella simulazione, ossia K₂SO₄ e CaSO₄, esse costituiscono poco più del 3 % della composizione totale. Questo dato è compatibile con la somma della concentrazione di anidrite e K₂SO₄ tratte dall'XRD (3.70 %).

Alcune delle fasi mineralogiche presenti nell'analisi XRD non trovano riscontro nella simulazione. L'ipotesi più probabile è che la simulazione del software abbia elaborato la chimica che sottende le fasi mineralogiche presenti nella miscela, per produrre in output delle fasi che non corrispondono a quelle effettivamente riscontrate nell'analisi XRD. Un esempio è il quarzo, chimicamente SiO₂, che non compare esplicitamente nella simulazione; oppure le fasi di CaO e MgO, che rappresentano in

totale circa il 6 % della concentrazione totale trovata dall'analisi XRD, non sono state considerate nella simulazione. Questo spiegherebbe anche la concentrazione delle fasi di silicato di calcio della simulazione (Ca_2SiO_4 e il $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) la cui percentuale totale supera il 47 %, mentre l'unica fase corrispondente riscontrabile nell'analisi XRD è il C_2S , la cui concentrazione è del 20 %. Il quantitativo di merwinite, ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$), di poco inferiore al 7 %, è di poco inferiore alla metà di quello indicato nella simulazione (14,452 %). Inoltre, quest'ultima rappresenta l'unica fase elaborata dal software che presenta del magnesio, mentre dall'analisi XRD il magnesio comporrebbe anche la fase di MgO . Per questo caso di studio, la simulazione e l'analisi XRD mostrano complessivamente incompatibilità.

5.2.3 Miscela con Kunkur fines trattata a 750°C

La simulazione *Factsage* delle fasi ottenibili a 750°C per una miscela LC3 è riportata nella tabella 5.8.

<i>Fase</i>	K_2SO_4 (s)	CaSO_4 (s)	$\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{O}_{18}$ (s)	CaSiO_3 (s)	$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (s)	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (s)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (s)	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (s)
<i>Percent.</i>	0,770	2,565	11,492	18,838	12,092	4,309	42,400	7,539

Tabella 5.8: Simulazione dei prodotti ottenuti dalla miscela LC3 sottoposta a trattamento termico a 750°C secondo il software Factsage

Quanto affermato riguardo alla simulazione relativa alla miscela LC3 può essere riproposto anche per la miscela con Kunkur. La presenza di K_2SO_4 è riscontrata sia nell'analisi XRD sia nella simulazione, anche in questo caso con percentuali diverse (2,226 % nell'XRD, 0,770 % nella simulazione).

Lo stesso dicasi per le fasi solfatiche presenti nello spettro XRD (anidrite e K_2SO_4), la cui somma è di poco superiore al 3 %, compatibile con il quantitativo totale di fasi solfatiche elaborato dalla simulazione (K_2SO_4 e CaSO_4 , circa 3,2 %).

Anche in questo caso è visibile l'incompatibilità tra le fasi mineralogiche rilevate nell'XRD e quelle elaborate dalla simulazione. Tuttavia alcune delle fasi presenti nella simulazione possono trovare riscontro con alcuni dati relativi all'XRD. La fase CaSiO_3 è chimicamente un silicato di calcio, che, seppur con una composizione chimica e una stechiometria differenti, può essere comparato con la fase di C_2S . A supporto di tale affermazione vi è una scarsa discrepanza tra i quantitativi percentuali (18 % per la fase elaborata dalla simulazione, a fronte del circa 22 % di C_2S). La fase di

$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ha la stessa formulazione chimica della merwinite, la quale nella simulazione ha una concentrazione superiore di poco superiore al 4 % rispetto a quella riscontrata nell'XRD. Tale discrepanza non è particolarmente grande, ma in relazione ai quantitativi elaborati (circa 12 % per la fase simulata e 7.55 % per la merwinite secondo XRD), l'errore percentuale è sensibilmente più importante.

5.3 Proprietà meccaniche delle miscele

I casseri in teflon per le miscele realizzate sono costituiti da sei vani, che corrispondono a sei campioni ottenibili. Dopo essere stati scasserati, tutti i campioni sono stati lasciati a maturare per 28 giorni, al termine dei quali sono stati compiuti i test sulle performance meccaniche.

Prima di essere sottoposti a tali prove, tre campioni su sei per ogni miscela sono stati messi in forno per il trattamento a 750°C per un'ora, simulando le condizioni di un incendio, mentre gli altri tre sono stati analizzati senza il trattamento, per verificare eventuali modifiche alle performance meccaniche dovute all'alta temperatura.

Le due miscele in analisi, le cui composizioni sono riportate nella sezione 4.2, sono state realizzate in momenti diversi, ed in entrambi i casi è stata prodotta una miscela di controllo di cemento Portland, che consentisse un confronto tra le proprietà meccaniche di quest'ultimo con le miscele nelle medesime condizioni (prima e dopo il trattamento termico).

Pertanto, le miscele di cemento Portland realizzate sono due, una di confronto per la miscela LC3 e una per la miscela con Kunkur. Questo è il motivo per cui si hanno due set di valori distinti per l'OPC.

5.3.1 Resistenza a compressione

Nella tabella 5.9 si riportano i valori del carico di rottura in Newton e delle resistenze a compressione in megaPascal dei campioni analizzati prima e dopo il trattamento termico, con relative medie e deviazioni standard.

<i>PRE trattamento termico</i>	<i>OPC 1</i>		<i>LC3</i>		<i>OPC 2</i>		<i>Kunkur</i>	
	σ_m (MPa)	Fm (N)	σ_m (MPa)	Fm (N)	σ_m (MPa)	Fm (N)	σ_m (MPa)	Fm (N)
	32,75	52400	33,09	52944	39,50	63200	28,71	45936
32,33	51728	40,23	64368	47,18	75488	35,01	56016	

	49,03	78448	33,38	53408	44,32	70912	35,64	57024
Media	38,04	60858,67	35,57	56906,67	43,67	69866,67	33,12	52992,00
σ	7,78	12440,56	3,29	5279,36	3,17	5070,72	3,12	5006,29

POST trattamento termico	OPC 1		LC3		OPC 2		Kunkur	
	σ (MPa)	Fm (N)	σ (MPa)	Fm (N)	σ (MPa)	Fm (N)	σ (MPa)	Fm (N)
	19,70	31520	14,63	23408	20,05	32080	23,50	37600
	15,35	24560	17,46	27936	20,46	32736	23,80	38080
	16,54	26464	16,95	27120	18,56	29696	23,98	38368
Media	17,20	27514,67	16,35	26154,67	19,69	31504	23,76	38016
σ	1,84	2936,93	1,23	1970,55	0,82	1306,19	0,19	316,78

Tabella 5.9: Risultati delle prove di resistenza a compressione effettuati sui campioni di miscele di OPC, LC3 e cemento con Kunkur a 28 giorni di maturazione. Sono specificate le resistenze (σ) in MPa, il carico di rottura (Fm) in N, le medie e le deviazioni standard calcolate per i risultati relativi a ogni miscela, prima e dopo il trattamento termico

Confronto OPC 1 - OPC 2

Un primo confronto è stato fatto tra le due miscele di cemento Portland prima del trattamento ad alta temperatura (Fig. 5.6), e la stessa comparazione è stata eseguita tra le stesse dopo il trattamento (Fig 5.7).

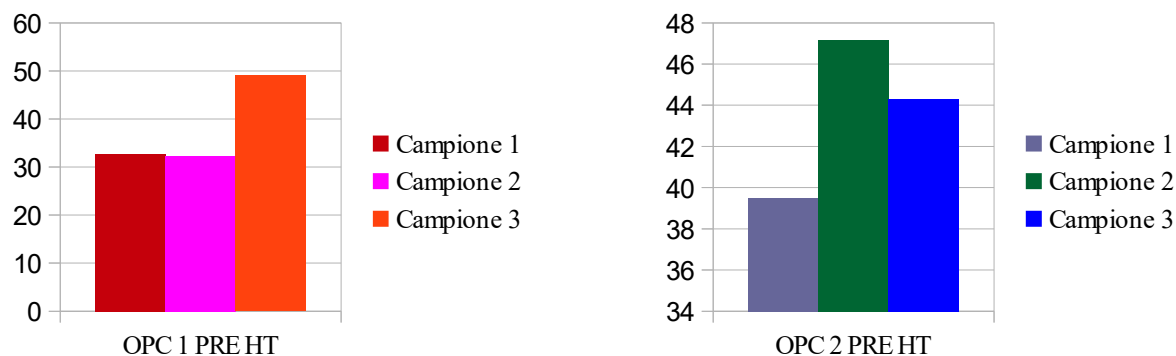


Figura 5.6: Istogrammi di confronto delle resistenze a compressione dei due Portland prima del trattamento termico

La differenza tra i valori medi delle resistenze a compressione dei due OPC prima del trattamento termico è di circa 5N, che può essere imputata a condizioni di maturazione leggermente diverse, riguardo ad esempio la temperatura, considerati i diversi periodi dell'anno in cui sono state realizzate.

Il primo OPC mostra un primo valore di resistenza di 49,03 MPa mentre gli altri due poco sopra i

32 MPa, suggerendo qualche anomalia durante la prima misura. Tuttavia osservando i valori relativi al secondo OPC, non si esclude che le anomalie siano rappresentate dai due dati poco sopra i 32 MPa, che risulterebbero quindi sottostimati. Il numero di dati a disposizione è però limitato per poter trarre una conclusione. La media delle resistenze a compressione ottenute tra le due miscele di OPC è 40,86 Mpa.

Si osserva una grande dispersione tra i valori dei tre campioni relativi alle singole miscele, nonostante le stesse condizioni di produzione e di conservazione. Si può imputare questa differenza ad allineamenti diversi dei campioni rispetto alla pressa, procedimento svolto manualmente con l'ausilio di una livella.

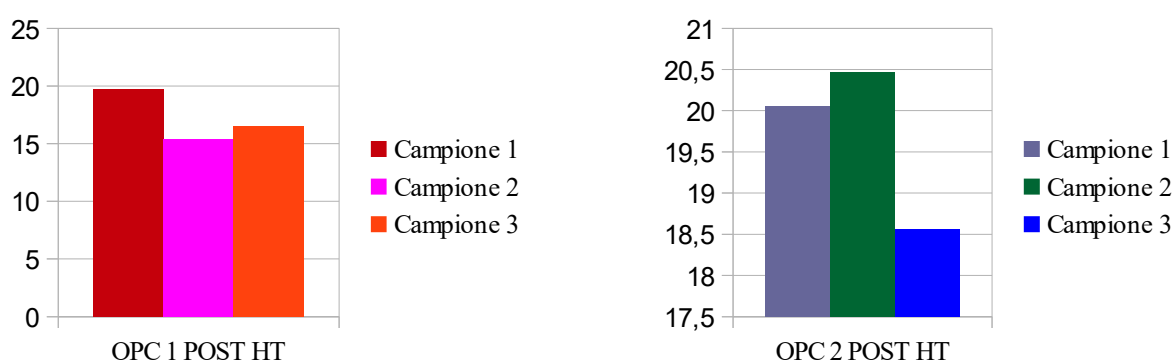


Figura 5.7: Istogrammi di confronto delle resistenze a compressione dei due Portland dopo il trattamento termico

I valori medi delle resistenze a compressione dei due OPC dopo il trattamento termico si differenziano di poco più di 2 N, a conferma della compatibilità tra i dati relativi alle due miscele. Non si apprezzano ampie dispersioni tra i valori delle resistenze relative alle singole miscele, a supporto dell'ipotesi che il valore particolarmente elevato ottenuto per la prima miscela di OPC prima del trattamento termico (49.03 MPa) possa rappresentare un'anomalia. Un'ulteriore ipotesi riguarda il comportamento differente da parte di campioni di una stessa miscela esposti all'alta temperatura. Questo aspetto è stato indagato eseguendo un confronto tra le medesime miscele di cemento Portland prima e dopo il trattamento, per osservare come l'alta temperatura causi un cambiamento dei valori di resistenza a compressione (Fig. 5.8, Tab. 5.10).

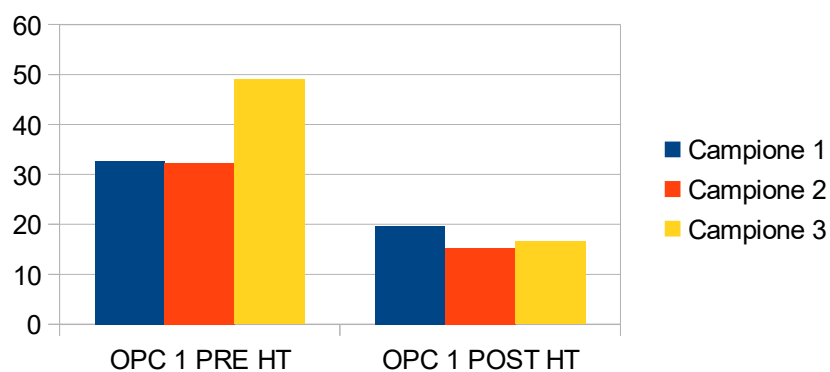


Figura 5.8: Istogrammi di confronto delle resistenze a compressione della prima miscela di OPC 1 prima e dopo il trattamento termico

	Campione 1	Campione 2	Campione 3
<i>Diminuzione resistenza pre-post</i>	13,05	16,98	32,49
<i>Media diminuzione resistenza pre-post</i>	20,84		
<i>% diminuzione resistenza sul valore pre</i>	39,85 %	52,52 %	66,26%
<i>% diminuzione resistenza sul valore pre</i>	52,88 %		

Tabella 5.10: Diminuzione della resistenza dei campioni OPC 1 a seguito del trattamento ad alta temperatura, misurata in MPa e in percentuale

Per la prima miscela di Portland, la diminuzione di resistenza è fortemente condizionata da un valore di resistenza a compressione pre trattamento (49.03 MPa) molto distante rispetto agli altri due, di poco sopra i 32MPa. La diminuzione media percentuale della resistenza a compressione di un OPC di questo tipo si assesta su un valore poco superiore al 50% a seguito di un'esposizione a 750°C per un'ora. Questo dato trova riscontro in letteratura, secondo cui già a partire dai 600°C la resistenza a compressione sembra stabilizzarsi su un valore corrispondente al 50% della resistenza a temperatura ambiente [23]. L'esposizione alle alte temperature ha provocato delle fratture visibili ad occhio nudo che hanno senz'altro conferito una maggiore fragilità al sistema. Inevitabilmente, i valori di resistenza a compressione ne hanno risentito.

Si considera ora la seconda miscela di cemento Portland realizzata (Fig. 5.9, Tab. 5.11).

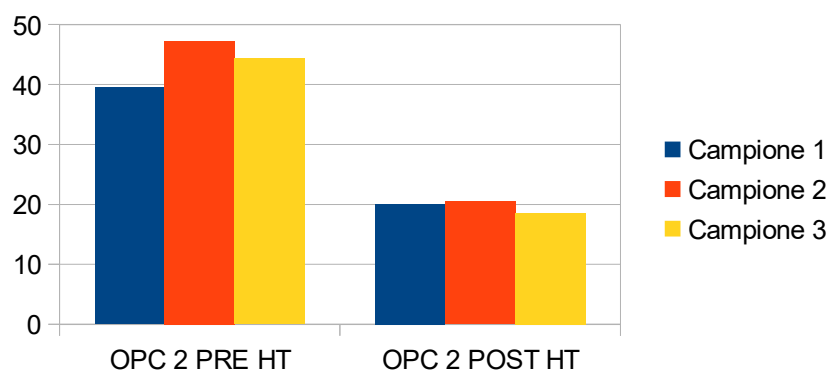


Figura 5.9: Istogrammi di confronto delle resistenze a compressione della prima miscela di OPC 2 prima e dopo il trattamento termico

	Campione 1	Campione 2	Campione 3
<i>Diminuzione resistenza pre-post</i>	19,45	26,72	25,76
<i>Media diminuzione resistenza pre-post</i>	23,97		
<i>% diminuzione resistenza sul valore pre</i>	49,24 %	56,63 %	58,12 %
<i>% diminuzione resistenza sul valore pre</i>	54,66 %		

Tabella 5.11: Diminuzione della resistenza dei campioni OPC 2 a seguito del trattamento ad alta temperatura, misurata in MPa e in percentuale

Per la miscela di OPC 2, la minor dispersione dei dati relativi alle resistenze a compressione prima del trattamento termico, rende più omogenei i valori di diminuzione delle resistenze per ciascun campione. Anche in questo caso, la diminuzione percentuale della resistenza dovuta all'alta temperatura si attesta su un valore poco superiore al 50% del valore pre trattamento.

Confrontando i valori di diminuzione della resistenza ottenuti per le due miscele, si trova una buona compatibilità, che permette di calcolare un valore percentuale medio che fungerà da riferimento per il confronto con le miscele ternarie formulate per questo studio (Tab. 5.12).

	OPC 1	OPC 2
<i>Diminuzione resistenza pre-post</i>	20,84	23,97
<i>Media diminuzione resistenza pre-post</i>	22,41 MPa	
<i>% diminuzione resistenza sul valore pre</i>	52,88 %	54,66 %

<i>% diminuzione resistenza sul valore pre</i>	53,77 %
--	----------------

Tabella 5.12: Calcolo delle medie tra i valori medi di diminuzione di resistenza a compressione dei due OPC a seguito del trattamento ad alta temperatura, con relativi valori percentuali. Dopo il trattamento termico, la resistenza è circa la metà rispetto a prima. Questo valore farà da termine di confronto per le altre miscele formulate.

I risultati ottenuti sono in discreto accordo con i dati ricavati dalla letteratura. Alcuni studi riportano che il cemento Portland perda circa la metà della sua resistenza a compressione se sottoposto ad una temperatura di circa 600°C [24].

La perdita di resistenza a compressione può essere considerata un'importante misura del grado di danneggiamento del cemento esposto ad alta temperatura. Il valore della resistenza di una miscela non sottoposta ad alte temperature deriva dalla coesistenza di C-S-H amorfo e cristallino, le cui particelle sono ben coese [25]. Nell'intervallo compreso tra i 400°C e i 600°C, la portlandite si decompone, causando il ritiro del calcestruzzo e la conseguente riduzione della resistenza [26]. Si ipotizza inoltre una progressiva decomposizione del C-S-H, che secondo alcuni studi dovrebbe iniziare intorno ai 450°C e progredire a temperature più alte [27]. In taluni casi si ipotizza l'avvenimento di un processo di reidratazione di alcune fasi anidre come la calce, oppure ricristallizzazione di altre come la portlandite o l'ettringite che avvengono a trattamento terminato, ossia quando la temperatura del sistema si abbassa e il campione viene esposto all'umidità ambientale. Queste condizioni consentono un parziale recupero delle performance meccaniche del cemento esposto alle alte temperature, in quanto si formano dei prodotti di idratazione definiti "secondari" che riempirebbero una parte dei pori presenti nella struttura [28].

Confronto OPC - LC3

Il termine di confronto della miscela di tipo LC3 è l'OPC 1, in quanto realizzati contemporaneamente e nelle medesime condizioni.

Il primo confronto proposto è tra l'OPC e l'LC3 prima del trattamento ad alta temperatura (Fig. 5.10), e la stessa comparazione è stata eseguita tra le suddette miscele dopo il trattamento (Fig. 5.11). I valori di riferimento sono quelli della tabella all'inizio della sezione 5.3.1.

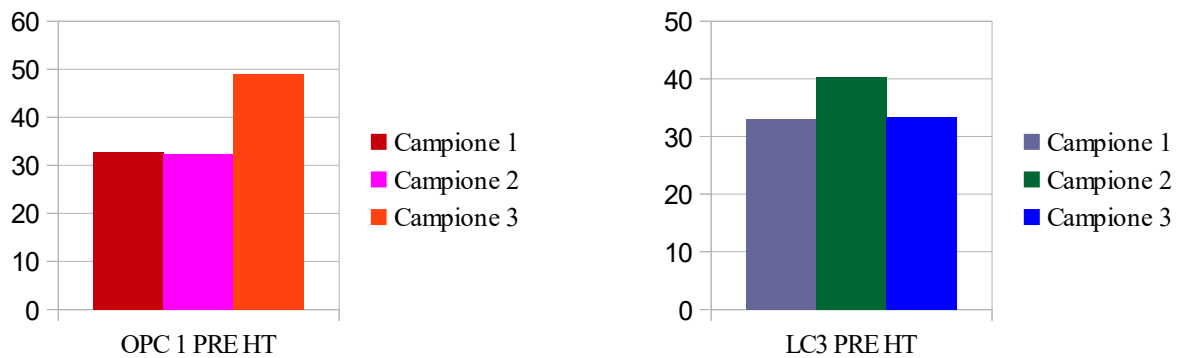


Figura 5.10: Istogrammi di confronto tra le resistenze a compressione dell'OPC 1 e dell'LC3 prima del trattamento termico

I valori medi delle resistenze a compressione dell'OPC 1 e dell'LC3 prima del trattamento termico si differenziano di circa 3N. Questo divario può essere imputato alla composizione delle miscele, considerate le medesime condizioni di maturazione, ma la differenza contenuta dimostra lo sviluppo di buone resistenze meccaniche da parte di miscele LC3 di questo tipo. La presenza di quarzo, che a basse temperature rappresenta la fase inerte, conferisce solidità al campione, limitandone rottura e microframmentazione. In letteratura si trovano dei valori di resistenza anche più elevati [29, 30] per miscele LC3 a simili percentuali di sostituzione del Portland e simili ratei acqua/cemento. Supponendo che i primi due i valori relativi alle resistenze dell'OPC siano sottostimati (32,75 MPa e 32,33 MPa), considerando quindi il valore di resistenza medio ricavato dalle due miscele di OPC realizzate (40,86 MPa), la resistenza media della miscela di LC3 è leggermente inferiore.

Il secondo valore relativo al LC3 (40,23 MPa) si differenzia di circa 7N rispetto agli altri due (33,09 MPa e 33,38MPa) che invece risultano concordi. Anche questo può suggerire qualche anomalia durante la misura, imputabile ad allineamenti diversi dei sostegni su cui la pressa ha agito nel corso delle prove. Tuttavia, non si registra una grande dispersione tra i valori ottenuti.

Si analizza nell'istogramma sottostante le differenze tra OPC e LC3 dopo l'esposizione ad alta temperatura.

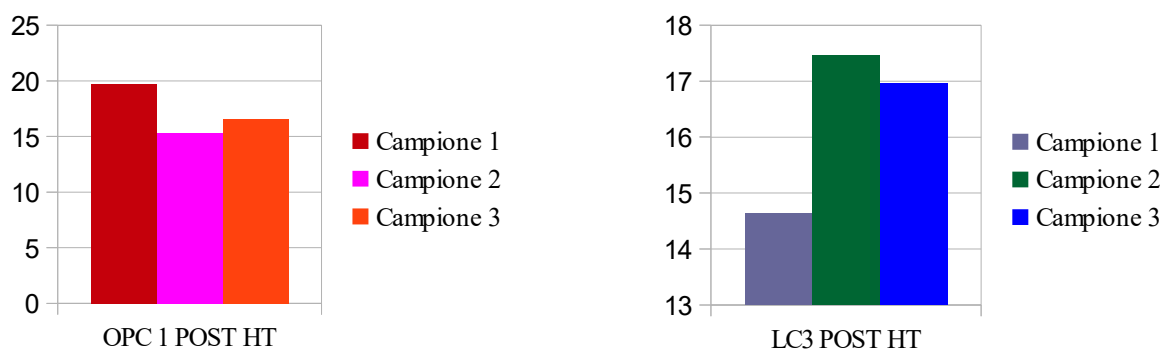


Figura 5.11: Istogrammi di confronto tra le resistenze a compressione del OPC 1 e del LC3 dopo il trattamento termico

I valori medi delle resistenze a compressione delle due miscele dopo il trattamento termico si differenzia di poco più di 1N. Le prestazioni dopo l'esposizione ad alta temperatura risultano comparabili.

Non compaiono dispersioni particolarmente ampie tra i valori delle resistenze relativi al singolo LC3, che presenta un picco prestazionale a 17,46 MPa corrispondente al campione che prima del trattamento aveva sviluppato una resistenza di 40,23 MPa, leggermente superiore agli altri due dati. Lo studio della diminuzione della resistenza del LC3 a seguito del trattamento ad alta temperatura è riportato sotto (Fig. 5.12, Tab. 5.13).

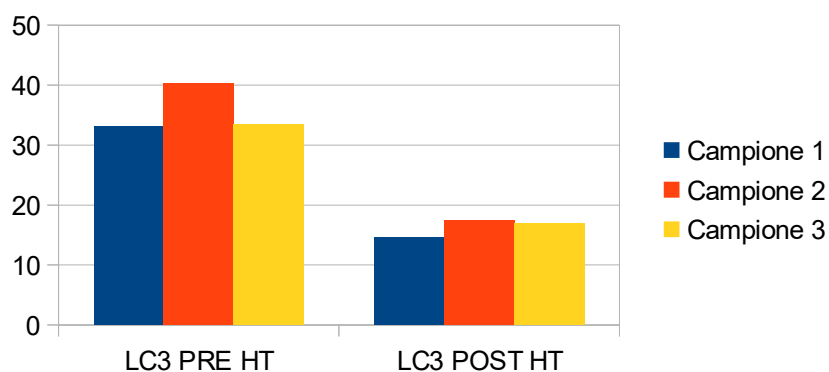


Figura 5.12: Istogrammi di confronto delle resistenze a compressione della miscela di LC3 prima e dopo il trattamento termico

	Campione 1	Campione 2	Campione 3
<i>Diminuzione resistenza pre-post</i>	18,46	22,77	16,43
<i>Media diminuzione resistenza pre-post</i>	19,22		
<i>% diminuzione resistenza</i>	55,78 %	56,60 %	49,22 %

<i>sul valore pre</i>			
<i>% diminuzione resistenza sul valore pre</i>	53,87 %		

Tabella 5.13: Diminuzione della resistenza dei campioni di LC3 a seguito del trattamento ad alta temperatura, misurata in MPa e in percentuale

La resistenza a compressione diminuisce di un quantitativo piuttosto comparabile tra i tre campioni. Il valore medio è di poco inferiore rispetto a quello ricavato per l'OPC (22,87 MPa) ottenuto dalla media dell'OPC 1 (20,84 MPa) e dell'OPC 2 (23,87 MPa), entrambi superiori alla misura ricavata per il LC3.

Il dato relativo alla diminuzione percentuale della resistenza trova riscontro in letteratura [31, 18]. La reazione tra argilla calcinata e carbonato di calcio porta alla formazione di carboalluminati, che si insidiano nei pori e contribuiscono ad uno sviluppo della resistenza meccanica che ad alcune percentuali di sostituzione risulta paragonabile a quella dell'OPC [32]. Stando ai dati ottenuti, questa formulazione risulta inoltre mantenere un valore di perdita di resistenza simile a quella del Portland.

Lo studio della percentuale di diminuzione della resistenza rivela che il terzo campione si discosta dall'andamento tracciato dai primi due al di sopra del 55%. La media dei tre valori dà un risultato molto simile a quello ottenuto per il Portland, la cui media tra OPC 1 e OPC 2 è 53,77%, inferiore dello 0,1%. Queste prove rivelano una buona compatibilità tra OPC e LC3 in termini di diminuzione della resistenza a compressione e di effettivi valori di resistenza post trattamento a 750°C per un'ora.

Confronto OPC 2 – miscela con Kunkur fines

Il termine di confronto della miscela realizzata con le Kunkur fines è l'OPC 2, in quanto realizzati contemporaneamente e nelle medesime condizioni.

Un primo confronto è stato fatto tra l'OPC e la miscela con Kunkur prima del trattamento ad alta temperatura (Fig. 5.13), e la stessa comparazione è stata eseguita tra le stesse dopo il trattamento (Fig. 5.14). I valori di riferimento sono quelli della tabella all'inizio della sezione 5.3.1.

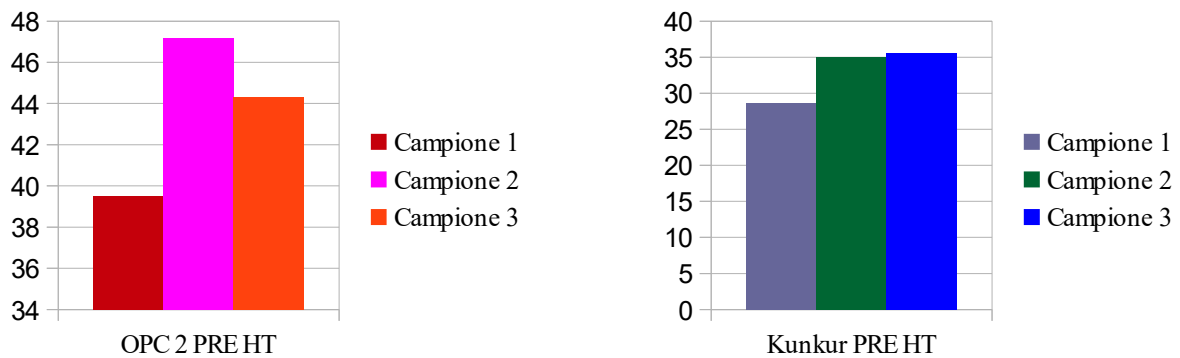


Figura 5.13: Istogrammi di confronto tra le resistenze a compressione del OPC 2 e del Kunkur prima del trattamento termico

I valori medi delle resistenze a compressione dell' OPC 2 e della miscela con Kunkur prima del trattamento termico si differenziano di circa 10 N. Anche in questo caso, l'influenza può essere data dalla composizione delle miscele. Come affermato per l'LC3, la presenza del quarzo può influire sullo sviluppo di resistenza, anche se, stando alle analisi XRD riportate nella sezione 5.1.2, esso supera di poco il 5 %. La fase calcitica rappresenta una fonte di carbonato di calcio per la produzione di carboalluminati reagendo con gli alluminati provenienti dalla caolinite, e con il C_3A proveniente dal Portland. Stando alle medie calcolate sulle resistenze, l'utilizzo del Kunkur consente di ottenere una miscela con resistenze meccaniche non paragonabili con quelle del Portland. Si osserva che due dei tre campioni di miscela con Kunkur sviluppano una resistenza superiore ai 35 MPa, poco al di sotto della media calcolata tra le resistenze dei campioni di OPC 1 e OPC 2 (40,86 MPa), ma al di sotto di tutti i valori ottenuti dai campioni di OPC 2.

Trattandosi di un nuovo caso di studio, non esistono in letteratura dati riguardanti questo materiale, ma alcuni studi riguardo la formulazione di leganti sostitutivi del Portland a base di caliche mostrano valori di resistenze minori a gradi di sostituzione simili (circa il 50%) [33, 34]. Rimane valida l'ipotesi di qualche errore di allineamento della pressa durante la misurazione.

Si analizza nell'istogramma sottostante le differenze tra OPC e miscela con Kunkur dopo l'esposizione ad alta temperatura.

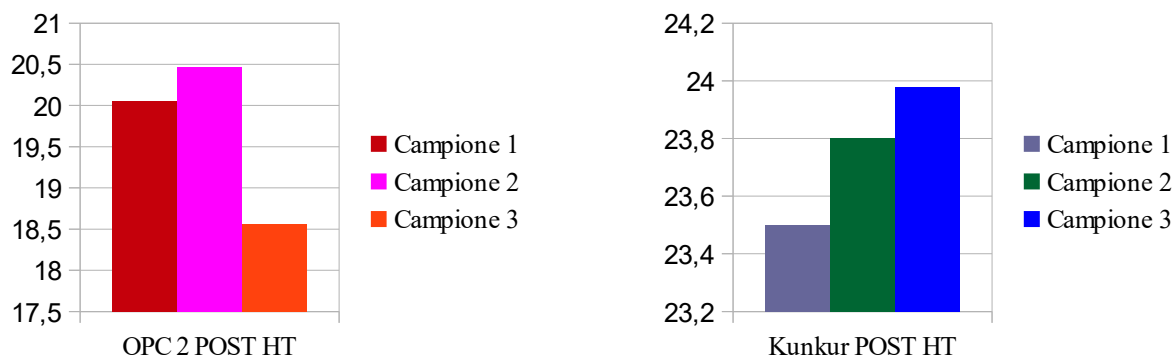


Figura 5.14: Istogrammi di confronto tra le resistenze a compressione del OPC 2 e del Kunkur dopo del trattamento termico

In questo caso, la resistenza media post trattamento a 750°C risulta più alta per la miscela con Kunkur rispetto al OPC 2 di circa 4N (23,76 MPa rispetto a 19,69 MPa). Il divario rispetto all' OPC si amplia se si considerano i dati delle resistenze relative all'OPC 1, più bassi rispetto all'OPC 2, anche se si valuta più attendibile il confronto con la seconda miscela di Portland in quanto prodotta e maturata nelle medesime condizioni del cemento con Kunkur.

La minima dispersione dei valori ottenuti per le resistenze per l'OPC 2 e per l'impasto con Kunkur fanno escludere possibili anomalie sulla misurazione.

Lo studio della diminuzione della resistenza della miscela con Kunkur a seguito del trattamento ad alta temperatura è riportato sotto (Fig. 5.15, Tab. 5.14).

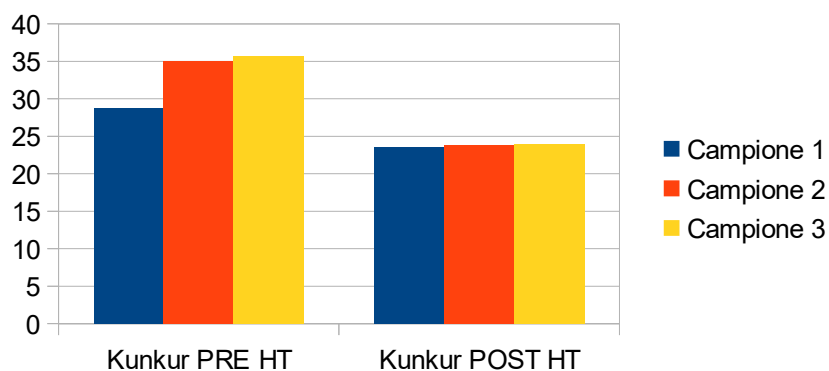


Figura 5.15: Istogrammi di confronto delle resistenze a compressione della miscela di cemento con Kunkur prima e dopo il trattamento termico

	Campione 1	Campione 2	Campione 3
Diminuzione resistenza pre-post	8,66	11,21	11,66

<i>Media diminuzione resistenza pre-post</i>	10,51		
<i>% diminuzione resistenza sul valore pre</i>	30,16 %	32,02 %	32,72 %
<i>% diminuzione resistenza sul valore pre</i>	31,63 %		

Tabella 5.14: Diminuzione della resistenza dei campioni di cemento con Kunkur a seguito del trattamento ad alta temperatura, misurata in MPa e in percentuale

La perdita di resistenza mostrata nella miscela con Kunkur è meno della metà rispetto a quella registrata per le miscele di OPC. Le prestazioni meccaniche vengono quindi intaccate molto meno rispetto al cemento Portland. Vista l'uniformità dei dati raccolti riguardo alle resistenze pre e post trattamento ad alta temperatura, anche i valori relativi alla perdita di resistenza risultano simili tra loro, e con essi le rispettive percentuali di diminuzione di resistenza rispetto al valore iniziale. Queste ultime sono più basse di circa 20 punti percentuali rispetto a quelle ottenute per l'OPC 2 e si attestano poco sopra il 30%.

Confronto LC3 – Kunkur fines

La miscela di tipo LC3 e quella con Kunkur sono state effettuate in momenti diversi, ma è opportuno un confronto relativo alla variazione delle loro resistenze meccaniche a seguito dell'esposizione ad alta temperatura. A questo scopo vengono riportati i dati relativi alle due miscele per un confronto diretto (Fig. 5.16).

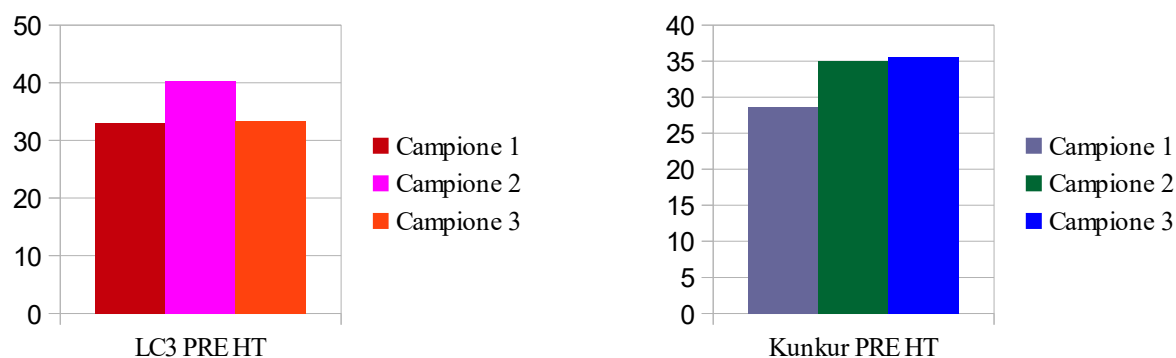


Figura 5.16: Istogrammi di confronto tra le resistenze a compressione del LC3 e del Kunkur prima del trattamento termico

I valori di resistenza media sono rispettivamente 35,57 MPa per la miscela LC3, e 33,12 MPa per la

miscela con Kunkur. Quest'ultima tende a sviluppare meno resistenza a compressione con questa formulazione, anche se i valori differiscono per poco più di 2N.

Il processo di calcinazione dell'argilla consente di ottenere metacaolinite reattiva, che può reagire con la parte di calcite (carbonato di calcio), presente nella stessa polvere di Kunkur per un 25% circa, per formare emicarboalluminati e monocarboalluminati. Avendo quindi una quantità aggiuntiva di caolinite rispetto alla miscela LC3 data dalle Kunkur fines, che ne contengono una percentuale del 45% (sezione 5.1.2), è lecito aspettarsi uno sviluppo maggiore di resistenza meccanica per la miscela con la Kunkur. Tuttavia, è probabile che la quantità di carbonato di calcio sottoforma di calcite (presente nella polvere di Kunkur) funga da fattore limitante per tale reazione. Questi due aspetti potrebbero controbilanciarsi permettendo al cemento con Kunkur di ottenere valori di resistenza meccanica paragonabili all'LC3.

I dati post trattamento ad alta temperatura sono riportati sotto (Fig. 5.17).

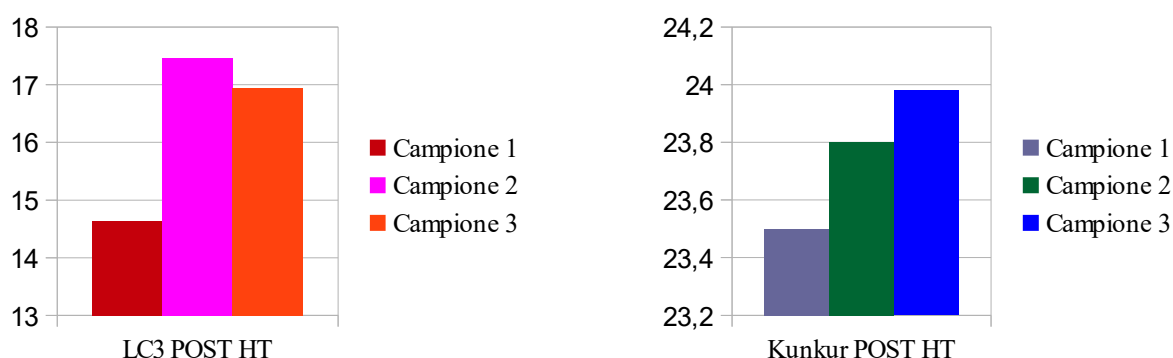


Figura 5.17: Istogrammi di confronto tra le resistenze a compressione del LC3 e del Kunkur DOPO il trattamento termico

I valori di resistenza media sono rispettivamente 16,35 MPa per la miscela LC3, e 23,76 MPa per la miscela con Kunkur. Il divario tra i valori si amplia ma a favore della miscela con la Kunkur fines, che quindi mostra minore perdita di resistenza se sottoposta ad alte temperature. Segue la tabella 5.15 che confronta le medie della diminuzione della resistenza.

	LC3	Kunkur
<i>Diminuzione resistenza pre-post</i>	19,22	10,51
<i>Differenza della diminuzione di resistenza a favore del LC3 o del Kunkur</i>	8,71 MPa	
<i>% diminuzione resistenza sul valore pre</i>	53,87 %	31,63 %
<i>Differenza della % di diminuzione</i>	22,24 %	

Tabella 5.15: Calcolo delle medie tra i valori medi di diminuzione di resistenza a compressione, e della differenza tra le perdite di resistenza, relativi al LC3 e al cemento con Kunkur, a seguito del trattamento ad alta temperatura. Il cemento con Kunkur perde in media 8.71 MPa in meno rispetto al LC3, che corrisponde al 22,24 % di resistenza persa in meno rispetto ai valori pre trattamento.

I valori mostrano come l'impasto con Kunkur subisca una perdita di resistenza sensibilmente minore rispetto alla miscela LC3. Questa limitata perdita di resistenza può risultare utile nell'ottica di possibili studi riguardo al riutilizzo della Kunkur come materiale da costruzione nel caso venga esposto ad elevate temperature come in un incendio, oppure riguardo una sua possibile ricollocazione per scopi che richiedano minori resistenze a compressione, seppur più elevate rispetto ad altre tipologie di cemento. Questo pone le basi per ulteriori studi al fine di ottenere una formulazione di un legante a base di Kunkur con resistenze meccaniche superiori e competitive nei confronti del Portland.

5.3.2 Porosità

L'indagine sulla porosità è stata effettuata mediante prove di percolazione di acqua su alcuni frammenti dei campioni presi casualmente a seguito dei test di resistenza a compressione. I test sono stati eseguiti sui campioni delle miscele formulate (LC3 e con Kunkur), e sulle miscele di Portland realizzate come confronto. L'analisi è stata eseguita sia sui campioni esposti ad alta temperatura (750°C per un'ora) sia su quelli non sottoposti al trattamento per verificare eventuali cambiamenti dovuti ad esso.

Prima dell'esecuzione dei test, i campioni sono stati messi in forno a 105°C per circa 24 ore per rimuovere le molecole di acqua, e successivamente pesati a secco mediante bilancia analitica. Le prove prevedevano l'immersione dei campioni in acqua contenuta in un becher poi sigillato con del parafilm. La durata del test varia dalle 48 ore (± 30 minuti) alle 72 ore (± 45 minuti), al termine delle quali i campioni sono stati estratti, tamponati con della carta assorbente e pesati. La massa d'acqua penetrata costituisce un aumento della massa totale del campione, e se confrontata con la massa a secco, è possibile calcolare in percentuale l'aumento della massa causato dall'aggiunta di acqua. Supponendo che l'acqua si insinui nelle cavità del campione, la percentuale calcolata dà un'indicazione sul grado di porosità.

Confronto OPC I – LC3

Per il primo confronto sono stati scelti campioni di OPC 1 e LC3 non trattato ad alta temperatura, e altri due campioni post trattamento termico. La durata del test è di circa 48 ore \pm 30 minuti. Nella tabella 5.16, vengono riportati i valori delle pesate prima delle prove (a secco), dopo le prove, le differenze e le percentuali di massa d'acqua penetrata sulla massa totale del campione.

	<i>Campioni</i>	<i>Masse a secco, Ms (g)</i>	<i>Masse post percolazione, Mp (g)</i>	<i>Massa d'acqua penetrata Mp - Ms (g)</i>	<i>Percentuale massa d'acqua su massa a secco</i>	<i>Media per ogni materiale, pre e post trattamento</i>	<i>Deviazione standard sulla media</i>
<i>Campioni NON trattati ad alta temperatura</i>	<i>OPC 1</i>	7,2755	9,3888	2,1133	29,45 %	/	
	<i>LC3</i>	7,2108	9,6278	2,4170	33,52 %	/	
<i>Campioni trattati ad alta temperatura</i>	<i>OPC 1</i>	6,6610	9,5774	2,9164	43,78 %	41,86 %	1,92 %
		9,9010	13,8555	3,9545	39,94 %		
	<i>LC3</i>	5,9803	8,5215	2,5412	42,49 %	42,92 %	0,43 %
		7,6824	11,0131	3,3307	43,35 %		

Tabella 5.16: Confronto tra le porosità dei campioni di OPC 1 e LC3, analizzate a partire dalla massa d'acqua penetrata nei campioni durante i test di percolazione

La massa d'acqua penetrata nel campione di OPC 1 non trattato è di poco inferiore a quella penetrata nel LC3, con una differenza è di circa 4 punti percentuali in favore di quest'ultimo. In letteratura i dati relativi alla porosità di un OPC sono particolarmente diversi [35, 36] ma la maggior parte di essi converge verso dei valori nell'intorno del 30%.

Si suppone che questa formulazione per la miscela LC3 porti ad un grado di porosità comparabile con quella del Portland a queste condizioni di idratazione, nonostante nella miscela LC3 la presenza di argilla calcinata fornisca una quantità aggiuntiva di alluminati che reagiscono con il carbonato di calcio per formare carboalluminati, i quali si insidiano nei pori creati dalla porzione di Portland idratata. A conferma di questo, a gradi di sostituzione di Portland superiori (40-60%) si osservano porosità minori nelle miscele LC3, dovute alla maggiore concentrazione di emicarboalluminati e monocarboalluminati [37]. Pertanto, l'affinamento della porosità e la precipitazione di Hc e Mc nei sistemi LC3 sono intimamente correlati.

La differenza tra OPC 1 ed LC3 risulta ancora meno marcata nel caso dei rispettivi campioni esposti

alle alte temperature. Il dato relativo al secondo campione di OPC 1 ad alta temperatura è al di sotto del 40%, mentre il primo è quasi al 44%. Non è possibile confrontare direttamente questo dato con la letteratura, in quanto molti articoli riportano valori nell'intorno del 50% di porosità del OPC a seguito di un trattamento a 800°C [38, 39]. Si può supporre che i dati ricavati in questa sede siano compatibili in quanto la temperatura del test era leggermente minore (750°C). Con due dati a disposizione, non è possibile stabilire se uno dei due sia un artefatto, ma la ridotta dispersione di questi valori e la loro media, accostabile a quella ricavata per gli LC3, fa pensare che il grado di porosità tra i due campioni sia sovrapponibile. Le medie dei valori ottenuti si distanziano infatti di poco più dell'1% e si stabilizzano su un valore di poco superiore al 40%. Anche relativamente alle miscele LC3 sono stati trovati dati relativi a impasti esposti ad una temperatura di 800°C con una percentuale di sostituzione del Portland con metacaolino (30%), che suggeriscono in questo caso un grado di porosità nell'intorno del 35% [40], leggermente minore rispetto al valore dell'incremento della massa del campione ottenuto in sede di analisi, dovuto a percolazione dell'acqua.

A seguito dell'esposizione all'alta temperatura, sia per l'OPC 1 sia per l'LC3 l'aumento della porosità è superiore al 10%. L'elevata temperatura ha causato delle fratture visibili ad occhio nudo (Fig. 5.18), dovute per la maggior parte alla reidratazione del CaO (ma in parte probabilmente alla decomposizione di C-S-H e portlandite sopra i 300°C), che oltre ad aver causato perdite di resistenza a compressione, hanno ampliato le cavità all'interno del campione, aumentandone il grado di porosità [41]. Questo può essere dovuto a diversi motivi, tra cui fenomeni di coarsening della struttura porosa dovuta alla perdita delle molecole d'acqua legate alla struttura [42]. Inoltre, è possibile che la pressione di vapore all'interno dei pori sia aumentata causando fratture [43]. Oltre i 300°C, inoltre, si assiste alla decomposizione del C-S-H e della Portlandite, che causano l'apertura di pori nel sistema cementizio e incrementano il grado di porosità [44]. La presenza di microfratture però può anche essere una conseguenza del raffreddamento delle miscele, durante il quale il processo di reidratazione della calce è favorito e può causare la propagazione eventuali fratture presenti (si veda la sezione 5.1.3), come si vede nella figura 5.18.



Figura 5.18: Campioni di OPC 1 e LC3 dopo il trattamento a 750°C per un'ora. Si possono apprezzare già in superficie delle

Confronto OPC 2 – Kunkur fines

Per il secondo confronto sono stati scelti tre campioni di OPC 2 e di impasti con Kunkur non trattati ad alta temperatura, e altri tre campioni post trattamento termico. La durata del test è di circa 48 ore \pm 30 minuti per i campioni non trattati ad alta temperatura, mentre i campioni sottoposti a trattamento sono stati mantenuti in acqua per 72 ore \pm 45 minuti. Nella tabella 5.17 vengono riportati i valori delle pesate a secco, dopo le prove, le differenze e le percentuali di massa d'acqua penetrata sulla massa totale del campione.

	<i>Campioni</i>	<i>Masse a secco, Ms (g)</i>	<i>Masse post percolazione, Mp (g)</i>	<i>Massa d'acqua penetrata Mp - Ms (g)</i>	<i>Percentuale massa d'acqua su massa a secco</i>	<i>Media per ogni materiale, pre e post trattamento</i>	<i>Deviazione standard sulla media</i>
<i>Campioni NON trattati ad alta temperatura</i>	<i>OPC 2</i>	7,7536	9,5817	1,8281	23,58 %	22,96 %	0,91 %
		8,0869	9,9959	1,9090	21,68 %		
		7,8706	9,7291	1,8585	23,61 %		
	<i>Kunkur</i>	7,7429	10,0790	2,3361	30,17 %	30,17 %	0,41 %
		7,9189	10,3123	2,3934	30,22 %		
		7,9325	10,3218	2,3893	30,12 %		
<i>Campioni trattati ad alta temperatura</i>	<i>OPC 2</i>	5,9820	8,7793	2,7973	46,76 %	46,40 %	0,84 %
		6,4544	9,5013	3,0469	47,21 %		
		6,2864	9,1307	2,8443	45,25 %		
	<i>Kunkur</i>	6,2082	8,5698	2,3616	38,04 %	38,24 %	0,23 %
		6,2726	8,6635	2,3909	38,12 %		
		6,0094	8,3265	2,3171	38,56 %		

Tabella 5.17: Confronto tra le porosità dei campioni di OPC 2 e cemento con Kunkur, analizzate a partire dalla massa d'acqua penetrata nei campioni durante i test di percolazione

I dati relativi all'impasto con Kunkur fines non trattato ad alta temperatura mostrano una bassissima dispersione, attestandosi poco sopra il 30% di porosità, al di sopra di circa 7 punti percentuali rispetto all'OPC 2. È opportuno affermare che il valore di porosità del cemento con Kunkur sia comparabile con la porosità ottenuta per l'OPC 1 (29,45 %). Tuttavia l'OPC 2 è stato realizzato nelle medesime condizioni del cemento con Kunkur, pertanto può rappresentare il termine di paragone più attendibile. La letteratura non presenta dati relativi a cementi che includessero l'utilizzo di

questa tipologia di materiale, pertanto non è possibile fare dei confronti.

Rispetto al dato relativo all'LC3 prima del trattamento termico, il cemento con Kunkur sviluppa una porosità minore di circa 3 punti percentuali. L'assenza di un numero maggiore di dati relativi all'LC3 non permette di trarre conclusioni più accurate sulla possibile presenza di artefatti che abbiano influenzato tale valore, tuttavia la porosità dell'LC3 risulta leggermente superiore rispetto a quella dell'impasto con Kunkur.

La percentuale media di acqua percolata nei campioni di OPC 2 (22,96%) è minore rispetto al dato relativo al OPC 1 in tabella 5.16 di circa 7 punti percentuali. Le miscele di OPC sono state realizzate secondo i medesimi metodi ma in momenti diversi. Secondo la letteratura, lo sviluppo della porosità è sensibile alla temperatura dell'ambiente di idratazione, con possibili aumenti di porosità fino all'8-9% per un impasto idratato a temperature maggiori rispetto ad un suo omologo [45]. Considerati i diversi periodi in cui sono stati realizzati, è possibile che i due OPC siano maturati a temperature leggermente diverse. I dati relativi all'OPC 2 presentano una bassa dispersione dimostrandosi piuttosto concordi.

L'esposizione alle alte temperature dell'OPC 2 provoca un aumento della porosità più elevato rispetto all'OPC 1, raggiungendo un valore medio di 46,40 % rispetto al 41,86 % del OPC 1, a parità di trattamento. La differenza del grado di porosità pre e post trattamento termico è quasi il doppio tra i due impasti (+12,41 per l'OPC 1, e +23,44 % per l'OPC 2). La produzione dei due Portland segue le stesse modalità, perciò si esclude un'anomalia procedurale. Alcuni studi sulla porosità del cemento Portland a diversi intervalli di temperatura hanno riportato che la distribuzione dimensionale dei pori può non essere uniforme, sia ad alte temperature sia a temperatura ambiente [46]. È possibile che la porosità delle due miscele di OPC comprenda differenti intervalli dimensionali dei pori, tali per cui si registrano le differenze visibili nei dati raccolti. Non si esclude che i campioni con un minore grado di porosità sottoposti ad alte temperature sviluppino una maggiore presenza di cavità e pori. L'indagine a riguardo può essere oggetto di futuri studi.

Il grado di porosità registrato per il cemento con Kunkur trattato ad alta temperatura (38,24 MPa) si differenzia di circa 4 punti percentuali rispetto a quello relativo all'LC3 (42,92 MPa). A bassa temperatura la differenza tra i due si attesta sui 3 punti percentuali, pertanto l'aumento della porosità per le due miscele è comparabile (+ 9,40 % per l'LC3, +8,07 % per il Kunkur).

La differenza dei valori di porosità di OPC 2 e miscela con Kunkur post trattamento ad alta temperatura è di circa 8 punti percentuali, ben più marcata rispetto alla differenza tra OPC 1 e LC3. Tenendo presente le considerazioni fatte riguardo al confronto tra OPC 1 e OPC 2 e confrontando il cemento con Kunkur con l'OPC 1, i dati mostrano comunque un aumento di porosità maggiore per

il Portland rispetto al cemento con Kunkur, seppur con una differenza minore. Il riempimento dei pori da parte dei carboalluminati prodotti dalla reazione tra l'argilla calcinata e la frazione carboniosa della Kunkur può essere un fattore che influenza anche lo sviluppo della porosità, ma il possibile effetto non è stato quantificato in questa sede.

5.3.3 Confronto resistenza a compressione – variazione di massa per percolazione

In questa sezione, per ogni miscela analizzata, viene proposto un confronto tra l'andamento della resistenza a compressione e della variazione di massa, associate alla porosità del campione. In figura 5.19 viene riportato un grafico cartesiano riguardo le resistenze e porosità medie calcolate per ogni miscela, e in tabella 5.18 il confronto tra i coefficienti angolari delle rette che congiungono i valori ottenuti.

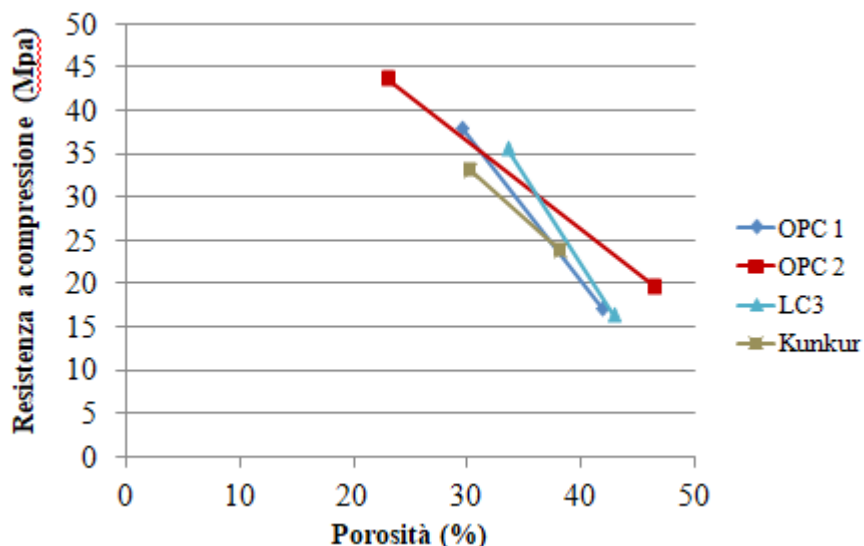


Figura 5.19: Grafico cartesiano relativo alla variazione di resistenza a compressione (MPa) rispetto alla variazione di massa del campione (%), associata alla porosità, dovuta a percolazione di acqua tra prima e dopo il trattamento termico

Miscela	OPC 1	OPC 2	LC3	Kunkur
Coefficiente angolare	-1,679	-1,023	-2,045	-1,160

Tabella 5.18: Coefficienti angolari delle rette tracciate tra i valori ottenuti

Questo confronto presenta delle criticità riguardo all'intervallo di temperatura particolarmente ampio. Per studiare l'andamento della resistenza a compressione in funzione della temperatura occorre monitorare entrambe le grandezze in corrispondenza di più temperature durante il processo

di riscaldamento, in modo da verificare eventuali fluttuazioni riguardo ad esempio alla resistenza a compressione. Infatti, dalla maggior parte degli studi, viene riportato un andamento non lineare della perdita di resistenza a compressione dei campioni di Portland all'aumentare della temperatura, bensì esponenziale [24, 27]. Qualche studio suggerisce che la resistenza a compressione nell'intorno dei 300°C sia maggiore rispetto a quella riscontrabile a temperatura ambiente [18]. Questo sarebbe dovuto all'acqua residua nella pasta di cemento, che può essere liberata sotto forma di vapore, il quale però non può fuoriuscire dal campione abbastanza velocemente a causa della porosità non ancora sufficientemente sviluppata, creando uno stato di alta pressione. Questo effetto può verificarsi anche nelle miscele LC3, in cui la formazione di katoite a 300°C può contribuire anche maggiormente allo sviluppo di resistenza [47].

Così come l'andamento della resistenza del cemento Portland nei confronti della temperatura, anche i grafici resistenza/porosità riportati in letteratura mostrano dei modelli non lineari, il cui andamento è tipicamente logaritmico con base compresa tra 0 e 1 [48]. Tuttavia, alcuni modelli tendono a linearizzare questa relazione, e possono essere presi come confronto. Il modello proposto da Hasselman [49] propone un coefficiente angolare di -1,25 per l'OPC. Considerando la media dei valori ottenuti per l'OPC 1 e l'OPC 2 (-1,351), i valori sono piuttosto concordi.

Non sono stati trovati dati in letteratura relativi al LC3, per il quale il coefficiente è superiore al cemento Portland e si attesta su un valore poco inferiore al -2. Questo indica una variazione di resistenza a compressione più evidente rispetto all'OPC se si considera ipoteticamente uno stesso intervallo di variazione del grado di porosità. I valori delle resistenze a compressione prima e dopo il trattamento termico relativi all'LC3 e all'OPC 1 non presentavano significative differenze. Il contributo più importante a questo diverso andamento della relazione tra resistenza e porosità è dato da quest'ultima, in quanto la sua variazione tra prima e dopo il trattamento termico è minore rispetto alla variazione di resistenza. Questo può essere attribuito al grado di sostituzione di Portland nella miscela, infatti in letteratura viene riportato che gradi di sostituzione superiori producono miscele LC3 con valori di porosità inferiore, più vicini ai valori dell'OPC di controllo [37]. Un'altra probabile spiegazione può essere una maggiore degradazione delle fasi carboalluminate prodotte nelle miscele LC3 sottoposte all'alta temperatura, che causa una diminuzione di resistenza più repentina. Una possibile indagine futura può riguardare la stessa tipologia di studio per miscele LC3 con differenti gradi di sostituzione di cemento Portland.

Trattandosi di un nuovo caso di studio, anche per il Kunkur non sono riportati dati in letteratura relativi alla variazione della resistenza a compressione in funzione della porosità ad alte temperature. L'andamento della relazione tra tali grandezze è quasi parallelo rispetto a quello

relativo all'OPC 2. Il confronto tra la miscela con Kunkur e l'LC3 rivela un andamento diverso, dovuto principalmente alla differenza del valore di resistenza a compressione post trattamento termico. Rispetto alla miscela LC3, in cui era stato utilizzato un 15% di CaCO_3 l'indagine XRD (sezione 5.1.2) ha rivelato che la Kunkur presenta un contenuto di calcite del 25% circa, apportando un minor contributo di carbonato di calcio alla miscela. Questa minore concentrazione di CaCO_3 potrebbe aver rappresentato un fattore limitante alla formazione di carboalluminati nella miscela con Kunkur. Riprendendo l'ipotesi formulata in precedenza sulla probabile maggior degradazione delle fasi carboalluminate con l'alta temperatura, una loro minor concentrazione all'interno della miscela con Kunkur (dovuta alla limitazione imposta dal minor contenuto di carbonato di calcio) potrebbe essere la causa di una meno evidente diminuzione della resistenza meccanica, e quindi della differenza dell'andamento resistenza/porosità osservato.

5.4 Proprietà meccaniche delle malte

I casseri in acciaio per le malte realizzate sono costituiti da tre vani, che corrispondono a tre campioni ottenuti per ogni malta. Dopo essere stati scasserati, tutti i campioni sono stati messi in una bacinella riempita d'acqua e lasciati a maturazione per 28 giorni all'interno della camera climatica ad una temperatura di circa 25°C, al termine dei quali sono stati compiuti i test.

Prima di essere sottoposti ai test sulle performance meccaniche, due campioni su tre per ogni malta sono stati messi in forno per il trattamento a 750°C per un'ora, simulando le condizioni di un incendio, mentre il restante campione è stato sottoposto ad analisi senza il trattamento, per verificare eventuali modifiche alle performance meccaniche dovute all'alta temperatura.

Assieme alle due malte in analisi, le cui composizioni sono riportate nella sezione 4.7, è stata prodotta una malta di controllo a base di cemento Portland, che consentisse un confronto tra le proprietà meccaniche di quest'ultimo con le malte nelle medesime condizioni (prima e dopo il trattamento termico).

Durante il trattamento ad alta temperatura, un campione di malta realizzata con cemento con Kunkur ed entrambi i campioni di malte realizzate con miscele LC3 si sono frantumati all'interno della muffola. Tale accadimento, seppur considerabile come indicativo sulla resistenza ad alta temperatura, non ha trovato spiegazioni, in quanto i trattamenti termici sulle miscele non avevano suggerito indizi riguardo un'eventualità simile. Inoltre, uno dei campioni di malta con Kunkur è rimasto intatto mentre l'altro si è frantumato, nonostante provenissero dalla stessa preparazione e fossero maturati nelle stesse condizioni.

I campioni rimasti intatti (uno di malta di OPC e due di malta con Kunkur) sono stati comunque

sottoposti ai test sulle performance meccaniche. I dati relativi ai campioni esposti al trattamento termico mostrano una forte discordanza nei confronti dei valori riportati in letteratura. In particolare, le resistenze a flessione e compressione risultano molto più elevate rispetto ai tipici valori presi da altri studi. Considerando la diminuzione di resistenza a seguito dell'esposizione ad alta temperatura, e in generale l'andamento decrescente delle resistenze all'aumentare della stessa, l'ipotesi più probabile è che la temperatura fosse ben più bassa di 750°C al momento dell'interruzione del test. A queste condizioni, viene meno l'obiettivo di ottenere informazioni sul comportamento di tali malte ad alta temperatura, ossia lo scopo dello studio.

I frammenti di malte, al pari delle miscele, sono comunque stati sottoposti ad analisi mediante SEM, con lo scopo ulteriore di fornire possibili spiegazioni alla frammentazione dei campioni.

5.5 Caratterizzazione mediante SEM

I dati relativi all'analisi mediante SEM sono suddivisi in base alle tipologie di campione (miscele e malte). Per entrambe, una prima analisi è stata effettuata con un ingrandimento di 500x, per osservare l'aspetto del campione, la distribuzione delle varie fasi, e dedurre qualitativamente la dimensione dei grani. Si è passati poi ad ingrandimenti più elevati per indagare più nel dettaglio su alcune fasi caratteristiche delle diverse tipologie di impasti. Selezionando un determinato punto dell'immagine, il software permette la possibilità di indagare sul contenuto percentuale degli elementi in loco, così da poter verificare in maniera qualitativa la presenza di una composizione e stechiometria compatibile con le fasi presenti. Questo tipo di analisi è presente negli allegati a questo elaborato, indicato con le denominazioni "OPC_2000x", "LC3_2400x", "kunk_1000x".

5.5.1 Miscela

Di seguito vengono riportate le immagini SEM delle tre miscele, a ingrandimento 500x (Fig. 5.20) e a ingrandimenti superiori (Fig. 5.21).

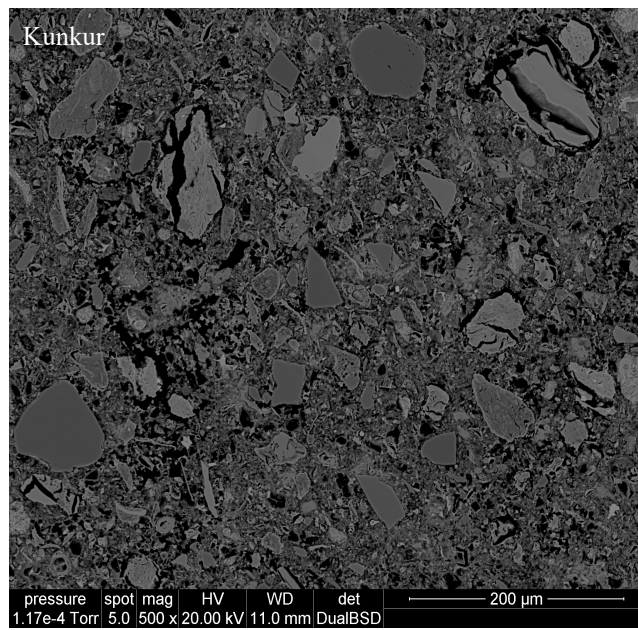
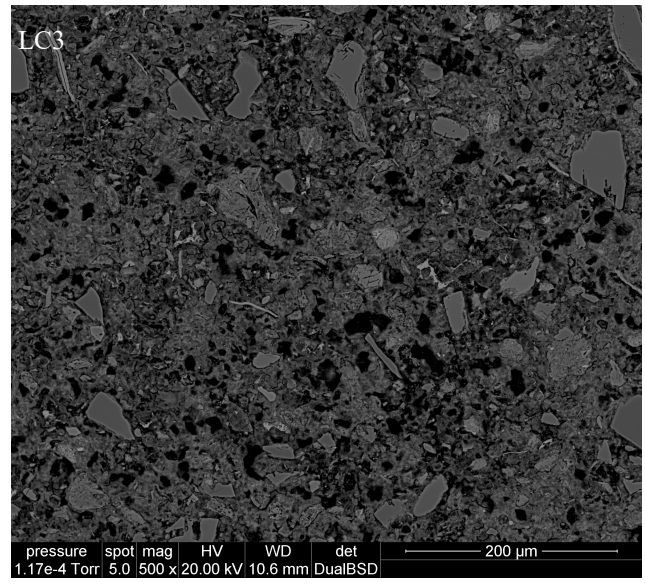
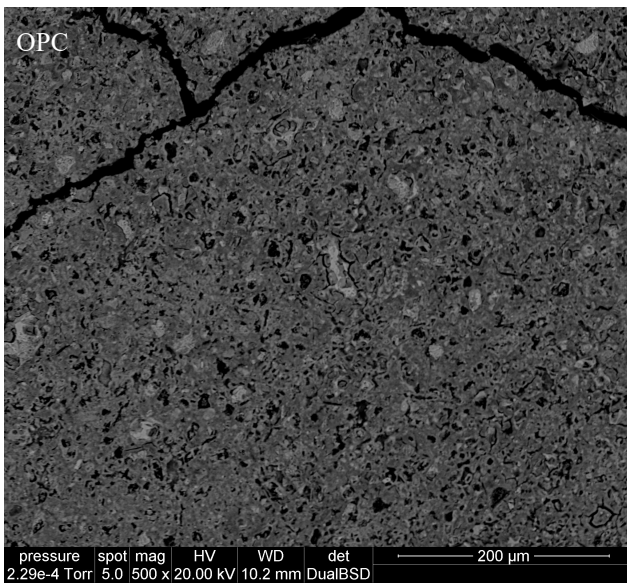


Figura 5.20: immagini SEM a ingrandimento 500x delle miscele di OPC (in alto a sinistra), LC3 (in alto a destra), miscela con Kunkur (in basso)

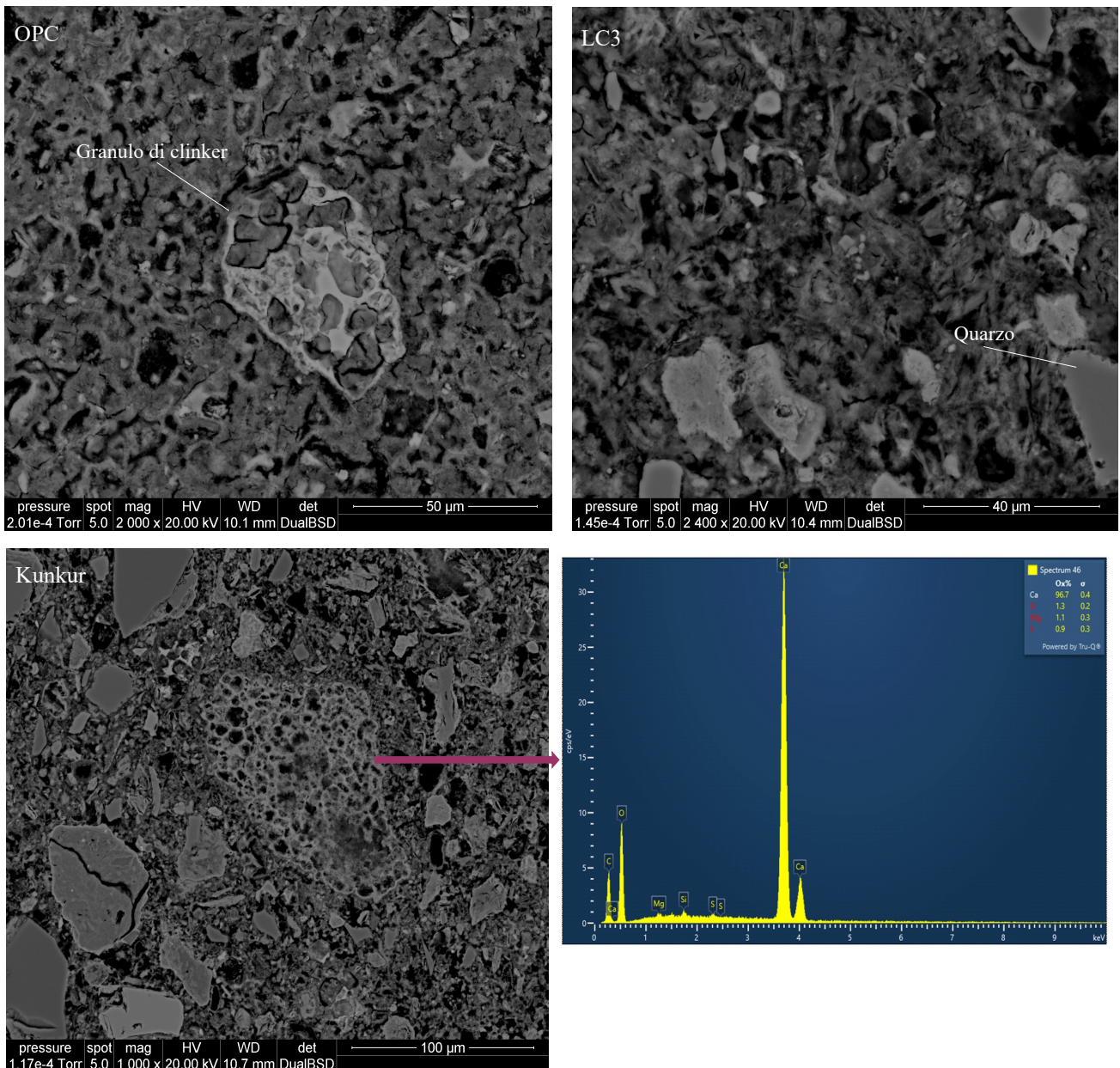


Figura 5.21: immagini SEM delle miscele di OPC (in alto a sinistra, 2000x), LC3 (in alto a destra, 2400x), miscela con Kunkur (in basso, 1000x). L'analisi composizionale della fase particolarmente porosa evidenziata nella miscela con Kunkur mostra un contenuto quasi esclusivamente di calcio, con un certo quantitativo di ossigeno. Si riconosce questa fase come CaO

La funzione del software che permette di indagare sul contenuto percentuale degli elementi in un determinato punto ha permesso di individuare alcune fasi che sono riportate nel dettaglio all'interno degli allegati. Nel cemento Portland si distinguono i granuli di clinker ad un ingrandimento di 2000x. Nelle miscele ternarie (LC3 e con Kunkur), invece, sono chiaramente distinguibili le fasi fedspatiche e il quarzo riscontrati anche nell'analisi XRD. L'immagine ad ingrandimento 1000x relativa alla miscela con Kunkur fines ha evidenziato una fase circoscritta che sembra visivamente avere una porosità maggiore. L'indagine sulla composizione riportata in figura 5.21 (presente anche

negli allegati) ha evidenziato la presenza quasi esclusiva del calcio, con una frazione apprezzabile di ossigeno. Si conclude che questa fase corrisponde ad una porzione di CaO che, una volta interrotto il trattamento termico, ha subito un processo di reidratazione.

5.5.2 Malte

Di seguito vengono riportate le immagini SEM delle tre miscele, a ingrandimento 500x (Fig. 5.22).

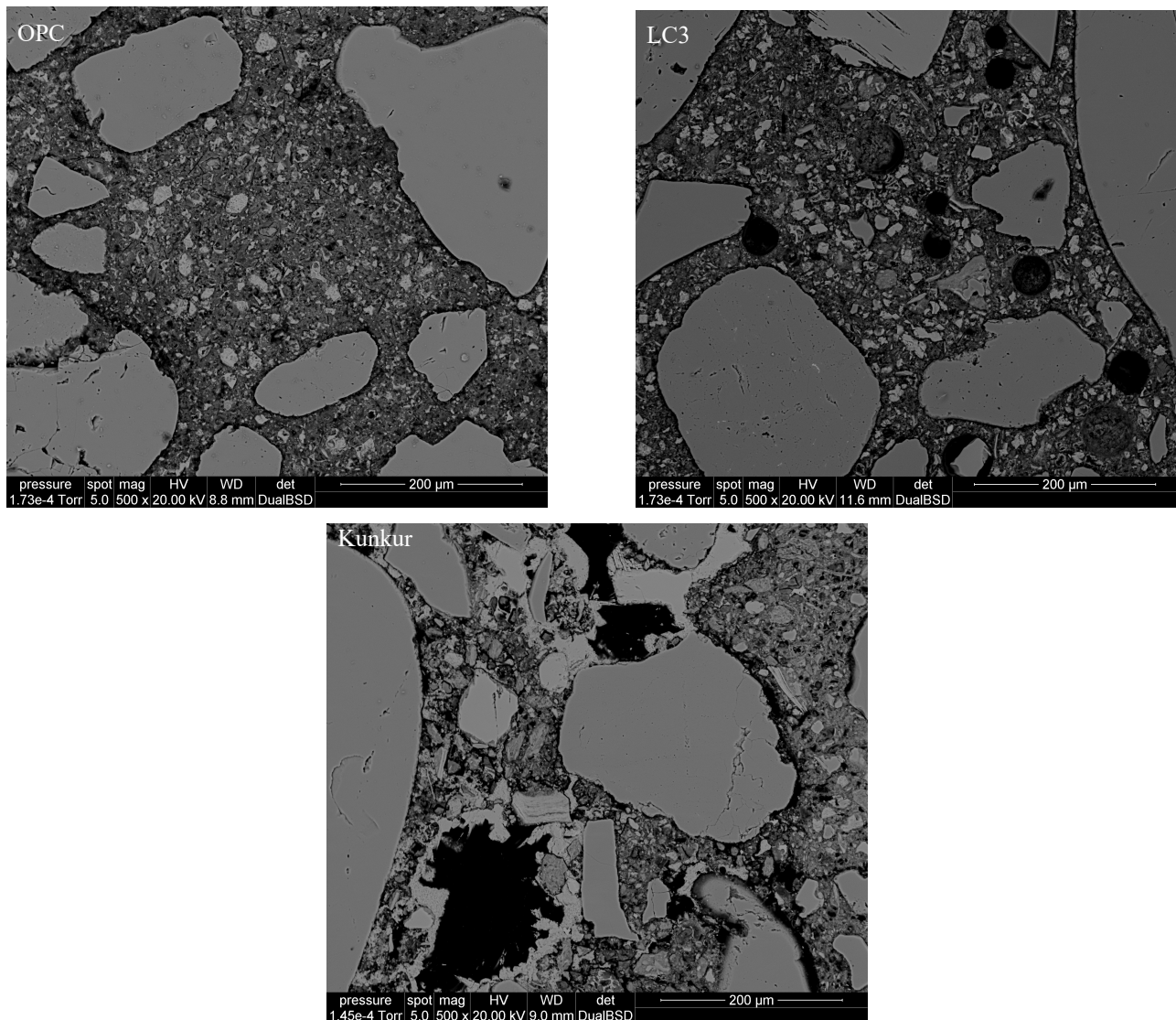


Figura 5.22: immagini SEM a ingrandimento 500x delle malte di OPC (in alto a sinistra), LC3 (in alto a destra), miscela con Kunkur (in basso)

Le immagini relative alle malte mostrano la presenza dei grani di sabbia aggiunta come aggregato in fase di produzione. La malta di OPC non presenta visivamente un'evidente porosità, mentre le

malte costituite da miscele ternarie (in particolare la malta con Kunkur fines) mostrano porosità molto più evidenti. Le immagini ottenute suggeriscono che la matrice delle malte LC3 e con Kunkur risulta essere leggermente più impaccata rispetto alla malta di OPC. Pur non essendoci una correlazione verificata, è lecito supporre che la miscela LC3 e quella con Kunkur presentino una viscosità maggiore rispetto alla miscela di Portland, dovuta molto probabilmente all'impiego di un quantitativo non sufficiente di superfluidificante in fase di produzione. Tale condizione di scarsa lavorabilità può essere responsabile dello sviluppo di un grado di porosità tale da ostacolare la realizzazione di campioni omogenei in fase di riempimento dei casseri. Questo può rappresentare il motivo principale della frammentazione delle malte nel corso del trattamento termico.

Referenze

1. Snellings, Ruben, et al. "Properties and pozzolanic reactivity of flash calcined dredging sediments." *Applied Clay Science* 129 (2016): 35-39.
2. Cavalcante, F., and Belviso C. "Trattamenti e metodi di preparazione di campioni di materiali argillosi per l'analisi diffrattometrica'." *Analisi di materiali argillosi per diffrazione di raggi X e microscopia elettronica a scansione. Teoria ed applicazioni. Argille e Minerali delle Argille* 5 (2005): 23-50.
3. Snellings, Ruben, et al. "Paper of RILEM TC 282-CCL: mineralogical characterization methods for clay resources intended for use as supplementary cementitious material." *Materials and Structures* 55.5 (2022): 149.
4. Boles, James R. "Active albitization of plagioclase, gulf coast Tertiary." *American Journal of Science* 282.2 (1982): 165-180.
5. Aramide, Fatai Olufemi, et al. "Characterization of some clay deposits in South West Nigeria." *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 25.2 (2014): 46-57.
6. Murad, Enver. "Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy." *American Mineralogist* 82.1-2 (1997): 203-206.
7. Stepkowska, E. T., et al. "Phase transformation on heating of an aged cement paste." *Thermochimica acta* 420.1-2 (2004): 79-87.
8. Heikal, Mohamed. "Effect of temperature on the structure and strength properties of cement pastes containing fly ash alone or in combination with limestone." *Ceramics Silikaty* 50.3 (2006): 167.
9. Peng, Gai-Fei, and Zhi-Shan Huang. "Change in microstructure of hardened cement paste subjected to elevated temperatures." *Construction and building materials* 22.4 (2008): 593-

10. Zhang, Qi, and Guang Ye. "Dehydration kinetics of Portland cement paste at high temperature." *Journal of thermal analysis and calorimetry* 110.1 (2012): 153-158.
11. Mendes, Alessandra, et al. "The influence of water absorption and porosity on the deterioration of cement paste and concrete exposed to elevated temperatures, as in a fire event." *Cement and concrete composites* 34.9 (2012): 1067-1074.
12. Alonso, C., and Lorenzo Fernandez. "Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments." *Journal of materials science* 39.9 (2004): 3015-3024.
13. Boynton, Robert S. "Chemistry and technology of lime and limestone, John Wiley&Sons." Inc., New York (1980).
14. Mobasher, B. (2002) Hydration, Best 50 Minutes, Undergraduate Faculty Development. NSF Center for Advanced Cement Based Materials, Northwestern University.
15. Rivas-Mercury, J. M., et al. "Dehydration of $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ ($0 < y < 0.176$) studied by neutron thermodiffraction." *Journal of the European Ceramic Society* 28.9 (2008): 1737-1748.
16. Baltakys, Kestutis, et al. "The effect of calcined mayenite on the hydration of ordinary Portland cement." *Ceramics International* 49.9 (2023): 14826-14833.
17. Vyšvařil, Martin, et al. "Physico-mechanical and microstructural properties of rehydrated blended cement pastes." *Construction and Building Materials* 54 (2014): 413-420.
18. Lin, Run-Sheng, Yi Han, and Xiao-Yong Wang. "Macro–meso–micro experimental studies of calcined clay limestone cement (LC3) paste subjected to elevated temperature." *Cement and Concrete Composites* 116 (2021): 103871.
19. Kuzielová, Eva, et al. "Thermal stability of the phases developed at high-pressure hydrothermal curing of class G cement with different pozzolanic and latent hydraulic additives." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 147.18 (2022): 9891-9902.
20. Bonavetti, Viviana L., Cristina C. Castellano, and Edgardo F. Irassar. "Designing general use cement with calcined illite and limestone filler." *Applied Clay Science* 230 (2022): 106700.
21. Irassar, Edgardo F., et al. "Calcined illite-chlorite shale as supplementary cementing material: Thermal treatment, grinding, color and pozzolanic activity." *Applied Clay Science* 179 (2019): 105143.
22. Aras, Aydın. "The change of phase composition in kaolinite-and illite-rich clay-based ceramic bodies." *Applied Clay Science* 24.3-4 (2004): 257-269.
23. Sullivan, P. J. E., and R. Sharshar. "The performance of concrete at elevated temperatures

- (as measured by the reduction in compressive strength)." *Fire Technology* 28 (1992): 240-250.
24. Khoury, G.A. (1992) *Compressive Strength of Concrete at High Temperatures: Reassessment*. *Magazine of Concrete Research*, 44, 291.
 25. Rashad, Alaa M., Dina M. Sadek, and Hassan A. Hassan. "An investigation on blast-furnace slag as fine aggregate in alkali-activated slag mortars subjected to elevated temperatures." *Journal of Cleaner Production* 112 (2016): 1086-1096.
 26. Canbaz, Mehmet. "The effect of high temperature on reactive powder concrete." *Construction and Building Materials* 70 (2014): 508-513.
 27. Tantawy, M. A. "Effect of high temperatures on the microstructure of cement paste." *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* 5.11 (2017): 33.
 28. Lin, Wei-Ming, T. D. Lin, and L. J. Powers-Couche. "Microstructures of fire-damaged concrete." *Materials Journal* 93.3 (1996): 199-205.
 29. Dhandapani, Yuvaraj, et al. "Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3)." *Cement and Concrete Research* 107 (2018): 136-151.
 30. Canbek, Oğulcan, Newell R. Washburn, and Kimberly E. Kurtis. "Relating LC3 microstructure, surface resistivity and compressive strength development." *Cement and Concrete Research* 160 (2022): 106920.
 31. Gunjal, S. M., and B. Kondraivendhan. "Effect of High Temperature on the Calcinated Clay-Limestone Cement Concrete (LC3)." *Sustainable Building Materials and Construction: Select Proceedings of ICSBMC 2021*. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. 1-7.
 32. Scrivener, Karen L. "Options for the future of cement." *Indian Concr. J* 88.7 (2014): 11-21.
 33. Gibbings, Percy Nicholas. "The effect of caliche on the strength of concrete." (1932).
 34. Mumo Ndolo, Dennis, Gwaya Abednego, and Stephen Diang'a. "An Investigation to Replace sand with Kunkur Quarry dust as fine Aggregates in Concrete." (2020).
 35. Chindaprasirt, Prinya, and Sumreng Rukzon. "Strength, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice husk ash and fly ash mortar." *Construction and Building Materials* 22.8 (2008): 1601-1606.
 36. Khan, M. I., C. J. Lynsdale, and P. Waldron. "Porosity and strength of PFA/SF/OPC ternary blended paste." *Cement and Concrete Research* 30.8 (2000): 1225-1229.
 37. Avet, François, and Karen Scrivener. "Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3)." *Cement and Concrete Research* 107 (2018): 124-135.

38. Ashraf, Warda B., et al. "Effects of high temperature on carbonated calcium silicate cement (CSC) and ordinary portland cement (OPC) paste." (2016).
39. Mendes, Alessandra, et al. "The influence of water absorption and porosity on the deterioration of cement paste and concrete exposed to elevated temperatures, as in a fire event." *Cement and concrete composites* 34.9 (2012): 1067-1074.
40. Poon, Chi-Sun, et al. "Performance of metakaolin concrete at elevated temperatures." *Cement and Concrete Composites* 25.1 (2003): 83-89.
41. Ghosh, S. N., Shondeep L. Sarkar, and S. Harsh. *Mineral admixtures in cement and concrete*. Abi Books, 1993.
42. Peng, Gai-Fei, and Zhi-Shan Huang. "Change in microstructure of hardened cement paste subjected to elevated temperatures." *Construction and building materials* 22.4 (2008): 593-599.
43. Ai, Hua, J. Francis Young, and George W. Scherer. "Thermal expansion kinetics: method to measure permeability of cementitious materials: II, application to hardened cement pastes." *Journal of the American Ceramic Society* 84.2 (2001): 385-91.
44. Saad, M., et al. "Effect of temperature on physical and mechanical properties of concrete containing silica fume." *Cement and concrete research* 26.5 (1996): 669-675.
45. Zhang, Xinyu. *Quantitative microstructural characterisation of concrete cured under realistic temperature conditions*. No. THESIS. EPFL, 2007.
46. Piasta, J., Z. Sawicz, and L. Rudzinski. "Changes in the structure of hardened cement paste due to high temperature." *Matériaux et Construction* 17 (1984): 291-296.
47. Lim, Seungmin, and Paramita Mondal. "Micro-and nano-scale characterization to study the thermal degradation of cement-based materials." *Materials Characterization* 92 (2014): 15-25.
48. Chen, Xudong, Shengxing Wu, and Jikai Zhou. "Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar." *Construction and Building Materials* 40 (2013): 869-874.
49. Hasselman, D. P. H. "Griffith flaws and the effect of porosity on tensile strength of brittle ceramics." *Journal of the American Ceramic Society* 52.8 (1969): 457-457.

CAPITOLO 6: CONCLUSIONI

I campioni di miscele e malte di tipo LC3 e con Kunkur fines sono stati analizzati al fine di verificarne le performance meccaniche a temperatura ambiente e nel caso di esposizione a 750°C per un'ora, simulando quanto può accadere in caso di incendio.

Le analisi XRD hanno rivelato che la polvere di Kunkur può rappresentare un buon sostituto del carbonato di calcio per la realizzazione di malte di tipo LC3, in quanto contenente una fase di calcite che reagisce con gli alluminati amorfi dell'argilla calcinata per formare emicarboalluminati e monocarboalluminati, tipici prodotti delle miscele LC3 che rendono queste ultime competitive con il cemento Portland sul piano delle performance. Dopo il trattamento termico, le miscele ternarie mostrano la formazione di alcune fasi come la merwinite o la mayenite, stabili ad alta temperatura, la cui origine deriva da trasformazioni come la decomposizione del C-S-H o della portlandite. Permangono fasi come il quarzo o alcuni feldspati (plagioclasio e microclino), già presenti a temperatura ambiente e che contribuiscono a conferire durezza e resistenza ai campioni.

L'indagine sulla resistenza a compressione ha confermato che la miscela LC3 mostra una resistenza di poco inferiore a quella del Portland (circa 35 MPa a fronte dei circa 38 MPa), mentre la miscela con Kunkur fines risulta mediamente sviluppare resistenze inferiori di circa 2 MPa rispetto all'LC3. Ad alta temperatura, la perdita della resistenza della miscela LC3 è comparabile con quella del Portland, attestandosi su un valore corrispondente a circa il 50 % del dato ottenuto a temperatura ambiente. Tali diminuzioni possono essere dovute alle microfratture visibili ad occhio nudo (Fig. 5.1) dovute principalmente alla reidratazione della fase CaO nel corso del raffreddamento del campione, che ha senz'altro provocato una maggiore fragilità del sistema, influenzando sui valori di resistenza a compressione. La miscela con Kunkur tende a perdere meno resistenza a seguito dell'esposizione a 750°C, attestandosi sul 30 % rispetto al valore a temperatura ambiente, permettendo di registrare valori più alti di circa 5 MPa rispetto alle medie dei dati raccolti per le miscele di OPC e LC3. Questa limitata perdita di resistenza può risultare utile nell'ottica di possibili studi riguardo al riutilizzo della Kunkur come materiale da costruzione nel caso venga esposto ad elevate temperature come in un incendio, oppure riguardo una sua possibile ricollocazione per scopi che richiedano minori resistenze a compressione, seppur più elevate rispetto ad altre tipologie di cemento. Questo presuppone ulteriori studi per ottenere una formulazione di un legante a base di Kunkur con resistenze meccaniche superiori e competitive nei confronti del Portland.

Lo studio della porosità mediante percolazione di acqua ha rivelato che i campioni di OPC, LC3 e miscela con Kunkur mantenuti a temperatura ambiente mostrano un aumento di massa pressoché

simile e di poco superiore al 30 % (anche se alcuni campioni di OPC presentano dispersioni ampie nell'intorno di questo valore). Ad alta temperatura, i valori relativi al Kunkur si attestano circa sul 38 % in più rispetto alla massa a secco, mentre l'andamento dei dati relativi alle miscele di OPC e LC3 è simile, arrivando ad una percentuale di percolazione di acqua tra il 42 % e il 44 %. È opportuno precisare che questa indagine si è focalizzata sulla variazione di massa dovuta alla percolazione d'acqua. Seppur strettamente correlata alla porosità dei campioni, uno studio più mirato al conoscere il grado di porosità potrebbe prevedere il calcolo del volume totale della massa d'acqua penetrata conoscendo il volume del campione in analisi tramite la densità e il valore già noto della massa.

I dati della resistenza meccanica e della variazione di massa dovuta a percolazione di acqua sono stati raccolti solamente a temperatura ambiente e a 750°C, dopo il trattamento termico. Con una tale dispersione dei valori della temperatura, non è possibile indagare a fondo sull'andamento della resistenza nei confronti della variazione di massa, in quanto sarebbero necessarie raccolte dati a più intervalli di temperatura nel corso del trattamento.

L'indagine sulle resistenze a flessione delle malte ha rivelato che la miscela LC3 sviluppa poco meno di 1 MPa in meno rispetto all'OPC, il cui valore di riferimento è circa 7 MPa. La miscela con Kunkur mostra una resistenza a flessione minore, distanziandosi mediamente di circa 1,5 MPa dalla miscela di OPC. La resistenza a compressione delle malte evidenzia una discrepanza più marcata dei valori dell'OPC rispetto a quelli relativi alla miscela LC3 e alla miscela con Kunkur: su un riferimento di circa 52.5 MPa, le due miscele ternarie sviluppano circa 15 MPa di meno. Si evidenzia inoltre che la miscela con Kunkur sviluppa mediamente circa 3 MPa in meno rispetto alla miscela LC3 (circa 35 MPa a fronte di circa 38 MPa).

Durante il trattamento termico delle malte, i campioni di LC3 e un campione di malta con Kunkur si sono frantumati. Tale accadimento, seppur considerabile come indicativo sulla resistenza ad alta temperatura, non ha trovato spiegazioni, in quanto i trattamenti termici sulle miscele non avevano suggerito indizi riguardo un'eventualità simile. Inoltre, uno dei campioni di malta con Kunkur è rimasto intatto mentre l'altro si è frantumato, nonostante provenissero dalla stessa preparazione e fossero maturati nelle stesse condizioni. In questo caso, viene meno l'obiettivo di ottenere informazioni sul comportamento di tali malte ad alta temperatura, ossia lo scopo dello studio.

Le immagini SEM relative alle malte suggeriscono una possibile spiegazione all'accaduto, evidenziando una porosità molto sviluppata nelle malte relative alle miscele ternarie, dovuta probabilmente ad una viscosità particolarmente elevata della matrice, riscontrata in maniera qualitativa osservando un impaccamento maggiore delle sue componenti rispetto all'OPC.

Le immagini SEM relative alle miscele hanno consentito l'individuazione di alcune fasi (riportate

negli allegati) che confermano quanto riscontrato dalle analisi XRD.