



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Geoscienze

Tesi di Laurea Magistrale in Geologia e Geologia Tecnica

**STUDIO DELLE PROPRIETÀ FISICHE E
MECCANICHE DI MALTE CEMENTIZIE
CONTENENTI MINERALI DI BORO**

**INVESTIGATION ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL
PROPERTIES OF MORTARS CONTAINING BORON
MINERALS**

RELATORE: *Prof. Maria Chiara Dalconi*

CORRELATORE: *Ing. Enrico Garbin*

LAUREANDA: *Cinzia Merotto*

MATRICOLA: *1078915*

ANNO ACCADEMICO 2014/2015

INDICE

1. INTRODUZIONE	Pag.6
2. CONCETTI BASE DI FISICA ATOMICA E NUCLEARE	Pag.11
2.1. La scoperta del neutrone	Pag.11
2.1.1. Sorgenti di neutroni	Pag.13
2.2. Schermatura per neutroni	Pag.15
2.3. Effetti delle radiazioni neutroniche sull'uomo	Pag.16
3. ASPETTI MINERALOGICI DEI MATERIALI	Pag.17
3.1. Boro	Pag.17
3.1.1. Impiego commerciale	Pag.20
3.1.2. Uno schermo contro le radiazioni di neutroni	Pag.21
3.2. Minerali	Pag.22
3.2.1. Colemanite	Pag.22
3.2.1.1. Solubilità della Colemanite	Pag.25
3.2.1.2. Sottoprodotti della Colemanite	Pag.27
3.2.2. Danburite	Pag.29
3.2.3. Datolite	Pag.32
3.3. Cemento Portland	Pag.35
3.3.1. Normativa UNI EN 197-1	Pag.35
3.3.2. Formazione cemento Portland	Pag.40
3.3.3. Idratazione	Pag.43
3.4. Malte	Pag.48
4. METODOLOGIE ANALITICHE E SPERIMENTALI UTILIZZATE PER LO STUDIO DEI CAMPIONI	Pag.51
4.1. Diffrazione raggi X da polvere	Pag.51
4.1.1. Sorgenti raggi X	Pag.52

4.1.2. Tubo raggi X	Pag.53
4.1.3. Preparazione del campione per diffrazione	Pag.54
4.1.4. Diffrattoграмма	Pag.55
4.1.5. Utilizzi diffrazione da polveri	Pag.56
4.2. Prove di resistenza meccanica	Pag.58
4.2.1. Resistenza a flessione	Pag.60
4.2.2. Resistenza a compressione	Pag.61
5. PROCEDURA SPERIMENTALE	Pag.62
5.1. Minerali utilizzati	Pag.62
5.1.1. Caratterizzazione Colemanite	Pag.62
5.1.2. Caratterizzazione Danburite	Pag.63
5.1.3. Caratterizzazione Datolite	Pag.64
5.2. Realizzazione paste di cemento contenenti Colemanite	Pag.65
5.2.1. Provino CEM-5COL-wc05 e CEM-5COL-wc07	Pag.66
5.2.2. Provino CEM-05COL-wc05	Pag.67
5.3. Realizzazione paste di cemento contenenti Danburite e Datolite	Pag.68
5.3.1. Provino CEM-2DAN-wc06 e CEM-2DAT-wc06	Pag.68
5.4. Analisi granulometrica per setacciatura	Pag.69
5.5. Composizione delle malte al boro	Pag.73
5.5.1. Procedura di preparazione dei provini	Pag.74
5.5.2. Composizioni miscele	Pag.77
5.6. Prove di resistenza meccanica	Pag.81
5.6.1. Generalità	Pag.81
5.6.2. Misurazione provini	Pag.82
5.6.3. Analisi del tempo di volo	Pag.83
5.7. Test di irraggiamento di neutroni	Pag.85
6. RISULTATI	Pag.86
6.1. Cinetiche di idratazione delle paste di cemento contenenti minerali di boro	Pag.86

6.1.1. Provino Colemanite B 5%, w/c:0.5 e w/c:0.7 (CEM-5COL-wc05 e CEM-5COL-wc07)	Pag.86
6.1.2. Provino Colemanite B 0.5%, w/c:0.5 (CEM-05COL-wc05)	Pag.89
6.1.3. Provino Danburite B 2%, w/c0.6 (CEM-2DAN-wc06)	Pag.90
6.1.4. Provino Datolite B 2%, w/c0.6 (CEM-2DAT-wc06)	Pag.91
6.2. Prove di resistenza meccanica su malte	Pag.92
6.2.1. Risultati del <i>Pulse Velocity Test</i>	Pag.93
6.2.2. Resistenza meccanica alla flessione ottenuta dai provini di malte	Pag.95
6.2.3. Resistenza meccanica alla compressione ottenuta dai provini di malte	Pag.96
6.2.3 Confronto tra resistenza meccanica a flessione e compressione	Pag.97
6.3. Misure di attenuazione dei neutroni	Pag.100
7. CONCLUSIONI	Pag.105
8. BIBLIOGRAFIA	Pag.108

1. INTRODUZIONE

Il lavoro di tesi da me intrapreso, svolto in collaborazione tra l'Università degli Studi di Padova e il CNR – ISC (Istituto dei Sistemi Complessi), si pone l'obiettivo di analizzare dal punto di vista fisico e meccanico campioni di cementi e malte addizionati a minerali di boro in varie proporzioni.

Il boro rappresenta una delle maggiori ricchezze sotterranee della Turchia, che ne possiede circa il 60-70% delle riserve mondiali, oltre ad essere diffuso e prodotto anche negli Stati Uniti d'America, Russia, Cile ed Argentina. In realtà, non ci sono molti dati ufficiali sulle quantità esatte di boro prodotte, a causa del divieto di divulgazione di dati che sono di proprietà esclusiva delle aziende produttrici. Uno degli isotopi di tale elemento, il ^{10}B , è utilizzato nel settore dell'energia nucleare, in quanto è stato scoperto essere un semi-metallo adatto ad assorbire i neutroni termici provenienti dalle reazioni nucleari grazie alla sua elevata sezione d'urto di cattura per tali particelle. La costruzione di centrali nucleari per far fronte ai fabbisogni crescenti di energia a livello globale, è aumentata notevolmente negli ultimi decenni in tutto il mondo, tanto da causare ingenti problemi ambientali dovuti alle radiazioni.

Vivere isolati dalle radiazioni appare impossibile nel mondo moderno; uomini ed animali ne sono costantemente soggetti, siano esse naturali o artificiali. Per tale motivo, la protezione delle creature viventi è tra gli scopi principale della ricerca.

Il piombo, grazie alla sua alta densità e al suo elevato numero atomico, è un elemento da sempre usato per rinforzare strutture quali centrali nucleari e quindi per bloccare i raggi dannosi provenienti dalle reazioni nucleari. In alcuni casi però, il piombo risulta essere inefficiente a schermare i neutroni. La galena, minerale di piombo dalla densità elevata (pari a 7.6 g/cm^3), è stato per anni l'aggregato maggiormente utilizzato per la produzione di cementi e malte ad elevata densità.

Materiali meno densi necessitano di spessori notevolmente maggiori per provvedere ad un livello equivalente di protezione. I materiali contenenti elementi con alto numero atomico tendono ad essere eccessivamente costosi e difficili da produrre e formare. Ma la consapevolezza della tossicità del piombo, del danno causato dalla sua diffusione

incontrollata nell'ambiente e dell'incapacità a bloccare determinate tipologie di neutroni, han spinto i ricercatori a trovare dei sostituti adeguati.

Da tutte queste motivazioni è nato il progetto di ricerca illustrato in questo lavoro, con lo scopo di sviluppare materiali cementizi adatti per la cattura neutronica.

Il calcestruzzo di cemento portland è considerato da decenni un materiale polifase adatto alla schermatura contro le radiazioni sia nei reattori nucleari, sia negli acceleratori di particelle, che nei laboratori medici. A differenza di altri materiali che fungono come barriera, il calcestruzzo è un materiale estremamente versatile e dal punto di vista applicativo presenta numerosi vantaggi: possiede alta durabilità, le materie prime sono facilmente reperibili, è facilmente realizzabile ad un costo contenuto, necessita di poche o nulle rifiniture finali, è sufficientemente resistente sia dal punto di vista meccanico che dal punto di vista termico e può contenere in aggiunta elementi leggeri e pesanti.

Il calcestruzzo di cemento portland ordinario, utilizzato come schermante nelle sale di radioterapia, ha una densità pari a circa 2200-2450 kg/m³; laddove lo spazio sia insufficiente per costruire un muro di cemento spesso abbastanza per assorbire le radiazioni, si ricorre ad un cemento ad alta densità (~2900-6000 kg/m³), che ha lo svantaggio di avere un costo di produzione nettamente superiore rispetto al calcestruzzo di cemento portland ordinario.

Una centrale nucleare necessita di uno schermo in grado di proteggere le pareti del reattore dai danni provocati dalle radiazioni e al tempo stesso, di riflettere nuovamente i neutroni verso il nocciolo del reattore. Inoltre necessita di uno schermo composto da molti centimetri di un calcestruzzo molto denso, in grado di proteggere la gente e l'ambiente circostante. Tutte le centrali utilizzano il calcestruzzo come schermo contro le radiazioni neutroniche, che sono le più difficili e costose da schermare. L'idrogeno è l'elemento più utile nel rallentare i neutroni veloci (<0.1 MeV). Essendo il range energetico dei neutroni piuttosto elevato, è chiaramente impossibile fare affidamento solo sull'idrogeno come materiale in grado di rallentare le particelle.

È stato dimostrato che un calcestruzzo con una quantità di acqua pari al 7% del peso, è adeguato per attenuare i neutroni a bassa energia. Aumentando la quantità di acqua, la densità del calcestruzzo decresce e di conseguenza diminuisce anche la resistenza

strutturale. È necessario pertanto selezionare aggregati, preferibilmente di alta densità, con proprietà schermanti adeguate, sia dal punto di vista dell'efficienza che del costo. Lo spessore minimo necessario dei materiali schermanti è inversamente proporzionale alla loro densità.

Un calcestruzzo ad alta densità appare quindi essere adeguato laddove esistono dei limiti di spazio. Il ferro è un elemento in grado di rallentare i neutroni veloci, ma in seguito a studi compiuti da *Kan et.al.*, è stato dimostrato che mentre la resistenza a compressione del calcestruzzo miscelato a minerali di ferro aumenta, la forza a trazione diminuisce nettamente.

È recente il desiderio di creare materiali con alto potere di attenuazione, ma senza incrementarne la densità. A tal proposito, aggiungere boro al cemento al fine di portare alla creazione di malte o calcestruzzi con densità contenuta ma con alta attenuazione per i neutroni termici e in grado di sopprimere la formazione di radiazioni gamma, è una pratica soddisfacente.

Dal momento che il boro puro è difficile da ottenere dai comuni metodi di estrazione, si ricorre all'utilizzo di minerali contenenti boro. L'ulexite è uno dei minerali borati di maggiore importanza sul quale sono stati fatti i primi esperimenti in questo campo di ricerca.

La volontà di ideare e produrre un materiale schermante con densità non elevata, è da attribuirsi ad *Aghamiri et. al.*, nel cui lavoro hanno prodotto un calcestruzzo contenente un mix di ulexite, di densità pari a 2.33 g/cm^3 , e di galena avente densità nettamente superiore pari a 7.6 g/cm^3 . La densità finale del calcestruzzo realizzato è risultata essere compresa tra $3.64\text{-}3.90 \text{ g/cm}^3$, valore che cambia in dipendenza alla quantità di ulexite presente. Il valore che ne consegue è un buon compromesso se confrontato con i 2.35 g/cm^3 di densità del calcestruzzo ordinario, e con i $4.60\text{-}4.65 \text{ g/cm}^3$ di densità del calcestruzzo ad alta densità.

Altre valutazioni sono state fatte sullo spessore dei provini: mentre un materiale ordinario necessita di circa 6 cm di spessore per schermare le radiazioni, il calcestruzzo formato dal mix galena-ulexite richiede uno spessore di 2.84 cm. Nonostante i vantaggi sembrano essere notevoli, è stata osservata una diminuzione della resistenza alla compressione in relazione all'aumento di ulexite.

I minerali di boro utilizzati nel mio percorso di tirocinio ovvero la colemanite, la danburite e la datolite, son stati inizialmente macinati finemente utilizzando un mortaio d'agata e in seguito caratterizzati con diffrazione di raggi X da polveri presso il laboratorio di diffrazione del dipartimento di Geoscienze dell'Università degli Studi di Padova, per avere certezza della loro purezza.

Successivamente, sono stati prodotti ed analizzati diversi provini di paste cementizie miscelate a diverse quantità di minerali di boro ottenute con diverse proporzioni acqua-cemento (w/c), minerale/cemento ed acqua solido (w/s). L'evoluzione dell'idratazione delle paste di cemento è stata osservata nelle prime 24/48 ore mediante misure di diffrazione da polveri *in situ* a 23°C, al fine di esaminare il comportamento delle principali fasi, in termini di eventuali anticipi o ritardi nella loro dissoluzione e dei principali prodotti di idratazione.

Nella seconda parte del percorso di tirocinio, in collaborazione con il Dipartimento DICEA dell'Università degli Studi di Padova, abbiamo preparato malte cementizie utilizzando sabbia ed aggregati ottenuti da diverse fonti di minerali di boro, precedentemente macinati e divisi in base alla granulometria mediante l'uso di una serie di setacci. La curva granulometrica dei minerali e delle sabbie utilizzati per la preparazione delle malte è stata mantenuta costante per tutti i provini.

I campioni di malte al boro realizzati sono stati lasciati maturare in casseformi per 25 giorni a 24°C o 28 giorni a 20°C, in attesa di procedere all'esecuzione delle prove di resistenza meccanica a flessione e a compressione.

Infine, i campioni precedentemente sottoposti a prove di resistenza, sono stati portati presso la sorgente di neutroni *ISIS (Rutherford Appleton Laboratory – Oxfordshire UK)*, per effettuare test di irraggiamento con neutroni termici, al fine di misurare l'attenuazione delle radiazioni neutroniche da parte delle malte al boro. La schermatura contro le radiazioni si basa sul principio di attenuazione, ovvero la capacità di bloccare o ridurre l'intensità della radiazione attraverso fotoemissione e scattering da parte di un materiale che funge da barriera.

La tesi, introdotta in questo primo capitolo, è stata ordinata in base agli argomenti specifici, partendo dalla descrizione generale della problematica riguardante le radiazioni di neutroni, per passare nel terzo capitolo alla trattazione del boro e dei minerali che lo contengono utilizzati nel percorso di tirocinio.

Successivamente mi sono occupata della spiegazione riguardante i materiali ai quali sono stati aggiunti tali minerali, ovvero il cemento portland e la malta.

Nel quarto capitolo ho descritto le metodologie di analisi che son state utilizzate per lo studio dei campioni, quali la diffrazione da polveri e le prove di resistenza meccanica.

Dopo il quadro generale, nel quinto capitolo, ho proceduto alla descrizione dettagliata di tutta la procedura sperimentale che ho affrontato, per arrivare a presentare e discutere i risultati ottenuti nel capitolo 6.

Nel settimo capitolo ho trattato le conclusioni del mio lavoro.

2. CONCETTI BASE DI FISICA ATOMICA E NUCLEARE

2.1 *La scoperta del neutrone*

Nel 1919 Rutherford ha scoperto il protone, una particella carica positivamente all'interno del nucleo dell'atomo. Non era ancora nota la presenza dei neutroni all'interno del nucleo atomico, si era a conoscenza solo della presenza degli elettroni. A quel tempo era noto che la massa atomica di un atomo risulta essere quasi il doppio rispetto al numero atomico Z per la maggior parte degli atomi, e che sostanzialmente tutta la massa dell'atomo è concentrata nel nucleo relativamente piccolo. Dal momento che gli elettroni hanno una massa quasi irrilevante, si presumeva ci fosse altro oltre ai protoni.

Nel 1930 Bothe e Becker effettuarono le prime osservazioni sperimentali riconducibili alla scoperta del neutrone: particelle α provenienti dal decadimento del $^{210}_{84}\text{Po}$ aventi energia cinetica di 5.30 MeV furono fatte incidere su di un bersaglio di berillio, con conseguente produzione di radiazioni aventi carica nulla, non ionizzanti e molto penetranti, che assunsero essere fotoni di alta energia.

Ma solo nel maggio 1932 ci fu la svolta, dal momento che James Chadwick seguendo esperimenti svolti in Europa da Frederic e Irene Joliot-Curie, annunciò la presenza di una particella neutra all'interno del nucleo, la cui massa è circa lo 0,1 % maggiore rispetto al protone. Le sue scoperte son state pubblicate nel "*Possible Existence of Neutron*", e nel 1935 ha vinto il premio Nobel per la sua scoperta.

Come già aveva ipotizzato Rutherford nel 1920, anche Chadwick considerò il neutrone come un aggregato di elettroni e protoni, in modo da far risultare nulla la carica totale.

Solamente Haisenberg avanzò l'ipotesi che il neutrone fosse una particella singola e che si potesse legare al protone per formare il nucleo atomico.

I fisici scoprirono presto che il neutrone è un proiettile ideale per bombardare altri nuclei. A differenza delle particelle cariche, non viene respinto da particelle di carica simile e ciò potrebbe causare la distruzione del nucleo.

È noto che la massa del neutrone è pari a $939,573 \text{ MeV}/c^2$ (Friedlander G. et al., 1981). Non essendo una particella carica non risente dell'interazione Coulombiana e può penetrare nel nucleo anche con un'energia minore di un elettronvolt. Questo gli permette, già a questa energia, di dare luogo a reazioni nucleari.

I neutroni vengono suddivisi in diverse categorie, a seconda della loro energia:

- neutroni veloci, $E > 100 \text{ KeV}$, molto penetranti e non facili da attenuare. Possono essere rallentati per scattering elastico in materiali con elementi ad elevata sezione d'urto, quali ferro, idrogeno e carbonio;
- neutroni lenti, $E \sim 1 : 100 \text{ KeV}$;
- neutroni epitermici, $E \sim 1 \text{ eV}$;
- neutroni termici, $E \sim 0,025 \text{ eV}$: essi, come peraltro anche i neutroni lenti, possono esser catturati utilizzando materiali con sezione d'urto idonea, quali il boro o il cadmio.

Alla cattura dei neutroni termici segue la produzione di raggi gamma molto penetranti. Per ridurre o sopprimere la produzione di questi raggi secondari, gli elementi utilizzati per l'attenuazione devono avere due caratteristiche: devono avere un'ampia sezione d'urto per la cattura dei neutroni e devono causare l'emissione di raggi gamma molto leggeri e poco penetranti, tali da essere immediatamente schermati. L'isotopo ^{10}B , ha un'elevata sezione d'urto per i neutroni termici; in termini generali, è possibile dire che il boro è molto più efficace nella cattura dei neutroni termici e nella soppressione della formazione dei raggi gamma secondari, rispetto ad altri elementi quali l'idrogeno e il silicio.

Al momento della loro produzione, tutti i neutroni sono veloci e perdono energia collidendo con la materia che incontrano nel loro cammino.

L'interazione di queste particelle neutre con la materia può avvenire tramite:

→ urti elastici: avvengono tra neutroni e nuclei leggeri; il neutrone viene deviato con una perdita parziale di energia, che viene trasferita ad un nucleo target che rincula. Tramite urti elastici vengono moderati i neutroni veloci. L'idrogeno è l'elemento migliore per rallentare i neutroni. Negli schermi per neutroni

vengono utilizzati come moderatori prevalentemente sostanze idrogenate, quali la paraffina, polietilene e acqua.

→ *urti anelastici*: il neutrone interagisce con un nucleo e viene immediatamente riemesso, generalmente con un'energia e una direzione diversa da quelle iniziali. Il nucleo coinvolto, alla fine dell'interazione, può trovarsi in uno stato eccitato e decadere con l'emissione di un fotone.

L'interazione più generale tra un neutrone e un nucleo, produce un nucleo che si troverà in uno stato eccitato.

2.1.1 Sorgenti di neutroni

La produzione di neutroni avviene tramite reazioni nucleari, e si distinguono in:

→ *Fusione*: unione di due nuclei leggeri in uno più pesante, che risulta avere troppi neutroni per essere stabile e di conseguenza quelli in eccesso sono espulsi con notevole liberazione di energia (fig. 1). Due delle reazioni più diffuse per la produzione di flussi di neutroni molto energetici sono quelle che vedono l'utilizzo di isotopi dell'idrogeno come reagenti, ossia il deuterio il trizio, con conseguente produzione di uno ione elio e un neutrone, secondo:



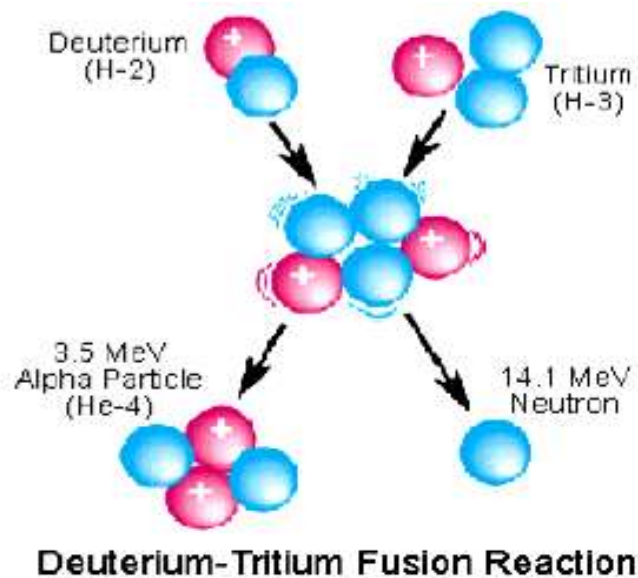


Figura 1-reazione di fusione (da www.lswn.it)

→ Fissione spontanea: alcuni elementi pesanti emettono neutroni assieme ai frammenti di fissione. Un isotopo emettitore di neutroni è il ^{252}Cf , reperibile in commercio, che possiede uno spettro in energia dei neutroni emessi di valori moderati (circa 2MeV).

Tuttavia i sistemi che utilizzano il californio presentano controindicazioni e limitazioni, infatti, essendo radioattivo, la sorgente stessa non può mai essere disattivata. Il problema maggiore è in termini di schermatura e conservazione quando la sorgente non viene utilizzata. Inoltre durante la fissione spontanea di questo materiale viene emessa della radiazione gamma piuttosto energetica.

→ Sorgenti Artificiali: le sorgenti neutroniche (α, n) si ottengono inglobando forti emettitori α quali ^{227}Ac , ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{238}Pu , ^{226}Ra , in materiali leggeri come ad esempio litio, berillio, boro e fluoro. Il decadimento di molti radionuclidi rende disponibile l'utilizzo di particelle alfa sufficientemente energetiche che combinate con opportuni target rappresentano una buona sorgente di neutroni.

- Spallazione: protoni fortemente accelerati (1 GeV) che vanno a collidere con nuclei di atomi pesanti inducono la produzione di neutroni tramite spallazione.
- Fissione indotta determinata tramite reattori nucleari: un neutrone dopo essere stato inviato contro isotopi fissili con elevato numero atomico, uno fra tutti ^{235}U , ne colpisce il nucleo e quest'ultimo si spezza in due frammenti, lasciando liberi nello spazio circostante circa 2-3 neutroni, i quali a loro volta colpiscono altri atomi determinando una reazione a catena (fig. 2).

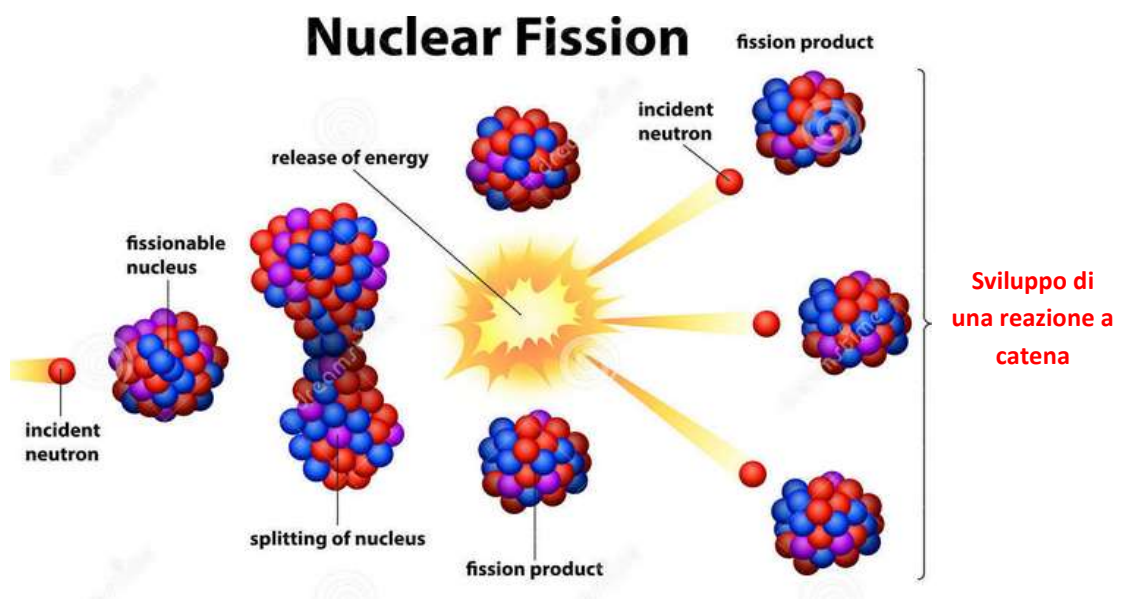


Figura 2- reazione di fissione nucleare (da dreamstime.com)

2.2 Schermature per neutroni

I neutroni, essendo privi di carica, sono particelle molto penetranti che possono attraversare notevoli spessori di materia con elevato numero atomico. Un elemento schermante per eccellenza è il piombo. Le sue proprietà lo rendono in grado di essere un valido contenitore di scorie nucleari. La probabilità di un neutrone di interagire con la materia tramite assorbimento dipende dalla sua energia, quindi dalla sua velocità. La sezione d'urto di cattura decresce al crescere della velocità come $1/v$. Con il rallentamento dei neutroni per processi di urti elastici ed inelastici (neutroni moderati), la probabilità di assorbimento aumenta. Per tale motivo è facile capire che i neutroni

termici hanno maggiore probabilità di interazione per cattura. Per schermare i neutroni è necessario innanzitutto rallentarli facendoli passare attraverso materiali con alto contenuto di idrogeno, quali acqua, grafite o paraffina.

2.3 Effetti delle radiazioni neutroniche sull'uomo

Il tessuto umano essenzialmente costituito da carbonio, idrogeno, azoto ed ossigeno, risente molto dello scattering elastico delle radiazioni neutroniche. Considerando neutroni con bassi valori di energia, si sviluppano reazioni che provocano l'emissione di flusso di raggi γ risultanti da processi di collisione anelastica e di cattura. Sebbene i γ tendano a sfuggire da piccoli volumi di tessuto, vengono assorbiti all'interno di grandi volumi di tessuto, come il corpo umano, intaccandone il patrimonio genetico delle cellule, causando cancro o mutazioni genetiche ereditarie.

Un nuovo studio sperimentale è stato fatto per la determinazione, in seguito ad esposizione alle radiazioni nucleari, del danno subito dai microRNA (brevi sequenze di RNA prodotte all'interno delle cellule che regolano l'attività dei geni) che ha consentito di stimare la quantità di radiazione assorbita dall'organismo. Gli esperimenti, effettuati su dei topi e descritti da Dipanjan Chowdhury sulla rivista *"Science Translational Medicine"*, hanno permesso il riconoscimento di alcuni marker per l'impatto biologico delle radiazioni rilevabili entro 24 ore dall'esposizione, consentendo anche di prevedere se le modificazioni indotte saranno fatali a distanza di settimane.

Lo studio è nato conseguentemente a problemi di salute riscontrati da una moltitudine di persone in seguito agli incidenti nucleari di Chernobyl nel 1986, e di Fukushima nel 2011. Le radiazioni assorbite dal corpo umano causano problemi le cui manifestazioni non sono immediate, ma che in seguito a lesioni del midollo osseo e dei tessuti interni si possono manifestare più avanti nel tempo.

3. ASPETTI MINERALOGICI DEI MATERIALI UTILIZZATI

3.1 Boro

L'importanza geochimica del boro è notevole, tuttavia si stima che il suo tenore medio sia relativamente basso, ovvero di soli 10 ppm nella crosta continentale e di circa 5 ppm nelle acque marine (da *www.chimica-online.it*). La sua tendenza ad essere adsorbito dalle sostanze solide con le quali le acque vengono a contatto è molto scarsa, quindi una volta entrato in circolazione nelle acque, il boro tende a permanere in soluzione come forma stabile. A causa della tossicità del boro, le norme vigenti prevedano un limite di 1000 µg/l o 1 ppm per le acque del sottosuolo.



Figura 3-Boro (da periodictable.com)

Quest'elemento chimico (fig. 3) è stato scoperto nel 1808 grazie agli esperimenti condotti in maniera indipendente da Humphry Davy in Inghilterra e dagli scienziati J. L. Gay-Lussac e L. J. Thenard in Francia, i quali riuscirono a separare del

boro impuro utilizzando il potassio metallico per ridurre l'acido borico (H_3BO_3). Essi però non riconobbero la sostanza ottenuta come un elemento; infatti il boro è stato identificato come elemento chimico solo nel 1824 da Jöns Jacob.

Il simbolo chimico è B, ha numero atomico 5, peso atomico 10,811, ed è l'unico metalloide facente parte del gruppo IIIA della tavola periodica, assieme all'Al, Ga, In e Tl. La propensione a formare legami covalenti rende il boro più simile al carbonio ed al silicio piuttosto che agli altri elementi del proprio gruppo. Ne

esistono due isotopi in natura: il ^{10}B e ^{11}B , le cui abbondanze in natura si aggirano rispettivamente attorno al 19.7% e 80.3% (da <http://www.lamm.unifi.it/elementi/boro.htm>).

In natura il boro è sempre presente allo stato di ossidazione +3. In condizioni ambiente il boro elementare si trova allo stato solido. Il boro cristallino presenta temperature di fusione superiori ai 2000°C e durezza pari a 9.5 della scala Mohs, valori che sono nettamente superiori a quelli riportati per Al, Ga, In e Tl e che fanno del boro un elemento refrattario, leggero ma allo stesso tempo estremamente duro. Quando il boro si trova allo stato puro, in modo particolare nelle sue forme cristalline, è pressoché inerte a temperatura ambiente reagendo solo con il fluoro. Inoltre non è attaccato dagli acidi non ossidanti neppure a caldo e brucia all'aria solo a temperature maggiori di 700 °C. Allo stato amorfo, specialmente se in polvere e a bassa purezza, risulta più reattivo reagendo violentemente con ossidanti quali l'ossigeno, l'acido nitrico concentrato, il perossido di idrogeno anche a freddo, nonché con l'acqua a temperature più elevate.

Nei gas vulcanici il boro è presente principalmente come BCl_3 e BF_3 . Nella parte iniziale della solidificazione magmatica, la concentrazione del boro non è tale da permettere la formazione di minerali di boro; questi si generano durante le successive fasi, pegmatitica ed idrotermale. Si forma allora la tormalina, frequente nelle pegmatiti e contenente 8-10% di B_2O_3 . Spesso la tormalinizzazione viene ad interessare anche le rocce circostanti alle masse magmatiche, e ciò a causa della notevole mobilità del boro che può migrare anche lontano dalla fonte originaria. Oltre alla tormalina, si hanno altre minerali di boro importanti, alcuni dei quali sono riportati in tabella 1.

Tabella 1 - Minerali di boro più comuni (da Kistler e Helvacì)

Mineral	Empirical Formula	B₂O₃ Content, Wt %
Sassolite	B(OH) ₃ or B ₂ O ₃ ·3H ₂ O	56.4
Borax (Tincal)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	36.5
Tincalconite	Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	48.8
Kernite	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	51.0
Ulexite	NaCaB ₅ O ₉ ·8H ₂ O	43.0
Probertite	NaCaB ₅ O ₉ ·5H ₂ O	49.6
Priceite (Pandermitte)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ ·7H ₂ O	49.8
Inyoite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·13H ₂ O	37.6
Meyerhofferite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·7H ₂ O	46.7
Colemanite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O	50.8
Hydroboracite	CaMgB ₆ O ₁₁ ·6H ₂ O	50.5
Inderborite	CaMgB ₆ O ₁₁ ·11H ₂ O	41.5
Kurnakovite	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O	37.3
Inderite	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O	37.3
Szalbelyite (Ascharite)	Mg ₂ B ₂ O ₅ ·H ₂ O	41.4
Suanite	Mg ₂ B ₂ O ₅	46.3
Kotoite	Mg ₃ B ₂ O ₈	36.5
Pinnoite	MgB ₂ O ₄ ·3H ₂ O	42.5
Boracite (Strassfurite)	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2
Datolite	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ ·H ₂ O	21.8
Cahnite	Ca ₂ AsBO ₆ ·2H ₂ O	11.7
Danburite	CaB ₂ Si ₂ O ₈	28.3
Howlite	Ca ₄ Si ₂ B ₁₀ O ₂₃ ·5H ₂ O	44.5
Vonsenite (Paigeite)	(Fe,Mg) ₂ FeBO ₅	10.3
Ludwigite	(Fe,Mg) ₄ Fe ₂ B ₂ O ₇	17.8
Tunellite	SrB ₆ O ₁₁ ·4H ₂ O	52.9

I depositi di borati sono associati a climi aridi, e quelli praticabili di maggior interesse sono localizzati nel deserto di Mojave (California), nella fascia alpina sud asiatica e nella fascia andina nel Sud America. I depositi nord americani consistono principalmente in borace e kernite, e in misura minore in ulexite e colemanite.

Il boro è presente anche nella biosfera. Si trova in tracce in alcuni vegetali, coralli, spugne silicee e in tracce minime anche negli organismi superiori. Oltre ad essere presente in manifestazioni vulcaniche, è ben nota la presenza di boro nel vapore dei soffioni di Larderello, sotto forma di acido borico H₃BO₃ con 0.5 g per ogni kg di vapore emesso.

Il boro può essere pericoloso per la salute umana. Gli esseri umani possono essere esposti a boro attraverso frutta e verdura, acqua, aria e prodotti di consumo. Quando vengono consumate grandi quantità di alimenti contenenti boro, la concentrazione nel corpo umano può aumentare a livelli che possono causare problemi di salute: può infettare stomaco, fegato, reni e cervello e può portare alla morte. Quando si

verifica l'esposizione a piccole quantità' di boro può manifestarsi irritazione di naso, gola o occhi.

3.1.1 Impiego commerciale

Per quanto riguarda l'utilizzo del boro, se allo stato naturale non trova un ampio impiego, i suoi composti hanno sicuramente un ruolo fondamentale in alcuni campi industriali. In combinazione con ossigeno ed altri elementi può formare l'acido borico, o sali inorganici chiamati borati, i quali sono commercialmente molto importanti. I prodotti del boro sono prezzati e venduti in base al loro contenuto di ossido borico (B_2O_3), il quale varia da minerale a minerale, ed in base alla presenza di elementi quali Ca e Na. I quattro minerali più utilizzati nell'industria sono la colemanite, la kernite, il borace e l'ulexite.

Nel 2013 due industrie Californiane son state le massime produttrici di boro, il cui consumo era interamente destinato alla manifattura domestica (*da U.S Geological Survey, 2014*).

L'acido borico e il borace (borato di sodio idrato) vengono utilizzati come fondenti nella saldatura dei metalli e nella preparazione dei vetri per laboratorio, grazie alla loro notevole resistenza agli sbalzi di temperatura. I filamenti di boro sono materiali molto resistenti e leggeri, usati principalmente per strutture aerospaziali avanzate.

In campo elettronico, piccoli consumi di boro ultrapuro si hanno per il drogaggio di semiconduttori al silicio e germanio, e per celle solari.

In campo medico è utilizzato come antisettico per uso esterno.

Interessante è l'impiego in campo nucleare, considerata l'elevata cattura per i neutroni termici.

È utilizzato anche come componente in abrasivi, prodotti per le pulizie, saponi, ed insetticidi.

3.1.2 Uno schermo contro le radiazioni di neutroni

Il boro, grazie alla sua elevata sezione d'urto di cattura, ha la capacità di catturare i neutroni termici in modo adeguato, e di conseguenza consente di sopprimere la formazione dei raggi gamma secondari. Tale elemento può essere miscelato al cemento, malta o calcestruzzo, tutti materiali già di per se atti alla difesa contro le radiazioni neutroniche e pertanto largamente utilizzati nel campo nucleare e medico grazie alla loro facilità di costruzione, al loro costo estremamente contenuto e alla loro resistenza meccanica. *M.H. Kharita et.al.* hanno condotto numerosi esperimenti in campo ingegneristico e nucleare al fine di testare le proprietà di tale elemento in sistemi cementizi con funzioni schermanti. I risultati ottenuti dalla miscelazione di boro in varie percentuali con calcestruzzo sono apparsi soddisfacenti. I materiali utilizzati sono l'acido borico e il borace. Il primo, la cui formula chimica è H_3BO_3 , è un minerale presente in forma di cristalli lamellare bianchi e lucenti che deriva da acque termali e da soffioni boraciferi. Il borace invece, la cui formula chimica è $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, è un minerale la cui origine è legata al prosciugamento di laghi boraciferi salati, che cristallizza nel sistema monoclinico formando masse compatte dalle quali possono fuoriuscire cristalli dalla forma tabulare. Secondo lo studio condotto, l'aggiunta di una percentuale pari all'1% di acido borico sul peso totale del calcestruzzo, è stata generalmente considerata adeguata come schermo alle radiazioni. Il problema rilevato in questo studio riguarda il tempo di presa del cemento miscelato a qualsiasi percentuale di boro, che appare essere estremamente ritardato. L'idratazione del cemento Portland è un argomento complesso: lo sviluppo di resistenza meccanica delle paste di cemento dipende anche dal tasso di reazioni chimiche considerate nel processo di idratazione. Inoltre, dalle prove di resistenza a compressione effettuate dai summenzionati ricercatori, risulta che una percentuale di boro pari allo 0.5% del peso totale del calcestruzzo, non determina effetti significativi sullo sviluppo di resistenza meccanica di quest'ultimo. Procedendo con i test, è emerso invece che il borace non ha effetti significativi nella schermatura contro i raggi gamma e non fornisce effetti di schermatura contro i neutroni se si utilizzano spessori di calcestruzzo di 10 cm. Il borace ha effetti significativi sulla proprietà di schermatura se si utilizzano spessori di calcestruzzo dell'ordine di 100 cm.

3.2 Minerali

In natura, il boro si trova quasi sempre in composti con l'ossigeno, nei quali si lega all'ossidrile o all'O in coordinazione trigonale o tetraedrica. La classificazione dei minerali contenenti quest'elemento è molto semplice: si distinguono i borati e i borosilicati. Nei primi, i poliedri di boro sono isolati o condividono i vertici con un altro poliedro di B, mentre nei secondi i poliedri di boro condividono i vertici con tetraedri di B o Si.

3.2.1 Colemanite



Figura 4 - Colemanite, Kramer district, California, USA (da <http://www.mindat.org>)



Figura 5-Colemanite, Gharah Gol Boron Mine, Dandy District, Iran (da <http://www.mindat.org>)

Formula chimica: $Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$

Sistema: Monoclino

Abito: Prismatico, spesso massivo o nodulare

Colore: incolore, bianco, giallino, grigio

Durezza 4½

La colemanite (fig.4, fig.5 e fig.6) è un importante minerale di boro, così chiamato in onore di William Coleman (1824-1893), fondatore di una importante industria boracifera della California e proprietario della miniera dove il suddetto minerale è

stato trovato per la prima volta. È un borato di calcio idrato, quasi completamente insolubile in acqua ma solubile in acido cloridrico a caldo con la separazione di acido borico durante il raffreddamento. Venne originariamente trovata nel 1884 in cospicui giacimenti ampiamente sfruttati nel Furnace Creek District, Death Valley, California, USA. Altri ritrovamenti sono stati fatti nelle Muddy Mountains, nel Nevada. In questi giacimenti è stata trovata in masse tondeggianti immerse in sedimenti terziari. Dalle condizioni di giacitura è stata avanzata l'ipotesi si sia formata per azione delle acque dilavanti sull'ulexite. I cristalli sono comunemente corti prismatici, pseudo-romboedrici o pseudo-ottaedrici. Può presentarsi massiva, da sfaldabile a granulare e compatta. La colemanite è stabile chimicamente; una temperatura di circa 420°C tende a deidrarla, facendole perdere l'acqua di cristallizzazione.

Proprietà fisiche

Lucentezza: adamantina, vitrea

Trasparenza: trasparente, traslucido

Sfaldatura: perfetta [001]

Frattura: irregolare, sub-concoidale

Densità/peso specifico: 2.423(5) g/cm³ (misurata) 2.422 g/cm³ (calcolata)

Proprietà cristallografiche

Sistema cristallografico: Monoclino

Classe: 2/m – Prismatica

Gruppo spaziale: P2₁/b

Rapporto: a:b:c = 0.775 : 1 : 0.542

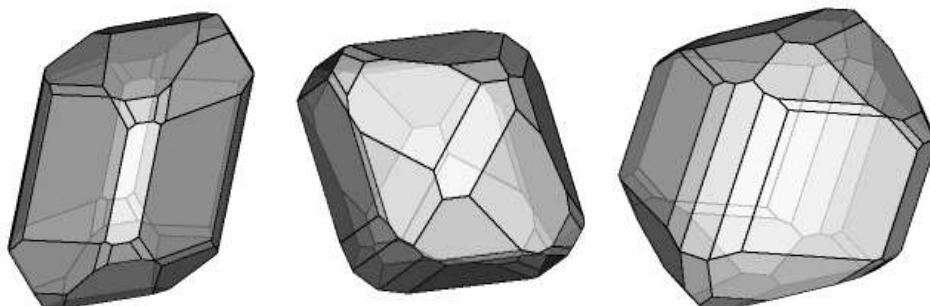


Figura 6-abiti cristallini della Colemanite (da <http://www.mindat.org>)

La colemanite ha genesi evaporitica, e si forma generalmente in ambienti aridi lacustri o come minerale secondario di alterazione di minerali di boro.

In figura 7 è possibile osservare la distribuzione mondiale della colemanite.



Figura 7-localizzazione giacimenti colemanite (da www.webmineral.com)

3.2.1.1 Solubilità della Colemanite

In letteratura sono riportati numerosi lavori che trattano della solubilità dei borati in soluzioni acide. La colemanite infatti è principalmente sfruttata come materia prima per la produzione di acido borico.

Uno studio condotto da *M. Kocakerim e M. Alkan* “*Dissolution Kinetics of Colemanite in SO₂-Saturated Water*” ha investigato la cinetica di dissoluzione della colemanite in acqua satura in SO₂, in relazione alla temperatura, alle dimensioni delle particelle e alla velocità di agitazione. In questo esperimento i minerali sono stati macinati fino ad ottenere tre diverse classi granulometriche: 1700-850, 850-425 e 425-250 µm. I granuli sono stati inseriti in contenitori con una soluzione di acqua distillata satura di SO₂. All'interno del contenitore, la miscela è stata mantenuta in agitazione tramite un agitatore a velocità costante. Per investigare l'effetto della dimensione delle particelle sul tasso di dissoluzione, sono stati fatti diversi test per ciascuna delle tre classi granulometriche, ad una temperatura costante di 18°C. I risultati hanno indicato che il tasso di reazione aumenta con la diminuzione della dimensione delle particelle, per incremento della superficie specifica. Per investigare l'effetto della temperatura sul tasso di dissoluzione, sono stati studiati campioni di una singola classe granulometrica a temperatura variabile tra 11°C e 40°C. Il tasso di dissoluzione aumenta con l'aumentare della temperatura. L'effetto della velocità di agitazione sul tasso di dissoluzione è stato investigato mantenendo la soluzione a 18°C, con una velocità di agitazione variabile. È interessante notare come il tasso di dissoluzione sia indipendente dalla velocità di agitazione. In conclusione, la colemanite si discioglie completamente in una soluzione satura in SO₂.

Un altro dato interessante riguarda la solubilità della colemanite in acqua ed in soluzioni basiche, considerando che la soluzione acquosa in una pasta di cemento ha pH attorno ai 12.

In una ricerca condotta da *Gülensoy e Savci* (*Gülensoy et al.*), è stata valutata la solubilità di alcuni minerali di boro e calcio, tra i quali, per l'appunto, anche la colemanite.

Durante gli studi condotti, sono stati utilizzati cristalli di colemanite puri raccolti dai depositi di Bortas Madencilik Sirketi, in una località del Kestelek, in Anatolia, al fine di verificarne la solubilità in acqua distillata (tab.2), in un determinato range di temperature.

Tabella 2 - solubilità colemanite in acqua distillata (da Hüseyin et al.)

pH of the distilled water	: 5.50
pH of the 0.1 N solution	: 4.58
pH of the 0.2 N solution	: 4.50

<i>Temp.</i> °C	<i>Solubility in distilled water</i>	
	<i>pH</i>	<i>% solubility</i>
Original	9.08	5.50
50	9.14	6.78
100	9.14	6.80
150	9.14	6.88
200	9.14	7.14
250	9.08	7.38
300	9.08	8.80
350	9.08	15.68
400	9.08	26.54
450	9.14	38.00
500	9.14	39.00
550	9.14	39.00
600	9.14	39.00
650	9.14	39.00
700	9.14	39.00

Dalla figura 8 si evince che la solubilità del minerale in studio immerso in acqua distillata è limitata per l'intero range di temperatura, ed è proporzionale all'aumentare della temperatura della soluzione.

È interessante evidenziare che, mentre il pH dell'acqua distillata è di 5.5, il pH della soluzione risultante si alza notevolmente, raggiungendo il valore di 9.

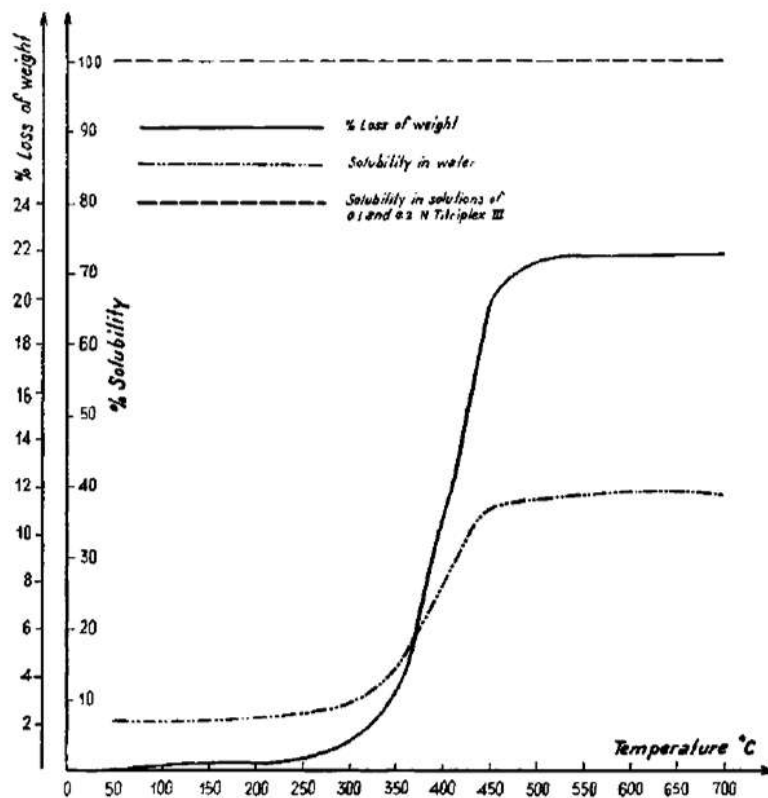


Figura 8- solubilità della colemanite (da Gülensoy et al.)

3.2.1.2 Sottoprodotti della Colemanite

Molti sottoprodotti della colemanite sono ricavati sia nei siti di origine del materiale, sia in centrali nelle quali vengono prodotti acido borico e borati. Questi sottoprodotti, chiamati in inglese *Colemanite ore waste (CW)*, sono considerati veri e propri scarti e producono un notevole inquinamento ambientale (Korkut Sevim U., 2011). Vengono accumulati in vasche di contenimento, racchiuse in centrali, producendo di conseguenza rischi per le falde acquifere. Studi recenti, portati avanti da *Gemici et.al.*, riportano l'attenzione sull'impatto ambientale e il potenziale di inquinamento da CW nelle acque sotterranee.

In seguito vengono riportati i numerosi studi intrapresi per verificare i possibili utilizzi dei sottoprodotti della colemanite .

Erdogan et.al. studiarono l'effetto dell'aggiunta del CW al cemento Portland, per verificarne il tempo di presa e le proprietà meccaniche, mostrando che la *colemanite ore waste* può essere utilizzata come additivo in percentuale anche maggiore del 5% sul peso totale del cemento.

Olgun et.al. dimostrarono che l'aggiunta del CW in alternativa al gesso nel clinker di cemento portland, fece risultare accettabile sia il tempo di presa, sia la resistenza a compressione della malta.

Targan et.al. verificarono che il CW aggiunto al cemento Portland ordinario riduce drasticamente la resistenza a compressione nei campioni testati dopo due giorni, ma aumenta notevolmente la compressione dopo tale periodo di tempo. Gli studiosi riportarono che la resistenza delle malte potrebbe essere aumentata per effetto del boro sulla struttura dell'ettringite .

Demir e Keles hanno valutato i possibili utilizzi del *colemanite ore waste*, come additivo nei calcestruzzi. I campioni di calcestruzzo realizzati con diverse proporzioni di cemento, CW ed aggregati, sono stati sottoposti a prove di resistenza meccanica e prove di ritiro.

I risultati hanno indicato che le miscele contenenti 3% e 5% di CW, sviluppano elevati valori di resistenza, rispetto alla miscela ordinaria. Per contro, i campioni contenenti 10% e 15% di CW possiedono, a lungo termine, una resistenza comparabile con il calcestruzzo ordinario.

Inoltre, l'aggiunta di CW riduce il ritiro. Alla fine dello studio, è stato possibile affermare che il CW può essere utilizzato come additivo nei calcestruzzi di basse prestazioni, in particolare in pavimentazioni stradali e pavimenti industriali.

3.2.2 Danburite



Figura 9– Danburite, Toruko mine, Takachiho, Kyushu Region, Japan (da <http://www.mindat.org>)

Formula chimica: $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Sistema: ortorombico

Colore: giallo pallido, giallo marroncino, incolore

Durezza 7-7½

Impurità comuni: Fe, Mn, Al, Mg, Sr, Na

La danburite è un tectosilicato di calcio e boro che cristallizza nel sistema ortorombico, in cristalli prismatici, di colore bianco-giallognolo, e talvolta incolori (fig.9, fig.10 e fig.11).

Ha peso specifico 2.9.

E' un minerale raro ed è così chiamata perché originariamente venne trovata nel 1839 in rocce dolomitiche a Danbury, Connecticut, USA.

I cristalli sono comunemente prismatici tozzi con complesse terminazioni, pseudo-romboedriche o pseudo-ottaedriche.

Risulta essere massivo, da sfaldabile a granulare e compatto.



Figura 10- Danburite (da <http://www.mindat.org>)

Proprietà fisiche

Lucentezza: vitrea, untuosa

Trasparenza: trasparente, trasucido

Striscia: bianca

Tenacia: fragile

Sfaldatura: povera.

Frattura: irregolare, sub-concoidale

Densità: 2.93-3.02 g/cm³ (misurata); 2.99 g/cm³ (calcolata)

Proprietà cristallografiche

Sistema cristallografico: ortorombico

Classe: mmm (2/m 2/m 2/m) - Dipyramidale

Parametri di cella: a = 8.038(3) Å, b = 8.752(5) Å, c = 7.73 Å

Rapporto: a:b:c = 0.918 : 1 : 0.883

La genesi della danburite è metamorfica di contatto, pneumatolitica e pegmatitica

La danburite tende a cristallizzare all'interno di fessure, dove incrosta le pareti e i minerali preesistenti, in particolare l'albite.

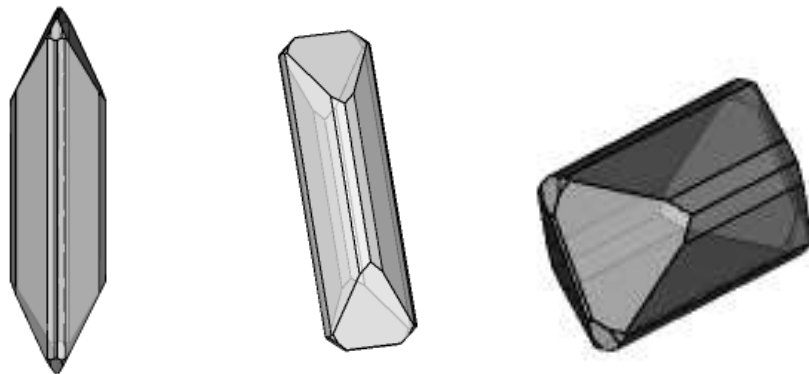


Figura 11- abito cristallino danburite (da <http://www.mindat.org>)

In figura 12, è possibile vedere la localizzazione dei principali siti di estrazione di danburite.



Figura 12 - localizzazione giacimenti danburite (da www.webmineral.com)

3.2.3 Datolite



Figura 13- Datolite, Kavalerovo Mining District, Far-Eastern Region, Russia (da <http://www.mindat.org>)



Figura 14- Datolite, Franklin Mine, Sussex Co, New Jersey, USA (da <http://www.mindat.org>)

Formula chimica: $Ca_2B_2Si_2O_9 \bullet 2H_2O$

Sistema: monoclino

Colore: bianco, grigio, pallido

Durezza: 5-5½

Impurità comuni: Mn, Mg, Al, Fe

La datolite (fig.13 e fig.14) è un silicato di calcio e boro, che cristallizza nel sistema monoclino. Questo minerale è stato trovato per la prima volta nelle Arendal Iron Mines, in Norvegia, nel 1804 e denominato così nel 1806 da Jens Esmark in riferimento alla tessitura granulare delle varietà massive.

I cristalli sono comunemente corti prismatici, lenticolari, botroidali, da granulari a compatti, cripto cristallini. La datolite si forma generalmente in seguito a processi idrotermali.

La datolite si trova in diversi giacimenti: ad Andreasberg, con minerali di argento e piombo assieme a calcite e zeoliti; al lago Superiore (USA), associata al rame nativo; nel New Jersey; nei giacimenti di magnetite di Arendal e Utö in Norvegia; in Crimea; in Italia è presente nelle geodi del granito rosa di Baveno (Lago Maggiore); nelle amigdale di calcedonio a Tizza, in Alto Adige.

Proprietà fisiche

Lucentezza: vitrea, resinosa

Trasparenza: trasparente, traslucido, opaco

Colore: bianco, giallino, grigio, verde pallido, rosso

Striscia: bianca

Tenacia: fragile

Frattura: irregolare, sub-concoidale

Densità: 2.96-3 g/cm³ (misurata); 3 g/cm³ (calcolata)

Proprietà cristallografiche

Sistema cristallografico: Monoclino

Classe: $2/m$ – Prismatica

Gruppo spaziale: $P2_1/b$

Parametri di cella: $a = 9.62\text{Å}$, $b = 7.6\text{Å}$, $c = 4.84\text{Å}$, $\beta = 90.15^\circ$

Rapporto: $a:b:c = 1.266 : 1 : 0.637$

La datolite, la cui genesi è principalmente idrotermale, viene frequentemente ritrovata in vene trasversali dei basalti provenienti da diverse località dell'Appennino settentrionale.

La fase idrotermale è l'ultima della genesi magmatica ed è quella dove i minerali si formano in zone più prossime alla superficie. E' caratterizzata da temperature di formazione minori di 374 °C; al di sotto, il vapore acqueo si condensa e si formano soluzioni idrotermali, in cui la fase liquida è costituita da una soluzione acquosa a bassa temperatura molto diluita. Le soluzioni idrotermali si infiltrano nelle fratture delle rocce dove depositano le sostanze in soluzione.

In figura 15, si osserva la localizzazione dei giacimenti di datolite nel mondo.



Figura 15 - localizzazione giacimenti Datolite(da www.webmineral.com)

3.3 Cemento Portland

Il cemento è definito secondo normativa *EN 197-1* come un legante idraulico, ovvero un materiale inorganico macinato finemente che, se mescolato con acqua, forma una pasta che rapprende ed indurisce a seguito di processi e reazioni di idratazione e che, una volta indurito, mantiene la sua resistenza e stabilità anche sott'acqua. L'intervallo di tempo in cui si ha l'indurimento è detto stagionatura o maturazione ed è diviso in due fasi: la presa e l'indurimento in senso stretto. La prima, corrisponde alla fase iniziale della stagionatura e può variare, a seconda del tipo di legante, da alcuni minuti a qualche giorno. Essa si considera terminata quando l'impasto non è più sufficientemente plastico da poter essere manipolato. Nella seconda fase invece, l'impasto già rappreso acquista resistenza meccanica e può durare da qualche ora a qualche anno.

I cementi che vengono detti "di miscela" sono costituiti da diversi componenti che conferiscono al prodotto particolari caratteristiche chimiche e meccaniche. Il clinker di cemento Portland è il principale costituente di quasi tutti i tipi di cementi di miscela.

3.3.1 Normativa UNI EN 197-1

Con l'avvento dell'Unione Europea, si è sentita l'esigenza di creare una normativa che classificasse i cementi in base ai loro costituenti ed alle più importanti specifiche meccaniche. Nell'ambito della Comunità europea la produzione dei cementi è basata sui requisiti compositivi, prestazionali e produttivi stabiliti dalla norma EN 197-1 recepita a livello nazionale dalla norma UNI EN 197-1, in base alla quale vengono distinti 27 prodotti di cemento.

Di seguito sono indicati i costituenti principali e secondari dei cementi previsti dalla normativa di riferimento (*da BBC Betonrossi Basic Concrete, di Luigi Coppola e del Servizio Tecnologico di Betonrossi S.p.A.*).

I principali sono:

- **Clinker di cemento Portland (K)**: composto, secondo la norma, da 2/3 in massa di silicati di calcio ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ e $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Il rimanente, è composto da ossido di alluminio, ferro ed altri composti;
- **Loppa granulata d'altoforno (S)**: secondo la norma, dev'esser costituita da almeno 2/3 in massa di $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2$. Il resto contiene Al_2O_3 e discrete quantità di altri composti. Si ottiene dal raffreddamento rapido di una scoria d'altoforno fusa;
- **Materiali pozzolanici (P, Q)**: costituiti essenzialmente da Al_2O_3 e silice reattiva, la cui quantità non deve essere minore del 25,0% in massa. Il resto contiene Fe_2O_3 e altri ossidi.

La pozzolana può essere *naturale (P)*, che è una roccia di origine vulcanica o sedimentaria, oppure *calcinata (Q)*, che è una sostanza attivata da trattamento termico e che proviene da rocce d'origine vulcanica, sedimentaria, argille, scisti. Secondo normativa, la proprietà più importante di questi materiali è la pozzolanicità, definita come la capacità, se finemente macinati e mescolati con acqua, di reagire con l'idrossido di calcio disciolto, dando origine a composti di silicato di calcio e alluminato di calcio che sviluppano la resistenza meccanica;

- **Ceneri volanti (V, W)**: ottenute per precipitazione elettrostatica o meccanica delle polveri provenienti dai gas di scarico dei forni alimentati da polverino di carbone. Può essere *silicea (V)* se composta essenzialmente da SiO_2 reattiva e Al_2O_3 con presenza anche di Fe_2O_3 e altri composti minori, e *calcica (W)*, se contiene principalmente CaO , SiO_2 e Al_2O_3 e minori quantità di Fe_2O_3 . Le ceneri volanti possiedono anch'esse proprietà pozzolaniche, in special modo quelle silicee;
- **Scisto calcinato (T)**: prodotto in forni a 800°C . Contiene fasi comuni al clinker (silicato bicalcico e monocalcico) ed alla pozzolana (silice reattiva) che gli conferiscono proprietà sia idrauliche che pozzolaniche;
- **Calcare (L, LL)**: tenore in carbonato di calcio non inferiore al 75% in massa;

- **Fumi di silice (D):** particelle sferiche finissime con almeno l'80% di silice amorfa. Derivano dalla riduzione del quarzo di elevata purezza con carbone in forno ad arco elettrico nella produzione di silicio e leghe ferrosilicio.

In relazione ai componenti utilizzati appena elencati e alle loro percentuali in massa, i cementi europei sono stati divisi in cinque tipologie di seguito elencate, indicate con numero romano (I-V) e schematizzate in tabella 3.

- **Tipo I: cemento Portland puro.** È costituito da una percentuale di clinker di cemento Portland almeno pari al 95%;
- **Tipo II: cemento Portland di miscela.** È costituito principalmente da clinker di cemento Portland in combinazione con una o più aggiunte minerali;
- **Tipo III: cemento d'altoforno.** È costituito esclusivamente da clinker di cemento Portland e più del 35% di loppa granulata d'altoforno. Ne sono previsti tre sottotipi, individuati dalle lettere A, B o C (immediatamente dopo il numero romano) che individuano la percentuale con cui la loppa è presente nel cemento compresa, rispettivamente, negli intervalli 36-65%, 66-80% o 81-95%;
- **Tipo IV: cemento pozzolanico.** È ottenuto dalla miscelazione del clinker con microsilice, pozzolane (P e Q) e ceneri volanti. In base alla percentuale di aggiunte pozzolaniche, se ne differenziano due sottotipologie. La prima, individuata dalla lettera A, ha una percentuale di aggiunte che va dall'11-35% , mentre la seconda, individuata dalla lettera B, ha una percentuale di aggiunte a comportamento pozzolanico che va dal 36 al 55%. Oltre questo limite, il quantitativo di calce proveniente dall'idratazione del clinker non sarebbe sufficiente a garantire la reazione pozzolanica, con il risultato che parte del materiale pozzolanico rimarrebbe nell'impasto in forma di materiale inerte incapace, quindi, di contribuire alle prestazioni meccaniche del calcestruzzo;
- **Tipo V: cemento composito.** È costituito da una miscela di clinker, loppa d'altoforno, e pozzolane (P e Q) e cenere volante silicica. Sono previsti due sottotipi in cui la percentuale della loppa e quella delle pozzolane e della cenere,

deve essere inclusa nell'intervallo 18-30% (tipo V/A) oppure 31-50% (tipo V/B).

Tabella 3-Cementi Europei: tipi e composizione. Percentuali in massa. (da <http://www.enco-journal.com>)

Tipi di cemento	Denominazione	Sigla	Clinker K	Loppa d'altoforno granulata S	Microsilice D	Pozzolana Naturale P	Pozzolana Industriale Q	Cenere Volante Silicica V	Calce W	Scisto Calcinato T	Calcare L	Costituenti secondari	
I	Cem. Portland	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cem. Portland alla loppa	I/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		I/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cem. Portland alla microsilice	II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento Portland alla pozzolana	I/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		I/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		I/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		I/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland alle ceneri volanti	I/A-V	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		I/B-V	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
II/A-W		80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5	
II/B-W		65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5	
Cem. Port. allo scisto calcinato	I/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5	
	I/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
Cem. Portland al calcare	I/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5	
	I/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
Cem. Portland composito	II/A-M	80-94	←----- 6-20 -----→									0-5	
	II/B-M	65-79	←----- 21-35 -----→									0-5	
III	Cemento d'altoforno	IIIA	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		IIIB	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		IIIC	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
IV	Cemento pozzolanico	I/A	65-89	-	←----- 11-35 -----→				-	-	-	0-5	
		I/B	45-64	-	←----- 36-55 -----→				-	-	-	0-5	
V	Cemento composito	I/A	40-64	18-30	←----- 18-30 -----→				-	-	-	0-5	
		I/B	20-39	31-50	←----- 31-50 -----→				-	-	-	0-5	

Oltre ai costituenti elencati, che vanno a caratterizzare le diverse tipologie di cemento, sono presenti anche dei costituenti secondari per i quali non sono previsti dei requisiti specifici e che servono essenzialmente per migliorare le proprietà fisiche del cemento. Secondo normativa, il solfato di calcio, presente sotto forma di gesso, anidride o una miscela di questi, è indicato come costituente aggiunto al cemento per controllarne la presa.

Inoltre, vengono definiti anche gli additivi come costituenti in grado di migliorare la produzione e le proprietà dei cementi.

In conformità alla norma EN 196-1, vengono determinati i requisiti meccanici e fisici dei cementi. I primi comprendono la resistenza iniziale, che è la resistenza alla compressione dopo 2 o 7 giorni e la resistenza normalizzata, che è la resistenza alla compressione dopo 28 giorni. I requisiti fisici invece, sono il tempo di inizio presa e la stabilità.

L'insieme delle due tipologie di requisiti, permettono di stabilire 6 classi dette di resistenza (vedi tab. 4), identificate da diverse sigle. L'appartenenza di un cemento ad una determinata classe di resistenza è stabilita dai valori di resistenza meccanica a compressione ottenuta su provini di malta realizzati e mantenuti in accordo alle procedure previste dalla norma.

Tabella 4- classi di resistenza (da Betonrossi.it)

CLASSE DI RESISTENZA	RESISTENZA ALLA COMPRESSIONE MPa				TEMPO DI INIZIO PRESA min	STABILITA' (espansione) mm
	Resistenza iniziale		Resistenza normalizzata			
	2 giorni	7 giorni	28 giorni			
32,5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 R	≥ 10,0	-				
42,5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 R	≥ 20,0	-				
52,5 N	≥ 20,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45	
52,5 R	≥ 30,0	-				

La sigla numerica rappresenta il valore in N/mm^2 della tensione di rottura a compressione ottenuto a 28 giorni e questo indipendentemente che il cemento risulti ad indurimento normale (N) o a rapido indurimento (R).

La differenza tra i due cementi N ed R di pari resistenza meccanica a compressione a 28 giorni (ad esempio, $42.5 N/mm^2$) consiste nella resistenza a compressione, valutata su provini maturati per 2 giorni, che dovrà risultare maggiore di $10 N/mm^2$ o $20 N/mm^2$, rispettivamente per i cementi di classe 42.5N e 42.5R. Questo, ovviamente, non significa che il calcestruzzo realizzato con cemento di classe 42.5N non possa ottenere valori di resistenza a compressione a 2 giorni di $20 N/mm^2$ (da <http://www.betonrossi.it>).

3.3.2 Formazione cemento Portland

Il componente base per la produzione del cemento è il clinker di cemento Portland, materiale ottenuto dalla fusione parziale in forni rotanti a 1450°C (temperatura di “clinkerizzazione”) di una miscela opportunamente dosata di materiali grezzi finemente macinati, costituiti da calcari ed argille.

Il materiale grezzo proveniente dalla cava si presenta in genere di grossa pezzatura, motivo per il quale dev'essere ridotto tramite frantumazione e macinazione fino a raggiungere la consistenza di una farina con dimensione dei granuli di circa 160 µm. Nel contempo viene effettuata l'essiccazione per eliminare l'acqua presente. In seguito si effettua il dosaggio e l'omogeneizzazione della farina cruda che, come detto precedentemente, viene cotta in forni rotanti a 1450°C per andare ad ottenere il clinker, il quale viene sottoposto ad un rapido raffreddamento in opportuni “raffreddatori”. Durante queste variazioni di temperatura, hanno luogo importanti reazioni chimiche che portano alla trasformazione delle materie prime.

Le reazioni, osservabili nel diagramma in figura 16 possono essere suddivise in:

1. Decomposizione dei minerali delle materie prime

- *Decomposizione della calcite*: a 500-600°C avviene la decarbonatazione con una velocità piuttosto elevata, in presenza di quarzo o dei prodotti di decomposizione delle argille, che reagiscono con CaO formando silicati di Ca.
- *Decomposizione dei minerali delle argille*: il comportamento dei minerali delle argille, durante il riscaldamento, dipende dalla loro struttura, composizione, dimensione dei cristalli e grado di cristallinità. Tra i 100 e i 250°C l'acqua assorbita e quella di interstrato vengono liberate, mentre l'acqua strutturale, presente in forma di ioni ossidrili, comincia ad essere moderatamente eliminata a 300- 400°C e poi più rapidamente a 500-600°C.

2. Formazione di nuove fasi cristalline.

- Attorno ai 900°C si forma lo spinello, la cristobalite e a circa 1100°C la mullite.
- A 573°C il quarzo si trasforma nella sua fase β , mentre a 867°C si trasforma in tridimite.
- Al di sotto di 1300°C, la calce (CaO) formatasi reagisce con la silice (SiO₂) e con i prodotti della decomposizione delle argille per dare belite- β (2CaO·SiO₂), alluminato (3CaO·Al₂O₃) e ferrite (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃). Si può inoltre formare una fase liquida che, pur non volumetricamente rilevante, può avere un ruolo importante nel catalizzare le reazioni chimiche. Alla fine di questo stadio, le maggiori fasi presenti sono CaO, belite, alluminato e ferrite.
- Tra 1300-1450°C: la percentuale di fuso diventa consistente, e la sua presenza risulta indispensabile per lo sviluppo delle successive reazioni chimiche che portano alla formazione del clinker.

Vengono fuse la ferrite, l'alluminato ed una certa quantità di belite; il materiale si agglomera per formare dei noduli e la calce libera reagisce con la silice presente e con parte della belite, per dare Alite (3CaO·SiO₂); la belite si trasforma nella sua fase α ; alite e belite ricristallizzano ed i loro cristalli si accrescono mentre i componenti volatili evaporano.

3. Reazioni durante il raffreddamento.

Il raffreddamento deve essere effettuato in modo rapido. Se così non fosse, l'alite si decomporrebbe producendo calce libera.

Il liquido cristallizza precipitando prevalentemente alluminato e ferrite.

La belite si trasforma nuovamente nella sua fase β .

Il clinker a questo punto viene macinato, o da solo o con l'aggiunta di altri costituenti (pozzolana, loppa d'altoforno, calcare, ecc.) che possono concorrere a formare la miscela di cemento.

In tabella 5 è riportata la composizione in ossidi del clinker. Si vede anche che ogni ossido è identificato da una lettera.

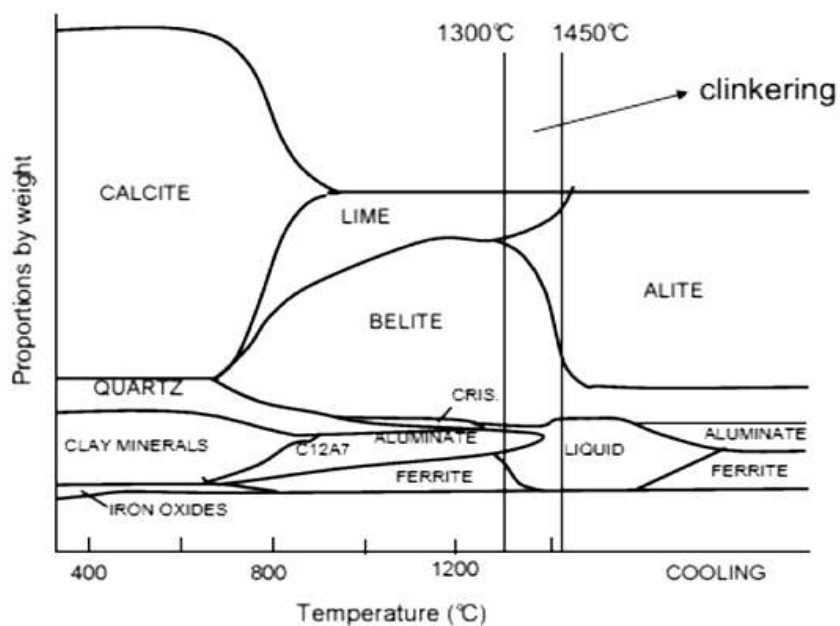


Figura 16 – Diagramma di fase del cemento Portland (Cement chemistry, HFW Taylor)

Tabella 5. Composizione in ossidi del clinker Portland (Peter C. Hewlett, “Chemistry of Cement and Concrete”, 1998)

<u>OSSIDI</u>	<u>LETTERA IDENTIFICATIVA</u>	<u>%</u>
• CaO	C	58 – 68 %
• Al ₂ O ₃	A	3 – 8 %
• Fe ₂ O ₃	F	0.16 – 6 %
• SiO ₂	S	18 – 25 %
• MgO	M	0.02 – 7 %
• Na ₂ O + K ₂ O	N	0 – 1.66 %
• SO ₃	Ŝ	0 – 5.35 %

Le fasi cristalline che costituiscono il clinker sono:

ALITE (Ca_3SiO_5): prende il nome di C3S, è un silicato tricalcico ed è la fase più importante. Rappresenta circa il 50-70% del clinker di cemento Portland. Il C3S puro è costituito per il 73.7% da CaO e per il 26.3% da SiO_2 .

BELITE (Ca_2SiO_4): prende il nome di C2S è un silicato dicalcico che costituisce il 15-30% di un clinker di cemento Portland. È presente totalmente o in gran parte nella forma del polimorfo β .

ALLUMINATO ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$): prende il nome di C3A, è un alluminato tricalcico che costituisce il 5-10% del clinker. Il C3A puro contiene il 62.3% di CaO e il 37.7% di Al_2O_3 .

FERRITE ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$): prende il nome di C4AF, è un'alluminoferrite tetracalcica e costituisce il 5-15% di un normale clinker. La propria composizione può variare in funzione al rapporto Al/Fe. Il C4AF puro è costituito dal 46.1% di CaO, 21.0% di Al_2O_3 e 32.9% di Fe_2O_3 .

3.3.3 Idratazione

Il termine idratazione esprime l'insieme delle trasformazioni che avvengono quando un cemento anidro viene miscelato con acqua. La combinazione di cemento ed acqua prende il nome di "pasta", termine valido anche per il materiale indurito.

Il clinker finemente macinato e miscelato con solfati di calcio, reagisce con acqua formando prodotti di idratazione con proprietà leganti che conferiscono resistenza meccanica all'impasto indurito. Nei primi istanti vi è un forte sviluppo di calore dovuto alle reazioni di dissoluzione della calce libera e del gesso presenti nel cemento, di iniziale idratazione del C3S e del C3A.

Le reazioni che avvengono durante l'idratazione sono esotermiche e la quantità di calore sviluppato da una pasta è proporzionale al suo grado di idratazione. Misure di

calorimetria isoterma consentono di seguire in tempo reale le variazioni della velocità di idratazione. Il processo rallenta quando si forma una pellicola semipermeabile di prodotti di idratazione sui grani di clinker, che ostacola il progredire dell'idratazione. A questo punto la pasta di cemento ha fatto presa e sviluppa resistenza meccanica. Le fasi del clinker hanno diversa velocità di idratazione e quindi contribuiscono in misura diversa alla resistenza meccanica (fig.17).

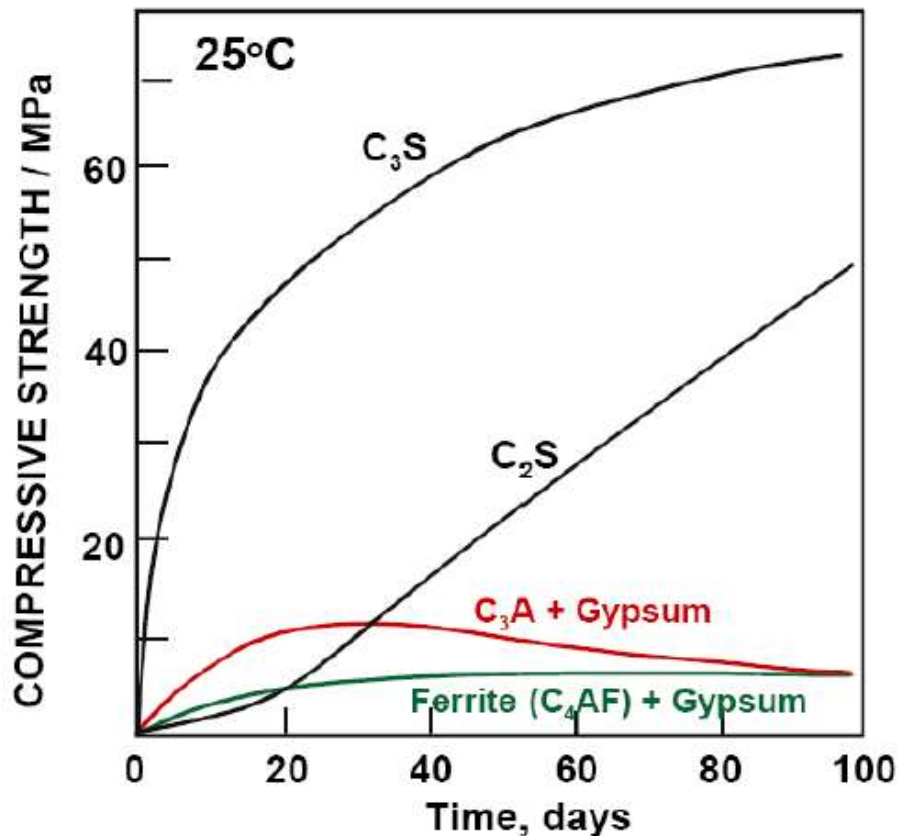


Figura 17- sviluppo di resistenza meccanica delle fasi del clinker

Il C₃S si idrata rapidamente e contribuisce ampiamente alla resistenza meccanica a 28 giorni. La reazione C₃S-acqua (eq. 1) è considerata il principale fattore della presa ed indurimento dell'impasto cementizio. Il C₃S a contatto con acqua rilascia Ca²⁺, H₂SiO₄²⁻ e OH⁻, con formazione di silicati di calcio idrati amorfi (gel di C-S-H) e portlandite (Ca(OH)₂) formata dal Ca²⁺ in eccesso. Il C-S-H si presenta come una fitta rete di aghi che si sviluppa dai grani di clinker, e dal loro intreccio deriva la resistenza meccanica dell'impasto.



Nelle paste cementizie giunte a maturazione normalmente il C-S-H amorfo ha composizione: $(\text{CaO})_{1.7}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{2.6}$.

Nel tempo si assiste ad una riduzione del volume dei pori, in relazione al rapporto acqua/cemento iniziale.

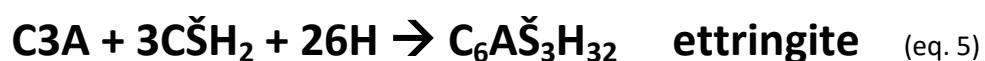
L'idratazione del C2S (eq. 2) è un processo molto più lento, e contribuisce alla resistenza a più lungo termine.



Il C3A e il C4AF hanno minor effetto sulla resistenza meccanica. Gli alluminati, in assenza di solfati, reagiscono molto velocemente con l'acqua (eq. 3 e 4) liberando calore e provocando un effetto di presa rapida.



L'aggiunta di solfati serve ad ovviare alla presa rapida. Infatti, in presenza di gesso si forma sui grani di C3A una pellicola semipermeabile di ettringite (vedi fig.18, eq. 5). La presenza del gesso regola l'idratazione del C3A permettendo all'acqua di penetrare molto lentamente rallentando notevolmente la velocità di idratazione rendendo l'impasto lavorabile.



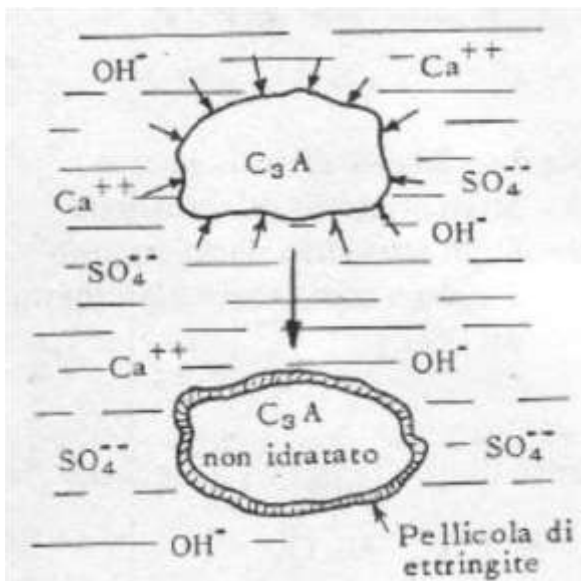


Figura 18-ruolo del gesso nell'idratazione del C3A

L'ettringite è una fase stabile finché nel sistema sono disponibili ioni solfato. Se la concentrazione di SO_4^{2-} si abbassa sotto un certo valore l'ettringite è convertita in monosolfato.

L'abbondanza di gesso rende stabile l'ettringite per periodi più lunghi.

La formazione di monosolfato subentra quando nel sistema non ci sono disponibili sufficienti ioni solfato

rispetto agli ioni idrossialuminati.

Se il monosolfato viene a contatto con

nuovi ioni solfato, si trasforma in ettringite.

Consumato tutto il gesso, l'idratazione di C3A procede con formazione di C_4AH_{19} .

Se la quantità di acqua è eccessiva, si può andare incontro a numerosi problemi, tra i quali l'elevata porosità a discapito della resistenza meccanica della pasta indurita, la formazione di uno strato ricco in acqua e scarsa durabilità.

Per contro, la riduzione eccessiva del rapporto acqua/cemento (w/c) porta anch'essa ad impasti induriti di scarsa resistenza meccanica, poiché rimane troppo elevata la quantità di cemento non idratato, seppure la porosità risulti ridotta.

Il rapporto acqua/cemento necessario per idratare tutto il cemento varia da prodotto a prodotto ed il valore più indicato è compreso nell'intervallo 0.3 – 0.36. In un cemento in idratazione l'acqua è presente sotto varie forme (di legame nelle fasi solide, nei pori del gel, adsorbita sulle superfici, libera nei pori).

3.4 Malte

Un cemento al quale vengono aggiunti aggregati di grandezza inferiore ai 2 mm prende il nome di malta. La sabbia utilizzata deve essere silicea naturale costituita da particelle preferibilmente arrotondate con un contenuto in silice di almeno il 98%, normalizzata secondo normativa CEN EN 196-1. La granulometria di questa sabbia ottenuta tramite vagliatura con setacci a fondo chiuso, deve rientrare nei limiti riportati in tabella 6.

Tabella 6- limiti granulometrici della sabbia normalizzata

LUCE DI MAGLIA (mm)	RESIDUO CUMULATIVO (%)
2.00	0.00
1.60	7 ± 5
1.00	33 ± 5
0.50	67 ± 5
0.16	87 ± 5
0.08	99 ± 1

Inoltre, è essenziale aggiungere anche una quantità sufficiente di acqua dolce di limitata durezza, affinché avvenga la reazione di presa del cemento. È necessaria a garantire la completa idratazione e a dar luogo ad un impasto omogeneo, plastico e lavorabile (il rapporto acqua/cemento ottimale è 0.5).

Come è stato detto nel paragrafo 3.3.3 riguardante l'idratazione del cemento, un eccessivo rapporto acqua/cemento può provocare un ritardo nella presa legante e una dispersione del particellato fine, con conseguente abbassamento della resistenza meccanica ed un aumento della porosità. Al contrario, un insufficiente rapporto acqua/cemento causa un idratazione non completa del clinker, con difficoltà di deposizione del getto e segregazione dei componenti.

La malta viene ottenuta mescolando tutti i componenti meccanicamente, per mezzo di una mescolatrice (fig.19) composta da una bacinella e da una pala che ruota attorno al proprio asse e all'asse della bacinella. Le due rotazioni devono essere contrarie e con velocità differenti.



Figura 19- mescolatrice

La malta ottenuta viene inserita in stampi saldamente fissati ad un'apparecchiatura a scosse (fig.20), i quali permettono di ottenere provini di varie forme e dimensioni (fig.21).



Figura 20- apparecchiatura a scosse



Figura 21- provini prismatici 40x40x160 mm

Manualmente, tramite l'ausilio di una paletta, viene introdotta la malta nello stampo, la quale viene immediatamente compattata con 60 scosse. La stagionatura dei provini deve essere effettuata a 20 °C per 28 giorni, fino al momento delle prove di resistenza.

In relazione alla diversa composizione delle malte, si distinguono 4 classi principali, come riportato in tabella 7:

Tabella 7- classi di malte

CL	TIPO MALTA	COMPOSIZIONE (Parti per Volume)				
		CEMENTO	CALCE AEREA	CALCE IDRAULICA	SABBIA	POZZOLANA
M4	IDRULICA	-	-	1	3	-
M4	POZZOLANICA	-	1	-	-	3
M4	BASTARDA	1	-	2	9	-
M3	BASTARDA	1	-	1	5	-
M2	CEMENTIZIA	1	-	0.5	4	-
M1	CEMENTIZIA	1	-	-	3	-

Inoltre, ciascuna classe di malta ha una propria resistenza media a compressione, come raffigurato in tabella 8:

Tabella 8- resistenza media a compressione

CLASSE	RESISTENZA A COMPRESSIONE	
	(N/mm ²)	(Kg/cm ²)
M4	≥ 2.5	≥ 25
M3	≥ 5.00	≥ 50
M2	≥ 8.00	≥ 80
M1	≥ 12.00	≥ 120

Le malte utilizzate nel mio lavoro di tirocinio (fig.22), appartengono alla classe M1.



Figura 22- dettaglio di un provino di malta contenente danburite

4. METODOLOGIE ANALITICHE E SPERIMENTALI UTILIZZATE PER LO STUDIO DEI CAMPIONI

4.1 Diffrazione di raggi X da polveri

La diffrazione di raggi X da polveri è una delle tecniche di indagine più utilizzate sia in campo mineralogico, sia in campo industriale, in cui l'immagine prodotta dalla diffrazione dei raggi X attraverso lo spazio del reticolo atomico in un cristallo viene registrata e quindi analizzata per rivelare la natura del reticolo.

La legge base di questa tecnica è quella di Bragg (fig.23):

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

dove

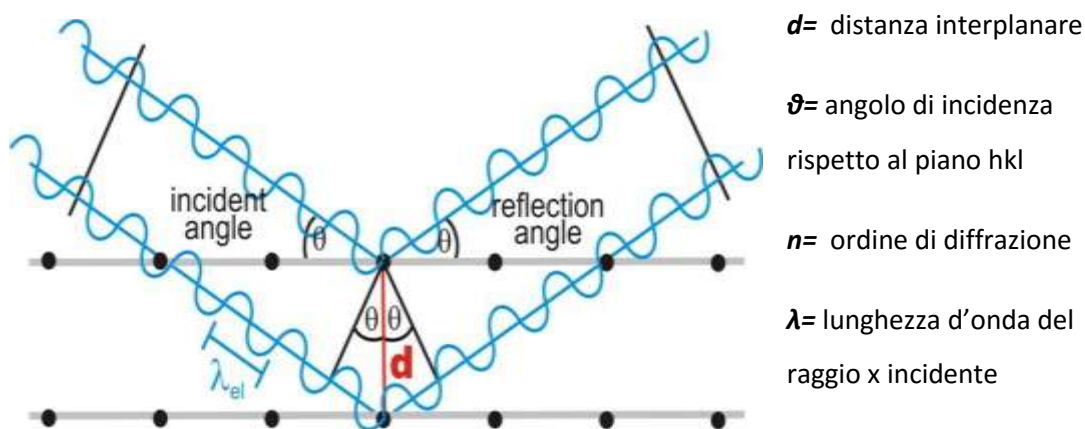


Figura 23- rappresentazione grafica della legge di Bragg

Enunciata nel 1913 da Sir W. H. Bragg e suo figlio W. L. Bragg, tale legge esprime che i raggi diffratti da una successione di piani reticolari paralleli ed equidistanti sono in fase solo se la loro differenza di cammino è uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda. Tale condizioni si realizzano solo per determinati valori dell'angolo di

incidenza θ , ed il fenomeno della diffrazione può essere descritto come una riflessione discontinua dei raggi X da parte dei piani reticolari.

Considerando che si studiano campioni multi fase, la diffrazione di raggi X da polveri è la tecnica migliore per l'identificazione delle fasi e per effettuare un'analisi quantitativa delle fasi.

4.1.1 Sorgenti raggi X

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche con lunghezza d'onda compresa tra 1 nm e 0,001 nm e si producono quando elettroni ad alta energia colpiscono gli atomi di un elemento, come si verifica in un tubo per raggi X nel quale un fascio accelerato di elettroni colpisce un bersaglio metallico.

Le sorgenti a raggi X si dividono in convenzionali e non convenzionali. Quelle che interessano al fine del mio studio, sono le prime.

Nelle sorgenti convenzionali, i raggi X vengono prodotti quando, grazie ad una elevata differenza di potenziale, un fascio di elettroni viene fortemente accelerato su un target metallico chiamato anodo (o anticatodo). Il fascio viene poi decelerato a causa delle collisioni multiple con gli atomi del metallo colpito. Gli elettroni perdono la propria energia gradualmente, in seguito a collisioni multiple sulla materia. Si forma in questo modo uno spettro continuo di raggi X, chiamato radiazione di frenamento.

Lo spettro continuo varia in funzione della differenza di potenziale applicata (ΔV , misurata in kV). La λ_{\min} , ossia l'energia massima che è possibile produrre, è:

$$\lambda_{\min} (\text{\AA}) = 12.4 / \text{kV}$$

Se dopo aver prodotto uno spettro continuo dovuto alle collisioni multiple degli elettroni contro l'anodo, viene aumentato il voltaggio, si supera il valore soglia e l'elemento in questione comincia a produrre anche uno spettro caratteristico, chiamato così perché identificativo della sostanza che compone l'anodo. Si genera quando gli elettroni accelerati sono in grado di espellere gli elettroni degli orbitali più interni degli

atomi dell'anticatodo. In altre parole, vengono scalzati gli elettroni più vicini al nucleo, i quali devono essere immediatamente rimpiazzati da quelli vicini. Questa situazione produce raggi X aventi λ caratteristica del metallo costituente l'anodo.

Gli orbitali, partendo da quello più vicino al nucleo, sono:

$$k, \quad l, \quad m, \quad n.$$

Quindi, se un elettrone dell'orbitale K è espulso ed un elettrone dell'orbitale L va a sostituirlo, viene prodotta una radiazione X chiamata $K\alpha$. Invece, se è un elettrone M ad andare a rimpiazzare l'elettrone espulso, si produce una radiazione X chiamata $K\beta$.

Se un elettrone proveniente dallo strato M rimpiazza un elettrone proveniente dallo strato L, si produce una radiazione $L\alpha$, e via dicendo.

È importante sottolineare che le radiazioni $K\alpha$ (meno energetica) e $K\beta$ hanno intensità diversa con la prima molto più intensa della seconda.

Normalmente, la lunghezza d'onda della sorgente a raggi X nella diffrazione da polveri è quella relativa all'anodo composto di Cu, ossia 1.5418 Å.

4.1.2 Tubo raggi X

Un tubo a raggi X (fig.24) è costituito da una colonna sottovuoto in ceramica o in vetro, in cui solamente lo 0.1% della potenza applicata viene trasformata in raggi X, il resto viene dissipato come calore. A tal proposito, alla base dell'apparecchio, c'è un sistema di raffreddamento che risulta quindi di fondamentale importanza.

Il filamento di tungsteno che produce elettroni sul quale viene applicata una corrente di circa 20-40 mA, prende il nome di catodo, e raggiunge la temperatura di 1500°-1800°C. Gli elettroni emessi, si direzionano verso l'anodo con una velocità dipendente dalla differenza di potenziale applicata. L'area focale, ossia l'area rettangolare dell'anticatodo sulla quale incidono gli elettroni, può avere dimensioni variabili: da 0.4 x 8 mm o 0.4 x 12 mm a 1 x 10 mm. Si vanno a produrre raggi X, i quali a loro volta usciranno dall'anodo in modo radiale, con angoli di 4°-8°, attraverso quattro finestre di berillio, un materiale trasparente ai raggi X, che sopporta il vuoto senza implodere:

quelli uscenti parallelamente all'asse più corto dell'area focale, origineranno un fascio di raggi X più ampio, utile negli studi di diffrazione su materiali policristallini (polveri), mentre quelli uscenti parallelamente all'asse più lungo sono utili per lo studio in diffrazione a cristallo singolo.

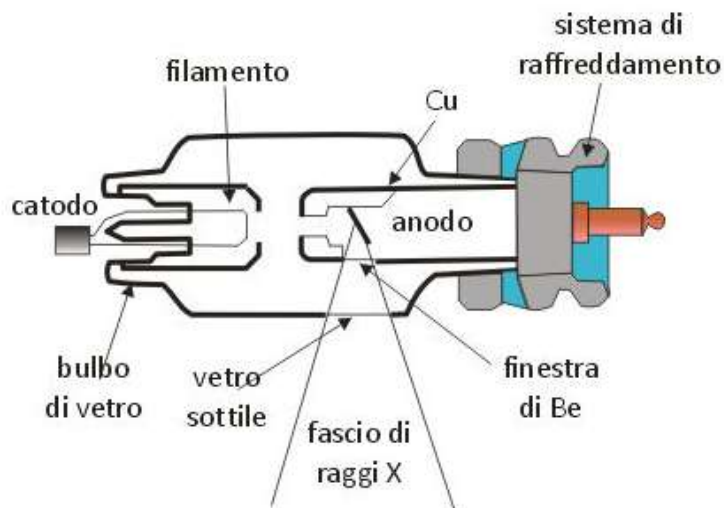


Figura 24 - semplificazione di un tubo a raggi X (da mineraldata.org)

Il tubo a raggi X utilizzato nel dipartimento di Geoscienze, dell'Università degli Studi di Padova, solitamente ha una differenza di potenziale di circa 20-50KV, con una corrente di 40mA. Il catodo è al Cu.

4.1.3 Preparazione del campione per diffrazione

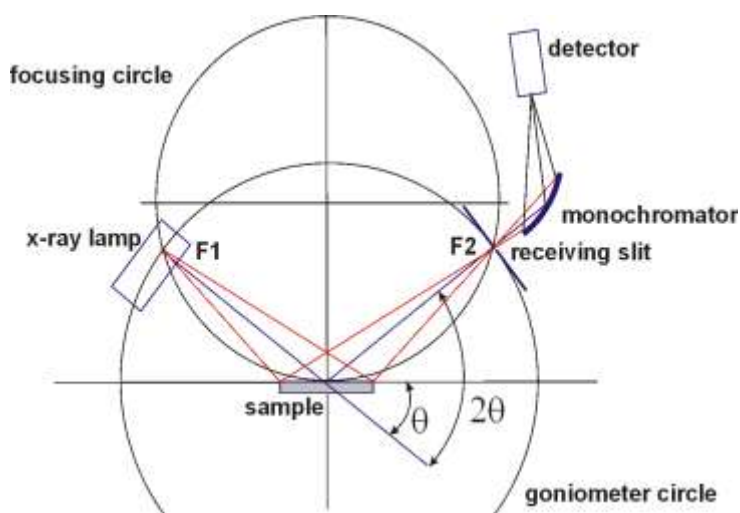


Figura 25-geometria Bragg Brentano. (da www.dep.fmph.uniba.sk)

Il materiale da analizzare si presenta sotto forma di polveri ed è pertanto l'insieme di un numero piuttosto elevato di cristalliti distribuiti casualmente. In una polvere ideale, i granuli hanno dimensioni medie pari a circa 3-4 μm , e possono presentare queste dimensioni naturalmente o essere macinati. Per la

comminuzione, solitamente si utilizza un mortaio d'agata o mulini automatici (tipo McCrone® micronizing mill). Ad ogni cristallite è associato un reticolo reciproco, e la caotica distribuzione degli infiniti granuli di polvere permette di misurare le orientazione di tutti i piani reticolari simultaneamente.

Il campione fatto da infiniti granuli, viene posizionato in porta campioni in vetro, plastica, acciaio o silicio metallico. Quest'ultimo è abbastanza utilizzato in quanto non dà contributi di diffrazione se irraggiato dal fascio di raggi X incidente (portacampioni zero background). Le serie di piani reticolari aventi la stessa distanza interplanare, danno luogo ad una falda conica di effetti di diffrazione, che interseca la sfera di riflessione secondo una circonferenza. Si avrà quindi una circonferenza per ogni famiglia di piani reticolari che entra in diffrazione.

Le geometrie strumentali per la diffrazione da polveri sono molteplici. La geometria più utilizzata è la Bragg-Brentano (fig.25), indicata anche come parafofocalizzante con campione piatto. La sorgente di raggi X ed il detector sono posti ad uguale distanza dal campione, e durante una misura si muovono con velocità costante lungo il cerchio goniometrico mantenendo costante la loro distanza dal campione. Il campione si trova al centro del cerchio goniometrico con la superficie tangente al cerchio di focalizzazione

4.1.4 Diffrattogramma

Alla fine della scansione, mediante l'utilizzo di un software costantemente collegato allo strumento, si ottiene un diffrattogramma, in cui sono riportati i valori dell'angolo 2θ nell'asse delle ascisse, mentre in ordinata sono riportate le intensità. I picchi di diffrazione e le relative intensità ottenute nei diffrattogrammi possono essere utilizzate sia nel riconoscimento di una o più fasi, sia nella determinazione strutturale. Uno dei programmi atti all'interpretazione dei diffrattogrammi da me utilizzato durante il periodo di tirocinio è HighScorePlus. In fig. 26 è possibile vedere un esempio di diffrattogramma utilizzando il programma appena citato.

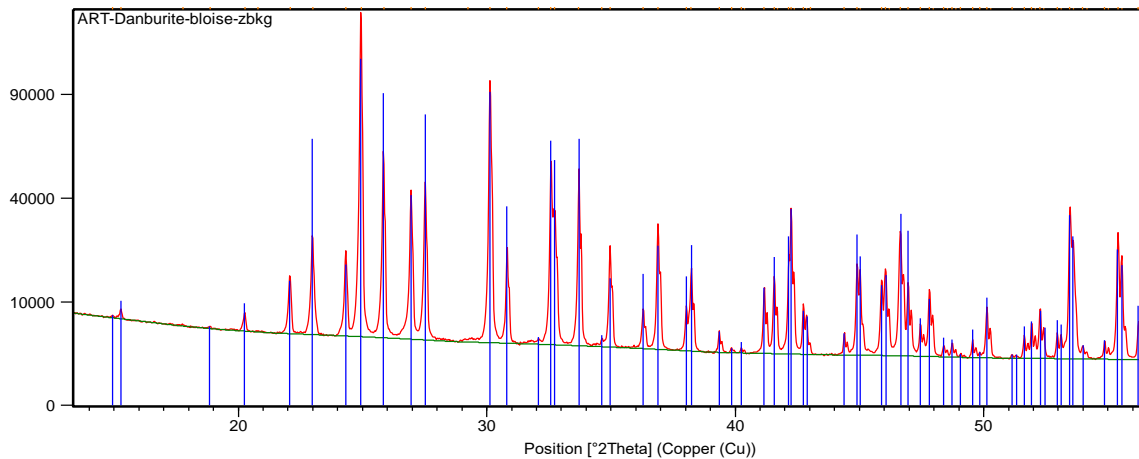


Figura 26- esempio di diffrattogramma ottenuto con High Score Plus, Danburite pura.

4.1.5 Utilizzi diffrazione da polveri

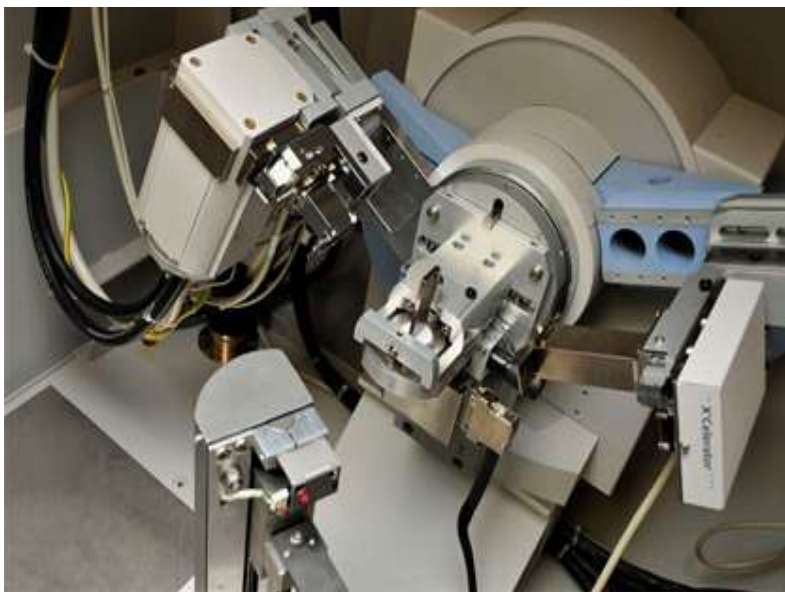


Figura 27-Diffrattometro PANalytical X'Pert PRO, geometria Bragg Brentano e rivelatore X'Celerator

La diffrazione da polveri è principalmente utilizzata per l'analisi qualitativa di sistemi costituiti da una o più fasi cristalline. Questa tecnica può anche fornire informazioni sulla presenza di materiali amorfi, individuabili

direttamente dalla presenza di un ampio rigonfiamento nel segnale di fondo del diffrattogramma, o indirettamente tramite l'aggiunta di uno standard interno al campione.

Inoltre è possibile definire i rapporti quantitativi tra le diverse fasi tramite analisi quantitativa con il metodo RIR (*Reference Intensity Ratio*) o con il metodo Rietveld.

L'uso di un diffrattometro con geometria focalizzante in trasmissione permette l'analisi delle polveri inserite in capillari, consentendo di eliminare effetti di orientazione preferenziale e di analizzare fasi sensibili all'aria o fasi miscelate a liquidi (es. paste cementizie).

Nel dipartimento di Geoscienze dell'Università degli studi di Padova, il diffrattometro da polveri utilizzato è il Diffrattometro PANalytical X'Pert PRO, in geometria Bragg Brentano e rilevatore X'Celerator, come mostrato in fig.27.

4.2 Prove di resistenza meccanica

I conglomerati cementizi e le malte cementizie sono materiali di tipo quasi-fragile. Se si osserva il diagramma di sforzo-deformazione, σ - ε (fig. 28), si può notare una fase elastica sia a trazione che a compressione. In questa fase il valore dello sforzo (σ) è proporzionale alla deformazione (ε) ed allo scarico del materiale non permangono deformazioni residue.

Per la parte a trazione, oltrepassata la fase elastica si raggiunge rapidamente la massima resistenza a trazione (f_t) e la successiva formazione delle macro-fessure. Il danneggiamento del materiale risulta molto veloce come indicato dal ramo rammollente (softening) che appare quasi immediatamente oltre la fase elastica a trazione.

Per la parte a compressione, oltre la fase elastica si può apprezzare prima un fase di accumulazione del danno (tipicamente micro-fessurazioni del materiale), fino al raggiungimento della resistenza massima (f_c), per poi passare ad una fase rammollente in cui si ha la coalescenza di alcune micro-fessurazioni in macro-fessure con il conseguente danneggiamento del materiale e perdita della resistenza.

Nella fase elastica il comportamento del materiale è reversibile: se si interrompe la prova e si fa decrescere la forza applicata al provino, le deformazioni diminuiscono fino ad annullarsi quando si annulla lo sforzo e la curva seguita in fase di scarico è uguale alla stessa seguita in fase di carico. Tale comportamento si dice elastico.

Tutti i materiali da costruzione presentano un comportamento in un primo tratto lineare: il valore di σ è proporzionale a ε . Quando il carico raggiunge il valore massimo, corrispondente al picco σ_p il diametro di una piccola parte di provino comincia a diminuire per instabilità locale. Questo fenomeno è noto come strizione.

Dopo una breve fase discendente si ha rottura del provino.

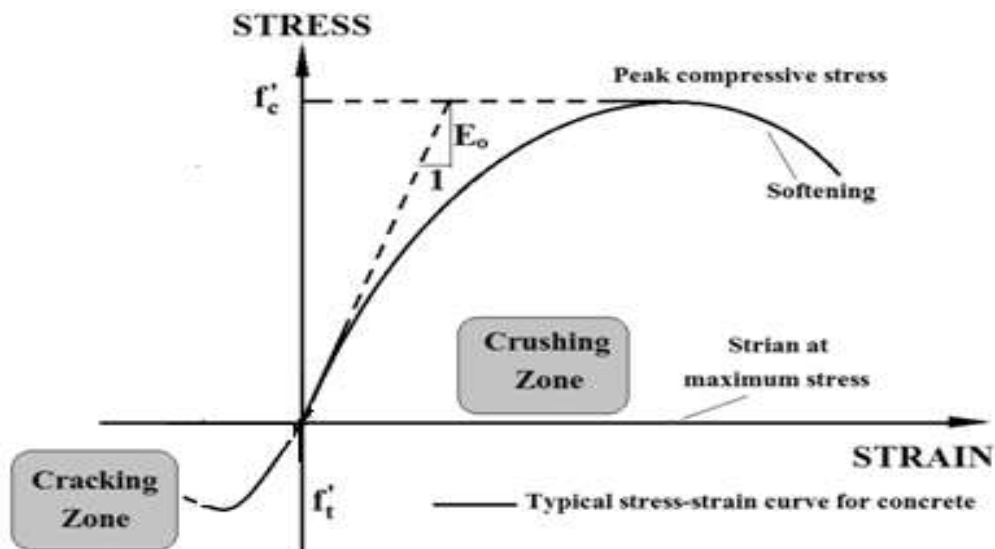


Figura 28- diagramma sforzo-deformazione per materiali quasi-fragili tipo conglomerati cementizi (da <http://article.sapub.org/10.5923.j.jce.20110101.02.html>)

Per la legge di Hooke:

$$E = \sigma / \varepsilon$$

dove E è il modulo di Young, ε indica la deformazione ed σ lo sforzo.

Quanto più è elevato E , tanto più è rigido il materiale, cioè tanto meno si deforma a parità di sforzo.

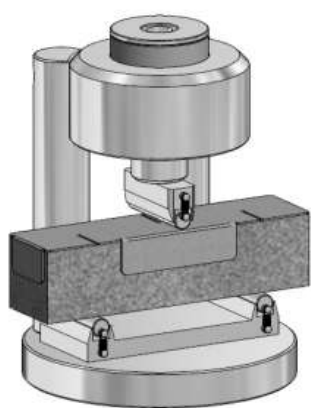
E è una costante elastica del materiale sottoposto a sforzo, e si misura in N/mm^2 . In una prova reale, lo sforzo risulta ragionevolmente costante solo in una zona a una certa distanza dagli estremi, nei quali la distribuzione locale è perturbata dalle modalità di applicazione del carico o da variazioni di sezione imposte dalla realizzazione della prova.

4.2.1 Resistenza alla flessione

La prova di resistenza a flessione permette di stimare la tensione di rottura a flessione, R_f dei materiali quasi-fragili. Nella prova a tre punti (Fig. 29) i campioni vengono appoggiati su due rulli distanziati di 100 mm e caricati in mezzeria da un terzo rullo basculante secondo le specifiche dello standard EN 196-1. Il carico viene applicato su una faccia laterale del prisma e aumentato, in modo distribuito, ad una velocità di 50 ± 10 N/s fino a rottura (EN 196-1). La rottura tipica è caratterizzata da una fessurazione verticale che si sviluppa in mezzeria del campione e separa lo stesso in due semi-prismi. Il risultato della prova viene definito come media aritmetica di 3 misurazioni di resistenza eseguite su una serie di 3 prismi. La resistenza a flessione R_f è calcolata mediante la formula (2):

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot l}{b^3} \left(\frac{N}{mm^2} \right) \quad (2)$$

dove R_f è la resistenza a flessione, b il lato della sezione quadrata del prisma pari a 40 mm, F_f il carico massimo applicato nella mezzeria del prisma, l è la distanza tra i due rulli di appoggio e pari a 100 mm.



[a]



[b]

Figura 29-[a] Macchinario resistenza a flessione (da www.controls-group.com), [b] tipica rottura per flessione del campione

4.2.2 Resistenza alla compressione

Questa tipologia di prova viene eseguita mediante l'impiego di un pressore dotato di un telaio rigido, di una impronta di carico pari a 40×40 mm, e di una cerniera sferica per una uniforme distribuzione del carico fra le due piastre piane e parallele del pressore ed il provino (fig.30). Il pressore risponde alle specifiche dello standard EN 196-1. La prova viene effettuata comprimendo i semi-prismi di malta ottenuti dalla precedente prova di flessione su tre punti. La rottura tipica del campione è caratterizzata dalla formazione di una fessurazione che separa dalla rimanente parte del semi-prisma una porzione di provino con una forma a clessidra generata da due piramidi tronche sovrapposte ed aventi una inclinazione delle superfici laterali approssimativamente a 45 gradi. Il carico viene applicato sulle facce laterali dei semi-prismi in modo uniforme con velocità di 2400 ± 200 N/s per tutta la durata dell'applicazione del carico fino alla rottura (EN 196-1). Il risultato della prova viene definito come media aritmetica di 6 misurazioni di resistenza eseguite su una serie di 3 prismi (6 semi-prismi). Se uno dei risultati varia di $\pm 10\%$ rispetto alla media è necessario scartare tale risultato e rifare la media sulle 5 misurazioni rimanenti. Se uno dei 5 risultati varia nuovamente di $\pm 10\%$ rispetto alla media, è necessario scartare tutta la serie dei risultati. La resistenza a compressione R_c è calcolata mediante la formula (3):

$$R_c = \frac{F_c}{40 \cdot 40} \left(\frac{N}{mm^2} \right) \quad (3)$$

dove R_c è la resistenza a compressione F_c è il carico massimo a rottura, mentre l'impronta di carico è pari a 40×40 mm.

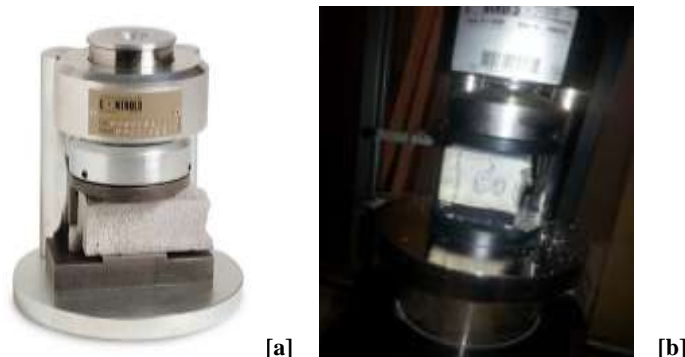


Figura 30- [a] Macchinario resistenza a compressione (da www.controls-group.com), [b] tipica rottura a compressione del campione

5. PROCEDURA SPERIMENTALE

5.1 Minerali utilizzati

5.1.1 Caratterizzazione Colemanite

La colemanite in possesso, proveniente dalla Turchia, si presenta sottoforma di polvere. Da analisi in diffrazione a raggi X effettuate sulla polvere posseduta, è risultato che le fasi in essa presenti sono molteplici (fig.31). Dall'analisi quantitativa effettuata utilizzando il metodo Rietveld, la composizione del campione è risultata essere la seguente, con un errore stimato indicato tra parentesi:

Colemanite	85.9 (0.3) %
Ulexite	6.1 (0.3) %
Calcite	5.7 (0.1) %
Quarzo	2.3 (0.1) %

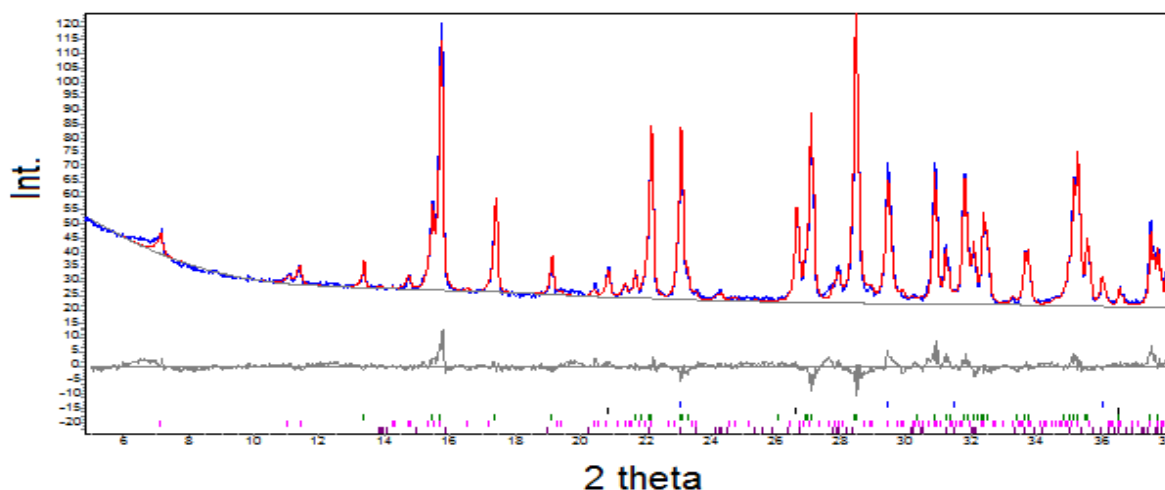


Figura 31 Diffattogramma della polvere di colemanite (linea blu) e profilo calcolato Rietveld (linea rossa).

5.1.2 Caratterizzazione Danburite



Figura 32- Cristallo di Danburite

Al fine di verificare la purezza del minerale di danburite (fig.32) in possesso, è stata effettuata un'analisi qualitativa tramite diffrazione di raggi X da polveri. Il minerale, avente durezza 7.5, è stato macinato finemente utilizzando un mortaio d'agata. Il diffrattogramma in fig. 33 rappresenta il risultato dell'analisi: è emerso che il campione è composto da prevalente danburite, con quantità minori di calcite e quarzo.

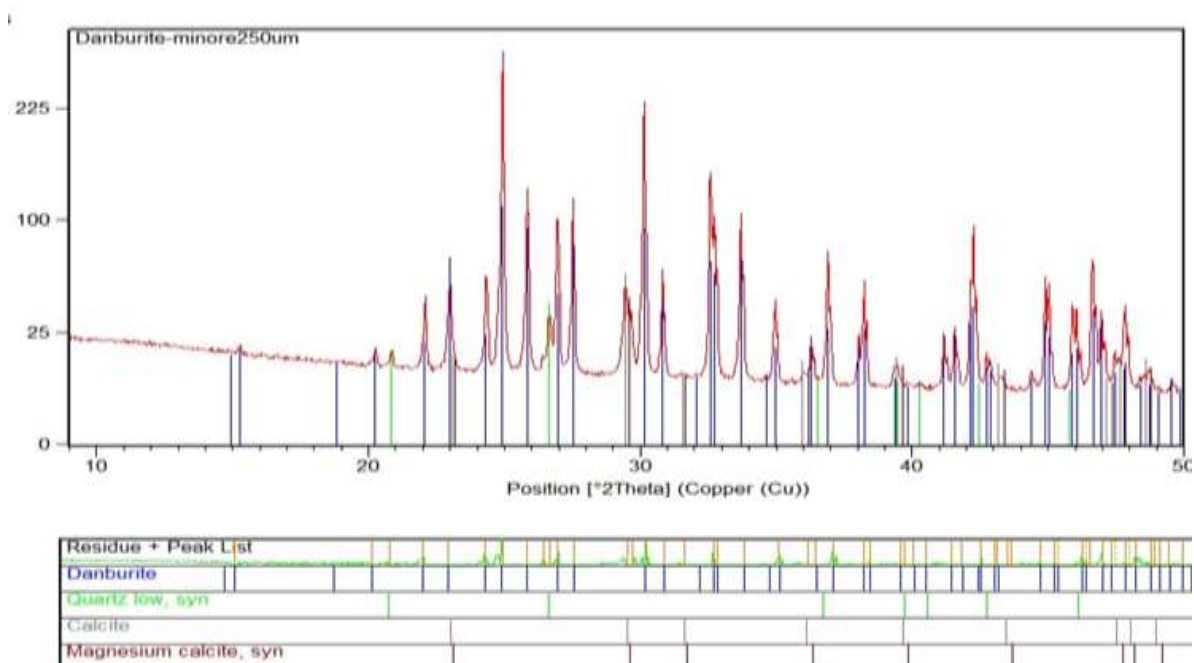


Figura 33- Diffrattogramma del campione di danburite. Nella parte sottostante le posizioni previste dei picchi di diffrazione per la fasi danburite, quarzo e calcite

5.1.3 Caraterizzazione Datolite



Figura 34- Cristallo di Datolite

Come per il minerale precedentemente descritto, anche per la datolite in possesso (fig. 34), abbiamo proceduto con l'analisi qualitativa tramite diffrazione da polveri. Il minerale in questione, proveniente da Cape Mine, Keweenaw Country, Michigan, USA si presenta sotto forma di noduli, leggermente rossastri.

I diffrattogrammi riportati in seguito, rappresentano il risultato dell'analisi:

l'interno del nodulo è emerso essere datolite (fig 35, diffrattogramma in rosso, *bulk*); l'involucro esterno (fig.35, diffrattogramma in blu, *external*) invece, presenta piccole quantità di ematite che conferiscono alla polvere una colorazione rossastra.

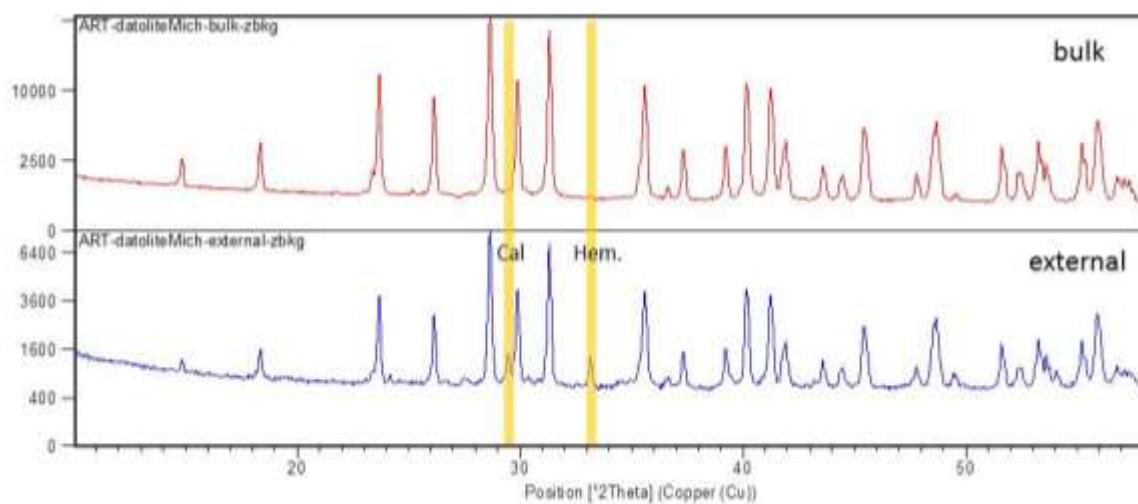


Figura 35 - Diffrattogramma del campione di datolite. L'immagine superiore si riferisce alla porzione interna del campione, mentre quella sottostante si riferisce alla parte esterna del nodulo

5.2 *Realizzazione paste di cemento contenenti Colemanite*

Le tre miscele realizzate sono composte da cemento *CEM-I 52,5 R*, acqua e colemanite in quantità variabili, come indicato in tabella 9. La percentuale di boro atomico riportata in tabella è calcolata rispetto al peso totale del solido considerando che la colemanite pura contiene circa il 16% di boro atomico.

Tabella 9- Composizione paste di cemento con colemanite

Nome	DATA PROVINO	% B	CEM (g)	Colem (g)	H2O (g)	w/c	col/cem	w/s
CEM-5COL-wc05	22/04/2015	5%	10	5.90	5	0.5	0.59	0.31
CEM-5COL-wc07	28/04/2015	5%	10	5.90	7	0.7	0.59	0.44
CEM-5COL-wc05	05/05/2015	0.5%	10	0.59	5	0.5	0.06	0.47

I diffrattogrammi di una pasta di cemento che procede all'idratazione dovrebbero avere delle caratteristiche particolari. La portlandite ed il C-S-H si formano come prodotti dell'idratazione del C3S. La portlandite è una fase cristallina con contributi di diffrazione ben visibili nel diffrattogramma (ad es. il riflesso (001) a circa $18^\circ 2\theta$ con radiazione incidente Cu-K α). Il gesso va in dissoluzione.

Lo scopo di realizzare paste di cemento contenenti diverse proporzioni acqua/solido (w/s) o acqua/cemento (w/c), è quello di ottenere un cemento, sebbene contenente minerali di boro, in grado di sviluppare resistenza meccanica e nel quale quindi l'idratazione proceda regolarmente.

5.2.1 Provino CEM-5COL-wc05 e CEM-5COL-wc07

Nella prima prova abbiamo realizzato la pasta cementizia CEM-5COL-wc05, in cui sono stati utilizzati:

CEM (g)	Col (g)	H2O (g)	w/c	Col/cem	w/s
10	5.9	5	0.5	0.59	0.31

L'impasto è risultato molto denso, infatti per poterlo lavorare è stato necessario utilizzare un miscelatore orbitale. Tra la fine della miscelazione cemento-acqua e l'inizio della misura in diffrazione sono intercorsi 13 minuti. I dati di diffrazione sono stati acquisiti in continuo durante l'idratazione della pasta (misure *in situ*) a partire da 15 minuti sino a 28 ore dall'inizio dell'idratazione. Durante le misure *in situ* la temperatura del campione è stata mantenuta a 23°C (+/- 1°C). La pasta di cemento inserita nel portacampioni è stata sigillata con foglio di Kapton® (fig. 36) per evitare l'evaporazione dell'acqua e fenomeni di carbonatazione.



Figura 36- pasta cementizia CEM-5COL-wc07

La seconda miscela creata CEM-5COL-wc07, è stata realizzata aumentando il quantitativo di acqua e mantenendo costante gli altri valori. Infatti, sono stati utilizzati:

CEM (g)	Col (g)	H2O (g)	w/c	Col/cem	w/s
10	5.90	7	0.7	0.59	0.44

In questo caso l'impasto è apparso sufficientemente lavorabile (fig. 37) e non è stato necessario utilizzare il miscelatore orbitale.



Figura 37- pasta cementizia CEM-5COL-wc07

5.2.3 Provino CEM-05COL-wc05

Nell'ultimo campione effettuato, è stata abbassato notevolmente il quantitativo di colemanite, mantenendo costante i grammi di cemento, e variando di poco il quantitativo di acqua.

I quantitativi, in questo caso, sono i seguenti:

<i>CEM (g)</i>	<i>Col (g)</i>	<i>H2O (g)</i>	<i>w/c</i>	<i>Col/cem</i>	<i>w/s</i>
10	0.59	5	0.5	0.06	0.47

Tra la fine della miscela e l'inizio delle prove in diffrattometria son passati 15 minuti. Anche con questa miscela (fig. 38), l'impasto è apparso lavorabile e pertanto non è stato necessario utilizzare il miscelatore orbitale.



Figura 38- pasta cementizia CEM-05COL-wc05

5.3 Realizzazione paste di cemento contenenti Danburite e Datolite

Le miscele composte da cemento-danburite e cemento-datolite, contenenti entrambe 6 grammi di acqua e 10 di cemento, sono risultate molto lavorabili.

Nei paragrafi 5.3.1 e 5.3.2 sono riportati i quantitativi di materiale utilizzato per la preparazione dei provini. In entrambi i casi, la diffrazione è stata effettuata per 24 ore.

5.3.1 Provino CEM-2DAN-wc06 e CEM-2DAT-wc06

I quantitativi utilizzati per la realizzazione della pasta cementizia contenente danburite (fig.39) 2% sono i seguenti:

<i>CEM (g)</i>	<i>Dan (g)</i>	<i>H2O (g)</i>	<i>w/c</i>	<i>Dan/cem</i>	<i>w/s</i>
10	3.04	6	0.6	0.30	0.46



Figura 39- CEM-2DAN-wc06

I quantitativi utilizzati per la preparazione della pasta cementizia contenente datolite 2%, sono i seguenti:

<i>CEM (g)</i>	<i>Dat (g)</i>	<i>H2O (g)</i>	<i>w/c</i>	<i>Dat/cem</i>	<i>w/s</i>
10	4.60	6	0.6	0.46	0.41

5.4 Analisi granulometrica per setacciatura

La granulometria dei minerali utilizzati come aggregati nella realizzazione delle malte è un dato estremamente importante al fine di andare a realizzare dei provini ideali, aventi sempre la stessa curva granulometrica. Infatti è noto dalla letteratura che i processi chimico-fisici e il comportamento reologico degli impasti sono fortemente influenzati dalla distribuzione granulometrica del cemento e degli inerti. Per ridurre in maniera semplice e rapida i minerali di boro in frammenti di dimensioni utili alle successive lavorazioni, si è utilizzato un frantumatore costituito da un cilindro con pistone di acciaio (figura 40).

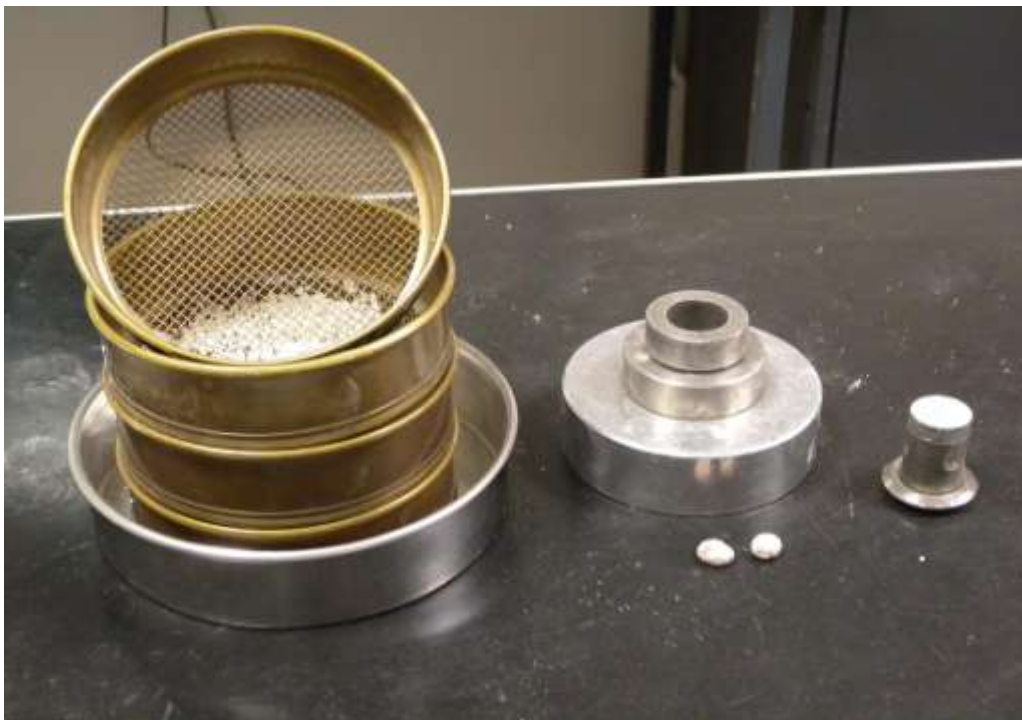


Figura 40- sistema di frantumazione e selezione granulometrica dei granuli di datolite

Si è proceduto alla frantumazione dei minerali al fine di effettuare una setacciatura atta a raggruppare in classi di grandezza definita le particelle dei minerali in esame. Nei setacci passano quei clasti che hanno diametro inferiore alla maglia e sono trattenuti quelli che hanno diametro superiore. Per fare in modo che ogni clasto venga a contatto con i fori della maglia, è indispensabile che il materiale disposto sul vaglio venga agitato per un sufficiente lasso di tempo. La distribuzione

granulometrica delle particelle minerali viene determinata per vagliatura, usando una serie di vagli (setacci o crivelli), ciascuno dei quali ha dei fori di apertura tali che l'intera serie copra un certo intervallo dimensionale. Le aperture dei setacci impiegate nel mio lavoro, variano secondo la seguente progressione:

2.00 mm

1 mm

0.5 mm

0.25 mm

0.125 mm

0.063 mm

Il materiale, passante ad un vaglio e trattenuto al successivo, viene raggruppato sotto una stessa "classe granulometrica". In tabella 10 si riportano i dati relativi alla colemanite, mentre nelle tabelle 11 e 12 si riportano rispettivamente i dati di danburite e datolite.

Tabella 10- colemanite

Colemanite (POLVERE UTILIZZATA = 10g)		
Setaccio [mm]	Trattenuto [g]	Passante (g)
2,000	0,00	10
1,000	0,00	10
0,500	0,00	10
0,250	0,00	10
0,125	0,00	10
0,063	0,00	10
fondello	10,00	0
TOTALE	10,00	

Tabella 11-danburite

Danburite (PESO TOTALE = 214,92g)		
Setaccio [mm]	Trattenuto [g]	Passante (g)
2,000	0,00	214,92
1,000	104,41	110,51
0,500	65,01	45,50
0,250	34,51	10,99
0,125	6,16	4,83
0,063	4,83	0,00
fondello	0,00	0,00
TOTALE	214,92	

Tabella 12-datolite

Datolite (PESO TOTALE = 259,1 g)		
Setaccio [mm]	Trattenuto [g]	Passante (g)
2,000	0,00	259,10
1,000	133,92	125,18
0,500	78,57	46,61
0,250	35,76	10,85
0,125	10,05	0,80
0,063	0,80	0,00
fondello	0,00	0,00
TOTALE	259,10	

Dall'analisi delle dimensioni delle particelle si ottiene quindi una curva di distribuzione granulometrica (figura 41), rappresentata riportando in ascissa la dimensione dell'apertura dei vagli del setaccio, mentre in ordinata si riporta la percentuale di aggregato passante.

In figura 41 è illustrata la curva relativa all'analisi dei materiali in mio possesso. Nella fattispecie, la curva viola denominata *EN196-1*, rappresenta la distribuzione granulometrica degli inerti, stabilita dalla normativa per la preparazione della malta. La curva verde e rossa rappresentano rispettivamente la distribuzione granulometrica di datolite e danburite. È chiaro quindi che i minerali di boro inseriti nei nostri campioni di malta come inerti non rispettano la distribuzione granulometrica prevista da normativa, la quale è stata ricostruita andando ad aggiungere o sottrarre opportune quantità di sabbia nelle diverse classi dimensionali, come rappresentato dalla curva azzurra, denominata *curva ricostruita*.

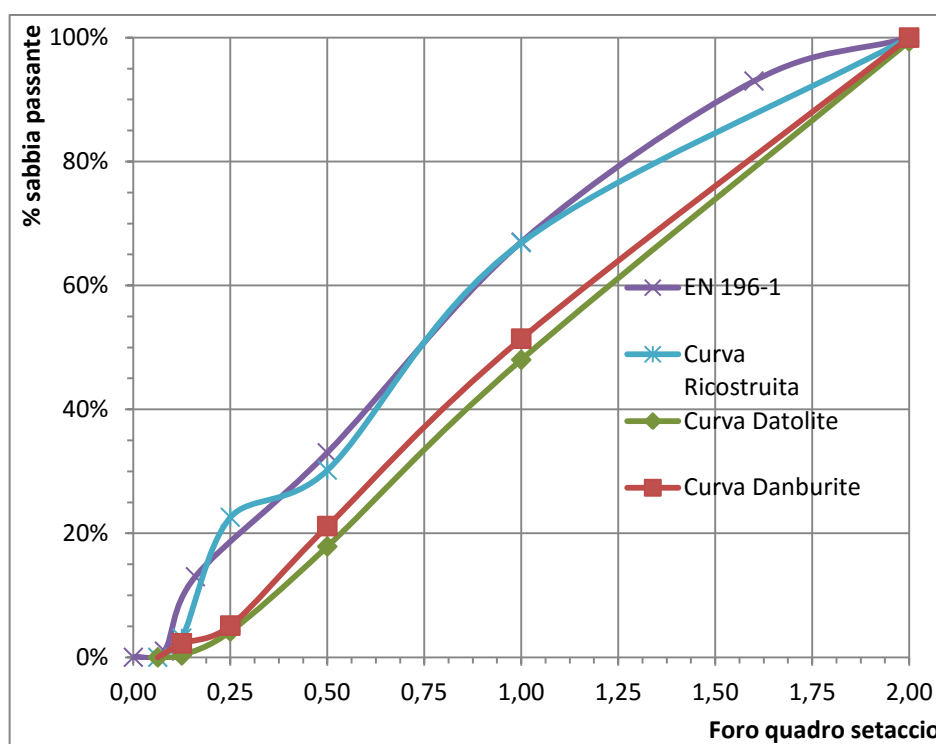


Figura 41- curva granulometrica

5.5 Composizioni delle malte al Boro

La composizione delle malte cementizie realizzate nel mio lavoro di tirocinio segue la normativa UNI EN 196-1:2005, che sancisce i “*metodi di prova dei cementi: determinazione delle resistenze meccaniche*”. Le otto tipologie di malte cementizie prodotte con provini di dimensioni 40 mm x 40 mm x 160 mm, sono composte da un 25% di cemento *Cem I - 52,5 R*, da un 75% di sabbia normalizzata EN 196-1 e da un 50% di acqua sul peso totale del cemento, ossia la quantità necessaria per rendere l’impasto lavorabile con miscelatrice e compattatrice. La pesatura necessita di una bilancia avente accuratezza di ± 1 g.

In tabella 13 sono riportate le quantità di minerali al boro disponibili per la preparazione delle miscele, i pesi specifici e le percentuali di boro per minerale.

La percentuale di boro contenuta nella datolite pura è del 6.76%, mentre nel campione impuro a nostra disposizione la percentuale di boro stimata è pari al 6%. Stessa considerazione va fatta per la colemanite. Infatti, questo minerale puro ha un contenuto di boro pari al 15.78%, ma avendo il nostro campione impuro un 4% di ulexite e un contenuto di colemanite del 85%, il valore totale di boro scende a 14%.

$$15.78 (\text{colemanite}) * 0.85 + 13.34 (\text{Ulexite}) * 0.04 = 13.95$$

Tabella 13

Minerali con boro a disposizione per le miscele		Peso specifico medio [g/cm ³]	% Boro in peso
Datolite	259,10 g	2,90	6,00%
Colemanite	>500 g	2,42	14,00%
Danburite	214,055 g	2,99	8,79%

5.5.1 Procedura di preparazione provini

I campioni di malta sono stati preparati miscelando 225 grammi di acqua, cemento, minerali di boro ed inerte, seguendo le proporzioni definite e mantenute costanti per ogni provino. Come inerte si è utilizzata la sabbia normalizzata certificata CEN, EN 196-1, che è stata frazionata nelle diverse classi granulometriche tramite setacciatura.

Le tappe per arrivare alla realizzazione di una malta, descritte precedentemente nel paragrafo 3.4, sono molteplici. Innanzitutto è necessario mescolare cemento e polvere del minerale con una spatola, al fine di avere un composto già relativamente omogeneo (fig.42-43). Successivamente si aggiunge l'acqua, si avvia la mescolatrice a bassa velocità e si inserisce l'aggregato a flusso costante (fig.44). Giunti a questo punto, si mescola il composto ad alta velocità per altri 30 secondi. Trascorso questo lasso di tempo, la mescolatrice viene fermata per 90 secondi, durante i quali è opportuno, tramite una paletta, pulire le pareti della bacinella dalla malta che vi aderisce per porla al centro della bacinella stessa. Terminati questi secondi di pausa, la miscelazione riprende ad alta velocità per un ulteriore minuto.

Alla fine della procedura, si prosegue versando la miscela in casseri in acciaio a forma prismatica (fig.47), opportunamente cosparsi di olio. Le dimensioni del provino sono: 160 mm di lunghezza, 40 mm in altezza, 40 mm in larghezza. Al fine di evitare la formazione di vuoti all'interno del materiale, si utilizza una macchina (fig.46) che attraverso alcuni colpi permette al materiale di livellarsi (fig.48). Successivamente si toglie lo stampo dall'apparecchiatura, si liscia la malta con una riga metallica, lo si copre con una lastra di vetro o acciaio (fig.49) e lo si pone su un piano (fig.50).



Figura 43- Cemento e polvere del minerale



Figura 42- Mescolamento



Figura 44 – Mescolatrice



Figura 45- Aggiunta di acqua all'impasto



Figura 46- Macchinario per compattare i provini



Figura 47- Casseri d'acciaio

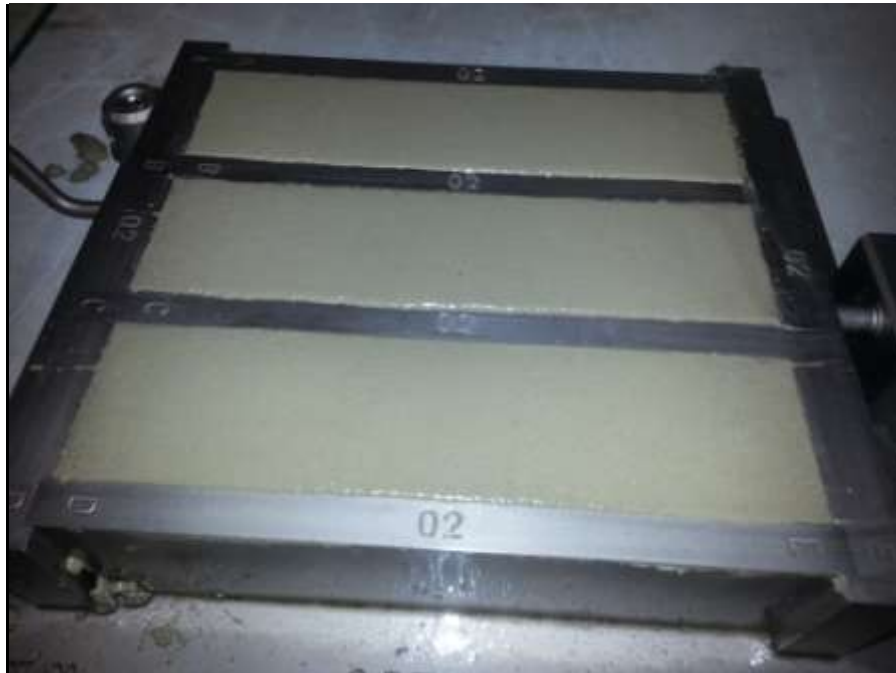


Figura 48- Provini

Alla fine occorre lasciare i provini a maturazione per 28 giorni (fig.49 e fig. 50) alla temperatura di 20°C, al termine dei quali è possibile utilizzare i prismi di malta per effettuare le prove di resistenza.



Figura 49- Provini in maturazione



Figura 50- Provini in maturazione, disposti in un armadio ad una temperatura di 20°C

5.5.2 Composizioni miscele

Le miscele sono state prodotte con cemento Portland (CEM-I 52.5 R) arricchito con tre tipi differenti di minerali di boro: colemanite (COL), datolite (DAT) e danburite (DAN). La quantità di minerali di boro è stata calibrata per produrre campioni contenenti una percentuale di boro atomico pari allo 0,5%, 2,0% e solo per la colemanite 5% rispetto al peso del cemento (esclusi gli inerti). Per ogni miscela sono stati prodotti tre provini, al fine di poter avere risultati finali dotati di accuratezza e riproducibilità.

Nelle tabelle seguenti è riportata la composizione espressa in grammi delle miscele prodotte. Nelle tabelle sono anche riportate le concentrazioni di boro espresse sul peso totale delle malte a secco (cemento ed inerti) e delle malte umide (cemento, inerti ed acqua).

Tabella 14				
COLEMANITE, BORO AL 0.207% secco, 0.184% umido (EX 0.5%)				
			Sabbia	Colemanite
Setaccio	TOTALI [g]		1323,44	26,56
ϕ (mm)	Sabbia [%]	Colemanite [%]	Sabbia g]	Colemanite [g]
1.000 - 2.000	33,10%	0,00%	438,06	0,00
0.500 - 1.000	36,70%	0,00%	485,70	0,00
0.250 - 0.500	7,60%	0,00%	100,58	0,00
0.125 - 0.250	19,50%	0,00%	258,07	0,00
0.063 - 0.125	3,10%	0,00%	41,03	0,00
0.000 - 0.063	0,00%	100,00%	0,00	26,56
Controllo	100,00%	100,00%	1323,44	26,56
			TOT [g]	1350,00

Tabella 15

**COLEMANITE, BORO AL 0.826% secco, 0.735% umido
(EX 2%)**

			Sabbia	Colemanite
Setaccio			TOTALI [g]	
			1243,74	106,26
ϕ (mm)	Sabbia [%]	Colemanite [%]	Sabbia [g]	Colemanite [g]
1.000 - 2.000	33,10%	0,00%	411,68	0,00
0.500 - 1.000	36,70%	0,00%	456,45	0,00
0.250 - 0.500	7,60%	0,00%	94,52	0,00
0.125 - 0.250	19,50%	0,00%	242,53	0,00
0.063 - 0.125	3,10%	0,00%	38,56	0,00
0.000 - 0.063	0,00%	100,00%	0,00	106,26
Controllo	100,00%	100,00%	1243,74	106,26
			TOT [g]	1350,00

Tabella 15

**COLEMANITE, BORO AL 2.066% secco, 1.837% umido
(EX 5%)**

			Sabbia	Colemanite
TOTALI [g]			1084,36	265,64
ϕ (mm)	Sabbia [%]	Colemanite [%]	Sabbia [g]	Colemanite [g]
1.000 - 2.000	33,10%	0,00%	358,92	0,00
0.500 - 1.000	36,70%	0,00%	397,96	0,00
0.250 - 0.500	7,60%	0,00%	82,41	0,00
0.125 - 0.250	19,50%	0,00%	211,45	0,00
0.063 - 0.125	3,10%	0,00%	33,62	0,00
0.000 - 0.063	0,00%	100,00%	0,00	265,64
Controllo	100,00%	100,00%	1084,36	265,64
			TOT [g]	1350,00

Tabella 16

DATOLITE, BORO AL 0.172% secco, 0.153% umido (EX 0.5%)

		Sabbia	Datolite
Setaccio	TOTALI [g]	1298,28	51,72
φ (mm)	Sabbia [%]	Datolite [%]	Sabbia [g]
1.000 - 2.000	33,10%	51,69%	429,73
0.500 - 1.000	36,70%	30,32%	476,47
0.250 - 0.500	7,60%	13,80%	98,67
0.125 - 0.250	19,50%	3,88%	253,16
0.063 - 0.125	3,10%	0,31%	40,25
0.000 - 0.063	0,00%	0,00%	0,00
Controllo	100,00%	100,00%	1298,28
TOT [g]		1350,00	

Tabella 17

DATOLITE, BORO AL 0.690% secco, 0.613% umido (EX 2%)

		Sabbia	Datolite
Setaccio	TOTALI [g]	1143,10	206,90
φ (mm)	Sabbia [%]	Datolite [%]	Sabbia [g]
1.000 - 2.000	33,10%	51,69%	378,37
0.500 - 1.000	36,70%	30,32%	419,52
0.250 - 0.500	7,60%	13,80%	86,88
0.125 - 0.250	19,50%	3,88%	222,91
0.063 - 0.125	3,10%	0,31%	35,44
0.000 - 0.063	0,00%	0,00%	0,00
Controllo	100,00%	100,00%	1143,10
TOT [g]		1350,00	

Tabella 18				
DANBURITE, BORO AL 0.167% secco, 0.149% umido (EX 0.5%)				
		Sabbia	Danburite	
Setaccio	TOTALI [g]	1315,76	34,24	
φ (mm)	Sabbia [%]	Danburite [%]	Sabbia [g]	Danburite [g]
1.000 - 2.000	33,10%	48,58%	435,52	16,64
0.500 - 1.000	36,70%	30,25%	482,88	10,36
0.250 - 0.500	7,60%	16,06%	100,00	5,50
0.125 - 0.250	19,50%	2,87%	256,57	0,98
0.063 - 0.125	3,10%	2,25%	40,79	0,77
0.000 - 0.063	0,00%	0,00%	0,00	0,00
Controllo	100,00%	100,00%	1315,76	34,24
TOT [g]			1350,00	

Tabella 19				
DANBURITE, BORO AL 0.669% secco, 0.595% umido (EX 2%)				
		Sabbia	Danburite	
Setaccio	TOTALI [g]	1213,02	136,98	
φ (mm)	Sabbia [%]	Danburite [%]	Sabbia[g]	Danburite [g]
1.000 - 2.000	33,10%	48,58%	401,51	66,54
0.500 - 1.000	36,70%	30,25%	445,18	41,43
0.250 - 0.500	7,60%	16,06%	92,19	21,99
0.125 - 0.250	19,50%	2,87%	236,54	3,93
0.063 - 0.125	3,10%	2,25%	37,60	3,08
0.000 - 0.063	0,00%	0,00%	0,00	0,00
Controllo	100,00%	100,00%	1213,02	136,98
TOT [g]			1350,00	

5.6 Prove di resistenza meccanica

5.6.1 Generalità

I provini di ogni impasto a 25-28 giorni di maturazione, sono stati testati al dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale dell'Università di Padova dove, attraverso due presse elettromeccaniche già precedentemente descritte nei paragrafi 4.2.1 e 4.2.2, sono stati sottoposti a test di flessione (Fig. 51 e 52) e compressione (Fig. 53).



Figura 51- preparazione provino in macchina resistenza alla flessione



Figura 53- PC collegato alla strumentazione per verificare resistenza a flessione



Figura 52- prova resistenza a compressione

Le presse utilizzate, Galdabini Sun 2500 e Galdabini Sun 60, sono in grado di applicare carichi di compressione e di trazione in modalità monotona e ciclica. Per la pressa Galdabini Sun 2500 la cella di carico utilizzata è di 25000 N, l'errore della macchina è di $25000 \cdot 0.5\% = 125$ N. Per la pressa Galdabini Sun 60 la cella di carico utilizzata è di 600000 N, l'errore della macchina è di $600000 \cdot 0.5\% = 3000$ N.

5.6.2 Misurazione provini

Prima di procedere all'esecuzione delle prove sperimentali si procede con la pesatura dei provini, utilizzando una bilancia con precisione al decimo di grammo, e successivamente si passa alla misurazione dei provini attraverso un calibro Vernier (fig.54) avente un'accuratezza al decimo di millimetro. Grazie a questi dati, è possibile ricavare la densità totale del provino.



Figura 54-Misurazione di un provino di Datolite con calibro Vernier

5.6.3 *Analisi del tempo di volo*

La prima operazione eseguita sui campioni di malte è stata l'analisi del tempo di volo (fig.55-56) e della velocità del suono all'interno del campione. Il metodo di pulse velocity test, o *tempo di volo*, è considerato uno dei metodi più promettenti per la valutazione delle strutture in calcestruzzo, dato che permette di analizzare l'omogeneità del materiale. Utilizzando l'analisi delle variazioni di velocità di propagazione dell'onda ultrasonica, è possibile rilevare regioni eterogenee nel calcestruzzo. Questi metodi consentono l'esame di omogeneità del materiale e di diagnosticare eventuali difetti.

Il metodo è basato sulla propagazione di un'onda sonora ad alta frequenza che passa attraverso il materiale, la cui velocità varia in funzione della densità del materiale, consentendo la stima della porosità (da *Lorenzi A, 2007*). La procedura consiste nel proiettare il suono all'interno di un materiale e di misurare il tempo necessario per l'onda di propagarsi attraverso di esso. Una volta che la distanza è nota, è possibile determinare la velocità media degli impulsi, che dipenderà da diversi fattori quali la natura del materiale, la presenza di acqua nei pori ed altri ancora.

Per l'effettuazione del test si utilizzano apparecchiature portatili, composte da sorgente / rilevatore e dai trasduttori di superficie. La media della velocità di impulso dipenderà dalla densità e le proprietà elastiche del materiale in studio. Le prove iniziano quando viene generato un impulso ultrasonico e trasmesso per un trasduttore elettroacustico, posto a contatto con la superficie del calcestruzzo (fig.55). Dopo esser passate attraverso il calcestruzzo, le vibrazioni vengono ricevute e convertite dal trasduttore. Il tempo trascorso tra ingresso e uscita dell'onda viene misurato (fig.56).



Figura 55- provino testato



Figura 56- strumento che rileva il tempo di volo

5.7 Test di irraggiamento di neutroni

I campioni di malte maturati per 25-28 giorni sono stati inviati presso il Rutherford Appleton Laboratory, *ISIS*, *UK*, per effettuare misure di attenuazione tramite irraggiamento con neutroni termici.

ISIS è una sorgente di neutroni di spallazione dedicata alla ricerca scientifica. Le misure di attenuazione sono state eseguite presso *INES* (Italian Neutron Experimental Station), a cura del Dott. Francesco Grazzi del CNR-ISC.

Sono stati utilizzati due monitor ad alta efficienza per misurare il fascio in entrata e in uscita passante attraverso i campioni .

La dimensione del fascio è $30 \times 30 \text{ mm}^2$, e per ogni miscela è stata fatta la misura di attenuazione su uno spessore di 10 mm (fig.57). Per ciascuna miscela si sono misurati 3 campioni dello spessore di 10 mm. In seguito, lo spessore è stato aumentato, combinando i campioni a gruppi di due o tre, ed arrivando ad avere uno spessore di 20 e 30 mm.

E' stato possibile ricavare i valori di attenuazione per ogni campione in un intervallo di λ da 0.2 Å a 3.2Å (neutroni epitermici e termici).



Figura 57- Sezioni dei provini di malta montati sul portacampioni per le misure di attenuazione.

6. RISULTATI

6.1 Cinetiche di idratazione delle paste di cemento contenenti minerali di boro

Misure di diffrazione *in situ* sulle paste di cemento realizzate in laboratorio, contenenti proporzioni varie di borati e con diversi rapporti w/c, sono state eseguite per esaminare l'evolversi delle paste di cemento sia in termini di dissoluzione delle fasi di partenza e di sviluppo di prodotti di idratazione.

È emerso che i quantitativi in grammi di borati (colemanite, danburite e datolite) influiscono in maniera rilevante nel procedere dell'idratazione del cemento.

6.1.1- Provino Colemanite B 5%, w/c0.5 e w/c 0.7 (CEM-5COL-wc05 e CEM-5COL-wc07)

Il risultato della prima prova CEM-5COL-wc05 è un campione molto fragile dopo due giorni di maturazione, indice che il processo di idratazione non procede regolarmente. Dai diffrattogrammi riportati in figura 58, è possibile osservare che non c'è formazione di portlandite, che il gesso non si dissolve, e che l'ettringite e il C3S restano costanti.

Ne consegue che il sistema rimane "bloccato", il processo di idratazione si arresta, non avviene la dissoluzione del C3S con conseguente formazione di portlandite e C-S-H.

Per verificare che l'arresto dell'idratazione non sia dovuto ad un rapporto acqua/solido troppo basso ($w/s=0.31$) conseguente all'introduzione della colemanite in polvere, si è preparato un secondo impasto con un maggior quantitativo di acqua ($w/s=0.44$), denominato CEM-5COL-wc07. Anche in questo caso l'idratazione non procede (fig.59). Le cause dell'arresto del processo di idratazione non sono quindi dovute ad una carenza di acqua nel sistema, ma sono riferibili all'effetto del boro introdotto nel sistema con la colemanite.

In riferimento a ciò, sono stati effettuati numerosi esperimenti per verificare l'effetto dell'aggiunta di boro a calcestruzzo di cemento portland. Per l'appunto, è stato notato che composti di boro portano ad avere un effetto negativo sull'idratazione del cemento, andandone ad influenzare notevolmente le reazioni chimiche implicate nel processo stesso. Nello specifico, i borati solubili, anche se presenti in basse percentuali, tenderebbero a causare un ritardo nell'idratazione, influenzando il tempo di presa e l'indurimento. Secondo tali studi, queste problematiche possono essere risolte andando ad aggiungere degli additivi acceleranti o ritardanti (*M.H. Kharita et al./ Progress in Nuclear Energy 53 (2011)*).

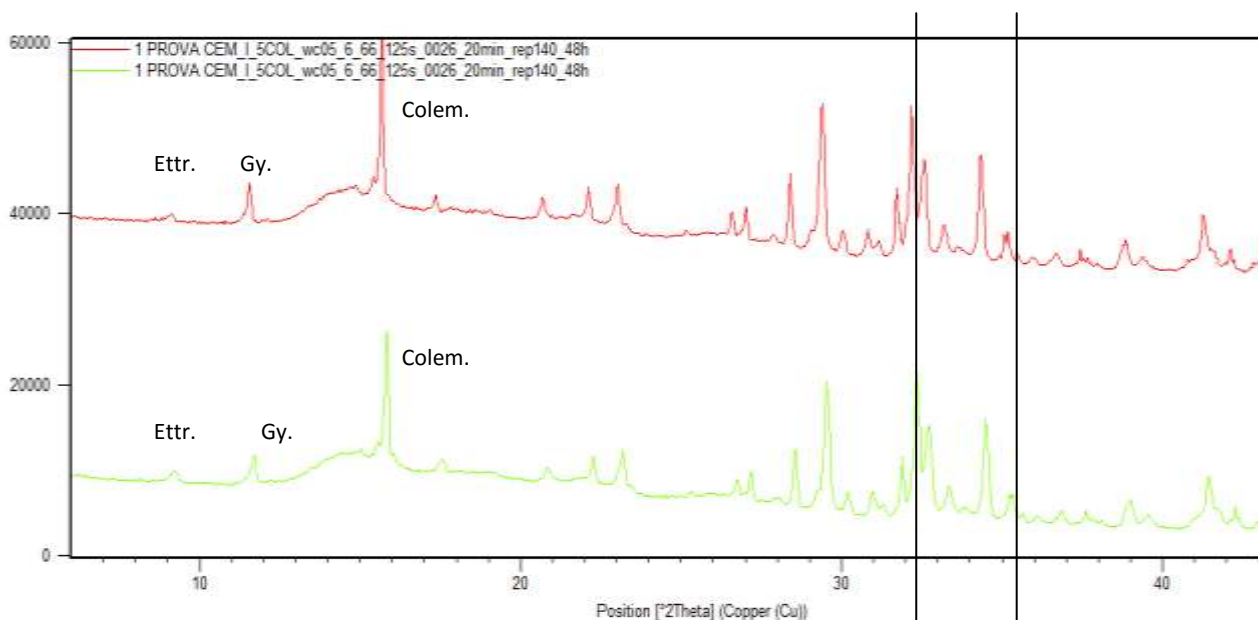
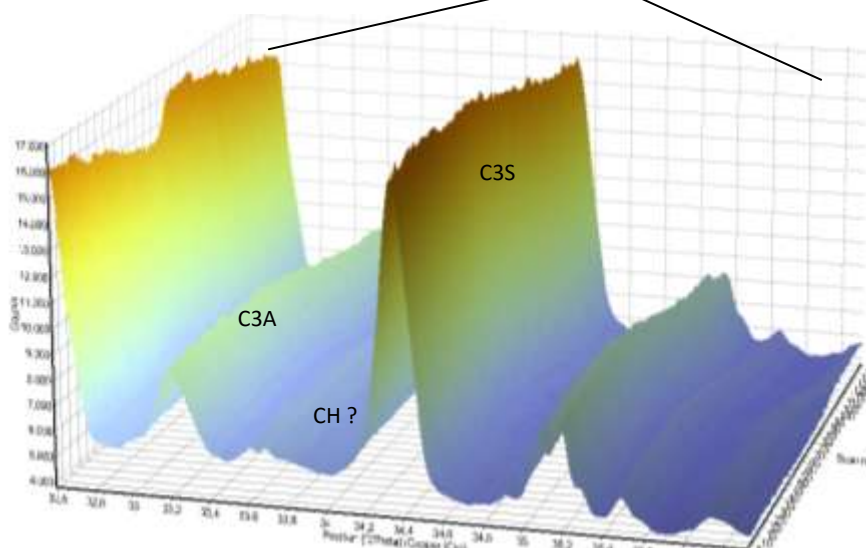


Figura 58- In alto, diffrattogramma di CEM-5COL-wc05 alla fine del processo di idratazione. La linea rossa soprastante rappresenta la misura all'inizio del processo di idratazione, mentre la linea verde posta al di sotto rappresenta l'ultima misura effettuata alle 48 ore. In basso si osserva l'evoluzione nel tempo dei picchi del C3S e del C3A, mentre non si osserva il picco del CH.



Ettr.: ettringite, Gy: gesso, Colem.: colemanite

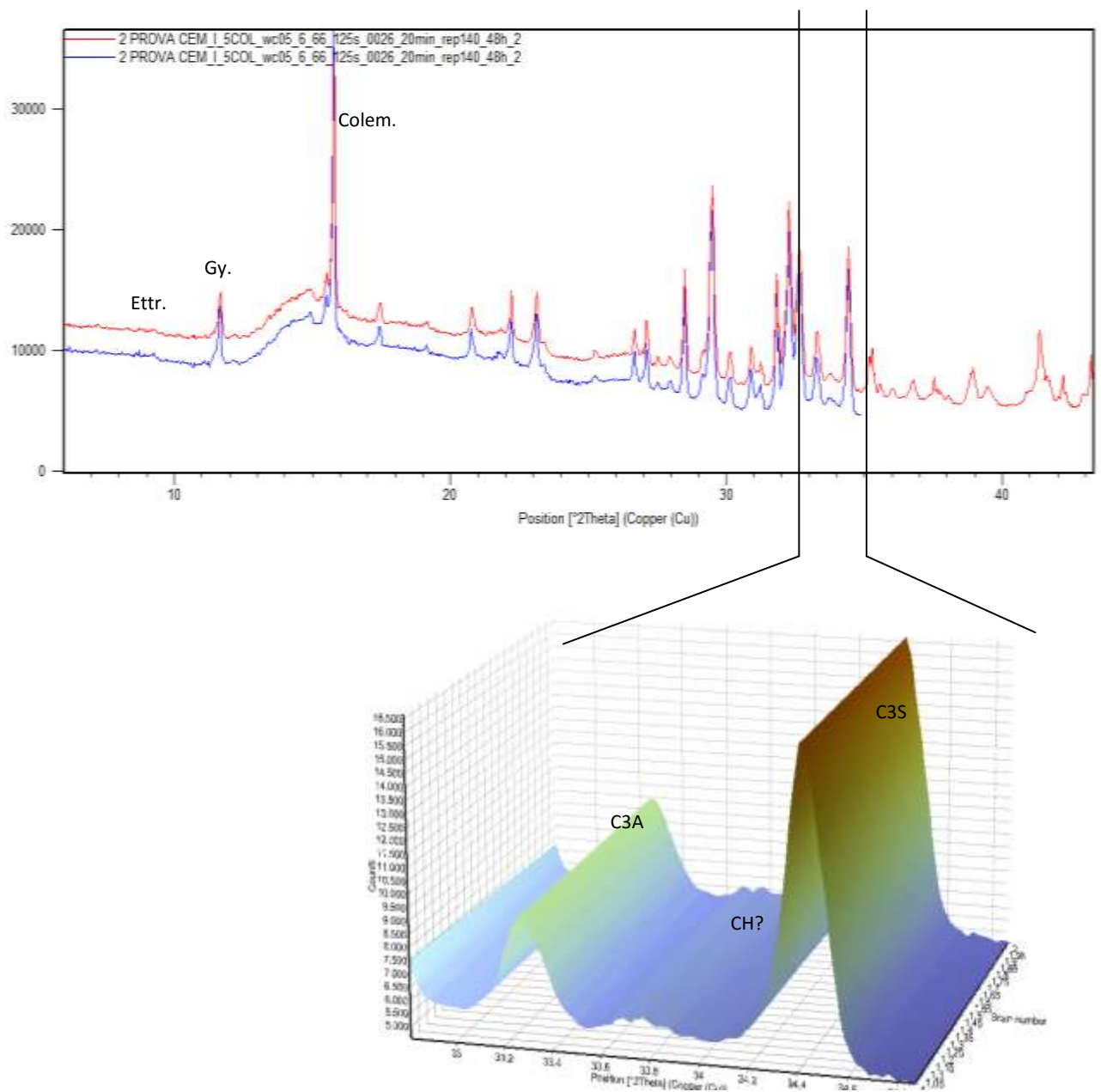


Figura 59- In alto, diffrattogramma relativo al processo di idratazione del provino di CEM-5COL-wc07. La linea rossa soprastante rappresenta la misura all'inizio del processo di idratazione, mentre la linea blu posta al di sotto, rappresenta la misura dopo 48 ore. In basso si osserva l'evoluzione nel tempo dei picchi del C3S e del C3A, mentre non si osserva il picco del CH.

Ettr.: ettringite. Gy: gesso. Colem.: colemantite

Per verificare l'effettiva influenza dei composti di boro nell'idratazione delle paste di cemento, abbiamo effettuato un'ulteriore prova, nella quale è stato preparato un campione con un minor quantitativo di polvere di colemanite, come descritto nel paragrafo successivo.

6.1.2- Provino Colemanite B 0.5%, w/c:0.5(CEM-05COL-wc05)

Riducendo notevolmente il quantitativo di colemanite nell'impasto, ponendo quindi la percentuale di boro a 0.5% rispetto al precedente 5%, abbiamo ottenuto un campione di pasta di cemento contenente colemanite che procede all'idratazione. In figura 60 sono riportati i diffrattogrammi della pasta di cemento misurati durante l'idratazione.

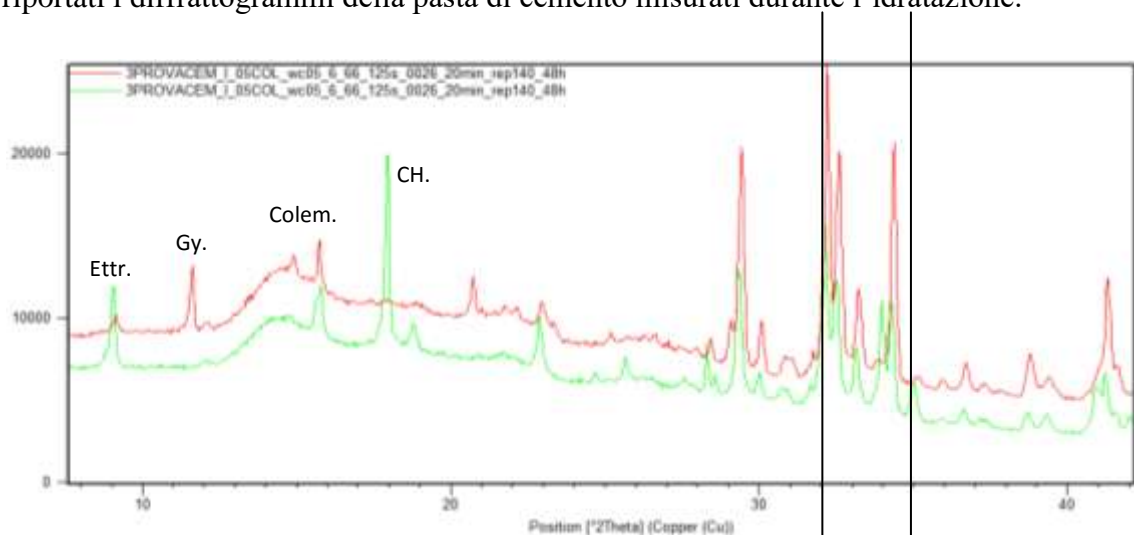
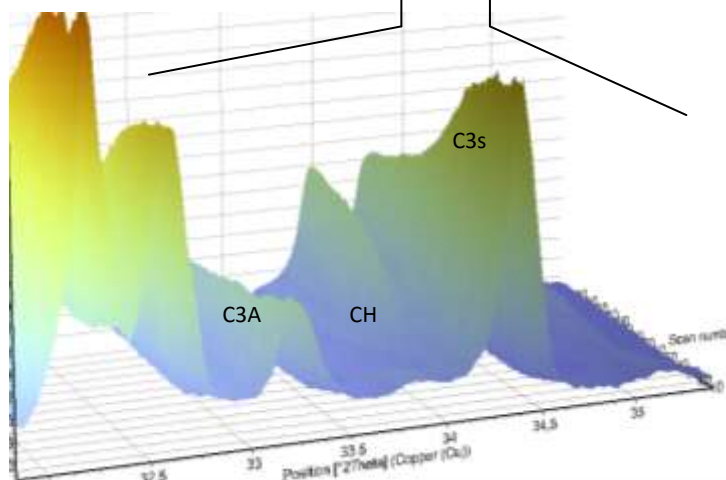


Figura 60- In alto, diffrattogramma relativo al processo di idratazione del provino di CEM-0.5COL-wc05. La linea rossa soprastante rappresenta la misura all'inizio del processo di idratazione, mentre la linea verde posta al di sotto rappresenta l'ultima misura effettuata alle 48 ore. In basso si osserva l'evoluzione nel tempo dei picchi del C3S, del CH e del C3A.

Ettr.: ettringite, Gy: gesso, Colem.: colemanite



6.1.3- Provino Danburite B 2%, w/c0.6 (CEM-2DAN-wc06)

Sono state effettuate ulteriori misure, andando a sostituire la colemanite con altri due minerali di boro: danburite e datolite.

Il primo campione di pasta di cemento, CEM-2DAN-wc06, è stato realizzato utilizzando danburite in quantità equivalente al 2% di boro atomico sul peso del solido, con un rapporto w/c 0.6.

Il provino procede all'idratazione. Si nota che c'è formazione di portlandite ed ettringite, che il gesso si dissolve. Nei diffrattogrammi in figura 61 sono riportate le misure effettuate durante l'idratazione del cemento.

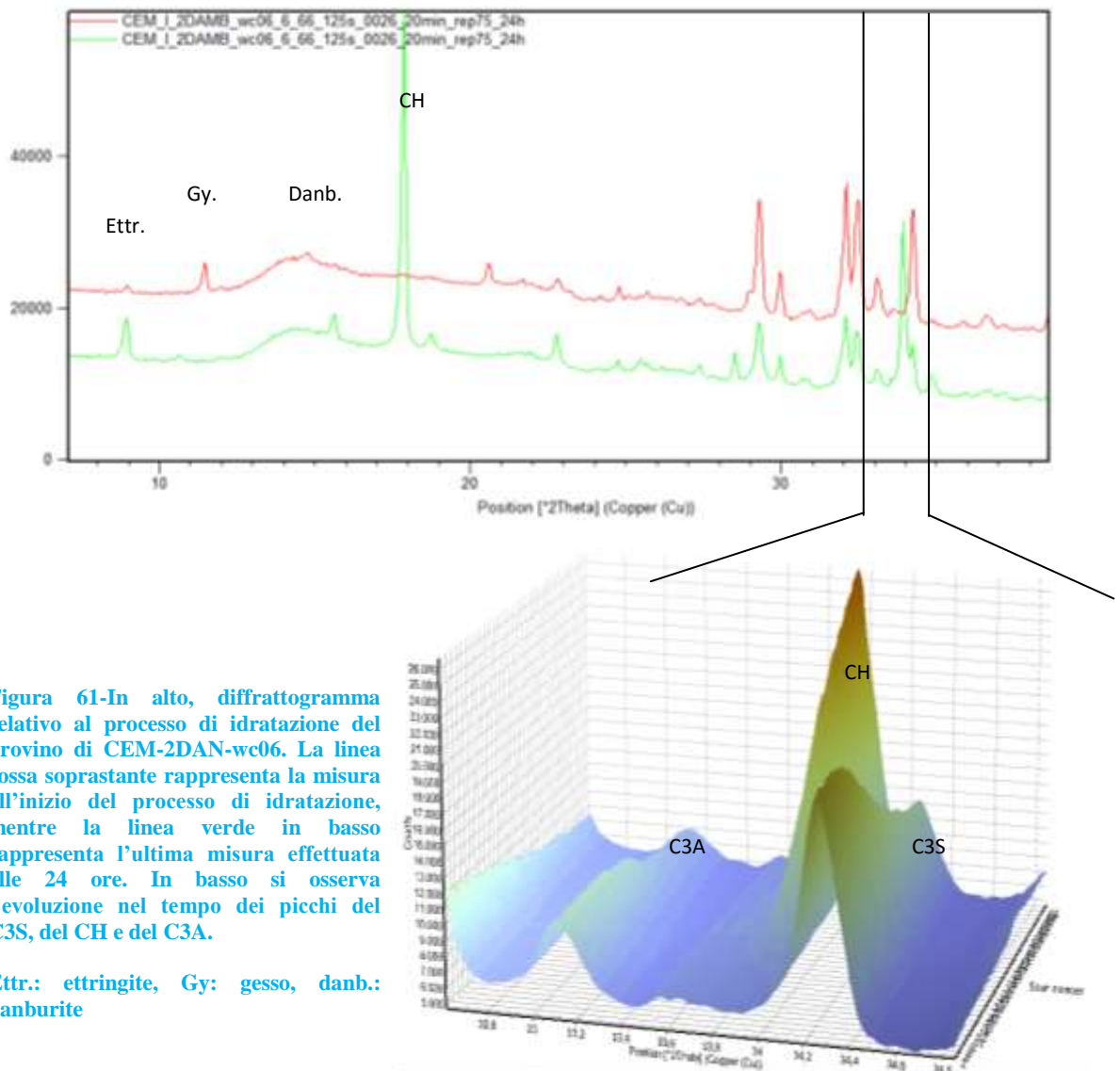


Figura 61-In alto, diffrattogramma relativo al processo di idratazione del provino di CEM-2DAN-wc06. La linea rossa soprastante rappresenta la misura all'inizio del processo di idratazione, mentre la linea verde in basso rappresenta l'ultima misura effettuata alle 24 ore. In basso si osserva l'evoluzione nel tempo dei picchi del C3S, del CH e del C3A.

Etr.: ettringite, Gy: gesso, danb.: danburite

6.1.4- Provino Datolite B 2%, w/c0.6 (CEM-2DAT-wc06)

Il secondo provino, CEM-2DAT-wc06, è stato realizzato utilizzando datolite in quantità equivalente al 2% di boro atomico sul peso del solido, mantenendo il rapporto w/c pari a 0.6. Il campione di pasta di cemento procede anch'esso all'idratazione, e quindi anche in questo caso c'è formazione di portlandite, il gesso si dissolve e si forma ettringite. Nei diffrattogrammi in figura 62 sono riportate le misure effettuate durante il processo di idratazione.

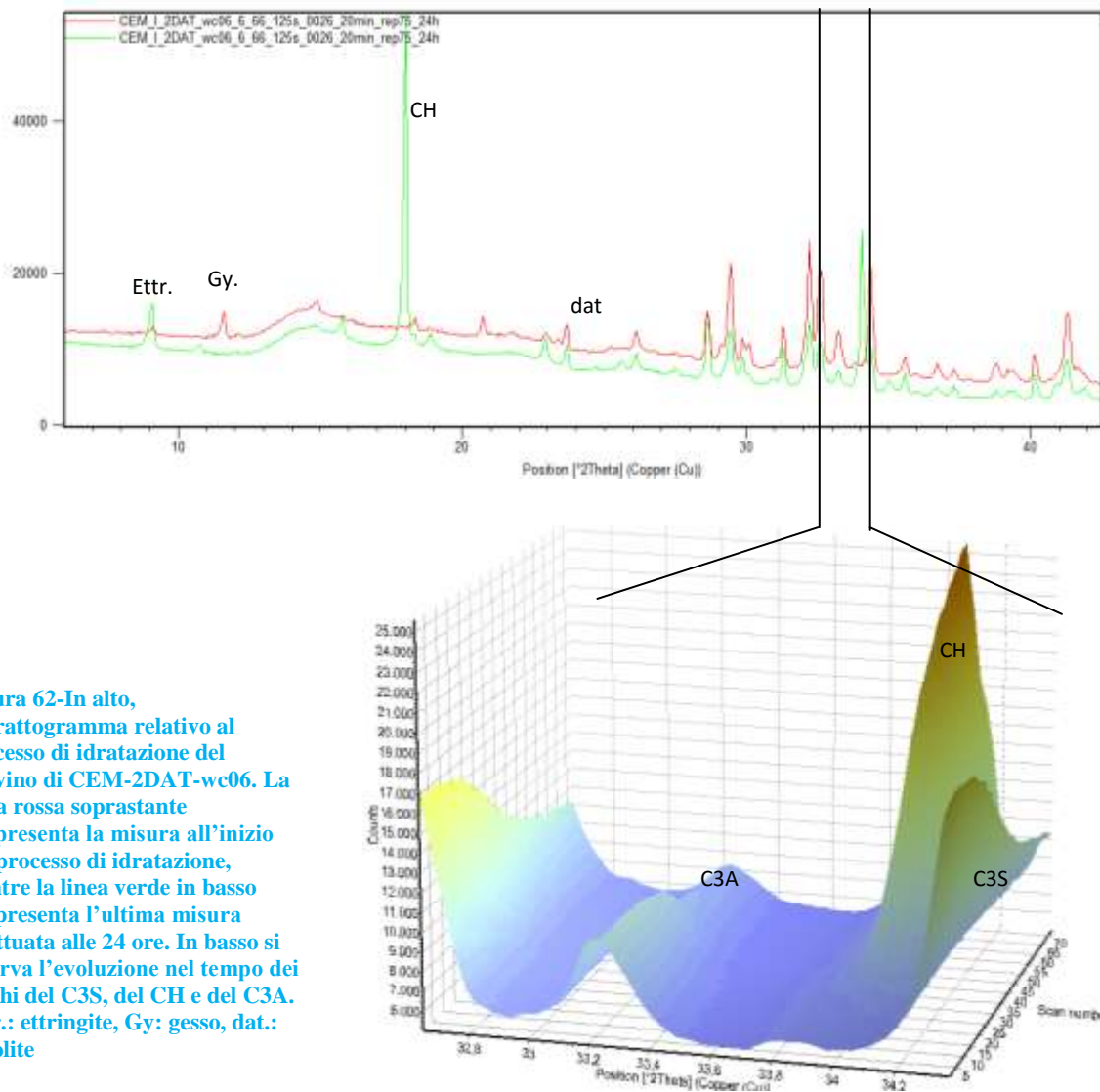


Figura 62-In alto, diffrattogramma relativo al processo di idratazione del provino di CEM-2DAT-wc06. La linea rossa soprastante rappresenta la misura all'inizio del processo di idratazione, mentre la linea verde in basso rappresenta l'ultima misura effettuata alle 24 ore. In basso si osserva l'evoluzione nel tempo dei picchi del C3S, del CH e del C3A. Ettr.: ettringite, Gy: gesso, dat.: datolite

6.2 Prove di resistenza meccanica su malte

Alla luce dei risultati ottenuti attraverso le prove sperimentali eseguite su provini in conformità con la normativa EN 196-1, è possibile effettuare un confronto tra i valori medi dei moduli resistenza per ciascuna miscela di malte al boro proposta con i valori medi di malte ottenute secondo procedimento tradizionale, senza l'aggiunta di minerali di boro.

La resistenza normalizzata di un cemento è la resistenza a compressione e flessione a 28 giorni, sebbene non tutti i provini da noi realizzati siano stati lasciati maturare per un tale lasso di giorni. Infatti, i campioni di malta contenenti datolite e danburite, son stati fatti maturare per 25 giorni, ad una temperatura di 24.5°C, al posto di 20°C.

Il risultato di una prova viene definito come media aritmetica delle tre misurazioni di resistenza meccanica effettuate per ciascuno dei tre provini. Il valore di resistenza alla flessione e alla compressione riportato nei risultati è espresso in MPa (N/mm²), e non è altro che il rapporto tra il valore del carico massimo in rottura, espresso in N e l'Area espressa in mm². In tabella 21 sono riportati i dati relativi ai provini di malta con cemento standard CEM-I 52.5 R (indicato in tabella come OPC, acronimo inglese che sta per *Ordinary Portland Cement*), normalizzato secondo normativa EN 196-1.

Tabella 20- provini di malta realizzati con cemento standard, OPC EN 196-1

MISCELA	CAMPIONE	DATA MISCELA	DATA TEST	GIORNI E T° MATURAZIONE	b (mm)	h (mm)	l (mm)	Peso (g)	Densità (g/cm ³)
OPC EN196-1	1	24 febbraio 2015	23 marzo 2015	28 giorni A 20°C	40,48	40,05	160,12	590,1	2,273
	2				40,43	40,05	160,15	589,8	2,274
	3				40,41	40,06	160,12	589,2	2,273
MEDIA					40,44	40,05	160,13	589,70	2,27

6.2.1 Risultati del Pulse Velocity Test

In tabella 22 riporto le medie tra i valori risultanti dalle prove di *pulse velocity* dei tre provini per ciascuna miscela di malta cementizia. Il cemento standard CEM-I 52.5 R, indicato in tabella come OPC, ha un valore medio di tempo di volo pari a 34.4 μ s. I risultati maggiori si riscontrano nei campioni di colemanite 5%, che presenta valori medi di 42.90 μ s, mentre le miscele contenenti datolite e danburite hanno valori medi minori che si aggirano su valori attorno a 34 μ s. Un aumento del quantitativo d'acqua libera nella malta fa aumentare il tempo di volo. Considerato che i campioni di malta cementizi contenenti colemanite 5% hanno un *tempo di volo* maggiore rispetto agli altri, si presuppone che il contenuto d'acqua libera di questi ultimi sia maggiore rispetto ai primi. Di conseguenza, la qualità della malta che deriva da tali provini presumibilmente è peggiore in termini di prestazioni meccaniche.

Si può fare una correlazione tra i dati visti nei paragrafi precedenti riguardanti l'idratazione delle paste cementizie e quelli emersi in questo test.

È stato visto che il campione CEM-5COL-wc05 realizzato con colemanite 5%, non procede all'idratazione, quindi trattiene un quantitativo d'acqua maggiore rispetto agli altri provini. Di conseguenza, l'onda ultrasonica passante nel campione di malta cementizia realizzato con lo stesso minerale al boro risulta avere una velocità minore.

Per contro, i campioni di malte realizzati con minerali che procedono all'idratazione, tendono ad avere valori di tempo di volo minori, e di conseguenza sound speed maggiori.

Maggiore è il grado di idratazione, maggiore è la velocità dell'onda passante nel campione.

Partendo da questi presupposti, siamo andati ad effettuare prove di resistenza a compressione e a flessione, per determinare le resistenze dei provini posti sotto sforzo.

Tabella 21-Medie dei risultati della prova di pulse velocity

Miscela	b (mm)	h (mm)	l (mm)	Peso (g)	Densità (g/cm³)	Media tempo di volo (μs)	Media sound speed (m/s)
OPC EN196-1	40,44	40,05	160,13	589,70	2,27	34,40	4651,00
OPC EN196-1 + Colemanite 5%	40,72	40,03	160,06	574,50	2,20	42,90	3730,33
OPC EN196-1 + Colemanite 0.5%	40,75	40,10	160,21	590,87	2,26	34,90	4585,00
OPC EN196-1 + Colemanite 2%	41,25	40,14	160,24	596,93	2,25	35,57	4504,17
OPC EN196-1 + Danburite 0.5%	41,04	40,20	160,17	595,69	2,25	34,07	4697,00
OPC EN196-1 + Danburite 2%	41,26	40,05	160,11	601,95	2,28	33,90	4720,00
OPC EN196-1 + Datolite 0.5%	41,31	40,20	160,09	598,84	2,25	33,90	4720,00
OPC EN196-1 + Datolite 2%	41,15	40,07	159,93	604,55	2,29	33,90	4720,00

6.2.2 Resistenza meccanica alla flessione ottenuta dai provini di malte

Dalle prove effettuate di resistenza alla flessione nei prismi di malte realizzati, sono emersi i dati riportati in tabella 23.

Tabella 22- resistenza media a flessione

PROVINO	BORO (%)	RESISTENZA A FLESSIONE N/mm ²	DEV. ST. N/mm ²	CoV (%)
PROVINO OPC EN 196-1	0%	4.25	0.34	8.05
PROVINO OPC EN 196-1 + Colemanite	0.5%	4.88	0.29	5.95
PROVINO OPC EN 196-1 + Colemanite	5%	3.46	0.10	2.86
PROVINO OPC EN 196-1 + Colemanite	2%	5.46	0.28	5.16
PROVINO OPC EN 196-1 + Danburite	0.5%	6.87	0.34	4.99
PROVINO OPC EN 196-1 + Danburite	2%	6.64	0.43	6.45
PROVINO OPC EN 196-1 + Datolite	0.5%	6.70	0.57	8.50
PROVINO OPC EN 196-1 + Datolite	2%	7.16	0.38	5.35

I provini OPC EN 196-1, realizzati in assenza di boro, presentano un valore medio di resistenza alla flessione di 4.25 MPa. La miscela di malta contenente polvere di colemanite 5%, risulta essere quella con una minore resistenza meccanica a flessione, con un risultato pari a 3.46 MPa, altamente al di sotto della resistenza del provino standard. I provini che presentano la media più elevata di resistenza sono quelli contenenti datolite 2%, con un valore medio di 7.16 MPa. In ogni caso, anche tutti gli altri campioni risultano avere valori maggiori del campione OPC.

6.2.3 Resistenza meccanica alla compressione ottenuta dai provini di malte

In tabella 24 sono riportati i valori di resistenza a compressione per i provini di malte realizzati.

Tabella 23- resistenza media a compressione

PROVINO	BORO (%)	RESISTENZA A COMPRESSIONE N/mm ²	DEV. ST. N/mm ²	CoV (%)
PROVINO OPC EN 196-1	0%	66.17	1.41	2.13
PROVINO OPC EN 196-1 + Colemanite	0.5%	64.80	1.38	2.13
PROVINO OPC EN 196-1 + Colemanite	5%	23.34	2.69	11.52
PROVINO OPC EN 196-1 + Colemanite	2%	52.19	0.51	0.99
PROVINO OPC EN 196-1 + Danburite	0.5%	61.41	0.78	1.26
PROVINO OPC EN 196-1 + Danburite	2%	59.55	2.03	3.41
PROVINO OPC EN 196-1 + Datolite	0.5%	58.86	0.96	1.64
PROVINO OPC EN 196-1 + Datolite	2%	58.48	1.88	3.22

I provini OPC EN 196-1 presentano un valore medio di resistenza alla compressione pari a 66.17 MPa. Anche in questo caso, la miscela di malta composta da colemanite 5% presenta valori di resistenza alla compressione molto bassi, pari a 23.34 MPa. Anche il provino OPC EN 196-1 + Colemanite 2% ha valori altamente al di sotto di quelli del campione standard di riferimento. In questo caso, nessun provino risulta avere una resistenza alla compressione maggiore di OPC EN 196-1, ma risultano comunque al di sopra del limite della normativa per la classe di resistenza 52.5 MPa. I provini che

presentano la media più elevata di resistenza sono quelli contenenti colemanite 0.5%, con un valore pari a 64.80 MPa.

6.2.4 Confronto tra resistenza meccanica a flessione e compressione

Dal confronto dei valori di resistenza alla flessione (fig.63), si riscontra che la maggior parte dei campioni di malte preparate con minerali di boro manifesta un generale aumento della capacità di resistenza alla flessione rispetto al campione di OPC. L'unico campione di malta al boro a presentare una notevole diminuzione di resistenza a flessione è quello contenente colemanite 5%.

In linea generale, i provini preparati con le malte contenenti danburite e datolite portano a valori di resistenza a flessione confrontabili tra loro, mentre quelli preparati utilizzando colemanite come aggregato tendono a presentare una resistenza minore.

L'aggregato che conferisce maggiore resistenza meccanica alla flessione è la datolite al 2%.

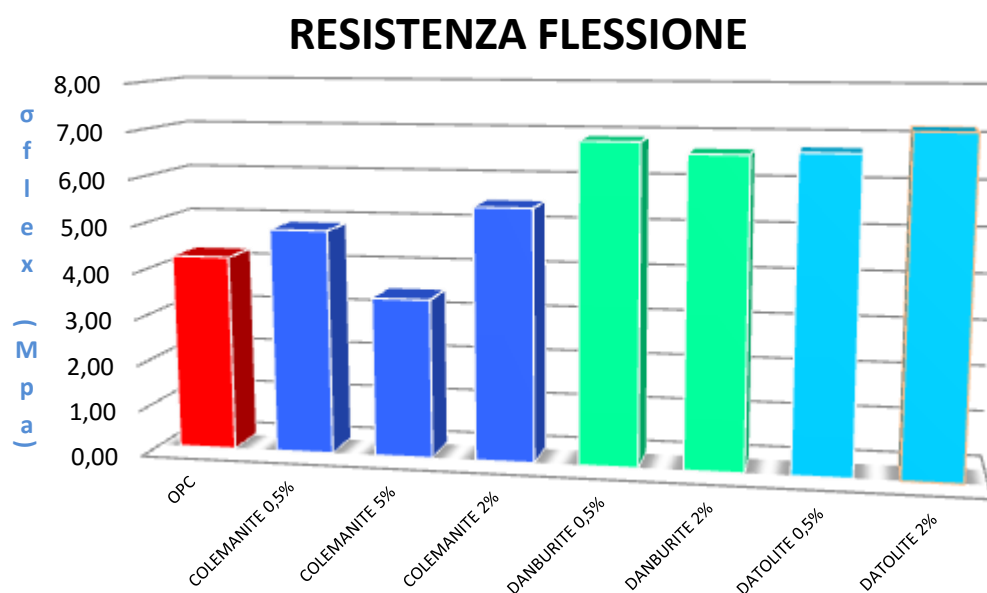


Figura 63- in rosso è rappresentato il valore relativo al campione di OPC EN 196-1 standard, da confrontare con gli altri campioni. In blu sono riprodotti i dati relativi ai campioni di malte contenenti polvere di colemanite; in verde e in azzurro sono rappresentati i dati relativi ai campioni di malte contenenti rispettivamente danburite e datolite.

Le prove sperimentali per la determinazione del valore di resistenza alla compressione (fig.64), evidenziano un andamento pressoché simile tra i campioni di malte al boro realizzate con datolite e danburite come aggregati.

Il dato interessante è che in nessun campione di malta si osserva un aumento della resistenza rispetto all'OPC.

Tuttavia, come nella prova di resistenza alla flessione, il campione di malta al boro contenente colemanite 5% ha una resistenza estremamente bassa. È evidente che la colemanite aggiunta in alte percentuali induce una diminuzione notevole della resistenza meccanica del cemento al quale viene addizionata.

Osservando i valori che risultano dalle prove di resistenza meccanica, è possibile effettuare una correlazione con i valori ottenuti dall'idratazione delle paste di cemento contenenti boro.

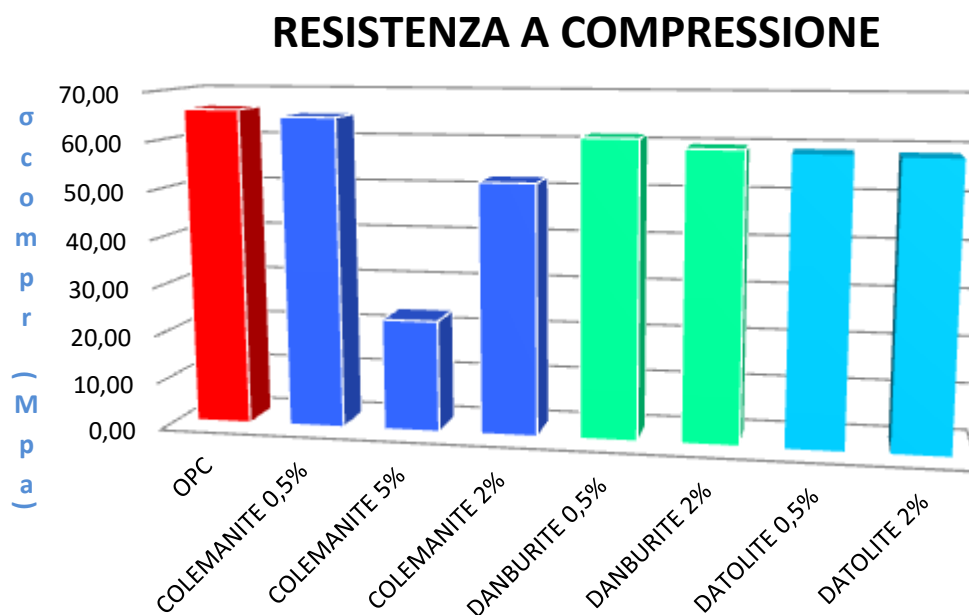


Figura 64- in rosso è rappresentato il valore relativo al campione di OPC EN 196-1 standard, da confrontare con gli altri campioni. In blu sono riprodotti i dati relativi ai campioni di malte contenenti polvere di colemanite; in verde e in azzurro sono rappresentati i dati relativi ai campioni di malte contenenti rispettivamente danburite e datolite.

Si è innanzitutto osservato il risultato emerso dal provino con una percentuale maggiore di boro, ovvero colemanite boro 5%. Il provino di cemento non procede all'idratazione, e tale problematica è confermata anche dai valori relativi alle prove di resistenza meccanica, che risultano essere molto bassi.

I provini di pasta di cemento realizzati con una percentuale inferiore di componenti di boro, risultano avere caratteristiche migliori. Infatti, dalle misure di diffrazione *in situ* relative all'idratazione delle paste cementizie, è emerso che i campioni contenenti colemanite-boro 0.5%, danburite-boro 2% e datolite-boro 2% procedono tutti all'idratazione. I risultati positivi sono confermati anche dall'analisi dei valori relativi alle prove di resistenza meccanica, nelle quali, come descritto in precedenza, è emerso che i risultati sono soddisfacenti.

In seguito è riportata una tabella riassuntiva (tab.25) dei valori di resistenza per i campioni dei quali abbiamo effettuato la diffrazione della pasta cementizia.

Tabella 24- tabella riassuntiva di resistenza meccanica a flessione e compressione

PROVINO	BORO (%)	RESISTENZA A FLEX (MPa)	RESISTENZA A COMPRESS. (MPa)	IDRATAZIONE PASTA CEMENTO
PROVINO OPC EN 196-1	0%	4,25	66,17	SI
PROVINO OPC EN 196-1 + Colemanite	0.5%	4,88	64,80	SI
PROVINO OPC EN 196-1 + Colemanite	5%	3,46	23,34	NO
PROVINO OPC EN 196-1 + Danburite	2%	6,64	59,55	SI
PROVINO OPC EN 196-1 + Datolite	2%	7,16	58,48	SI

6.3 *Misure di attenuazione dei neutroni*

È stato caratterizzato il potere di attenuazione nei confronti dei neutroni per ogni campione di malta al boro, a tre diversi spessori di 10, 20 e 30 mm, utilizzando un intervallo di lunghezze d'onda da 0.2 a 3.2 Å.

Il primo test è stato fatto per valutare il potere di attenuazione di campioni OPC, datolite 2%, danburite 2% e colemanite 2% (figura 65). Per ogni composizione le misure di attenuazione sono state eseguite su tre distinte sezioni dello spessore di 10 mm, al fine di valutare eventuali effetti di disomogeneità delle malte.

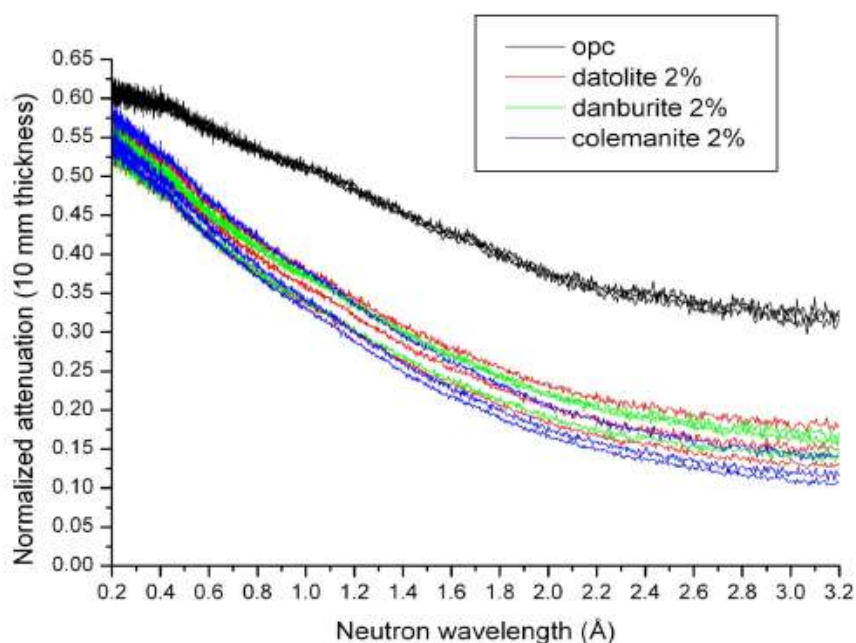


Figura 65- Immagine tratta da “Borated concrete mechanical and thermal neutron shielding characterization”, Francesco Grazi, Maria Chiara Dalconi, Antonella Scherillo, Gilberto Artioli

È evidente che l'effetto schermante delle malte contenenti minerali al boro è legata alla concentrazione atomica di boro.

Test successivi sono stati fatti per concentrazioni di boro pari allo 0.5%, e il risultato è apparso essere il medesimo ma con valori di attenuazione più contenuti.

Ulteriori test di misura di attenuazione sono stati fatti mantenendo costante la percentuale di boro del campione, e variando gli spessori dei provini . Nelle figure 66-67-68 sono riportate le curve di attenuazione relative alle malte OPC ed OPC con datolite per spessori incrementali.

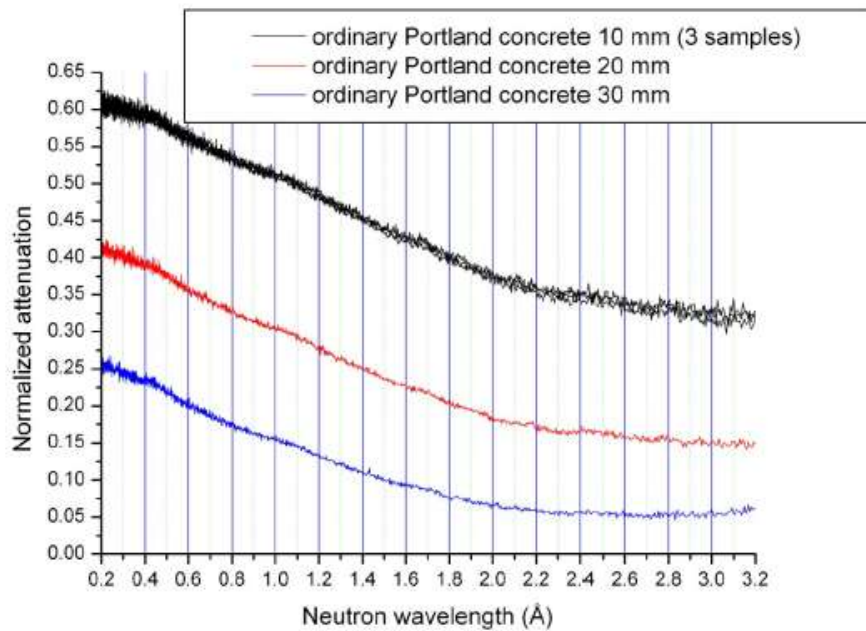


Figura 66 - Immagine tratta da “Borated concrete mechanical and thermal neutron shielding characterization”, Francesco Grazzi, Maria Chiara Dalconi, Antonella Scherillo, Gilberto Artioli

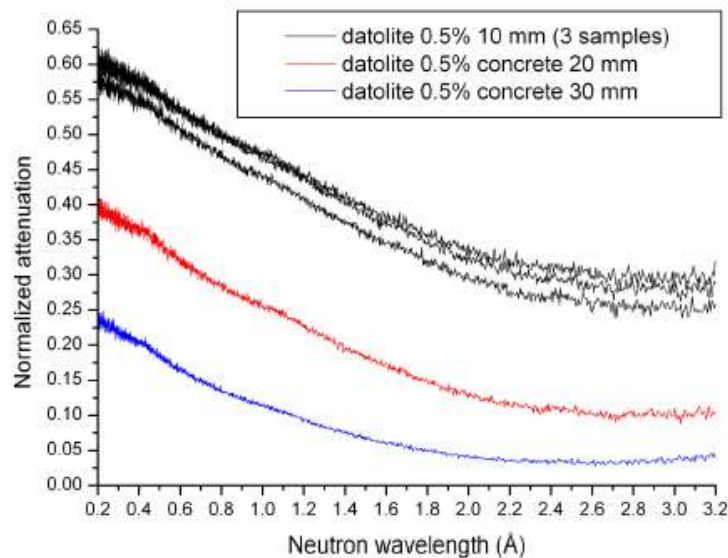


Figura 67- Immagine tratta da “Borated concrete mechanical and thermal neutron shielding characterization”, Francesco Grazzi, Maria Chiara Dalconi, Antonella Scherillo, Gilberto Artioli

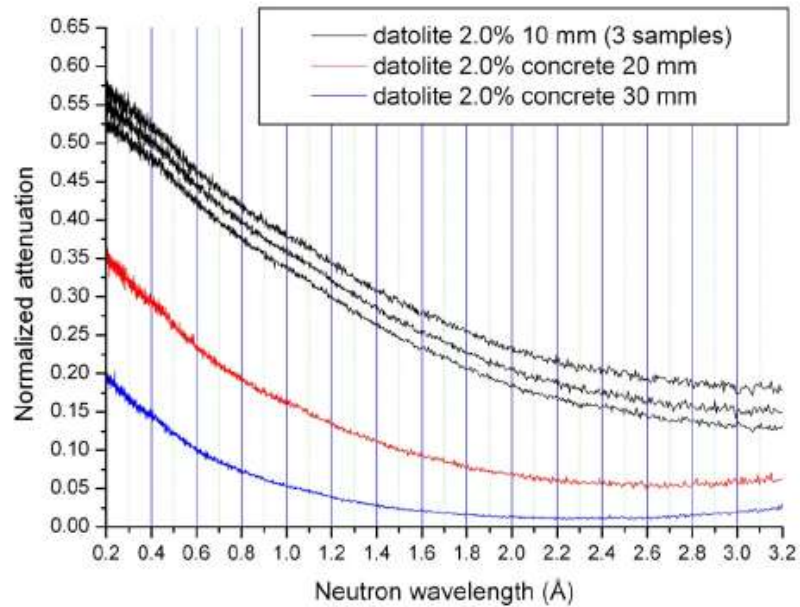


Figura 68- Immagine tratta da “Borated concrete mechanical and thermal neutron shielding characterization”, Francesco Grazi, Maria Chiara Dalconi, Antonella Scherillo, Gilberto Artioli

Malte contenenti danburite o colemanite presentano lo stesso comportamento.

Applicando la legge di Lambert-Beer è possibile estrapolare il potere di attenuazione per diverse lunghezze d'onda all'aumentare degli spessori attraversati

Nelle figure 69-70-71 è riportato il potere di attenuazione per neutroni con λ di 0.2 Å, 1 Å e 2 Å delle malte a diverse concentrazioni di boro in funzione dello spessore.

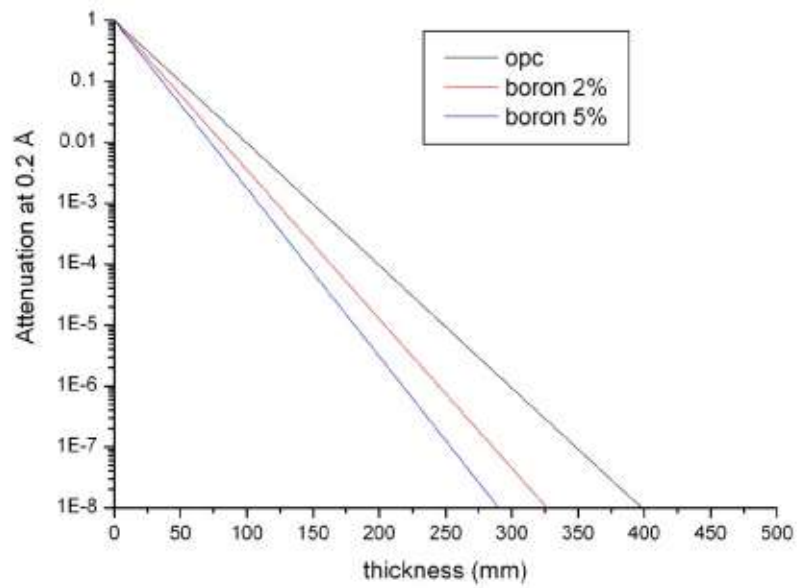


Figura 69 - Immagine tratta da “Borated concrete mechanical and thermal neutron shielding characterization”, Francesco Grazzi, Maria Chiara Dalconi, Antonella Scherillo, Gilberto Artioli

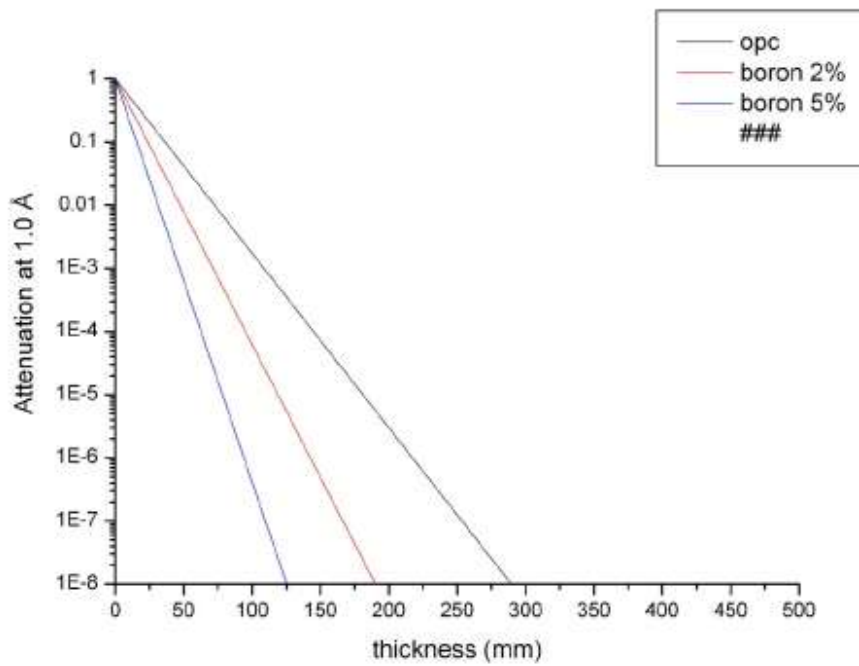


Figura 70- Immagine tratta da “Borated concrete mechanical and thermal neutron shielding characterization”, Francesco Grazzi, Maria Chiara Dalconi, Antonella Scherillo, Gilberto Artioli

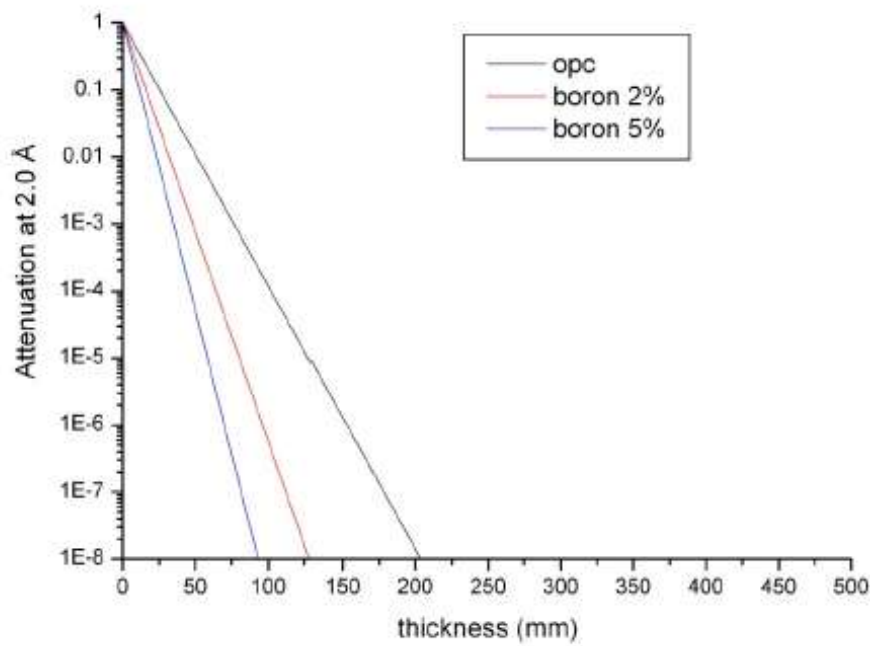


Figura 71- Immagine tratta da “Borated concrete mechanical and thermal neutron shielding characterization”, Francesco Grazzi, Maria Chiara Dalconi, Antonella Scherillo, Gilberto Artioli

La tabella 26 evidenzia gli spessori dei campioni, in funzione della concentrazione di boro e della λ dei neutroni, al fine di ottenere un'attenuazione pari a 10^{-8} .

Tabella 25

% Boro	λ (Å)		
	0.2	1	2
0%	400 mm	285 mm	200 mm
2%	325 mm	190 mm	128 mm
5%	285 mm	125 mm	93 mm

7. CONCLUSIONE

Nel presente lavoro di tesi mi sono occupata dello studio di cementi e malte addizionati con minerali di boro con lo scopo di valutarne le prestazioni come materiali schermanti per le radiazioni nucleari. I neutroni termici sono attenuati in modo efficace dal boro. Questo elemento possiede infatti una elevata sezione d'urto di cattura per i neutroni termici senza la successiva emissione di raggi gamma. La colemanite, la danburite e la datolite sono minerali contenenti quantità rilevanti di ossido di boro B_2O_3 . L'importanza di trovare le giuste percentuali di boro da inserire nei materiali da costruzione, risiede nel fatto che i sali solubili di boro modificano l'idratazione del cemento Portland, ritardandone la presa e l'indurimento, e riducendone quindi le caratteristiche di resistenza meccanica e di durabilità.

I campioni di pasta di cemento prodotti per testare la reattività chimica dei minerali di boro hanno messo in evidenza l'arresto del processo di idratazione nei campioni contenenti colemanite in quantità equivalente al 5% di boro atomico, sia con una proporzione acqua/cemento pari a 0.5, sia aumentando il quantitativo di acqua fino ad ottenere un rapporto pari a 0.7. Una possibile ipotesi risiede nel fatto che una significativa percentuale di boro potrebbe passare in soluzione, provocando un effetto chimico dannoso nell'idratazione. Dai diffrattogrammi si nota che il C3S rimane stabile, non c'è formazione di portlandite, il gesso non si dissolve rimanendo costante e non c'è formazione di ettringite.

Dalle ulteriori prove in cui sono stati creati dei provini di pasta cementizia contenenti boro in quantità minori, ossia colemanite in quantità equivalente allo 0.5% di boro atomico, datolite e danburite equivalente al 2%, si è visto che tutti procedono all'idratazione. La rapida dissoluzione del C3S pone fine al periodo dormiente, iniziando il processo di presa. C'è formazione di portlandite ed ettringite e dissoluzione del gesso.

Sebbene tutti e tre i provini realizzati procedano all'idratazione, il dato da mettere in evidenza riguarda la dissoluzione del C3S, che è estremamente ritardata in un cemento

contenente colemanite 0.5% rispetto a quelli contenenti datolite e danburite con boro al 2%.

Le prove di resistenza meccanica sono state effettuate su campioni di malta cementizia realizzati utilizzando cemento, acqua ed aggregati, tra i quali i minerali summenzionati, aventi una distribuzione granulometrica definita secondo normativa CEN EN 196-1.

Le prove di resistenza a flessione hanno messo in evidenza la tendenza dei materiali con aggregati al boro a possedere una maggiore resistenza rispetto ad un campione standard contenente solamente cemento Portland ordinario OPC. L'unico a fare eccezione è il campione OPC EN196-1 + Colemanite5%, che risulta avere una resistenza meccanica a flessione di 3.46 MPa, contro i 4.25 MPa del provino contenente OPC. I campioni che presentano valori maggiori sono quelli contenenti datolite e danburite, che presentano valori compresi tra 6.64-7.16 MPa.

Le prove di resistenza a compressione evidenziano come, addizionando minerali al boro come aggregati nelle miscele, vi sia una leggera perdita di resistenza meccanica a compressione rispetto al campione OPC. I valori risultanti sono comunque accettabili, essendo al di sopra del valore limite posto a 52.5 MPa secondo normativa per i cementi di classe di resistenza più elevata. L'unico valore estremamente negativo è risultato dal provino contenente colemanite 5%, che possiede una resistenza estremamente bassa e pertanto inadeguata, pari a 23.34 MPa. Tuttavia, anche il campione contenente colemanite 2% presenta valori non propriamente accettabili pari a 52.19 MPa, che risultano quindi essere al limite del valore soglia per la classe di resistenza.

Tutti gli altri campioni invece hanno valori decisamente buoni, compresi tra 58.48-64.80 MPa.

L'obiettivo di utilizzare malte ottenute con cemento portland miscelato a minerali di boro come materiali schermanti, è ritenuto essere valido tramite l'effettuazione di test di attenuazione di radiazioni neutroniche. I risultati dei test dimostrano infatti che la maggior parte delle malte arricchite con boro sono efficaci nell'attenuazione dei neutroni termici, consentendo la riduzione degli spessori di materiale richiesto a parità

di efficienza di attenuazione. Le tipologie di aggregati svolgono un ruolo importante nel determinare l'efficacia della protezione dalle radiazioni delle malte cementizie.

In ultima analisi, è chiaro che i parametri da valutare in ambito applicativo sono molteplici. Innanzitutto i materiali devono possedere un'elevata resistenza a compressione a 28 giorni, cosa che non avviene con i campioni contenenti colemanite 2% e 5%. In secondo luogo è necessario che la presa del cemento avvenga in tempi ragionevoli, e che quindi la dissoluzione del C3S avvenga in un tempo relativamente rapido (qualche ora), cosa che non accade con i campioni contenenti colemanite 5%. Inoltre devono avere una elevata capacità di attenuazione neutronica, cosa che accade per tutti i provini composti da un'elevata percentuale di boro.

In conclusione, valutando le prove sui campioni di pasta cementizia effettuati presso il dipartimento di *Geoscienze dell'Università degli Studi di Padova*, le prove di resistenza effettuate presso il dipartimento di *Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale dell'Università degli Studi di Padova* e le prove di attenuazione neutronica effettuate presso *l'ISIS, UK*, si può affermare che la colemanite, probabilmente a causa della sua solubilità, a differenza di datolite e danburite, non è il minerale ideale per la formazione di materiali schermanti al boro, producendo materiali con scarsa resistenza meccanica.

Una problematica rilevante risiede nei quantitativi di minerali presenti in natura. Infatti, mentre la colemanite è presente in quantità abbondanti, i minerali danburite e datolite sono presenti in natura in quantità non sufficienti per far fronte alla domanda dell'industria.

Una possibile soluzione potrebbe essere quella di sintetizzare datolite e danburite facendo reagire la colemanite con quantità stechiometriche di SiO_2 e CaO in condizioni idrotermali. Il problema è relativo ai costi di produzione. Infatti per poter far ciò è necessario riscaldare la colemanite con i reagenti a 500° per 160 ore, processo oneroso da un punto di vista energetico ed economico.

In ogni caso, sarà necessario in futuro ripetere i test con datolite e danburite a percentuali di boro maggiori al fine di verificarne le proprietà meccaniche di resistenza alla compressione e flessione, ed in seguito ripetere le prove di attenuazione.

8. BIBLIOGRAFIA

- Akkurt I, Basyigit C, Kilincarslan S, Mavi B, and Akkurt A, “Radiation shielding of concretes containing different aggregates”, *Cement and Concrete Composites* 28 (2006) 153-157
- Champenois J-B, Dhoury M, Cau C, Coumes D, Mercier C, Revel B, Le Bescop P, Damidot D, “Influence of sodium borate on the early age hydration of calcium solfoaluminate cement”, *Cement and Concrete Research* 70 (2015), 83-93
- Demir F, Budak G, Sahin R, Karabulut A, Oltulu M, Un A, “Radiation transmission of heavyweight and normal-weight concretes containing Colemanite for 6MV and 18MV X-rays using linear accelerator”, *Annals of Nuclear Energy* 37 (2010) 339-344
- Demir F, Korkut T, Ün A, “Neutron dose transmission measurements for several new concrete samples including colemanite”, *Annals of Nuclear Energy* 37 (2010) 996-998
- Demir F, Budak G, Sahin R, “Determination of radiation attenuation coefficients of heavyweight – and normal-weight concretes containing colemanite and barite for 0.663 MeV γ -rays”, *Annals of Nuclear Energy* 38 (2011) 1274-1278
- Friedlander G, Macias E.S, Kennedy W, “Nuclear and Radiochemistry”, (1981) :45
- Gencil O, Brostow W, Ozel C and Filiz M, “An investigation on the concrete properties containing colemanite”, *International Journal of Physical Sciences* Vol.5(3), pp. 216-225, March 2010
- Gülensoy H and Savci H “Solubilities of some calcium minerals and prepared calcium compounds in EDTA solutions”, İstanbul University, Faculty of Chemistry
- Hewlett P.C, “Chemistry of Cement and Concrete”, 1998
- Kan Yu-Chen, Pei Kuang-Chih, Chang Chien-Lung, “Strenght and fracture toughness of Heavy concrete with various iron aggregate inclusion” *Nucl. Eng. Des.* 228, 119-1028 (2007)
- Kharita M.H., S Yousef, AlNassar M, “Review on the addition of boron compounds to radiation shielding concrete”, *Progress in Nuclear Energy* 53 (2011), 207-211

- Kharita M.H., Yousef S, AlNassar M, “Development of special radiation shielding concretes using natural local materials and evaluation of their shielding characteristics”, *Progress in Nuclear Energy* 50 (2008) 33-36
- Kistler R. B. and Helvaci C., “Boron and Borates”, <http://kisi.deu.edu.tr/cahit.helvaci/Boron.pdf>
- Kocakerim M. and Alkan M, “Dissolution Kinetics of Colemanite in SO₂ Saturated Water”, *Hydrometallurgy*, 19 (1988) 385-392
- Mohammed M., Ahmed B, and Raja Hussain R, “ γ -Radiation Shielding Properties of High Strength High Performance Concretes Prepared with Different Types of Normal and Heavy Aggregates”, *Asian Transactions on Engineering (ATE ISSN: 2221-4267)* Volume 03 Issue 02
- Mortazavi S.M.J., Mosleh-Shirazi M.A., Maheri M.R., “Production of an economic high-density concrete for shielding megavoltage radiotherapy rooms and nuclear reactors”, *Iran. J. Radiot. Res.*, 2007; 5 (3): 143-146
- Mortazavi S.M.J., “High-performance heavy concrete as a multi-purpose shield”, *Radiation Protection Dosimetry* (2010), Vol. 142, No. 2-4, pp. 120-124
- Mortazavi S.M.J., M.A. Shirazi M, Baradaran-Ghahfarokhi M., Siavashpour Z., Farshadi A., Ghafoori M., Shahvar A., “Production of a Datolite-based heavy concrete for shielding nuclear reactors and megavoltage radiotherapy rooms”, *Iran. J. Radiot. Res.*, 2010; 8 (1): 11-15
- Labaune C, Baccou C, Depierreux S, Goyon C, Loisel G, Yahia V, and Rafelski J, “Fusion reactions initiated by laser-accelerated particle beams in a laser-produced plasma”, *Nature communication*, 8 october 2013
- Lea F.M, “The Chemistry of Cement and Concrete”, 3d Ed. Chemist Publishing Co. 1977, pg.82
- Ling TC, Poon CS, Lam WS, Chan TP, Fung KKL, “X-Ray radiation shielding properties of cement mortars prepared with different types of aggregates” *Materials and Structures* (2013) 46:1133-1141

Lorenzi A, Teston Tisbierck F, Pinto da Silva Filho L. C, “Ultrasonic Pulse Velocity Analysis in Concrete Specimens”, IV Conferencia Panamericana de END Buenos Aires – Octubre 2007

Palomo A, Lopez de la Fuente J.I. “Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes”, Cement and Concrete Research 33 (2003) 281-288

Korkut Sevim U, “Colemanite ore waste concrete with low shrinkage and high split tensile strength”, Materials and Structures (2011) 44:187-193

Telford T, “Cement Chemistry”, 1997

U.S Geological Survey, “Mineral Commodity Summaries 2014”, February 2014. Pp 32-33.

www.controls-group.com/eng/concrete-testing-equipment/compression-devices-for-cement-and-mortars.php

www.controls-group.com/eng/cement-testing-equipment/flexural-test-devices-for-mortar-beams.php

www.enco-journal.com

www.lamm.unifi.it/elementi/boro.htm

www.mindat.org/min-1108.html

www.webmineral.com/