



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE

Scuola di  
Scienze Matematiche  
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica  
Curriculum Tecnologie Chimiche

# **Studio dell'effetto di alluminati su cementi a base di silicato di magnesio**

## **Study on the effect of aluminates on magnesium silicate cements**

**Relatore**

Dr. Francesca Ridi

**Correlatore**

Prof. Piero Baglioni

**Candidato**

Andrea Perdichizzi

Anno Accademico 2015/2016

# INDICE

<b>Capitolo 1: Introduzione</b> .....	4
<b>1.1 Cemento: storia e composizione</b> .....	5
<b>1.2 Produzione del cemento</b> .....	6
<b>1.3 Nomenclatura del cemento</b> .....	7
<b>1.4 Idratazione del cemento</b> .....	8
<b>1.5 Problemi di rilevanza ambientale</b> .....	9
<b>1.6 Contenimento rifiuti radioattivi</b> .....	10
<b>1.7 Produzione e caratteristiche M-S-H</b> .....	11
<b>1.8 Tricalcio alluminato (C<sub>3</sub>A)</b> .....	12
<b>1.9 Imogoliti</b> .....	13
<b>Capitolo 2: Materiali e metodi</b> .....	15
<b>2.1 Materiali utilizzati</b> .....	15
<b>2.2 Sintesi Imogoliti</b> .....	16
<b>2.3 Preparazione campioni</b> .....	18
2.3.1 Preparazione campioni per misure TGA, IR, XRD.....	18
2.3.2 Preparazioni campioni per misure di calorimetria differenziale a scansione.....	19
2.3.3 Preparazione campioni per misure di pH.....	20
2.3.4 Preparazione campioni AFM.....	20
<b>Capitolo 3: Procedure sperimentali</b> .....	21
<b>3.1 DSC</b> .....	21
<b>3.2 TGA</b> .....	21
<b>3.3 Centrifuga</b> .....	22
<b>3.4 pH</b> .....	23
<b>3.5 FT-IR</b> .....	23
<b>3.6 XRD</b> .....	24
<b>3.7 SEM</b> .....	25
<b>3.8 TEM</b> .....	25
<b>3.9 AFM</b> .....	25
<b>3.10 Nanoindentazione</b> .....	26
<b>Capitolo 4: Analisi dati</b> .....	27
<b>4.1 Analisi misure di pH</b> .....	27
<b>4.2 Studio della cinetica di idratazione (DSC)</b> .....	28
<b>4.3 Analisi termogravimetrica (TGA)</b> .....	29
<b>4.4 Studio dei diffrattogrammi XRD</b> .....	35

4.4.1 Studio dei diffrattogrammi XRD delle imogoliti sintetizzate.....	35
4.4.2 Studio dei diffrattogrammi XRD.....	35
<b>4.5 Studio degli spettri FT-IR.....</b>	<b>39</b>
<b>4.6 Studio delle immagini TEM.....</b>	<b>43</b>
<b>4.7 Studio delle immagini SEM.....</b>	<b>45</b>
<b>4.8 Studio delle immagini AFM.....</b>	<b>46</b>
<b>4.9 Nanoindentazione.....</b>	<b>49</b>
<b>Capitolo 5: Conclusioni.....</b>	<b>52</b>
<b>Capitolo 6. Appendice.....</b>	<b>54</b>
<b>6.1 pH-metro.....</b>	<b>54</b>
<b>6.2 Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....</b>	<b>55</b>
<b>6.3 Analisi termogravimetrica (TGA).....</b>	<b>56</b>
<b>6.4 Spettroscopia IR in trasformata di Fourier (FT-IR).....</b>	<b>56</b>
<b>6.5 Diffrazione di raggi X (XRD).....</b>	<b>57</b>
<b>6.6 Microscopio elettronico in trasmissione (TEM).....</b>	<b>58</b>
<b>6.7 Microscopio elettronico a scansione (SEM).....</b>	<b>59</b>
<b>6.8 Microscopio a forza atomica (AFM).....</b>	<b>60</b>
<b>Capitolo 7: Bibliografia.....</b>	<b>62</b>

## Capitolo 1: Introduzione

In questa tesi sono state studiate le caratteristiche di cementi costituiti da silicato idrato di magnesio (M-S-H), analizzandolo in presenza di alluminio tricalcico ( $C_3A$ ), e parallelamente in presenza di imogoliti, due composti alluminati. L'intento di questo studio è quello di trovare un'alternativa al C-S-H, ovvero il silicato idrato di calcio, componente fondamentale dei comuni cementi, la cui produzione porta alla produzione di ingenti quantità di  $CO_2$ , utilizzando una fase legante analoga come l'M-S-H che permetta di ridurre le emissioni di anidride carbonica, dato che sfrutta diversi reagenti di partenza per la sua produzione. L'utilizzo di questi nuovi cementi è principalmente rivolto al contenimento di materiali radioattivi. A tale scopo abbiamo condotto una caratterizzazione chimico-fisica di M-S-H in presenza dei suddetti additivi, in modo da valutare possibili miglioramenti nelle proprietà del cemento. La scelta di utilizzare  $C_3A$  è fatta a partire dalla sua presenza nei clinker dei cementi a base Portland. Questa fase conferisce resistenza al cemento nelle prime fasi di indurimento. Inoltre è stata usata per “simulare” la formazione di M-S-H in contatto con argille. Le imogoliti sono state scelte sia per la loro composizione alluminio-silicatica, perfettamente compatibile con le formulazioni cementizie, ma soprattutto per la loro conformazione tubolare 1D, teoricamente ideale per migliorare la resistenza meccanica dei campioni.

Effettuata la preparazione degli impasti cementizi, si è proceduto alla loro caratterizzazione per mezzo di studi con misure di calorimetria a scansione differenziale (DSC), scansione termogravimetrica (TGA), spettroscopia infrarossa (IR), diffrazione a raggi X (XRD), studio dell'andamento di pH, microscopia elettronica a scansione (SEM), microscopia a forza atomica (AFM), nanoindentazione. Inoltre si è fatto ricorso all'uso del TEM per ottenere informazioni aggiuntive sulla morfologia delle imogoliti preparate. Le misure sono state condotte a intervalli precisi nell'arco di due mesi di studio.

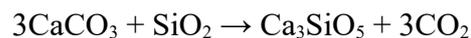
## 1.1 Cemento: storia e composizione

Il cemento è uno dei prodotti più importanti sviluppati dall'uomo. Grazie ad esso ha potuto progredire e costruire opere che lo hanno portato a sviluppare la società odierna. Si presenta come una polvere che, al contatto con l'acqua, forma una pasta che, con l'indurimento, acquisisce proprietà di elevata resistenza meccanica, termica e chimica. Le sue origini sono lontane e riconducibili, nell'accezione più moderna di cemento, ai tempi dell'antica Roma, con la scoperta della "Pozzolana"<sup>1</sup>, costituita da calce e cenere vulcanica, che, al contatto con l'acqua, era capace di indurire, fornendo alle costruzioni resistenze elevate rispetto ai materiali dell'epoca. Tale potere cementizio veniva offerto dalla calcinazione di composti di alluminio e silice, naturalmente presenti nelle ceneri, per mezzo del calore vulcanico. Da allora il materiale si è evoluto, raggiungendo la qualità odierna nei primi anni dell'ottocento grazie a Joseph Aspdin<sup>2</sup>, che brevettò quello che viene chiamato comunemente "cemento Portland", nome derivante dalla sua somiglianza con le pietre presenti in quella località.

Oggi il cemento è uno dei materiali sintetici dalla più larga produzione e più largo consumo con 11 miliardi di tonnellate cubiche consumate ogni anno. Al suo interno, seppur presentandosi come una polvere omogenea, si possono individuare una serie di fasi<sup>1</sup> diverse. La principale è il silicato tricalcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) o alite: conferisce al materiale uno sviluppo della sua resistenza sul breve periodo e ne rappresenta una percentuale del 50-70%. Segue, col 15-30%, il silicato dicalcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) o belite, che svolge una funzione simile all'alite ma agendo sul lungo periodo. Questi silicati di calcio inoltre, reagendo con acqua formano la Portlandite, una fase cristallina con struttura  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , e una fase amorfa di silicato idrato di calcio, comunemente nota come C-S-H, responsabile della presa e dell'indurimento della pasta. All'interno della polvere si trovano alluminati, 5-10%, e ferriti, 5-15%, capaci di agire molto rapidamente, rischiando di conferire al materiale una struttura dalle scarse proprietà meccaniche se non additivata con un agente di controllo come il gesso.

## 1.2 Produzione del cemento

La produzione del cemento comincia con l'estrazione delle materie prime dalle cave<sup>3</sup>, generalmente carbonato di calcio e argille le quali contengono silicati di calcio e alluminio. In sostituzione delle argille, possono essere usati calcari marnosi, che contengono elevate percentuali di ferro e alluminio. Ottenuti i materiali si procede ad una omogenizzazione del materiale, che in natura si trova in una struttura amorfa, tramite processi di frantumazione e separazione. Segue poi l'essiccazione del prodotto e una successiva macinazione per ottenere quella che viene definita "farina cruda", adeguatamente controllata in modo da garantire composizione e finezza costante. La "farina" così preparata viene quindi inviata ai forni per essere sottoposta ad un trattamento termico. Inizialmente abbiamo un preriscaldamento fino a circa 850 °C, in cui si ha la calcinazione del carbonato di calcio, per poi arrivare a 1400-1500 °C per produrre il clinker Portland, facendo reagire ossido di calcio e silice secondo la reazione di calcinazione<sup>4</sup>:



Il clinker viene poi raffreddato rapidamente a 100-150 °C grazie all'immissione di aria esterna. Il prodotto così ottenuto, viene macinato e addizionato a gesso. Prima di essere confezionato e distribuito viene accuratamente controllato per garantirne la qualità richiesta dalle norme vigenti. Nella figura 1 è possibile vedere una rappresentazione grafica del processo che porta dalla cava al prodotto finito.

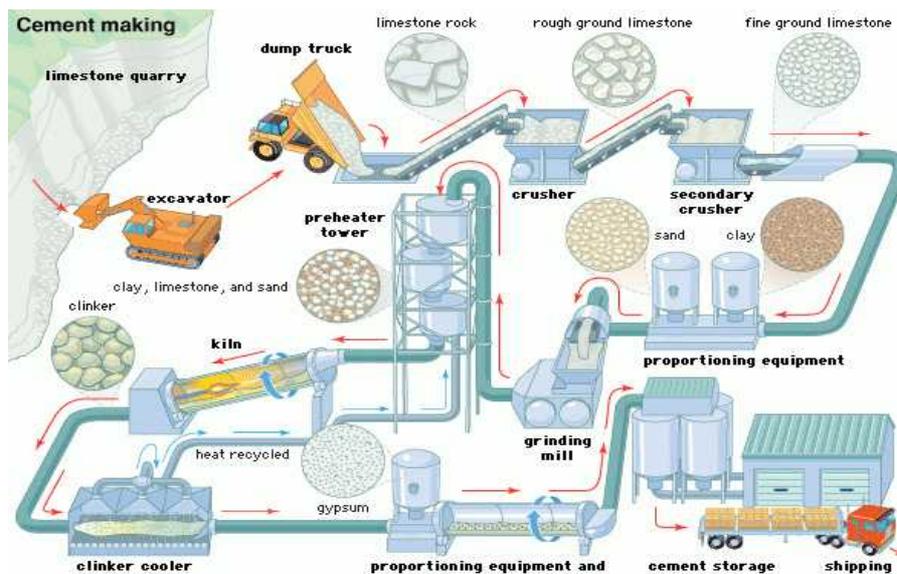


Fig. 1: Schematizzazione del processo di produzione del Cemento Portland

### 1.3 Nomenclatura del cemento

Alle alte temperature di un forno per la produzione di cemento, tutti i reagenti sono convertiti in fase gassosa o in forma di ossidi. Per rendere le formule dei prodotti più compatte e di facile lettura si ricorre quindi ad una notazione basata su singole lettere in modo da renderle indipendenti dagli ossidi stessi<sup>5</sup>.

Notazione	Ossido
C	CaO
S	SiO <sub>2</sub>
M	MgO
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
K	K <sub>2</sub> O
N	NaO <sub>2</sub>
T	TiO <sub>2</sub>
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	H <sub>2</sub> O

Tale notazione, che si discosta dal classico metodo di scrittura per le formule chimiche, riesce a definire semplicemente prodotti complessi, di cui riportiamo esempi<sup>6</sup>:

Nome chimico	Formula chimica	Forma ossidata	Notazione cementizia
Tricalcio silicato	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	3CaO*SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S
Dicalcio silicato	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2CaO*SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S
Tetracalcio alluminoferrite	Ca <sub>2</sub> AlFeO <sub>5</sub>	4CaO*Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF
Idrossido di Calcio	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaO*H <sub>2</sub> O	CH
Silicato di calcio idrato	CaSiH <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaO*SiO <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	CSH
Silicato di magnesio idrato	MgSiH <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgO*SiO <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	MSH
Alluminato tricalcico	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3CaO*Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A

In particolare gli ultimi tre composti della tabella saranno di interesse principale all'interno di questa trattazione di tesi.

## 1.4 Idratazione del cemento

Quando il cemento anidro viene mescolato ad acqua si sviluppano una serie di reazioni esotermiche, divisibili in cinque fasi distinte (figura 3), il cui insieme va sotto il nome di idratazione<sup>1</sup>.

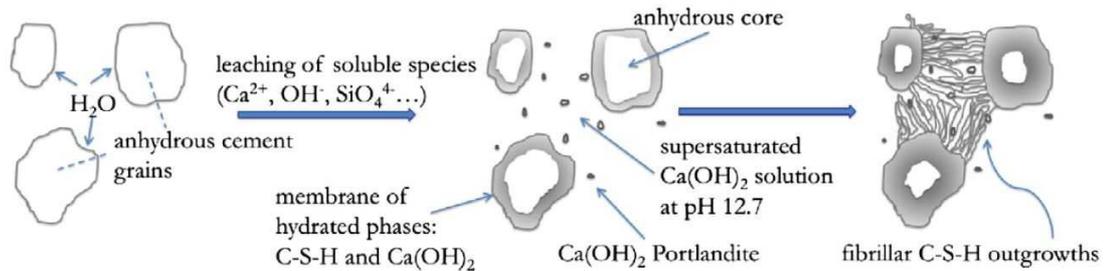


Fig. 2: Formazione dei grani di C-S-H

Nei primi minuti, come illustrato in figura 2 l'acqua reagisce con la superficie della polvere, dissolvendo parte della silice e delle fasi alluminate, producendo una soluzione sovrassatura in Ca(OH)<sub>2</sub>, formula chimica della Portlandite, con pH superiore a 12. Il tutto avviene mentre le fasi alluminate vengono convertite velocemente, generando una forte aumento termico. La seconda fase, che dura alcune ore, viene chiamata fase di induzione. Ha il suo termine nel momento in cui nuove fasi idrate di silicati e alluminati iniziano a precipitare. La fase di induzione è caratterizzata da una bassa evoluzione termica e una diminuzione della malleabilità dell'impasto. La precipitazione innesca la terza fase, o di accelerazione, in cui si ha un'ulteriore dissoluzione delle fasi anidre, formazione di C-S-H, la fase idrata responsabile della componente legante del cemento quale gel rigido con elevata area superficiale, e formazione di Portlandite<sup>7</sup> come sottoprodotto. La quarta fase vede una forte diminuzione dell'idratazione fino al raggiungimento di una quinta fase, in cui l'idratazione prosegue con una lenta e continua reazione, la cui velocità è determinata dalla diffusione dell'acqua attraverso le fasi idrate fino al raggiungimento dei grani anidridi.

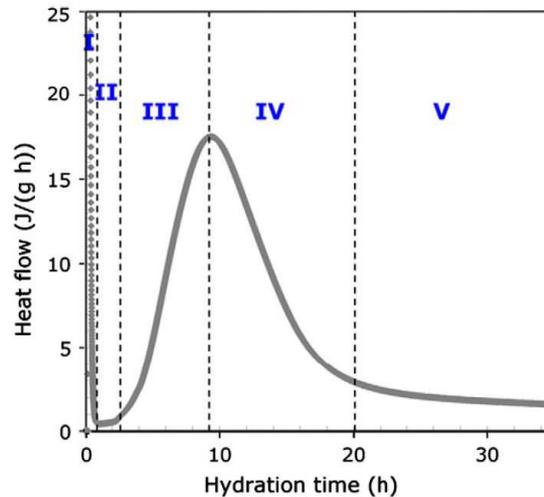


Fig. 3: Andamento del flusso di calore durante le fasi di idratazione

### 1.5 Problemi di rilevanza ambientale

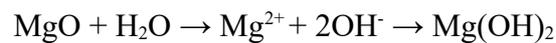
Ogni anno vengono prodotte globalmente circa 3,6 miliardi di tonnellate di cemento<sup>4</sup>. Considerando che 1 kg di cemento è responsabile della produzione di 0,9 kg di CO<sub>2</sub>, si può stimare uno sviluppo di circa 3,24 miliardi di tonnellate di CO<sub>2</sub> l'anno. Il dato è allarmante, considerando che tale stima non tiene conto dei gas sviluppati durante i processi di trasporto e lavorazione dei materiali grezzi. Fondamentalmente la mole principale di emissioni si osserva durante il processo di calcinazione, secondo la reazione vista nel paragrafo 1.2. Ulteriore apporto è riscontrabile nei processi di riscaldamento dei forni, in cui si ha la combustione di materiale per il raggiungimento di temperature fra i 1400-1600 °C. La quantità di CO<sub>2</sub> prodotta in questo caso dipenderà fondamentalmente dal tipo di combustibile utilizzato, la cui scelta può spaziare dal carbone ai gas naturali. Nella mentalità di uno sviluppo sostenibile le strade percorribili sono diverse. Una di queste risiede nell'utilizzo di cementi a base di ossidi di magnesio, per i quali è necessario il 30% in meno di energia per essere prodotti. Ciò deriva sia dall'utilizzo di materie prime diverse per la sua produzione, ma anche dall'assenza di calcinazione. Inoltre la produzione sfrutta temperature più basse contribuendo alla riduzione delle emissioni. Possiedono inoltre la qualità di essere permeabili, una volta induriti, e capaci di grande resistenza. Inoltre, nuove ricerche sono in sviluppo per produrre cementi a base magnesio capaci di assorbire più CO<sub>2</sub> di quanta ne produca la sua realizzazione<sup>4</sup>.

## 1.6 Contenimento rifiuti radioattivi

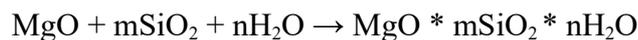
Comune utilizzo per il cemento è lo stoccaggio di rifiuti radioattivi. Nel Regno Unito, ad esempio, per oltre cinquanta anni si è utilizzato il cemento per ricoprire e proteggere gli scarti degli impianti Magnox<sup>8</sup>, che usavano uranio rivestito con involucri in lega di Mg-Al. La corrosione di questo rivestimento, durante lo stoccaggio, ha comportato però un accumulo di una gran quantità di fanghi, ricchi di  $Mg(OH)_2$ , nei bacini di deposito. Comunemente si è sfruttato il cemento Portland, mescolato alle scorie d'altoforno e ceneri, come matrice per il loro incapsulamento, mostrando, in recenti studi, come non si presenti un legame chimico fra il magnesio e il prodotto della fase legante, ma presentando fanghi effettivamente incapsulati al suo interno piuttosto che legati chimicamente. D'altra parte il Portland non risulta adeguato per lo stoccaggio, in quanto, l'acqua contenuta nei fanghi, può dar luogo a spurghi, quando le scorie sono legate a malte convenzionali. E' quindi necessario sviluppare una matrice che possa legarsi direttamente ai rifiuti in modo da aumentarne la quantità protetta e ottenere un minore impatto a livello ambientale. In tale contesto si introducono i cementi M-S-H (magnesio silicato idrato) usati come leganti in calcestruzzi refrattari e a più basso pH<sup>9</sup>. Studi recenti mostrano come l'M-S-H si presenti anche come prodotto secondario nei cementi di miscela fra Portland e scorie d'altoforno. Nell'ipotesi di un contenimento geologico in roccia argillosa per i rifiuti radioattivi, anche chiamato "deep repository"<sup>10</sup>, è necessario contenere i rischi dovuti alle perturbazioni apportate dalla roccia<sup>11</sup>. Ad esempio l'acqua contenuta naturalmente in esse può causare modifiche chimico-fisiche alla matrice cementizia, a causa del suo pH neutro e la presenza di solfati, carbonati e magnesio. Inoltre ne può modificare la porosità. Ecco quindi la necessità di cementi a basso pH. A ciò si unisce anche la formazione di arricchimenti di magnesio all'interfase di comuni cementi Portland, nelle zone di decalcificazione, comportando la formazione di M-S-H. E' perciò plausibile lavorare in primo luogo con cementi a base di magnesio per sfruttare adeguatamente tale fenomeno.

## 1.7 Produzione e caratteristiche M-S-H

Come abbiamo visto nel paragrafo precedente, alcuni tipi di rifiuti presentano leghe di Mg e Al. Se da un lato l'alto pH del Portland evita la formazione di  $H_2$  a partire dai composti di Mg, il potere corrosivo delle leghe di Al si estende fino a pH 10. Risulta quindi preferibile un composto che presenta pH proprio a quest'ultimo valore. Studiando la formazione di cementi a base di MgO e  $SiO_2$  è stato riportato in letteratura che il processo inizia con la reazione d'idratazione di MgO



producendo brucite<sup>12</sup>, che conferisce alla soluzione acquosa un pH di 10,5, inferiore quindi rispetto ad un pH di circa 12 per le reazioni di formazione di ossidi di calcio, che avvengono comunemente nella produzione di Portland. La produzione di M-S-H procede poi secondo la reazione generale:



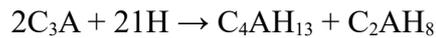
Inoltre metodi alternativi come lo sfruttamento di brine per la produzione, hanno dimostrato una minor produzione di  $CO_2$ , parametro fondamentale per uno sviluppo sostenibile. L'M-S-H fu per la prima volta notato durante lo studio della degradazione di cementi di tipo Portland a contatto con ambienti marittimi<sup>13</sup>, dove si formava a partire dalla reazione:



Il problema della sua produzione risiede nella difficoltà di ottenimento di grandi quantità di ossidi di magnesio<sup>14</sup>, ma sono state proposte diverse alternative tra cui la possibilità di ricavarlo da silicati di magnesio, componente abbondante della crosta terrestre, o trattando adeguatamente le acque marine, naturalmente ricche in magnesio.

## 1.8 Tricalcio alluminato (C<sub>3</sub>A)

Come abbiamo visto gli alluminati costituiscono il 5-10% della polvere cementizia di tipo Portland. Fra essi è presente il C<sub>3</sub>A, ovvero il tricalcio alluminato, responsabile del conferimento di resistenza al cemento nelle prime fasi di indurimento<sup>15</sup>. Questi reagisce rapidamente con acqua a dare prodotti d'idratazione cristallini, con differente quantità di calce e allumina, secondo la reazione<sup>16</sup>:



Questi prodotti sono metastabili, con struttura esagonale, e tendono a convertirsi rapidamente, a temperature superiori i 30 °C, nella forma cubica più stabile C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. Il calore prodotto nell'idratazione però, fa sì che anche a temperatura ambiente tale composto possa formarsi. Se il campione però viene addizionato con calce, la formazione di C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> risulta favorita, la sua conversione a C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> viene inibita e l'idratazione procede più lentamente. Tuttavia anche in percentuali relativamente basse come quelle nel cemento, il C<sub>3</sub>A tende a dare un rapido fissaggio. Per ritardare tale effetto si sfrutta l'aggiunta di gesso. La reazione principale che si viene a generare è quella che porta alla formazione di ettringite (3CaO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*3CaSO<sub>4</sub>\*31H<sub>2</sub>O) la quale continua a formarsi finché sono presenti ioni solfato. Schematicamente la reazione di ritardo segue 5 fasi<sup>17</sup>:

- un sottile strato di ettringite si forma sui grani di C<sub>3</sub>A
- formazione di ettringite direttamente sui grani di C<sub>3</sub>A, producendo una pressione di cristallizzazione
- frattura dello strato di ettringite a causa della pressione di cristallizzazione dovuta all'aumento di dimensioni del solido
- le fratture vengono sigillate da nuova ettringite formata
- insufficienti ioni solfato portano alla riduzione di ettringite prodotta portandola a convertirsi in monosolfato per successive idratazioni di C<sub>3</sub>A

## 1.9 Imogoliti

Le imogoliti, la cui formula bruta è  $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ , sono minerali argillosi nanodimensionali, riscontrabili principalmente in suoli di origine vulcanica. La loro caratterizzazione si deve a Cradwick et al.<sup>18</sup> che ne individuò la struttura tubulare. In particolare si presentano come fogli arrotolati di gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH}_3)$ ) dove i gruppi ossidrilici sono sostituiti da gruppi  $\text{SiO}_3(\text{OH})$ , come visibile in figura 4. Proprio per via dei legami Si-O e Al-O, di dimensione diversa, la struttura del composto si presenta in forma tubulare. Le dimensioni di un nanotubo naturale sono di circa 20 Å di diametro esterno e di 10 Å per quello interno<sup>19</sup>. Per quelle sintetizzate le dimensioni sono leggermente maggiori. Le imogoliti inoltre presentano una tendenza ad aggregarsi arrivando a 10 unità per quelle naturali, ma anche 12-14 per quelle sintetizzate in laboratorio. Tale fenomeno è da individuare nella formazione di legame idrogeno fra strutture adiacenti. Studi mostrano come sia poco plausibile una complessazione della superficie esterna, permettendo di assumere che l'esterno dei tubi sia inerte rispetto agli ioni.

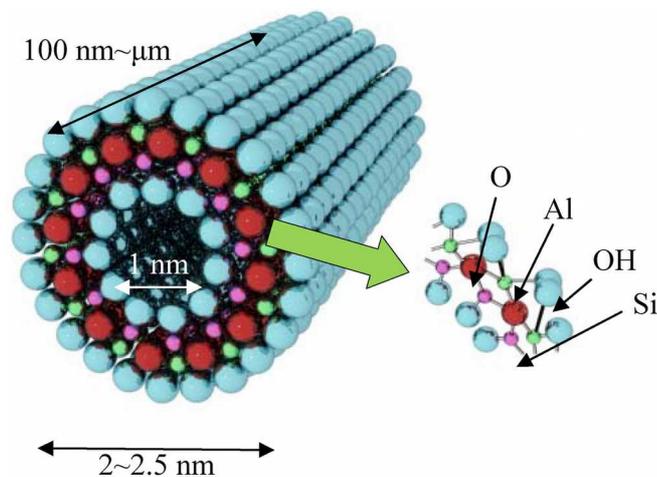


Fig. 4: Struttura delle imogoliti e relative dimensioni medie

Differenza evidente fra le imogoliti naturali e quelle sintetiche è che le seconde si presentano come una sostanza bianca mentre, quelle naturali, evidenziano una colorazione tendente al rosso (figura 5), indice della presenza di impurezze contenute al loro interno, specialmente ossidi metallici. La scelta di usare le imogoliti come additivo per l'M-S-H è dovuta proprio alla loro struttura 1D, cercando anche una similitudine con studi in cui si

sfruttano fibre vegetali<sup>20</sup>, per potenziare la resistenza meccanica del cemento stesso, coadiuvato dalla sua caratteristica inerte nei confronti degli ioni, ipotizzando solo una leggera variazione del pH del M-S-H.



*Fig. 5: Imogoliti naturali che ricoprono rocce*

## Capitolo 2: Materiali e metodi

### 2.1 Materiali utilizzati

I materiali utilizzati per la preparazione delle paste cementizie durante questo lavoro di tesi sono stati l'ossido di silicio ( $\text{SiO}_2$ ) prodotto dalla Elkem, e l'ossido di magnesio N50 ( $\text{MgO}$ ) prodotto dalla Lehmann & Voss.

La  $\text{SiO}_2$  ha le seguenti proprietà:

$\text{SiO}_2$	>90%
$\text{H}_2\text{O}$	<1%
LOI (loss of ignition)	<3%

Il  $\text{MgO}$  ha le seguenti proprietà:

$\text{MgO}$	97,5%
$\text{CaO}$	1%
Fe	0,07%
$\text{SO}_3$	0,85%
Cl	0,2%
Mn	0,006%
Insolubile in HCl	0,1%
Perdita per essiccamento	1%
Densità	3,58 $\text{g/cm}^3$

Per l'impasto si è fatto ricorso ad acqua Milli-Q ottenuta per microfiltrazione grazie ad uno strumento Millipore, che le garantisce una resistività di circa 18,2 MOhm

Il  $\text{C}_3\text{A}$  utilizzato è stato sintetizzato presso Italcementi per lavori precedenti a questa tesi.

La preparazione delle imogoliti ha richiesto l'uso di:

Reagente	Formula bruta	Purezza	Pm	Produttore
Tetraetil ortosilicato (TEOS)	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	98%	208,33 g/mol	Sigma-Aldrich
Alluminio tri-sec-butossido (ASB)	Al[OCH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>3</sub>	97%	246,32 g/mol	Sigma-Aldrich
Acido Perclorico	HClO <sub>4</sub>	70%	100,46 g/mol	Merck

## 2.2 Sintesi Imogoliti

Per la preparazione delle imogoliti (anche indicate come IMO nel resto della trattazione), che verranno usate come additivo alla nostra pasta cementizia, come abbiamo visto nel paragrafo precedente, si usano come reagenti alluminio-tri-sec-butossido (ASB), tetraossisilano (TEOS) e acido perclorico. Le quantità usate sono mostrate in tabella:

REAGENTI	PM (g/mol)	DENSITÀ (g/ml)	Peso (g)
Alluminio-tri-sec-butossido (ASB)	246,32		2,85
Tetraossisilano (TEOS)	208,33	0,94	1,185
Acido perclorico (HClO <sub>4</sub> )	100,46	1,664	0,798
Milli-Q	18	1	225

La preparazione segue il metodo proposto da Koenderink et al.<sup>21</sup> dove i reagenti vengono aggiunti in modo da avere un rapporto molare tale che:



Per la preparazione si aggiunge nel pallone acqua Milli-Q, lasciandone una parte che ci servirà per il lavaggio di ASB+TEOS, e acido perclorico, si monta un refrigerante a bolle e si lascia il tutto in vigorosa agitazione fino a 70 °C, in un bagno ad olio. Si aggiunge a questo punto la soluzione di ASB e TEOS (occorre pesare velocemente l'ASB dato che secca in fretta ed è consigliabile un lavaggio con Milli-Q per recuperare parte della soluzione che eventualmente rimarrà nel becher). Dopo aver riportato la soluzione a 70 °C la si lascia a riflusso per 5 ore. Inizialmente si nota che l'aggiunta della soluzione di

ASB+TEOS causa un intorbidimento della soluzione, ma pian piano questa ritorna limpida. Passate le 5 ore si lascia il pallone a riflusso per una settimana a 100 °C (figura 6).



*Fig. 6: Setup della sintesi*



*Fig. 7: Soluzione delle imogoliti durante la dialisi*

Passata una settimana si travasa il contenuto del pallone in membrane da dialisi in acetato di cellulosa (figura 7), poste poi in un bagno d'acqua, regolarmente cambiata 3-4 volte al giorno. Le membrane utilizzate sono prodotte da Sigma-Aldrich e hanno una larghezza media di 43mm<sup>22</sup>. Si inizia pian piano a notare la formazione di precipitato.

Dopo 5 giorni il contenuto delle membrane è svuotato in falcon e sottoposto a liofilizzazione. Le condizioni operative del liofilizzatore sono: 50 mtorr, -50 °C. Conseguentemente, prima dell'utilizzo, le imogoliti prodotte sono state studiate per mezzo di XRD in modo da escludere la formazione di protoimogoliti.



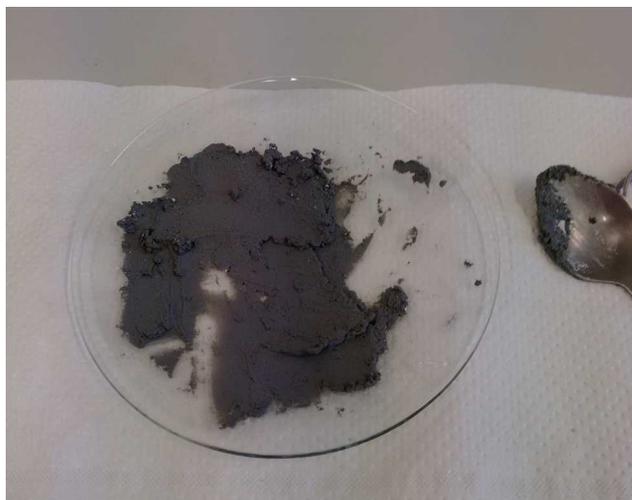
Fig. 8: Imogoliti sintetizzate

## 2.3 Preparazione campioni

### 2.3.1 Preparazione campioni per misure TGA, IR, XRD

Per la preparazione del silicato idrato di magnesio, i reagenti utilizzati sono  $\text{SiO}_2$  e  $\text{MgO}$ . I due reagenti vengono pesati in modo che siano in quantità equimolare<sup>14</sup>. Per ottenere tale valore si avrà sul totale 40% in  $\text{MgO}$  e 60% in  $\text{SiO}_2$  in peso, ovvero 4 g e 6 g rispettivamente. Si unisce a tali polveri l'additivo in una quantità che sia il 10% in peso del reagente solido, corrispondente a circa 1g. I reagenti solidi vengono quindi amalgamati grazie all'uso di circa 8 g di  $\text{H}_2\text{O}$  MilliQ, ottenendo un rapporto  $w/c = 0,8$  (acqua/solido), il quale rappresenta il rapporto acqua/cemento minimo indispensabile per ottenere un impasto lavorabile. Per la preparazione del campione con le imogoliti si è rivelato necessario bagnare prima le imogoliti con acqua per impedire che queste si disperdessero nell'ambiente di laboratorio data la loro alta volatilità. Dopo aver ottenuto un composto omogeneo, il campione viene posto in una busta di plastica, avendo cura di rimuovere più aria possibile, con lo scopo di evitare la formazione di carbonati. La busta viene quindi collocata all'interno di un blocco termostato a 20 °C. Da essa verranno periodicamente prelevati campioni, depositati in Eppendorf, per la conduzione di misure. I tempi di prelievo sono rispettivamente a 1, 3, 7, 14, 21, 28 e 60 giorni. Prima dell'esecuzione della misura si procede con l'arresto dell'idratazione all'interno degli stessi, in modo da "fissare"

le condizioni di misura al tempo prescelto. La procedura consiste nell'eliminare l'acqua libera all'interno del campione grazie all'utilizzo di un liofilizzatore, operando in condizioni di 50 mtorr, -50 °C e un tempo di 24 ore.



*Fig. 9: Preparazione dell'impasto cementizio*

### *2.3.2 Preparazioni campioni per misure di calorimetria differenziale a scansione*

Anche in questo caso i reagenti usati sono MgO, SiO<sub>2</sub>, additivo e acqua MilliQ, con stessi rapporti, ma in quantità inferiori in modo da poter riempire un piccolo pan d'acciaio, da poter usare per lo studio delle cinetiche di idratazione. Vengono pesati e amalgamati 40 mg di MgO, 60 mg di SiO<sub>2</sub>, 10 mg di additivo e 80-90 mg di H<sub>2</sub>O MilliQ. Parte del campione ottenuto (circa 30 mg) viene posto all'interno di un pan di acciaio che sarà quindi usato per le misure di cinetica. Posto nello strumento, il campione viene sottoposto a variazioni di temperatura in modo da ricavare l'entalpia di fusione dell'acqua libera presente all'interno del campione grazie al suo congelamento e successiva liquefazione. Dopo la misura, il campione viene posto in termostato per mantenerne costante la temperatura a 20 °C fino alla successiva analisi.

### 2.3.3 Preparazione campioni per misure di pH

In questo caso si prepara un campione che presenta stesse proporzioni fra i reagenti solidi, ma che presenta acqua in eccesso<sup>12</sup>. In particolare avremo 400 mg di MgO, 600 mg di SiO<sub>2</sub>, 100 mg di additivo e un eccesso di acqua fino al riempimento della provetta. Le provette vengono agitate per portare il solido in soluzione e in seguito sottoposte a centrifugazione. La misura viene effettuata a 0, 1, 2, 3, 4, 7, 14, 21, 28, 60 giorni. Dopo la misura la provetta viene agitata per riportare il solido in soluzione e posta in un agitatore orbitalico meccanico, nell'attesa di eseguire la misura successiva.

### 2.3.4 Preparazione campioni AFM

I campioni preparati sono stati M-S-H, M-S-H+C<sub>3</sub>A e M-S-H+IMO. Per ciascuno di essi sono stati pesati circa 3 g di SiO<sub>2</sub>, 2 g di MgO e 4 g di H<sub>2</sub>O. Per i due campioni additivati, sono state aggiunte quantità di circa 0,5 g di C<sub>3</sub>A e IMO rispettivamente. Gli impasti ottenuti sono stati poi depositati in sei comuni formine in silicone, ottenendo due campioni per tipo. Sopra di essi sono stati fatte aderire lastrine di mica, opportunamente sfogliate, premendo sulla superficie dell'impasto con forza in modo da cercare di ottenere delle superfici il più piane e lisce possibile. I campioni così ottenuti vengono quindi posti in un contenitore (figura 10), in cui si mantiene un'umidità controllata di circa 97 a 25 °C, grazie all'uso di una soluzione satura di acqua e solfato di potassio.



Fig. 10: Contenitore per il mantenimento dell'atmosfera ad umidità controllata per i campioni AFM

## Capitolo 3: Procedure sperimentali

### 3.1 DSC

Per ottenere i valori di entalpia di idratazione, e quindi il valore di acqua libera contenuta all'interno del cemento, abbiamo la necessità di usare uno strumento che permetta di effettuare una calorimetria a scansione differenziale. A tale scopo facciamo ricorso ad un DSC Q2000 della TA Instruments con campionatore automatico (figura 11). Tale strumento opera in un range di temperature che vanno dai  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  ai  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Il nostro utilizzo si limita a temperature che vanno dai  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ai  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . I pan ermetici in cui sono posti i nostri campioni in analisi sono immersi in una atmosfera di azoto che fluisce nello strumento a  $50\text{ ml/min}$ . Accoppiato ad ogni pan contenente un campione ci sarà un pan vuoto che servirà da riferimento per la misura. I pan sono quindi sottoposti ad una rampa di temperatura che li porta da  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  per 4 minuti, per poi proseguire con una rampa di  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  al minuto fino a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



*Fig. 11: DSC Q2000 TA Instruments*

### 3.2 TGA

Lo strumento usato è un SDT Q600 della TA Instruments (figura 12), che ha la particolarità di lavorare in simultaneous DSC-TGA ovvero è capace di misurare le variazioni di flusso di calore simultaneamente all'analisi delle perdite in peso subite dal campione durante il processo. Il campione viene macinato e posto in un pan adagiato su uno dei bracci della bilancia dello strumento, parallelamente ad un altro pan, vuoto, che funge da riferimento. Accoppiata alla bilancia magnetica, una termocoppia ha il compito di misurare le

variazioni di flusso di calore. A questo punto si procede con una rampa di 10 °C al minuto fino al raggiungimento dei 1000 °C. Come per la DSC, anche in questo caso i campioni si trovano in una atmosfera inerte di azoto per evitare la contaminazione degli stessi (100 ml/min).



*Fig. 12: TGA SDT Q600 TA Instruments*

### 3.3 Centrifuga

La centrifuga da noi usata è una IEC CL31R Multispeed (figura 13). Il rotore utilizzato ha un raggio di 112 mm e una velocità massima di 10000 rpm. Il suo utilizzo ci ha permesso di separare la fase solida dalla fase liquida surnatante dai campioni cementizi usati per la misura del valore di pH, precedentemente posti in delle falcon con acqua in eccesso. La procedura operativa usata è consistita in 5 minuti, con una pendenza di 15° e una rotazione di 6000 rpm.



*Fig. 13: Centrifuga IEC CL31R Multispeed*

### 3.4 pH

Il pH-metro utilizzato per le misure di potenziometria è un Crison Basic 20 (figura 14). Prima di ogni misura, lo strumento viene tarato con una soluzione a pH 7 e una a pH 9,25 in quanto il valore atteso per la pasta cementizia è basico, per via della presenza di brucite<sup>12</sup> all'interno del campione, ottenendo in questo modo una migliore retta di calibrazione per i valori di nostro interesse. L'elettrodo a questo punto viene immerso all'interno della provetta per condurre la misura.



Fig. 14: pH-Metro Crison Basic 20

### 3.5 FT-IR

Lo strumento usato per eseguire misure di spettroscopia infrarossa è un BIORAD FTS-40 (figura 15). Per poter permettere la misura, i campioni vengono macinati con del KBr, sale che risulta "invisibile" alla spettroscopia infrarossa. 1 mg di campione viene posto con 99 mg di sale e polverizzati con un mortaio per poi essere posti in un compressore per alcuni minuti in modo da ottenere una pasticca. Questa viene conseguentemente posta nello strumento, in atmosfera inerte, dove viene attraversata da un fascio laser. L'analisi si limiterà ai numeri d'onda fra i  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Lo strumento ci permette così di valutare variazioni di segnali IR nel tempo per determinare la comparsa o scomparsa di determinate specie.



*Fig. 15: Biorad FTS-40*

### 3.6 XRD

Le misure di spettroscopia a raggi X sono state condotte sulle polveri cementizie con un Bruker D8 Advance (figura 16). Il campione è stato polverizzato per mezzo di un mortaio e poi depositato su portacampioni di plexiglass che vengono posti nella macchina. Per la misura usiamo una fenditura di 0,6 mm, una velocità di scansione di  $0,03^\circ/\text{min}$  e un angolo  $2\theta$  che va da  $5^\circ$  a  $70^\circ$ . La corrente applicata è di 40 mA e ha un voltaggio di 20 kV.



*Fig. 16: Bruker D8 Advance*

### **3.7 SEM**

I campioni vengono spaccati in modo da avere una superficie di frattura analizzabile e poi vengono fatti aderire a dei portacampioni in metallo grazie ad una soluzione di grafite che permetta la conduzione elettrica necessaria per l'analisi. Il campione viene poi inserito nella camera, avendo cura di non toccarlo con le mani. Chiusa la camera, si procede a creare il vuoto e si dà il via alla misura.

### **3.8 TEM**

Le misure TEM sono state effettuate sulle imogoliti prodotte col metodo visto nel paragrafo 2.2. Per poter effettuare la misura è stato necessario trattare i campioni. Sono state prelevate piccole quantità di imogoliti dalle falcon in cui erano contenute, e sono state poste in vial con pochi millilitri di etanolo. Le vial vengono poi adagiate in un becher contenente acqua demineralizzata che viene posto in un sonicatore per 10 minuti con frequenza di 59 kHz e temperatura di 20 °C. Prima di essere analizzati al microscopio elettronico, i campioni sono posti su delle griglie di rame (mesh=200) grazie ad una pipetta. Le griglie hanno un lato su cui è presente uno strato di grafite che permetterà la conduzione.

### **3.9 AFM**

Estratti dagli stampi in cui erano contenuti e rimossa la mica adesa superficialmente, i campioni, preparati come visto nel paragrafo 2.3.4, vengono posti all'interno del campionatore dello strumento. Poniamo nella "testa" una punta da contatto, in particolare una CONTSCR 10M, e regoliamo il fascio laser in modo che rifletta sulla punta andando a colpire il quadrante di rilevazione. Facciamo approssimare la punta al campione e diamo il via alle misure, regolando la risoluzione e quindi la velocità di acquisizione.

### 3.10 Nanoindentazione

Le misure di nanoindentazione sono state effettuate presso i laboratori della facoltà di ingegneria dell'Università di Roma "Roma Tre", secondo la procedura operativa seguente. I campioni, dopo 30 giorni dalla preparazione, sono stati lucidati fino ad una rugosità superficiale inferiore ai 100 nm. In questo modo è possibile raggiungere una profondità di penetrazione di 500 nm (o superiore) senza influenze dovute ad effetti di rugosità. Al fine di ottenere un livello di lucidatura elevata, rapida e ripetibile, senza influire sul livello di idratazione, è stato scelto un processo di lucidatura multi-step: i campioni sono stati lucidati con una lucidatrice manuale senza acqua, al fine di evitare una ulteriore idratazione dei campioni, con successive carte abrasive, alternate da un minuto di sonicazione in alcol isopropilico. Le carte abrasive utilizzate, e i rispettivi tempi di azione sono stati:

- pellicola di ossido di alluminio di 30 micron a 225 rpm (20 secondi)
- pellicola di ossido di alluminio di 12 micron a 225 rpm (15 secondi)
- pellicola di ossido di alluminio di 5 micron a 225 rpm ( 30 secondi)
- film di diamante di 1 micron a 150 rpm (45 secondi)

Per controllare morfologie superficiali e rugosità, la superficie dei campioni è stata osservata mediante microscopia ottica e analizzata grazie ad un profilometro confocale. Un profilometro ottico Leica DCM 3D è stato utilizzato per calcolare i parametri di rugosità superficiale di interesse.

## Capitolo 4: Analisi dati

### 4.1 Analisi misure di pH

Analizzando il campione M-S-H, in blu in figura 17, vediamo come nelle prime ore di studio l'effetto della brucite che reagisce con la silice idrata presente<sup>14</sup>, porti il pH a valori superiori a 10,5. Successivamente il consumo di  $Mg(OH)_2$ , nei primi giorni di analisi, comporta una diminuzione del pH fino a stabilizzarsi intorno alla prima settimana a pH 9. Valutando gli andamenti dei campioni contenenti additivi, vediamo come questi seguano un andamento simile, caratterizzato da un aumento di pH nelle prime 24 ore, per poi scendere nelle due settimane successive e stabilizzandosi infine intorno ad un valore: in particolare il campione con imogoliti parte da un valore di pH di circa 11 per stabilizzarsi nell'intorno del 10, mentre il campione con  $C_3A$  parte da valori di poco superiori a pH 12 e raggiunge un equilibrio intorno a 10,5 con una rapida decrescita fra il quarto ed il ventottesimo giorno. Entrambi i campioni con additivo quindi, non raggiungono gli stessi valori del campione M-S-H, presentando invece valori di circa un punto superiore ad esso nella scala di pH. Ciò potrebbe essere dovuto alla formazione di una maggiore quantità di brucite, catalizzata dalla presenza di additivi all'interno dell'impasto.

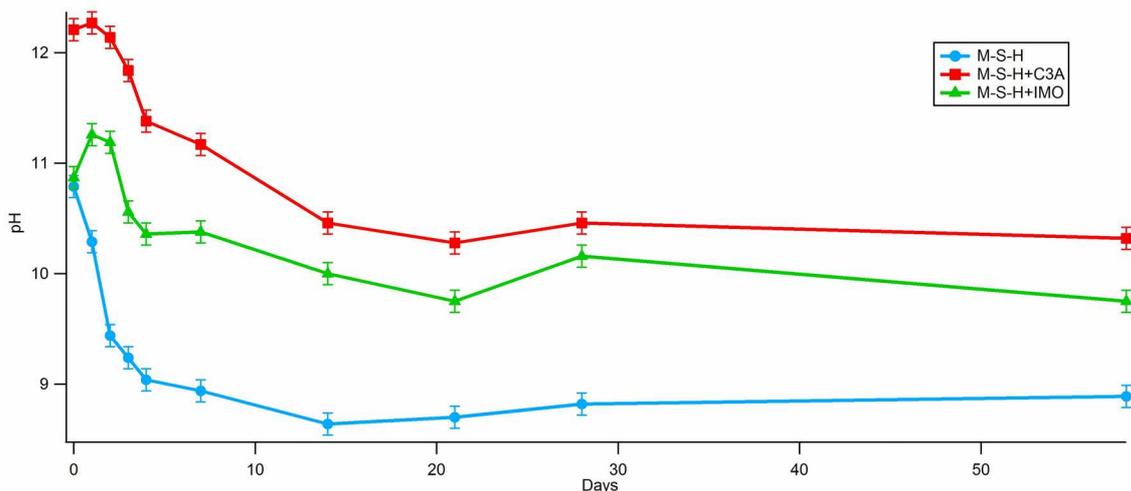


Fig. 17: Andamento del pH nei 60 giorni di studio

## 4.2 Studio della cinetica di idratazione (DSC)

I campioni preparati col metodo visto nel paragrafo 2.3.2 possono offrirci una valutazione del contenuto di acqua libera al loro interno grazie ad una calorimetria a scansione differenziale. Lo strumento ci fornisce un grafico del flusso di calore in funzione della temperatura, tra i  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  e i  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Questi termogrammi presentano un picco di fusione dell'acqua, il cui integrale, calcolato fra  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ci darà il valore dell'entalpia di fusione dell'acqua libera misurato in J/g ( $\Delta H_{\text{pratico}}$ ). Tale entalpia ci sarà quindi utile per poter calcolare il free water index, abbreviato in FWI

$$\text{FWI} = \Delta H_{\text{pratico}} / (m_{\text{H}_2\text{O}} * \Delta H_{\text{teorico}})$$

con un  $\Delta H_{\text{teorico}}$  tabulato per l'acqua di circa  $333,4\text{ J/g}$ , mentre la massa è quella dell'acqua inclusa all'interno del campione. I vari valori permettono di costruire un grafico in cui si riporta FWI in funzione del tempo, mostrandoci come vari il contenuto di acqua libera all'interno del campione al progredire della reazione di idratazione. I tempi di misura hanno il loro avvio 15 minuti dopo la preparazione dell'impasto.

In figura 18 possiamo vedere che nelle prime 10 ore di studio i tre campioni, M-S-H e i due campioni contenenti  $\text{C}_3\text{A}$  e imogoliti, presentino un andamento molto simile, indice di una comune variazione della quantità di acqua libera presente. Progredendo nella prima settimana di studio si vede come l'acqua libera presente all'interno del campione M-S-H risulti in quantità leggermente maggiore e poi, nelle settimane successive si osserva una maggiore quantità di acqua libera nei campioni additivati. Queste minime differenze tuttavia rientrano ampiamente nelle barre di errore riportate e possiamo dire che la presenza dei due additivi studiati in questo lavoro di tesi non influenza significativamente l'andamento della cinetica di idratazione. (I valori per M-S-H sono stati ottenuti nel corso di un lavoro di tesi precedente).

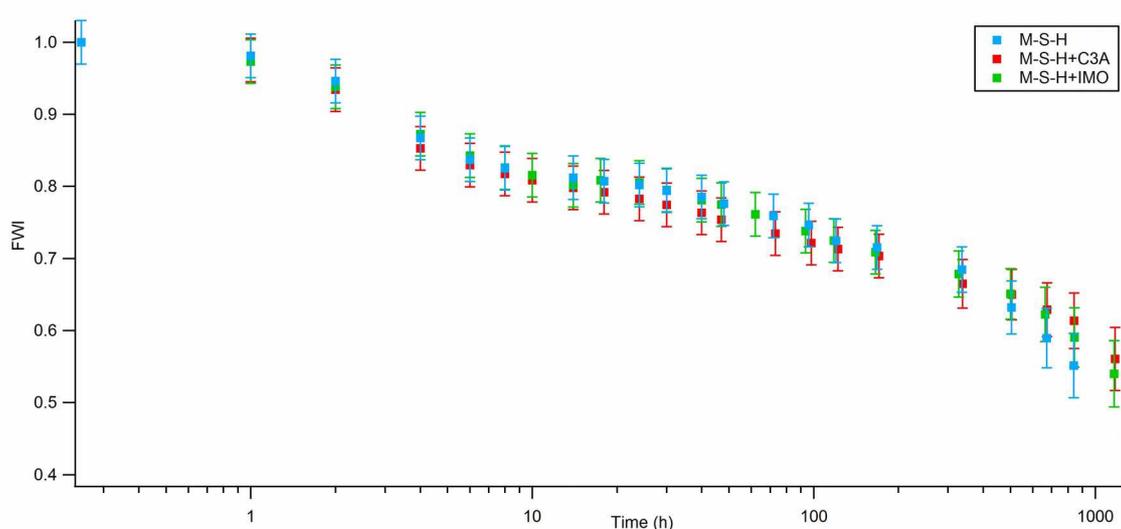


Fig. 18: Andamento della quantità di acqua libera presente nei campioni durante i 60 giorni di studio

### 4.3 Analisi termogravimetrica (TGA)

Una porzione polverizzata del campione viene scaldata fino a 1000°C, con una rampa di 10 °C/min, per studiare la sua variazione in termini di massa. Lo studio può essere scomposto in tre intervalli di temperatura corrispondenti a altrettante perdite principali in massa<sup>14</sup>. La prima intercorre fra RT-200 °C e corrisponde alla perdita d'acqua fisisorbita sul campione, ancora presente dopo il processo di liofilizzazione, la seconda, fra i 200-400 °C, deriva dalla deidrossilazione della brucite che non ha reagito con la silice, la terza, nell'intervallo 400-800 °C, deriva dalla decomposizione di M-S-H a causa della perdita dei suoi gruppi idrossilici.

Studiando i termogrammi riferiti alla perdita in peso percentuale in confronto con la temperatura, nelle figure 19 e 20, ci si può rendere conto delle perdite in peso che avvengono all'interno dei campioni, apprezzabili anche studiando la derivata del peso in confronto della temperatura (figure 21 e 22).

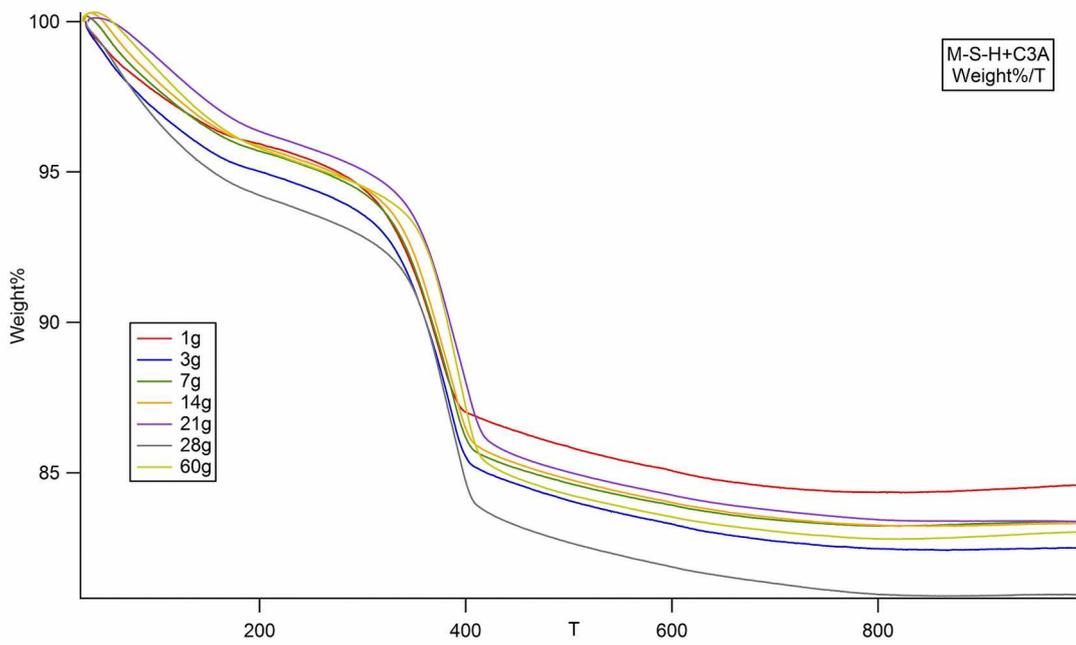


Fig. 19: Termogramma relativo alle perdite percentuali in peso del campione M-S-H+C3A

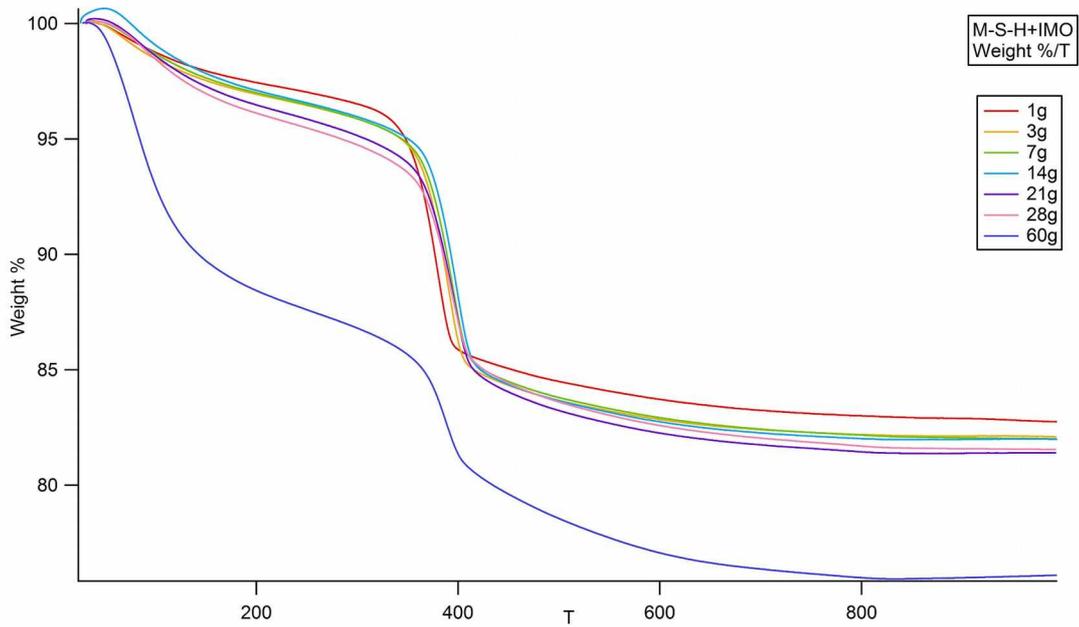


Fig. 20: Termogramma relativo alle perdite percentuali in peso del campione M-S-H+IMO

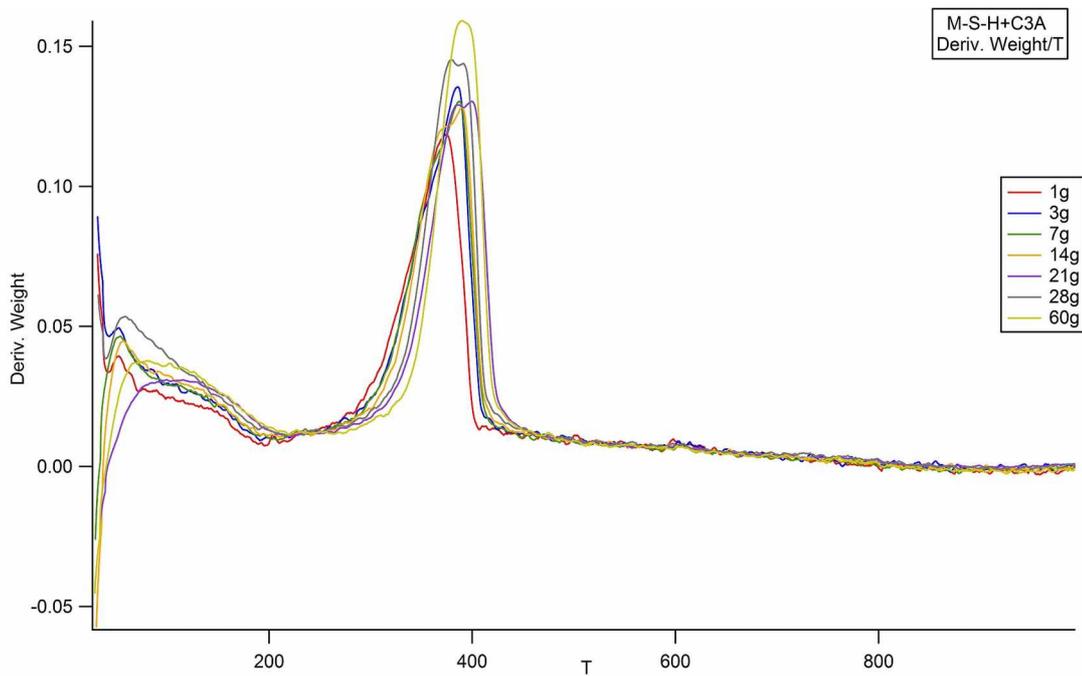


Fig. 21: Andamento della derivata della perdita di peso rispetto alla temperatura del campione M-S-H+C3A

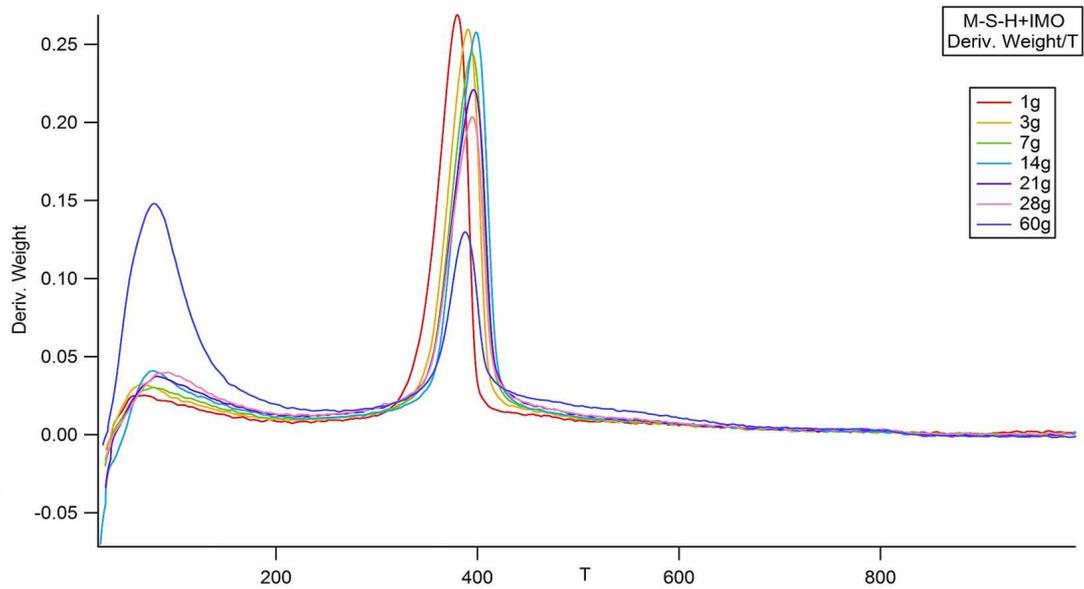


Fig. 22: Andamento della derivata della perdita di peso rispetto alla temperatura del campione M-S-H+IMO

Nella figura 23 si vede che nel campione contenente C3A il segnale a basse temperature ha un andamento non monotono nel tempo, mentre il segnale ascrivibile alla brucite aumenta

nel tempo e quello dovuto a MSH aumenta leggermente con l'idratazione delle fasi. In figura 24 invece vediamo che, in presenza di IMO i segnali a basse e alte temperature, aumentano nel tempo, mentre  $Mg(OH)_2$  viene consumato, come confermato dal segnale a 200-400 °C, per dare M-S-H. In particolare si nota un grande incremento del segnale a RT-200 °C tra i 28 e 60 giorni, indicativo di un'abbondante quantità di acqua fisisorbita in M-S-H. Confrontando gli istogrammi riferiti al campione contenente  $C_3A$  e quello contenente imogoliti, notiamo come quest'ultimo produca una maggior quantità di brucite rispetto al campione con alluminati sin dai primi giorni di studio. Inoltre, dopo 60 giorni di studio il campione con imogoliti presenta una quantità di M-S-H nettamente maggiore, notabile dal segnale più intenso nel range di temperature maggiori.

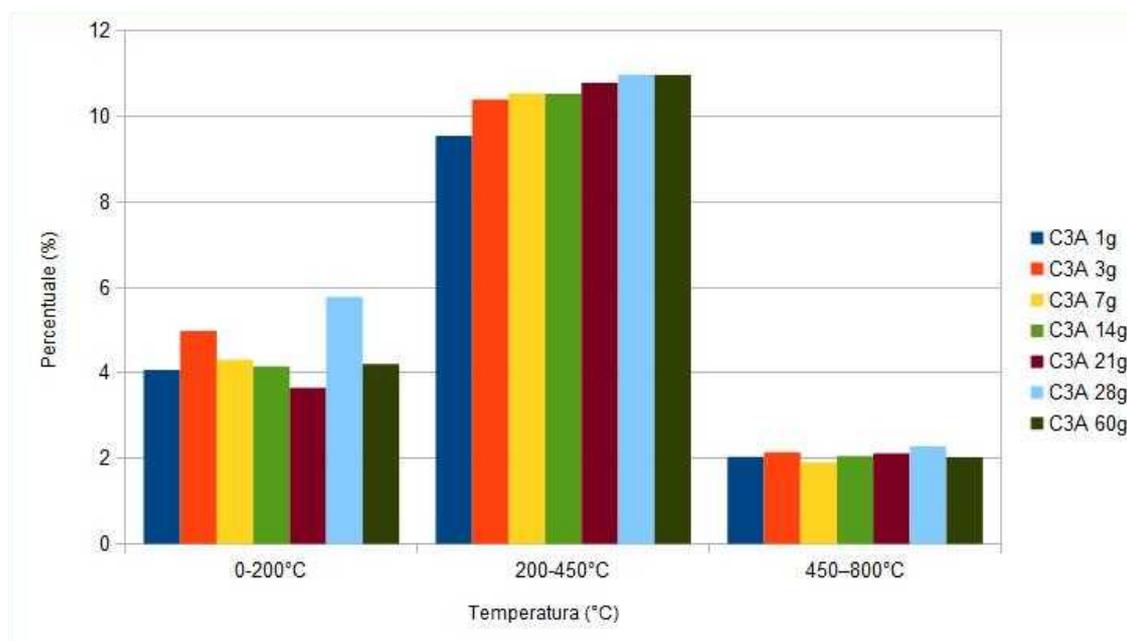


Fig. 23: Istogramma delle perdite di peso riferito al campione M-S-H+C3A

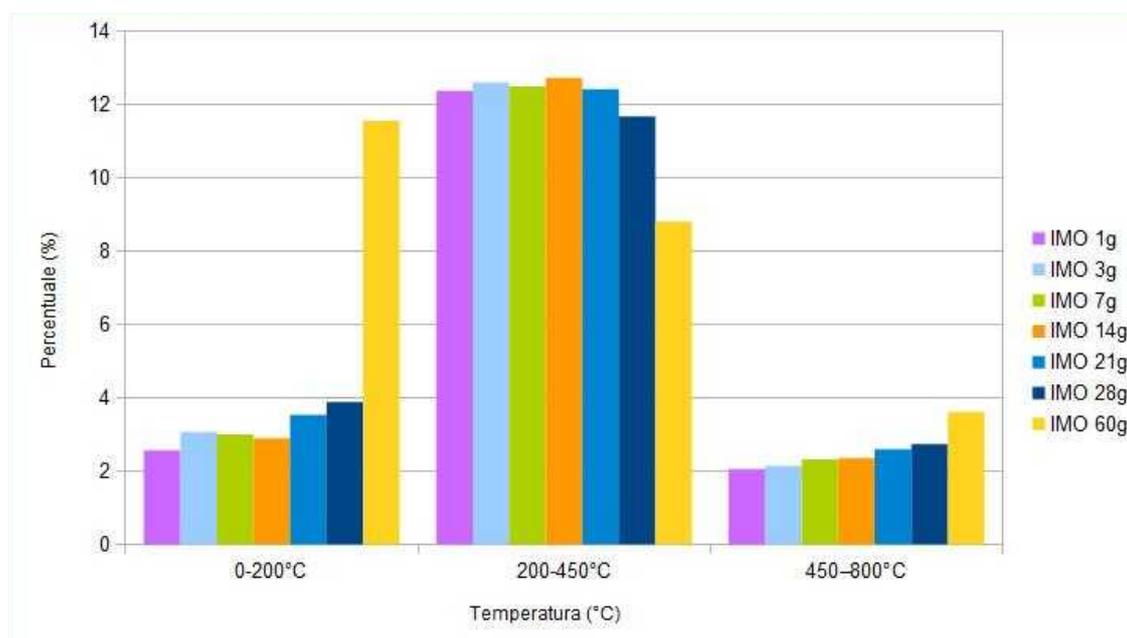


Fig. 24: Istogramma delle perdite di peso riferito al campione M-S-H+IMO

Come accennato nel paragrafo 3.2, lo strumento utilizzato permette di condurre anche uno studio della variazione di flusso di calore in funzione della temperatura. Andando quindi a studiare i termogrammi relativi a tali variazioni (figure 25 e 26) è possibile individuare tre picchi. Il primo si presenta in una zona sotto ai 100 °C e si riferisce alla perdita di massa dell'acqua fisisorbita sul campione, mentre il secondo a 400 °C è riferito alla perdita in massa della brucite. Notiamo come nel campione con  $C_3A$ , i due picchi siano poco accennati, mentre si presentano molto più intensi nel campione con imogoliti. Il terzo picco invece, è esotermico e non è collegabile ad una perdita in peso del campione, quanto più alla riorganizzazione di domini cristalli in M-S-H<sup>8,23</sup>. Il picco si presenta appena accennato nel campione con alluminati, ma perfettamente visibile nel campione con imogoliti, diventando sempre più importante man mano che avanza l'idratazione. In particolare possiamo notare due picchi ravvicinati, indice della formazione di due specie cristalline differenti. Eventi simili sono riscontrabili nel trattamento di talco amorfo convertito a  $MgSiO_3$  (enstatite) e nel trattamento termico di crisolito<sup>24</sup>.

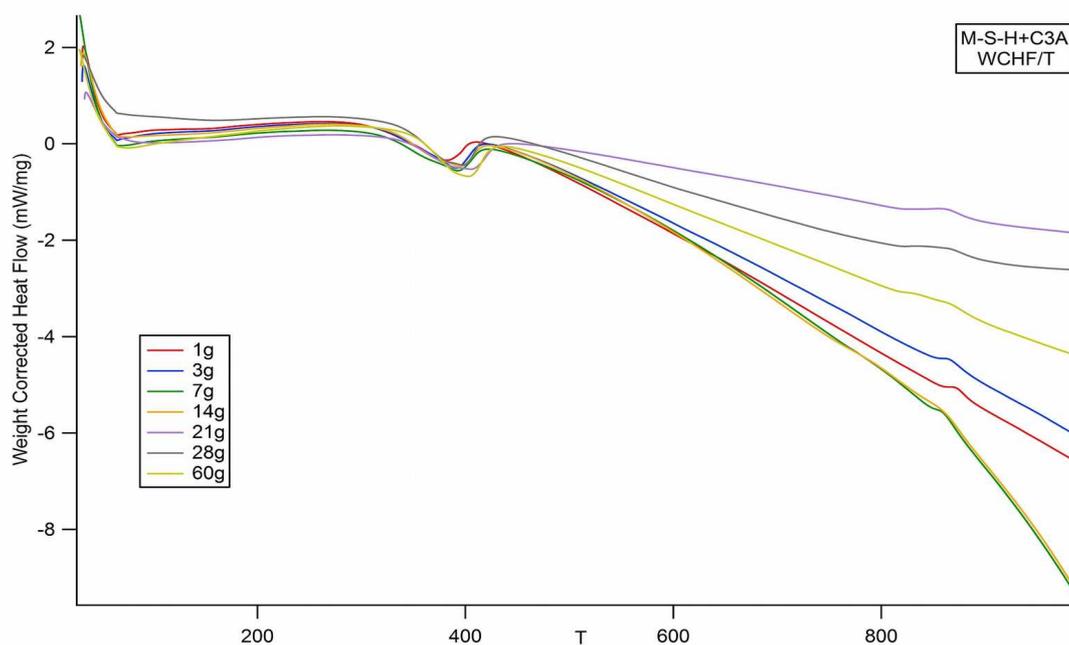


Fig. 25: Termogramma relativo alla variazione di flusso di calore del campione M-S-H+C3A

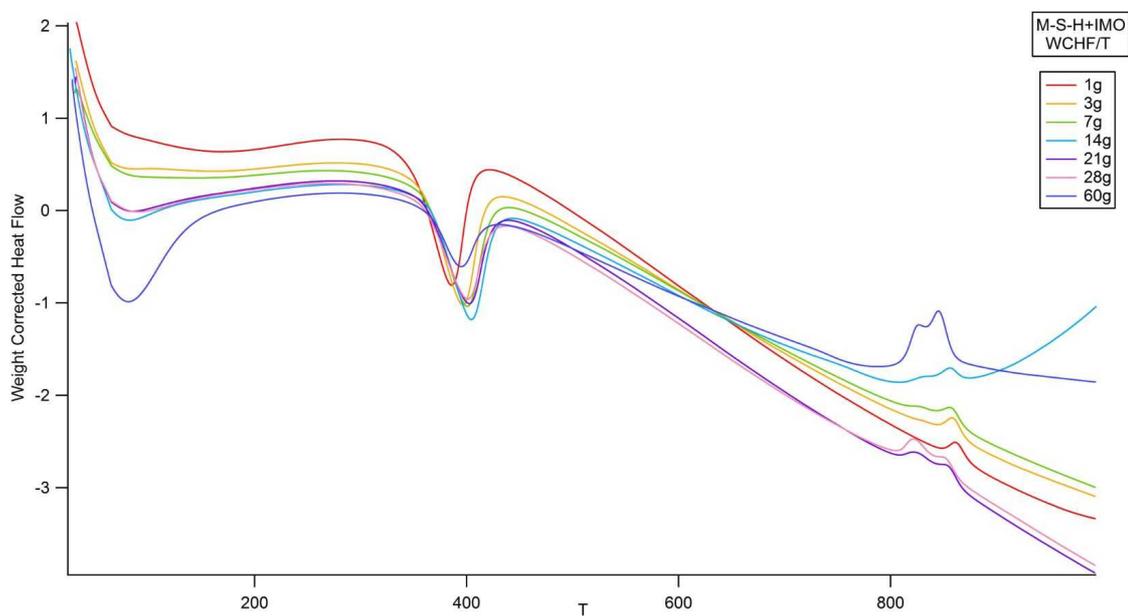


Fig. 26: Termogramma relativo alla variazione di flusso di calore del campione M-S-H+IMO

## 4.4 Studio dei diffrattogrammi XRD

### 4.4.1 Studio dei diffrattogrammi XRD delle imogoliti sintetizzate

Dopo l'analisi del diffrattogramma delle imogoliti sintetizzate col metodo sviluppato da Koenderink et al.<sup>21</sup> queste vengono confrontate con uno spettrogramma di imogoliti, eseguito per un altro lavoro di tesi, per verificare l'effettiva produzione del prodotto desiderato.

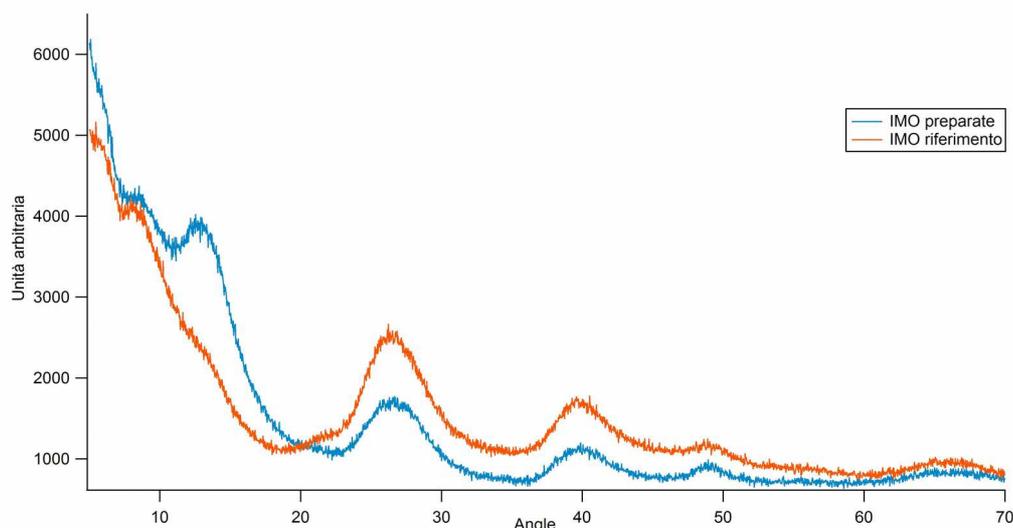


Fig. 27: Confronto XRD per le imogoliti

I picchi dei due pattern si presentano poco intensi e slargati (figura 27), confermando la presenza di oggetti nanocristallini quali sono le imogoliti. Possiamo notare come, seppur ad intensità inferiori, i picchi delle imogoliti sintetizzate siano coincidenti con quelli delle imogoliti di riferimento, presentandosi agli stessi angoli di diffrazione, ad eccezione degli angoli fra  $10^\circ$  e  $20^\circ$  probabilmente per la presenza di alcune protoimogoliti.

### 4.4.2 Studio dei diffrattogrammi XRD

I picchi, tipici di una fase amorfa, osservabili a  $5-10^\circ$ ,  $17-28^\circ$ ,  $32-39^\circ$  e  $58-62^\circ$ , sono indicativi della presenza di M-S-H<sup>14</sup>. Studiando il procedere dell'idratazione, si osserva che l'intensità dei picchi di brucite, individuabili a  $\sim 20^\circ$ ,  $\sim 33^\circ$ ,  $\sim 38^\circ$ ,  $\sim 51^\circ$ ,  $\sim 59^\circ$ ,  $\sim 62^\circ$  e  $\sim 69^\circ$ , diminuisce col passare del tempo, mentre quello dei segnali M-S-H aumenta. Ciò è osservabile principalmente nel campione M-S-H (figura 28) e nel campione contenente

imogoliti (figura 30). In particolare si può notare come a 60 giorni di studio i diffrattogrammi di M-S-H e M-S-H+IMO sono molto simili (Figura 33). Comportamento diverso presenta il campione con alluminato tricalcico, il quale anche dopo due mesi di studio presenta una quantità considerevole di brucite. La brucite risulta comunque ancora molto presente nel campione con imogoliti, anche se in maniera inferiore rispetto al campione con C<sub>3</sub>A.

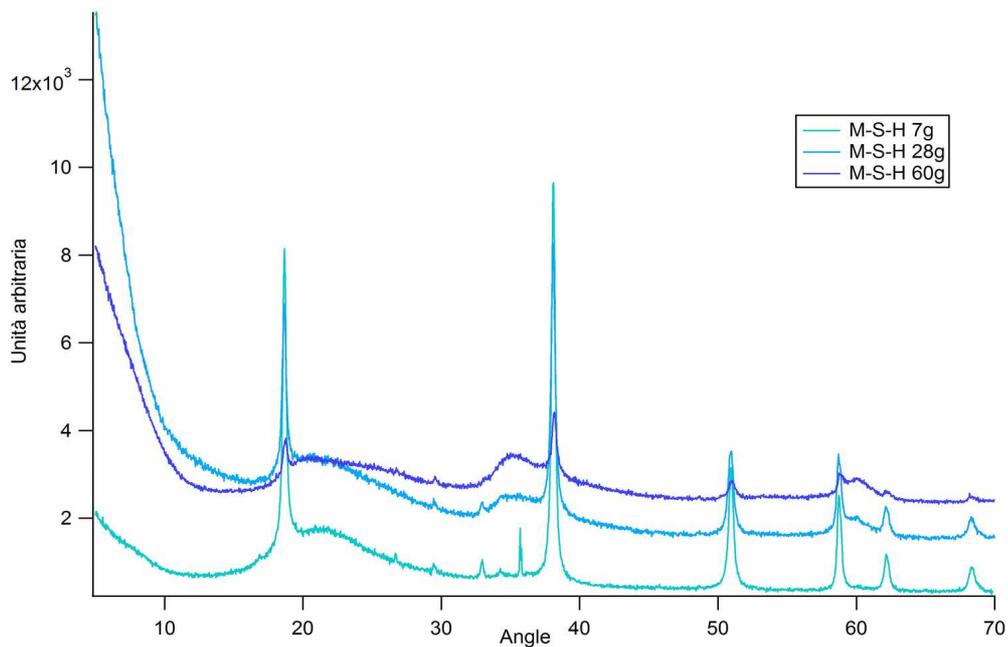


Fig. 28: Diffrattogrammi del campione M-S-H

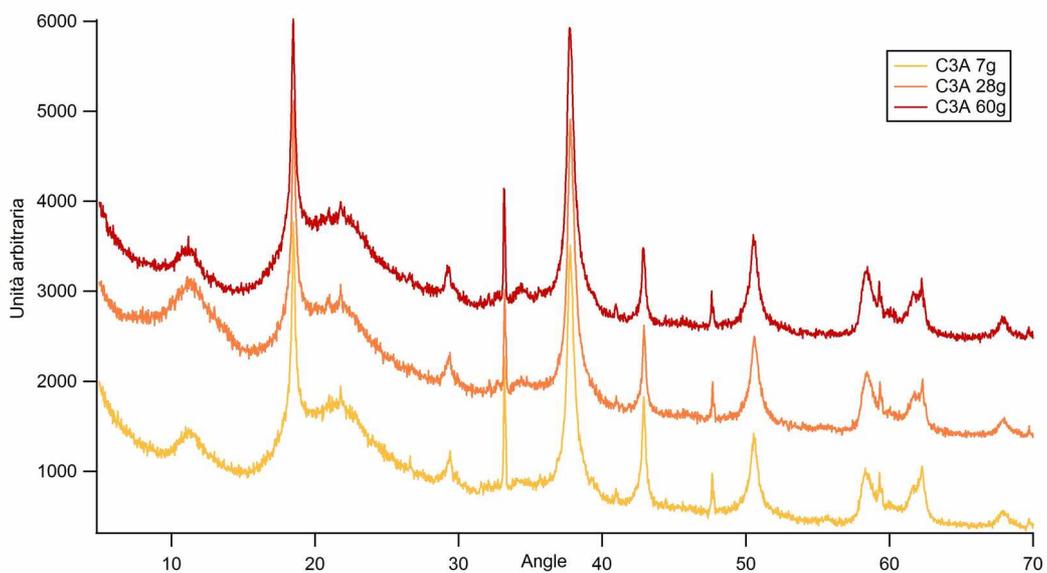


Fig. 29: Diffrattogrammi del campione M-S-H+C3A

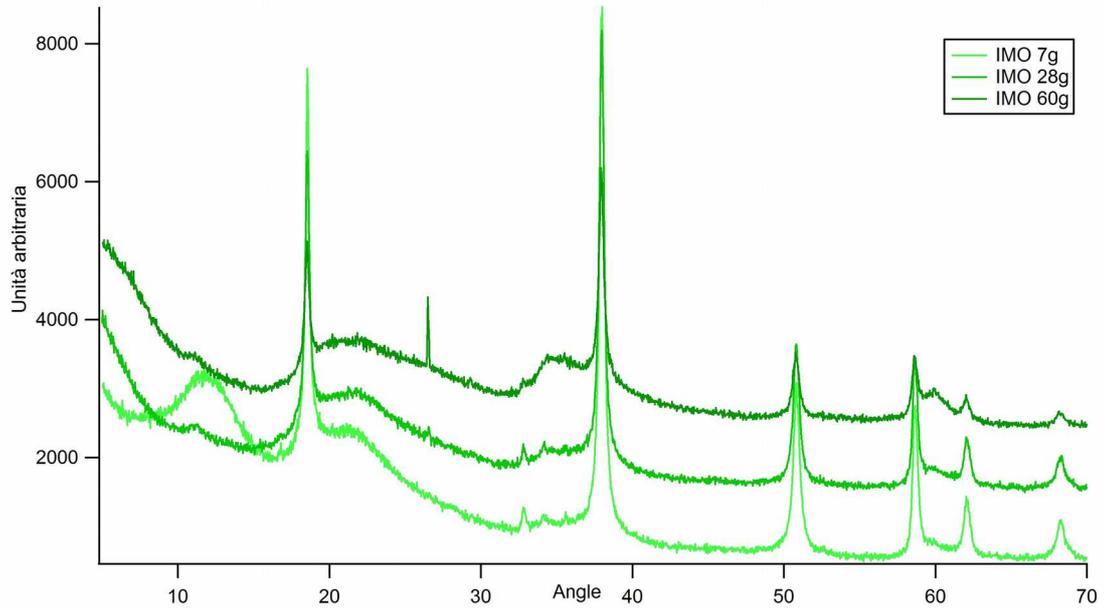


Fig. 30: Diffratogrammi del campione M-S-H+IMO

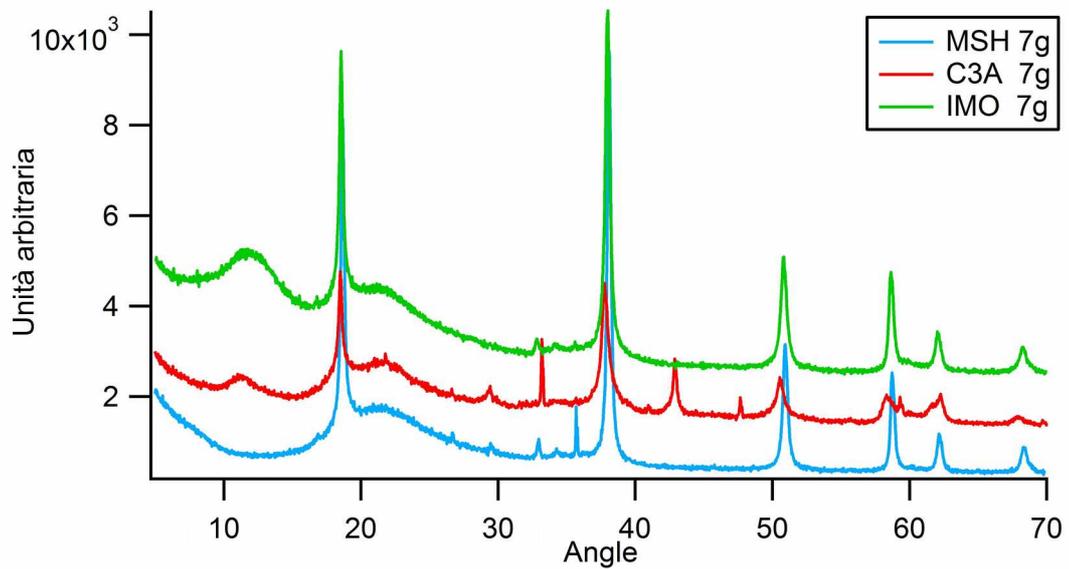


Fig. 31: Diffratogrammi a 7 giorni

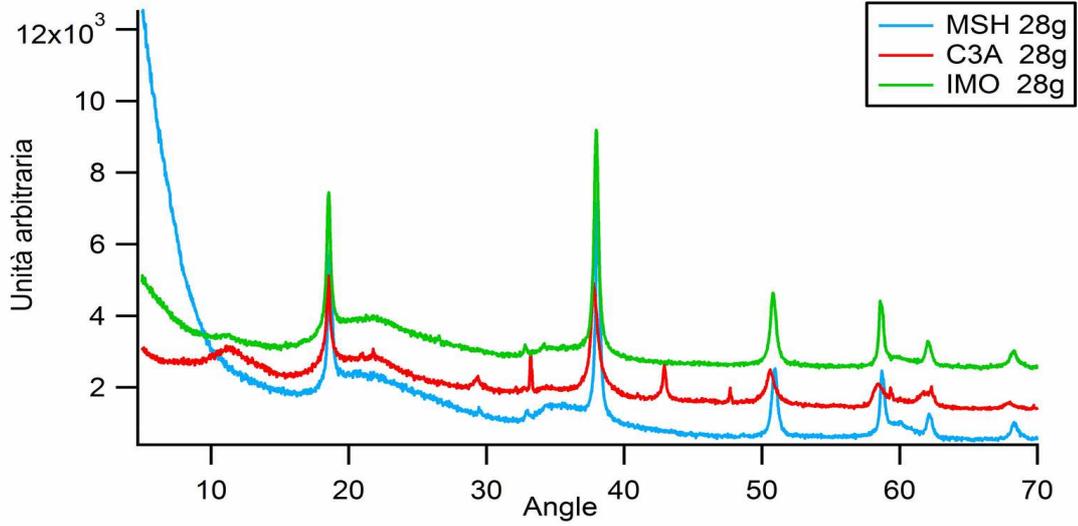


Fig. 32: Diffratogrammi a 28 giorni

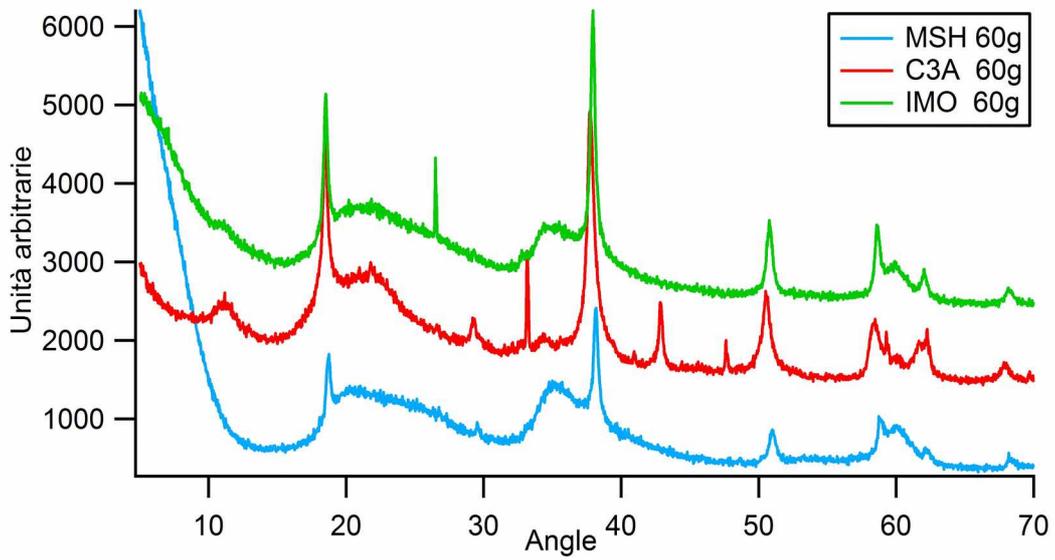


Fig. 33: Diffratogrammi a 60 giorni

Nel campione con C<sub>3</sub>A sono inoltre facilmente notabili i picchi riferiti all'additivo, ad angoli di 32°, 42° e 58°, con altri che risultano coperti da segnali più intensi.

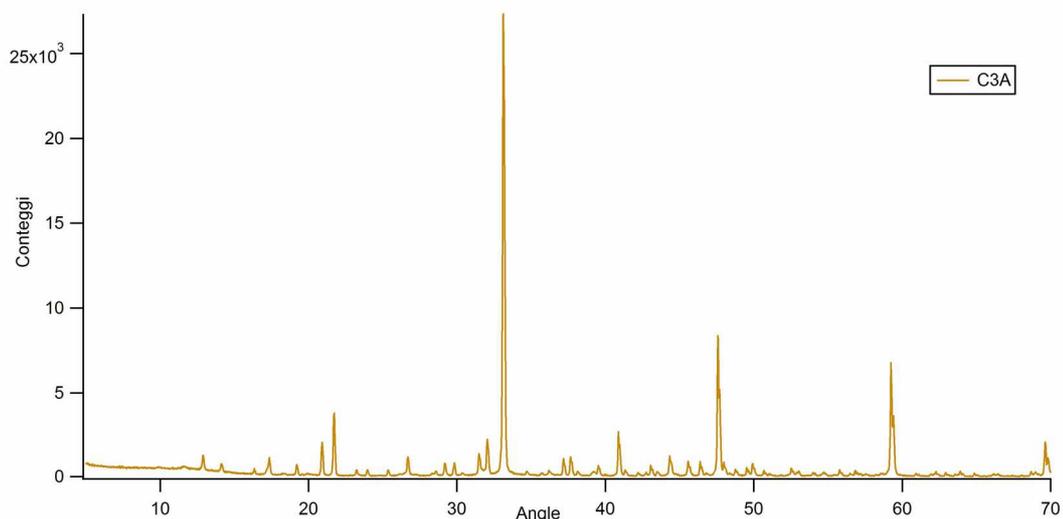


Fig. 34: Diffrattogramma del reagente tricalcio alluminato

Il comportamento dei campioni additivati, con una presenza maggiore di brucite in quello con imogoliti con una componente ancora più consistente nel campione con C<sub>3</sub>A, sono rispecchiati dall'andamento di pH dei campioni, con valori superiori rispetto al campione M-S-H.

#### 4.5 Studio degli spettri FT-IR

I campioni preparati come visto nel paragrafo 3.5 e analizzati mediante FT-IR, vengono confrontati con diffrattogrammi ottenuti da un precedente lavoro di tesi riguardanti campioni di M-S-H, presentati in figura 35, analizzati agli stessi tempi d'idratazione dei nostri campioni, i cui andamenti sono presentati in figura 36 e 37.

I picchi visibili sotto i 500 cm<sup>-1</sup> sono riconducibili<sup>25</sup> a vibrazioni di legame MgO, mentre il picco intorno a 800 cm<sup>-1</sup>, che gradualmente viene a diminuire col progredire dei giorni di studio, è collegabile al bending del legame Si-O della silice Q<sup>1</sup>. Procedendo si può individuare una banda molto intensa, la cui presenza è ricollegabile a una serie di contributi differenti. Un picco a circa 900 cm<sup>-1</sup> è dovuto a bending di silice Q<sup>2</sup>. I picchi a circa 1000 cm<sup>-1</sup>, riscontrabili solo a 28 e 60 giorni di studio sono collegabili a vibrazioni

Si-O all'interno di M-S-H, che appunto è ormai formata, a scapito del consumo dei reagenti, a tali tempi di studio. Il picco a circa  $1100\text{ cm}^{-1}$  è dovuto a vibrazioni stretching Si-O di silice  $Q^2$  e viene man mano a diminuire al consumo di silice a dare M-S-H, la quale rappresenta il picco a tempi avanzati di studio. Proseguendo si può individuare una banda poco intensa a circa  $1600\text{ cm}^{-1}$  indice di stretching O-H. Infine un picco a circa  $3700\text{ cm}^{-1}$  che col passare del tempo va ad affievolirsi, è ricollegabile alla presenza di brucite, che consumandosi, porta alla formazione di M-S-H. Confrontando i picchi presenti nel campione M-S-H con quelli visibili per gli spettri riferiti agli additivati in  $C_3A$  e in imogoliti, notiamo come questi si presentano in posizione pressoché identica ma con intensità diversa.

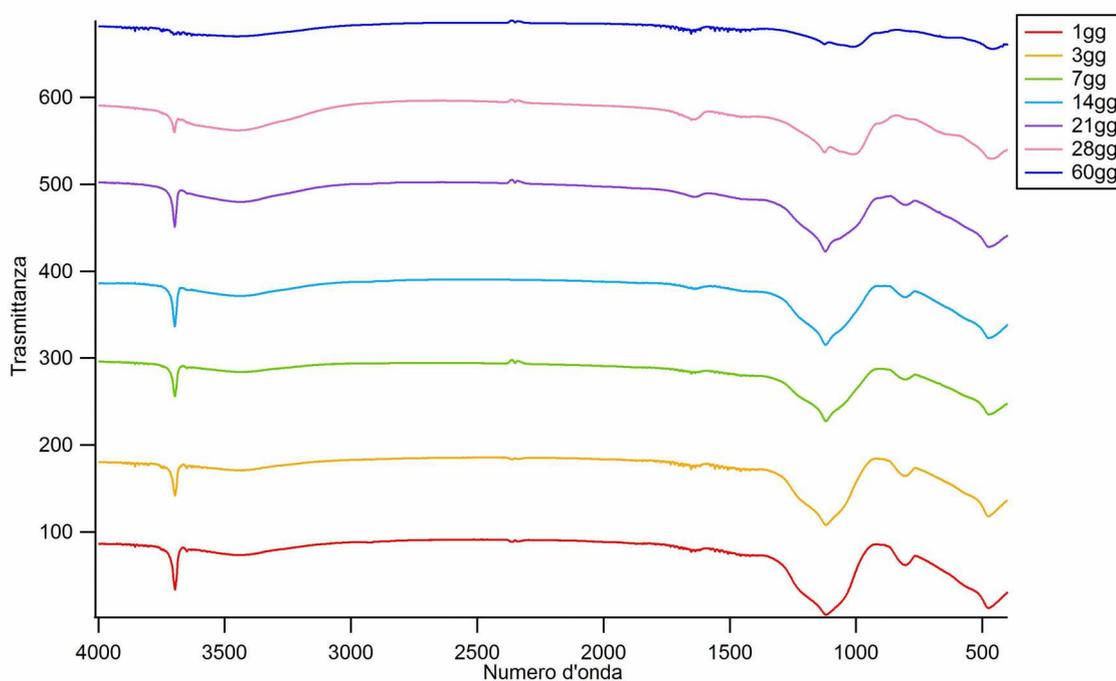


Fig. 35: Spettri IR del campione M-S-H

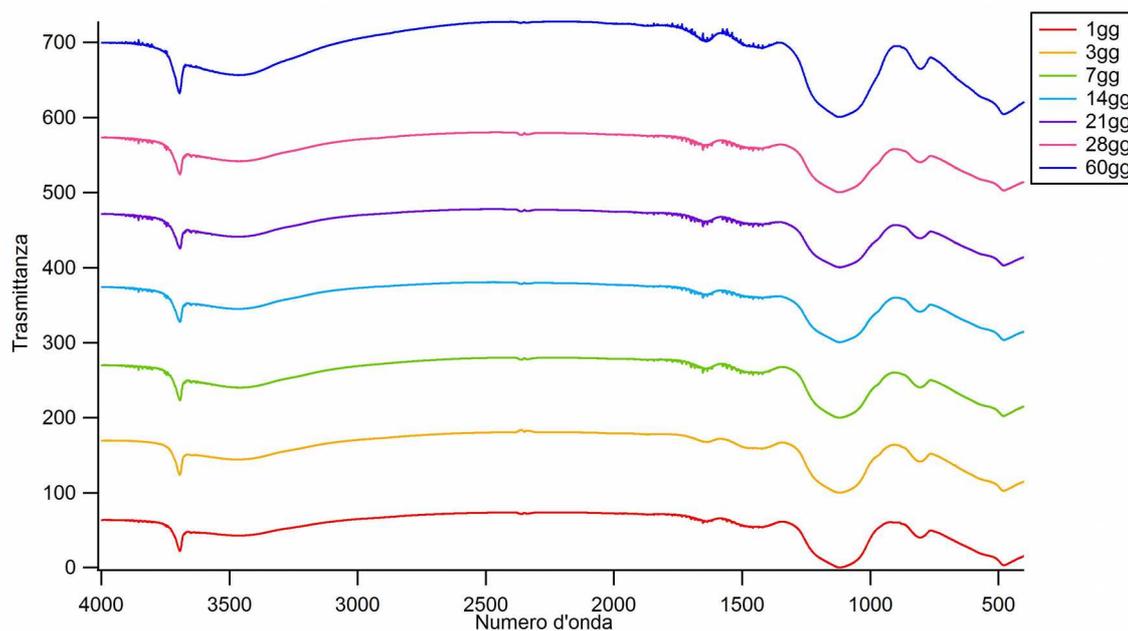


Fig. 36: Spettri IR del campione M-S-H+C3A

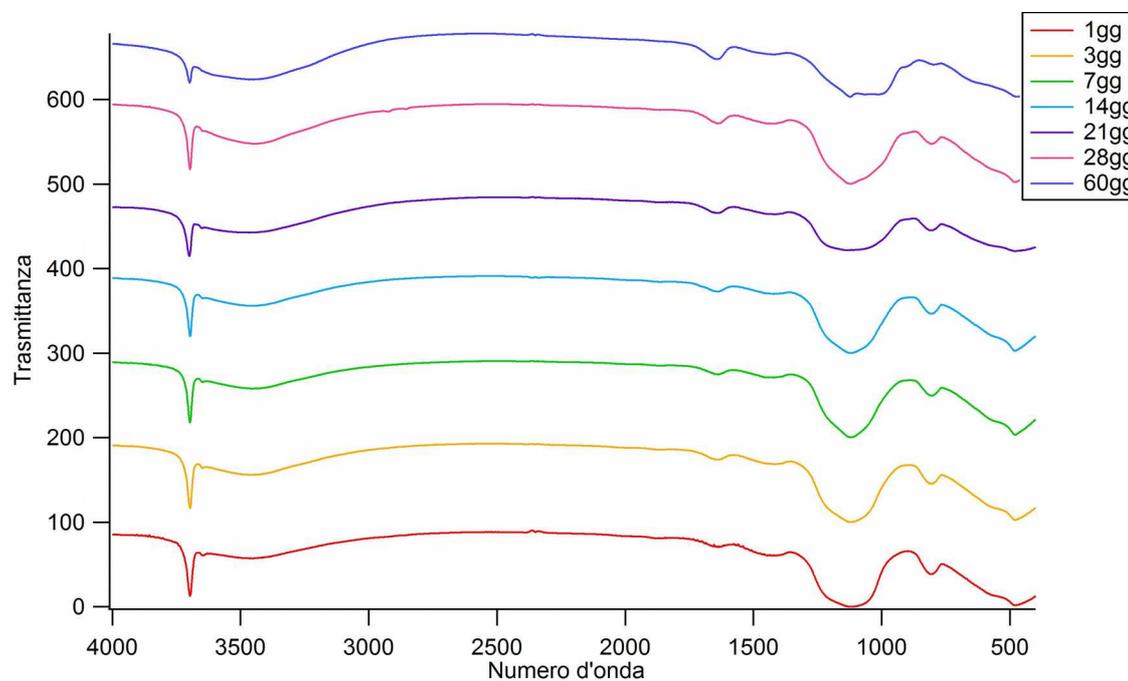


Fig. 37: Spettri IR del campione M-S-H+IMO

Concentriamo la nostra attenzione sulla porzione di spettro fra i 1500  $\text{cm}^{-1}$  e i 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Si può notare come la banda a circa 500  $\text{cm}^{-1}$ , riferita a vibrazioni di  $\text{MgO}$ , si indebolisce nel campione con imogoliti, con comportamento simile e più accennato per la banda del bending di legame Si-O della silice  $\text{Q}^1$  a 800  $\text{cm}^{-1}$ . Differentemente, per il campione del  $\text{C}_3\text{A}$  tali picchi rimangono ben definiti anche a 60 giorni di studio, indice di una minore formazione di M-S-H come visibile dalla minor definizione del picco a circa 1000  $\text{cm}^{-1}$  e dalla presenza di un picco slargato a circa 1100  $\text{cm}^{-1}$  ad elevati periodi di studio, che invece andava a diminuire nel campione M-S-H man mano che i reagenti portavano alla formazione del silicato idrato di magnesio. Nel campione con imogoliti invece vediamo come il picco a circa 1100  $\text{cm}^{-1}$  decresca non raggiungendo però i valori del campione M-S-H nell'arco di tempo sfruttato per le analisi.

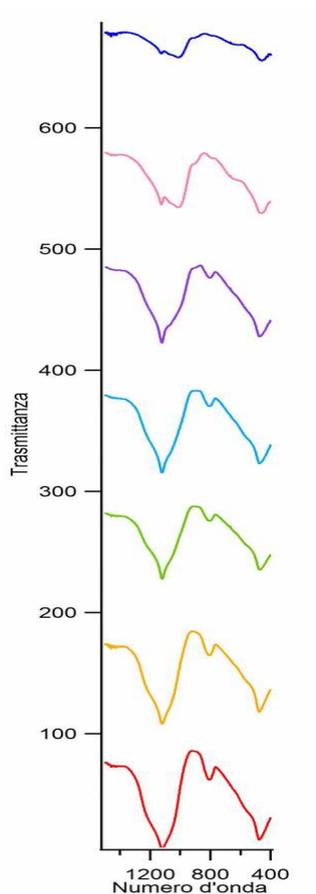


Fig. 39: 1500-400 M-S-H

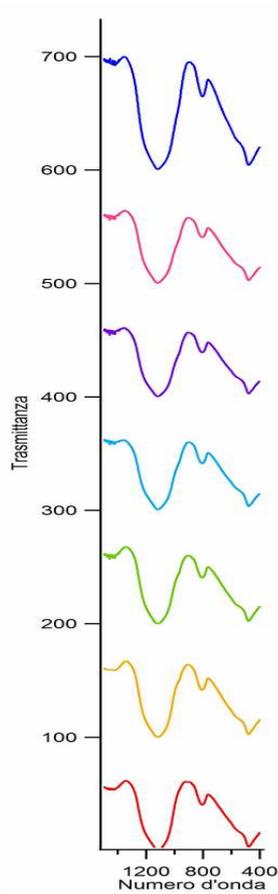


Fig. 38: 1500-400  
M-S-H+C<sub>3</sub>A

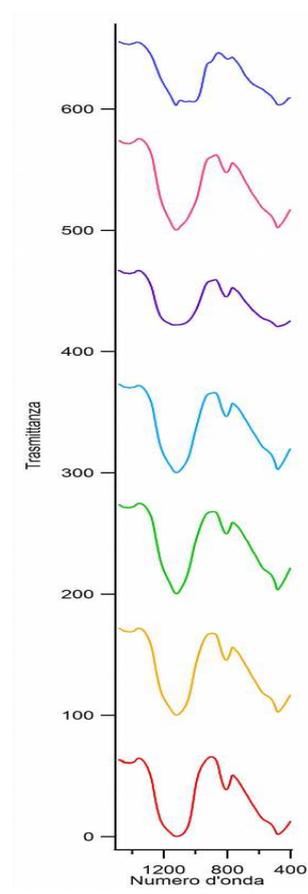


Fig. 40: 1500-400  
M-S-H+IMO

Spostiamo la nostra attenzione sulla porzione di spettro fra i  $4000\text{cm}^{-1}$  e  $3500\text{cm}^{-1}$

In tale range il nostro interesse è rivolto al picco a circa  $3700\text{cm}^{-1}$  riferito alla brucite. Se nel campione M-S-H si assisteva ad una sua diminuzione al passare dei giorni, raggiungendo la quasi totale scomparsa a 60 giorni di studio, questo picco permane nei campioni additivati, mostrando però una maggiore presenza in particolare nel campione con  $\text{C}_3\text{A}$ , mentre nel campione con imogoliti diminuisce fortemente a 60 giorni di studio.

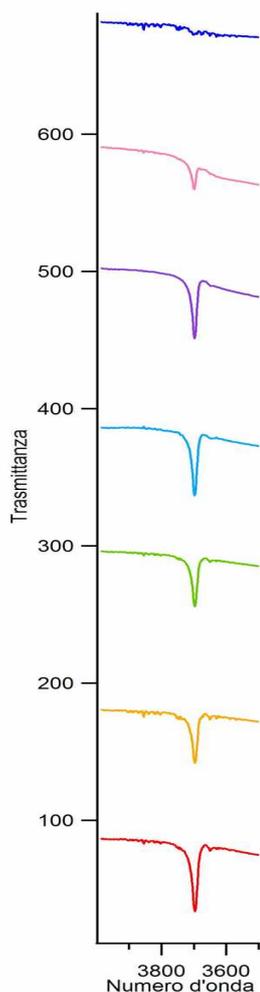


Fig. 41: 4000-3500  
M-S-H

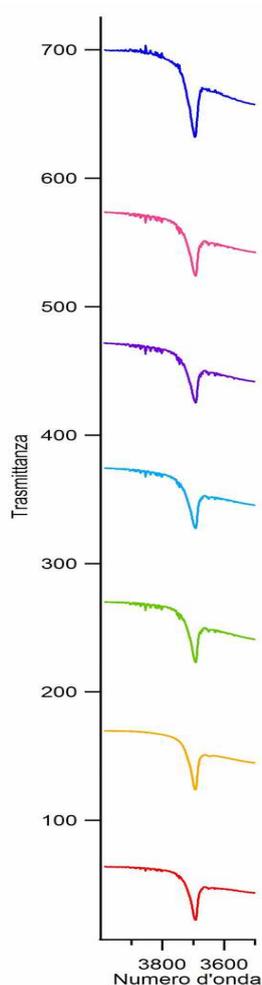


Fig. 42: 4000-3500  
M-S-H+C3A

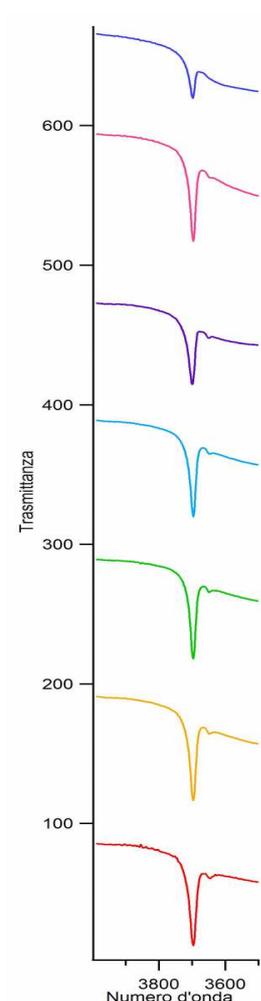
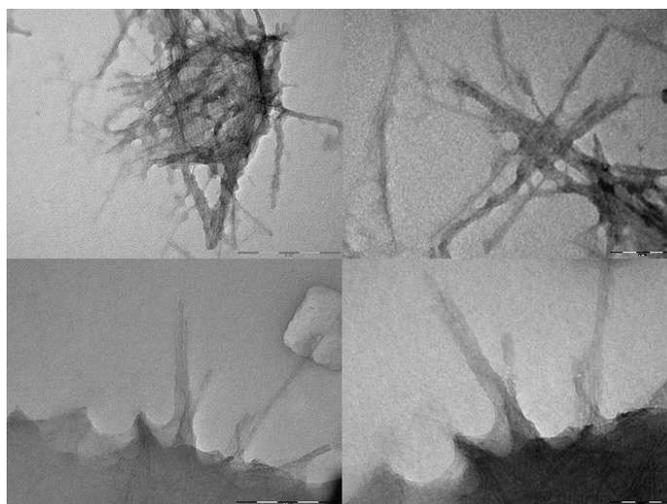


Fig. 43: 4000-3500  
M-S-H+IMO

#### 4.6 Studio delle immagini TEM

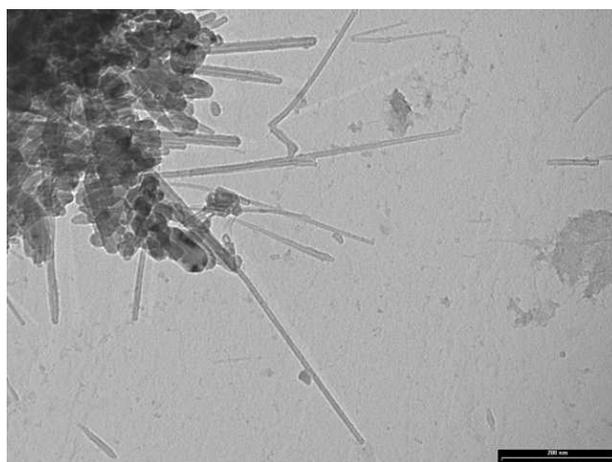
Le immagini presentate in figura 44, riferite alle imogoliti prodotte col metodo presentato da Koenderink et al.<sup>21</sup> presentato nel paragrafo 2.2, presentano una situazione di elevata

aggregazione, dalla quale si riescono a distinguere lunghi filamenti uscenti da masse di aggregati, indice della avvenuta sintesi di imogoliti, confermata anche dalle analisi XRD eseguite sul prodotto.



*Fig. 44: Immagini TEM delle imogoliti sintetizzate*

Tale aggregazione era già stata accennata nel paragrafo 1.9, e deriva dalla formazione di legami idrogeno fra i filamenti. Inoltre la preparazione usata nel paragrafo 3.8 per condurre l'analisi TEM, potrebbe aver agevolato la formazione di aggregati così come l'aver usato un prodotto liofilizzato piuttosto che prelevare il campione direttamente dalle membrane di dialisi, un cui esempio è presente in figura 45. Nelle immagini si può riconoscere la caratteristica tubulare del materiale studiato, presentando strutture allungate dai bordi molto più definiti ma centralmente più chiari.



*Fig. 45: Esempio di imogoliti osservate dopo il prelevamento dalla soluzione nelle membrane da dialisi*

### 4.7 Studio delle immagini SEM

L'analisi comparata a 28 giorni dei campioni additivati, ci mostra una struttura a filamenti diffusa sopra le particelle di silice presenti nel campione con imogoliti, indice della formazione di M-S-H sulle stesse (figura 46). Nel campione con  $C_3A$  i filamenti di M-S-H risultano decisamente meno abbondanti, anche se distribuiti omogeneamente, confermando una minore precipitazione di fase legante M-S-H, come suggerito dalle altre tecniche utilizzate. È possibile riconoscere, in entrambi i campioni, la presenza di grandi quantità di silice non reagita.

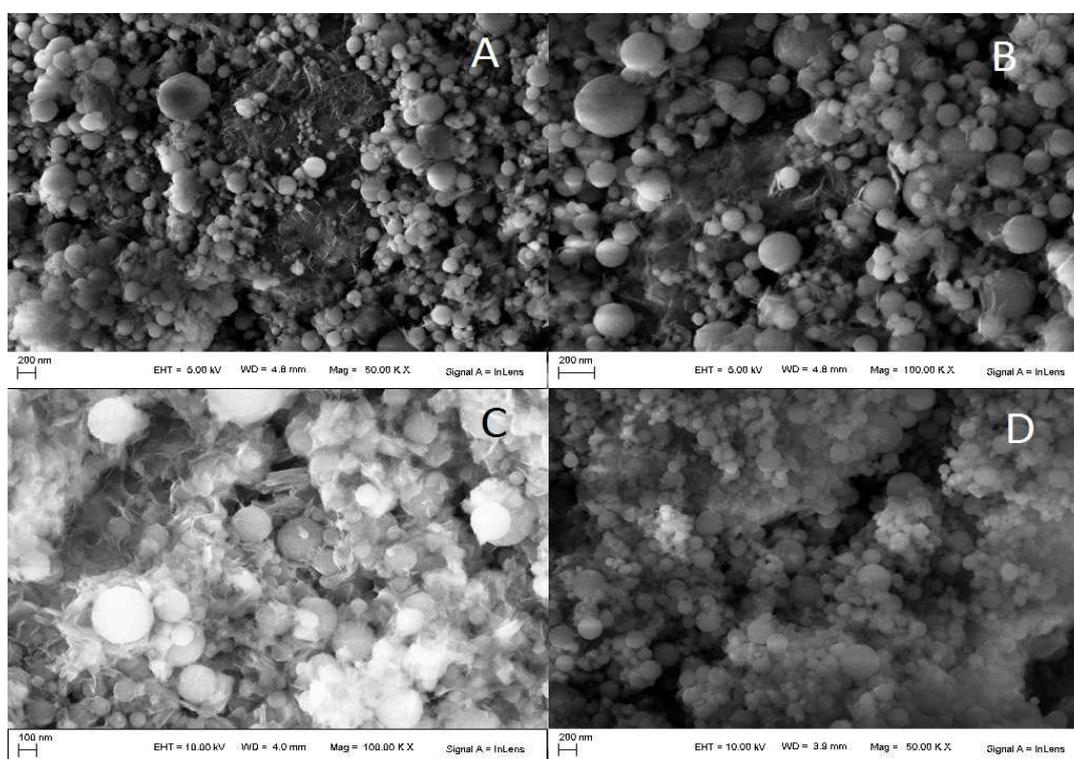


Fig. 46: Immagini SEM a 28 giorni di studio

- A: M-S-H+C<sub>3</sub>A a 50k ingrandimenti*      *B: M-S-H+IMO a 50k ingrandimenti*  
*C: M-S-H+C<sub>3</sub>A a 100k ingrandimenti*      *D: M-S-H+IMO a 100k ingrandimenti*

Passando alle immagini a 60 giorni di studio (figura 47) possiamo notare come nel campione con imogoliti, la superficie presenti una consistente presenza di solchi semisferici sui quali erano probabilmente presenti particelle di silice che sono andate a consumarsi per produrre M-S-H. Nel campione con  $C_3A$  invece la situazione risulta totalmente diversa, con una larga presenza di silice che non ha ancora reagito. Inoltre un ulteriore confronto effettuato grazie a immagini provenienti dal precedente lavoro di tesi,

possiamo vedere come il campione con imogoliti a 60 giorni abbia una morfologia molto simile a quella del campione M-S-H, mentre il campione con C<sub>3</sub>A conferma i risultati precedentemente visti in IR e XRD.

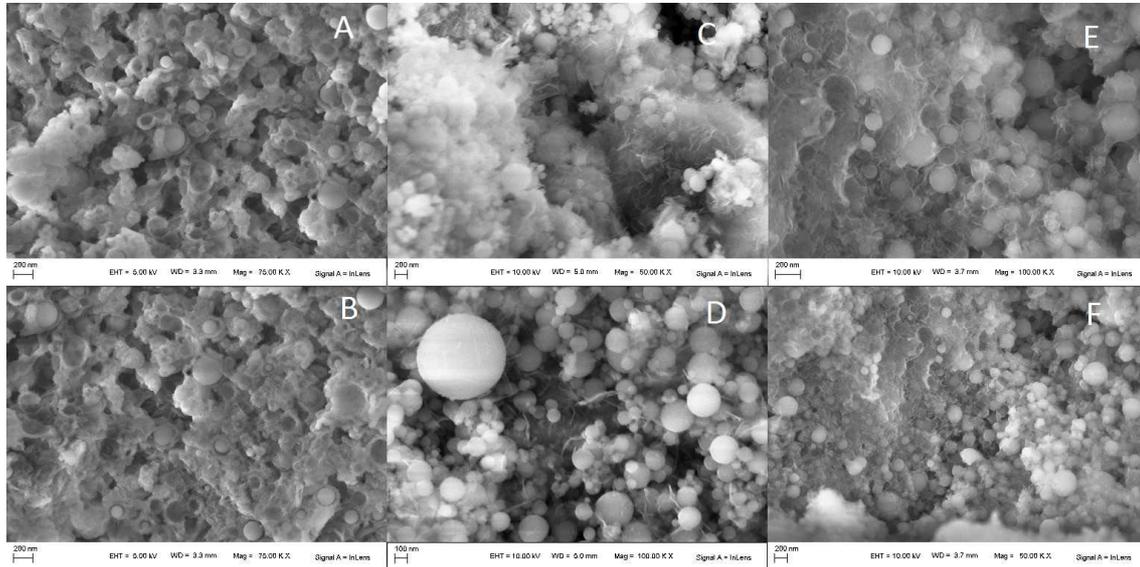


Fig. 47: Immagini SEM a 60 giorni

- |  |   |
|--|---|
| <i>A: M-S-H a 75k ingrandimenti</i>                | <i>B: M-S-H a 75k ingrandimenti</i>                 |
| <i>C: M-S-H+C<sub>3</sub>A a 50k ingrandimenti</i> | <i>D: M-S-H+C<sub>3</sub>A a 100k ingrandimenti</i> |
| <i>E: M-S-H+IMO a 50k ingrandimenti</i>            | <i>F: M-S-H+IMO a 100k ingrandimenti</i>            |

#### 4.8 Studio delle immagini AFM

L'analisi ci permette di studiare le superfici e la fase idrata dei campioni in modo da analizzare grani di M-S-H.

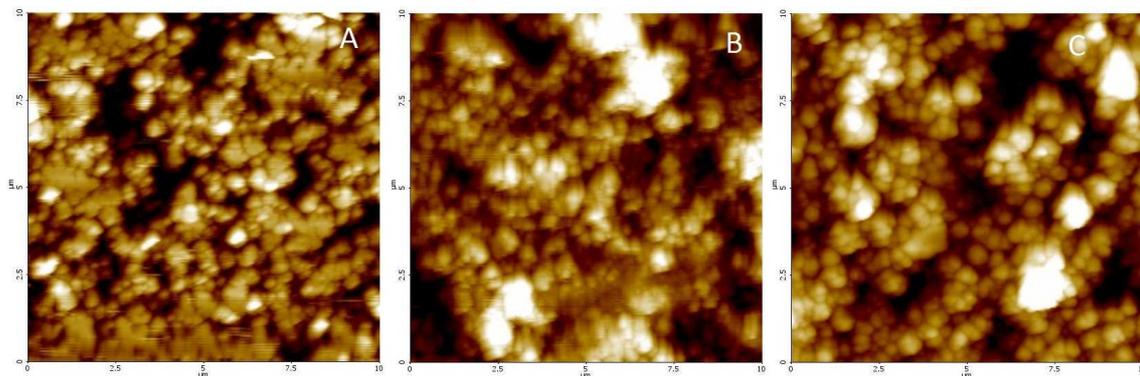


Fig. 48: Immagini AFM di porzione 10 μm di lato

- A: M-S-H      B: M-S-H+C<sub>3</sub>A      C: M-S-H+IMO*

Osservando le immagini AFM, in figura 48, dei campioni dopo 28 giorni di idratazione, possiamo notare che, sia il campione M-S-H che quelli additivati, presentano una morfologia molto simile caratterizzata da aggregati globulari e avvallamenti della superficie. Andando a studiare le dimensioni dei grani delle porzioni considerate, in un intervallo 10x10  $\mu\text{m}$ , possiamo costruire degli istogrammi che ci rendano conto della distribuzione delle dimensioni, in particolare dei raggi, assumendo l'approssimazione di considerare sferiche le dimensioni dei grani.

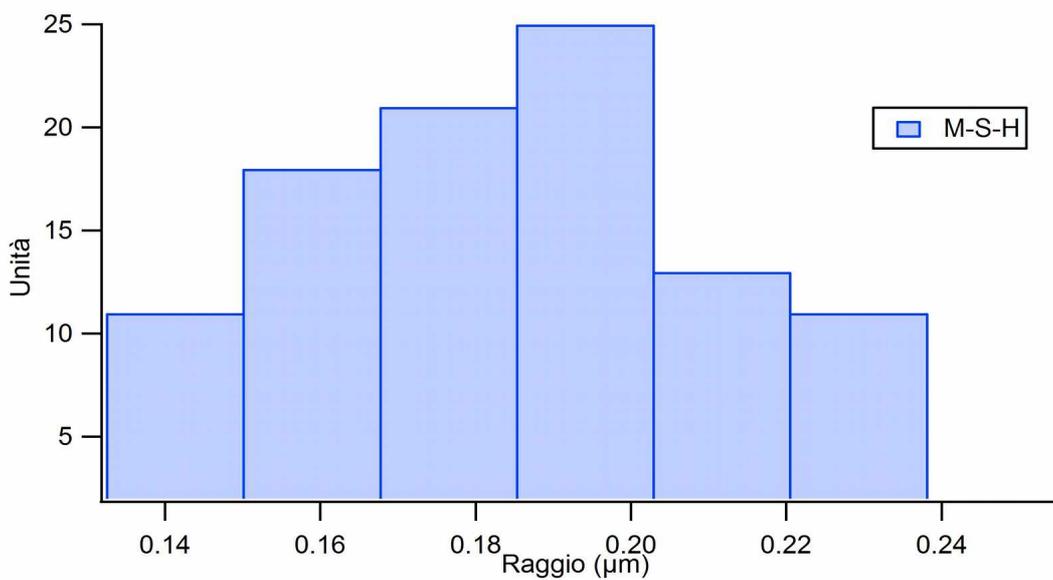


Fig. 49: Distribuzione delle dimensioni dei grani per il campione M-S-H

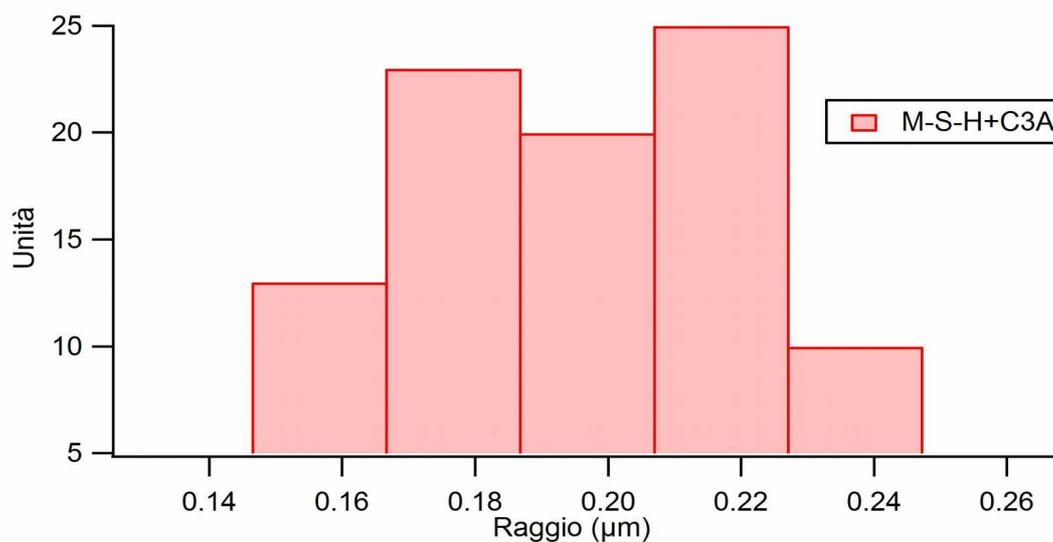


Fig. 50: Distribuzione delle dimensioni dei grani per il campione M-S-H+IMO

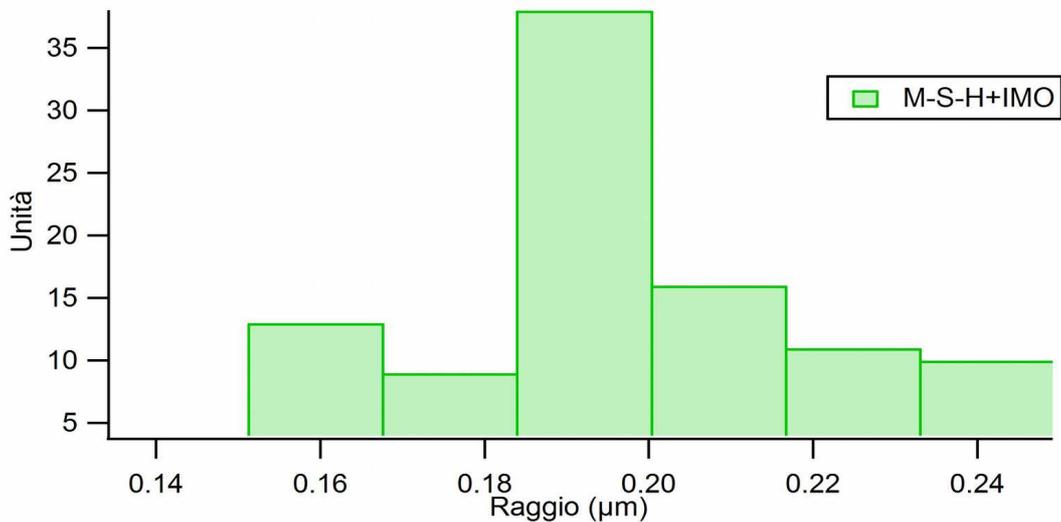


Fig. 51: Distribuzione delle dimensioni dei grani per il campione M-S-H+IMO

Dai grafici possiamo notare come in generale i grani abbiano una dimensione radiale massima per tutti e tre i campioni di circa 0,24 μm. L'M-S-H non additivato però presenta anche grani molto piccoli con raggio di 0,13 μm, costituenti il 10% di quelli considerati, mentre i globuli con raggio minore per gli altri due campioni hanno dimensioni di circa 0,15 μm. Nel campione non additivato la distribuzione delle dimensioni dei grani è centrata fra 0,17-0,20 μm, in quello con C<sub>3</sub>A fra 0,17-0,22 μm mentre in quello con imogoliti si ha una quantità preponderante di particelle fra 0,18-0,20 μm con una percentuale superiore al 35%. In generale però vediamo che tutti e tre i campioni presentano particelle di dimensioni simili e quindi possiamo affermare che non ci sono apprezzabili differenze nella dimensione media dei globuli di M-S-H.

## 4.9 Nanoindentazione

Dalle analisi condotte mediante microscopia AFM, utilizzata per ottenere immagini topografiche del campione, notiamo come l'eccessiva rugosità degli stessi non ha reso possibile l'utilizzo di questa tecnica per condurre analisi di nanoindentazione. In figura 52 è riportata una prova effettuata sui campioni in analisi, ed è possibile notare come le indentazioni non risultino adeguate alle analisi che vogliamo condurre.

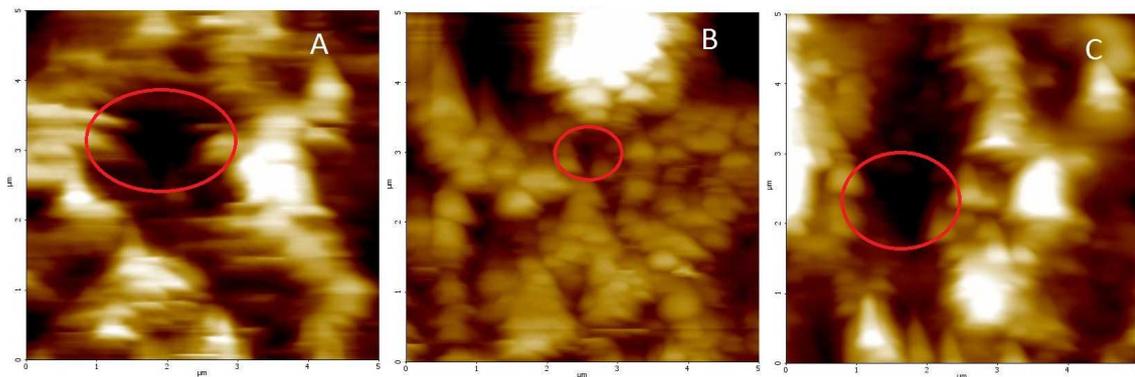


Fig. 52: Indentazioni ottenute tramite strumento AFM

A: M-S-H      B: M-S-H+C<sub>3</sub>A      C: M-S-H+IMO

Per valutare il modulo elastico e la durezza dei campioni in analisi ci siamo quindi rivolti alla facoltà di ingegneria dell'università "Roma Tre". I campioni sono stati prima lisciati mediante il metodo presentato nel paragrafo 3.10, in modo da ridurre la rugosità dei campioni. Per ciascun campione sono state quindi acquisite 3 matrici di indentazione tramite Express Test di 15x15 indentazioni ciascuna, per un totale di 675 test per campione. L'affondamento scelto per le indentazioni è di 300 nm, l'area di ciascuna matrice è 100x100 μm<sup>2</sup>. I campioni analizzati sono stati solamente M-S-H e M-S-H+IMO in quanto per il campione con C<sub>3</sub>A non è stato possibile ottenere le condizioni di lisciatura idonee a condurre l'indagine.

Di seguito riportiamo i risultati raggiunti.

M-S-H			
Proprietà Meccanica	Fase	Valore medio (GPa)	Deviazione standard (GPa)
Modulo elastico	1	8,9	±0,7
	2	8,5	±1,5
Durezza	1	0,3	±0,05
	2	0,4	±0,1

M-S-H+IMO			
Proprietà Meccanica	Fase	Valore medio (GPa)	Deviazione standard (GPa)
Modulo elastico	1	11,4	±0,7
	2	11,9	±1,4
Durezza	1	0,4	±0,05
	2	0,5	±0,1

Dai valori trovati è possibile dire che il campione con imogoliti raggiunge valori di durezza leggermente superiori rispetto al campione non additivato. L'aggiunta di questo additivo produce inoltre un incremento del modulo elastico del campione.

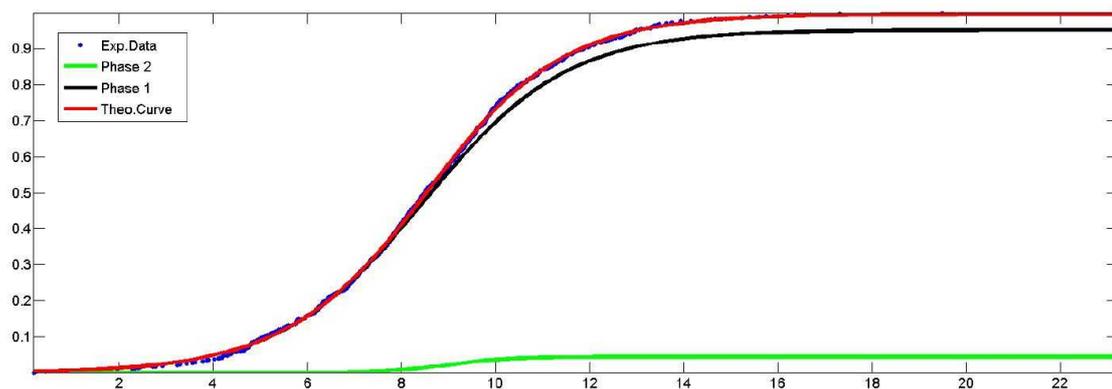


Fig. 53: Modulo elastico del campione M-S-H

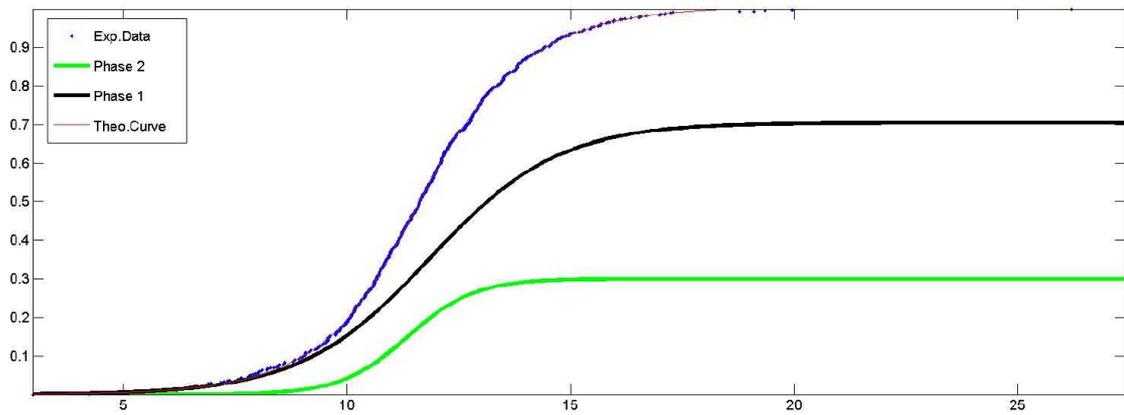


Fig. 54: Modulo elastico del campione M-S-H+IMO

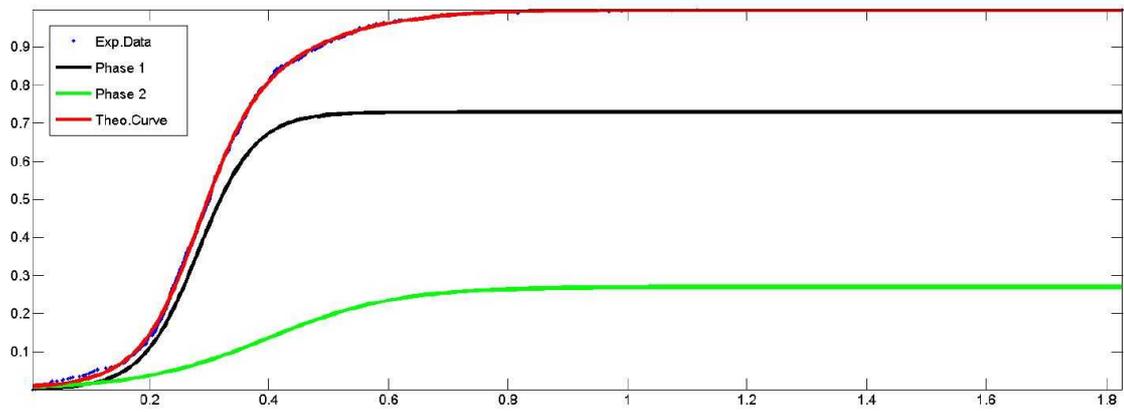


Fig. 55: Durezza del campione M-S-H

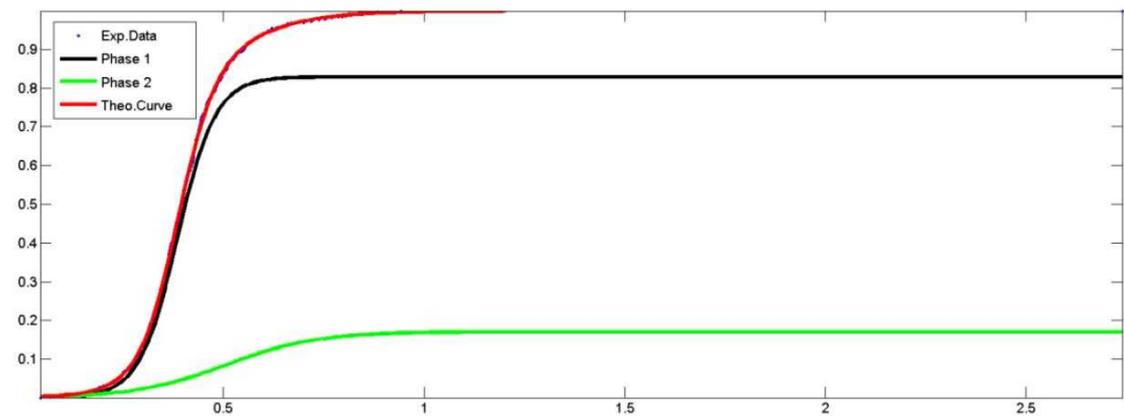


Fig. 56: Durezza del campione M-S-H+IMO

## Capitolo 5: Conclusioni

Il lavoro condotto in questa tesi riguarda lo studio e caratterizzazione di cementi a base di ossido di magnesio a cui vengono aggiunti composti alluminati quali  $C_3A$  e imogoliti.

Tali cementi risultano un interessante oggetto di studio in quanto potrebbero costituire una delle possibili alternative ai tradizionali cementi a base di ossidi di calcio, caratterizzandosi per una inferiore produzione di  $CO_2$  durante la fase di produzione. I cementi a base di magnesio portano alla precipitazione di una fase legante, silicato idrato di magnesio (M-S-H), analoga a quella che si ottiene nei cementi a base di calcio (C-S-H). Attualmente risulta impossibile per tali cementi soppiantare quelli a base di ossidi di calcio, soprattutto per via delle inferiori proprietà meccaniche. Questi cementi risultano però una valida alternativa per applicazioni più specifiche, come lo stoccaggio ed il contenimento di rifiuti radioattivi.

L'utilizzo di additivi è stato dettato dalla ricerca di un materiale in grado di aumentare le proprietà meccaniche. Il  $C_3A$  (alluminato tricalcico) è stato scelto come composto già presente nei cementi a base di ossidi di calcio, nei quali conferisce una maggiore resistenza nelle prime fasi di idratazione. Inoltre è stato usato per "simulare" la formazione di M-S-H in contatto con argille. Le imogoliti (IMO), altro composto alluminato, invece sono state scelte come rafforzante per la loro struttura tubolare nanometrica 1D e per la loro compatibilità.

I campioni sono stati studiati per 60 giorni, in modo da valutare gli effetti dei due additivi studiati sulla cinetica di idratazione e sulla formazione delle fasi, avvalendosi di confronti con campioni simili studiati in precedenti lavori di tesi. Le tecniche utilizzate sono state DSC, TGA, FT-IR, XRD, misure di pH, AFM, SEM, TEM, nanoindenter.

Lo studio per mezzo di pH-metro ha mostrato come i campioni additivati risultino più basici per effetto degli additivi, rispetto al campione M-S-H, presentando però andamenti simili nelle oscillazioni di pH. Tali valori potrebbero essere attribuibili alla presenza di quantità maggiori di brucite nei campioni additivati, la cui conferma è ottenuta dalle misure di diffrazione a raggi X, che evidenziano una minor presenza di brucite, nel campione M-S-H dopo 60 giorni di studio. Nel campione con imogoliti si assiste ad una forte presenza di brucite, che si presenta, in quantità ancora maggiore nel campione a cui è stato aggiunto  $C_3A$ . Dopo 60 giorni di studio la brucite risulta quindi ancora fortemente

presente, a scapito della quantità di M-S-H presente.

Ulteriori valutazioni, sulla presenza di brucite e la velocità di formazione di M-S-H, sono ricavabili dagli spettri FT-IR. Anche in questo caso, i campioni contenenti additivo presentano una maggior presenza di brucite, con picchi di dimensione inferiore per il campione con imogoliti rispetto a quello con C<sub>3</sub>A.

Gli studi sulla cinetica di idratazione hanno mostrato una situazione in cui i campioni additivati presentano un contenuto maggiore di acqua libera al loro interno, con il campione contenente imogoliti nuovamente in posizione intermedia, per dati ottenuti, fra il campione M-S-H e quello con alluminati. Questo significa che la presenza di additivi, e soprattutto di C<sub>3</sub>A, inibisce la formazione di M-S-H rispetto al campione non additivato.

Le misure di termogravimetria hanno confermato quanto già accennato in precedenza.

La conduzione di studi mediante microscopi elettronici ha permesso di avere informazioni sulla morfologia dei campioni studiati. Le misure AFM hanno permesso di verificare che la morfologia e la dimensione media dei grani di M-S-H non viene alterata dalla presenza degli additivi. Le misure SEM hanno invece permesso di confermare che la quantità di M-S-H nel campione con C<sub>3</sub>A è molto inferiore rispetto agli altri casi, potendo notare la presenza abbondante di silice non reagita.

Sono state inoltre effettuate analisi di nanoindentazione sui campioni M-S-H e M-S-H+IMO in collaborazione con la facoltà di ingegneria dell'università "Roma Tre". Queste analisi hanno permesso di determinare una maggiore durezza e un maggiore modulo elastico per il campione contenente imogoliti rispetto al campione M-S-H.

Le analisi eseguite ci permettono quindi di dire che il campione con C<sub>3</sub>A riduce in modo apprezzabile la produzione di M-S-H, mantenendo una quantità elevata di brucite anche dopo 60 giorni di studio. Per quanto riguarda il campione con imogoliti la formazione di M-S-H, rispetto al campione con alluminati, risulta maggiore, mantenendo però ancora una consistente quantità di brucite, rispetto al campione M-S-H, al termine dei giorni di studio, garantendo però una maggiore durezza. Nella prospettiva di uno sviluppo futuro per questo progetto, si potrà procedere ad una ricerca più approfondita di materiali che possano garantire maggiore resistenza alla pasta cementizia. In tal senso potrà risultare utile condurre analisi di indentazione più precise, mediante l'uso di procedure di lisciatura più evolute.

## Capitolo 6: Appendice

### 6.1 pH-metro

Il pH-metro è uno strumento che immerso in un liquido permette la misura degli ioni  $H^+$  presenti in soluzione, rendendo in modo quasi simultaneo una misura diretta del pH del composto analizzato. L'elemento che viene immerso all'interno della soluzione può essere, come nel nostro caso, un elettrodo a membrana di vetro<sup>26,27</sup>, il quale si basa sull'utilizzo di una sottile membrana per determinare selettivamente la presenza di ioni  $H^+$ . In particolare si sfrutta un elettrodo combinato che presenta un elettrodo esterno Ag/AgCl in soluzione satura di KCl e AgCl ed un elettrodo interno, di riferimento, Ag/AgCl in soluzione satura di AgCl a concentrazione fissa di HCl. La misura avviene per determinazione di una differenza di potenziale fra il potenziale fisso dell'elettrodo di riferimento e quello della soluzione in cui è immerso l'elettrodo esterno. Prima di procedere alla misura è necessario che lo strumento venga tarato con apposite soluzioni tampone.

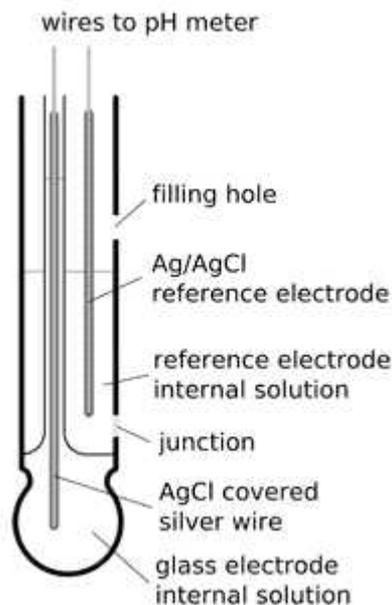


Fig. 57: Schematizzazione di un elettrodo combinato

## 6.2 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale è una tecnica che permette di misurare la variazione di temperatura e flusso di calore di un campione, in funzione della temperatura, durante transizioni di fase, variazioni di entalpia, transizioni vetrose e ricristallizzazioni nel caso di campioni polimerici<sup>28</sup>. Una schematizzazione di una camera calorimetrica è visibile in figura 58. Durante la misura viene rilevata la differenza di flussi termici tra un pan contenente la sostanza in analisi ed il pan di riferimento, mentre la temperatura dei due pan viene mantenuta costante. Il campione viene posto in un pan e posto all'interno dello strumento insieme ad un pan vuoto che di riferimento. I due pan, che possono variare in base a specifiche esigenze, vengono sigillati. Viene quindi fatto fluire calore contemporaneamente nel campione e nel riferimento per mezzo di una piattaforma termoelettrica. A causa di modifiche nella struttura del campione questi assorbirà/rilascierà calore in modo diverso dal pan di riferimento, che per mantenere una temperatura costante necessiterà di maggiore/minore potenza elettrica per mantenere costante il flusso di calore. La differenza tra i flussi di calore del campione e del riferimento viene misurata dalle termocoppie poste sotto i campioni. Tale differenza risulterà poi come segnale nel grafico di andamento della misura. I pan sono mantenuti immersi in atmosfera inerte per evitare possibili contaminazioni e modifiche indesiderate durante la misura.

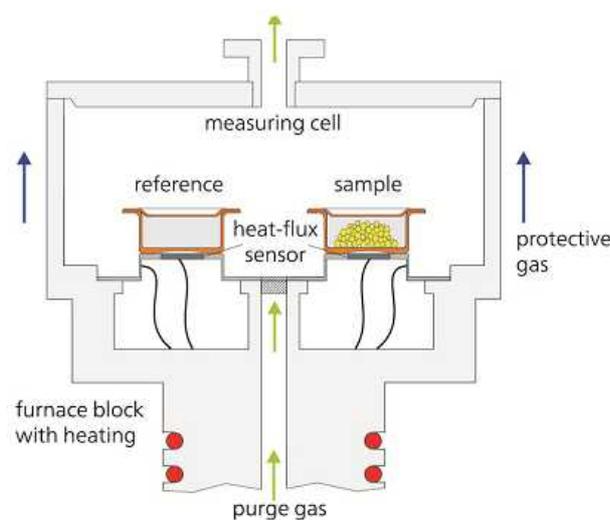


Fig. 58: Sezione di una camera calorimetrica

### 6.3 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica, come suggerito dal nome, permette di studiare la variazione di massa di un campione in funzione della variazione di temperatura, che viene controllata dall'utilizzatore<sup>29</sup>. La tecnica è di tipo quantitativo e non fornisce alcuna informazione su quali sostanze vadano a decomporsi, ossidarsi, o reagire a dare altre specie, ma dà solo una indicazione della variazione in peso del campione. Lo strumento è composto da una microbilancia analitica (con portata che generalmente varia fra i 5-20 mg), un sistema di gas che possa garantire un'atmosfera inerte all'interno del macchinario (solitamente si va ad utilizzare un'atmosfera di azoto), una fornace capace di raggiungere temperature che variano fra i 25°C e i 1500°C e infine un sistema elettronico e di elaborazione, capace di estrapolare i dati durante la misura per fornire il termogramma. Proprio per la natura tecnica delle microbilance, è importante che l'utilizzatore eviti di generare nei pressi dello strumento oscillazioni che possono incidere sui bracci portacampione. Il campione viene posto in pan aperti che possono essere di diversa fattura, come allumina o fibra di carbonio, in base alle temperature raggiunte durante l'analisi e alla natura del campione stesso.

### 6.4 Spettroscopia IR in trasformata di Fourier (FT-IR)

La spettroscopia infrarossa è un particolare tipo di spettroscopia che sfrutta l'assorbimento da parte del campione della radiazione elettromagnetica<sup>30</sup> con lunghezza d'onda situata fra 700 nm e 1 mm. La radiazione colpisce il campione, che assorbe energia per poi riemetterla andando a provocare nelle molecole moti vibrazionali e rotazionali. Tali vibrazioni, che sono la componente più importante di tale metodo spettroscopico, sono riscontrabili sulle bande dello spettro IR prodotto dallo strumento, permettendoci di determinare proprietà e caratteristiche del campione preso in esame. In particolare possiamo individuare la presenza di vibrazioni di stretching, dovute a stiramenti lungo gli assi di legame, e vibrazioni di bending, dovute a variazioni degli angoli di legame: a loro volta i bending possono essere divisi in rocking, scissoring, wagging e twisting a seconda dei movimenti delle molecole dentro e fuori dal piano della stessa. Nello spettro, la presenza di gruppi funzionali è riscontrabile in una porzione delle bande di assorbimento che si colloca fra i 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$  mentre la porzione collocata fra i 1500-400  $\text{cm}^{-1}$  è

quella che viene definita di fingerprint o impronta digitale. Tale porzione è caratteristica di ogni sostanza e risulta difficile da analizzare per la possibilità di confonderla con quella di altre molecole data la caratteristica di possedere picchi di assorbimento che possono risultare simili fra di loro. Per determinarla si sfrutta il confronto con un'altra sostanza campione di cui si conosce la composizione. La forma della banda e lo studio di simmetrie e mancanze di esse possono inoltre permettere un'analisi sulle impurezze del campione preso in esame.

### **6.5 Diffrazione di raggi X (XRD)**

La diffrazione di raggi X sfrutta l'effetto fisico che si presenta quando una radiazione X colpisce un corpo cristallino<sup>31</sup>. Infatti la radiazione penetra all'interno del campione e parte di essa viene riflessa per diffusione dal piano atomico superficiale, mentre altra penetra ancora più in profondità per essere diffusa dai piani sottostanti che diventano a loro volta sorgenti secondarie di raggi X. Tali effetti si combinano a dare diffrazione del fascio se i piani cristallini si trovano ad essere disposti in modo organizzato fra di loro con una spaziatura fra piani dello stesso ordine di grandezza della radiazione incidente inviata sul campione, ovvero se appartengono a stesse famiglie di piani reticolari. La legge secondo la quale questo effetto di base prende il nome di legge di Bragg:

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

- $n$  è l'ordine di diffrazione
- $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente
- $d$  è la distanza fra i piani del cristallo
- $\theta$  è l'angolo di incidenza

Per l'analisi di polveri come quelle del nostro caso si sfrutta un diffrattometro con geometria di Bragg-Brentano mediante il quale si raccolgono come dati le intensità e gli angoli di diffrazione. Rispetto ad una diffrattometria a singolo cristallo(SC-XRD), analizzare le polveri (XRPD) prevede il problema di avere una enorme quantità di cristalli disposti con geometrie variabili, ed è quindi necessario sfruttare un braccio ruotante su un goniometro per poter collezionare tutte le ampiezze necessarie a definire al meglio le strutture cristalline, mantenendo il campione in una posizione focalizzata. Il passaggio da

una geometria a singolo cristallo a quella di polveri porta alla perdita di una informazione sulla tridimensionalità del cristallo stesso, permettendo però di ottenere informazioni sulla struttura cristallina e sulla quantità di specie presenti all'interno del campione stesso.

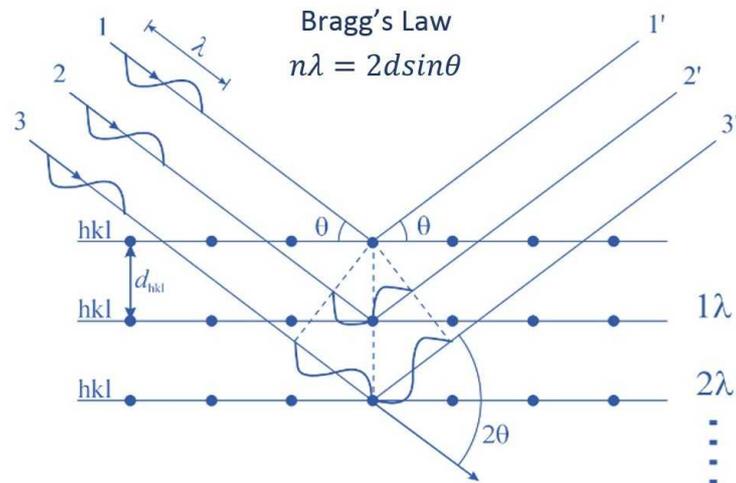
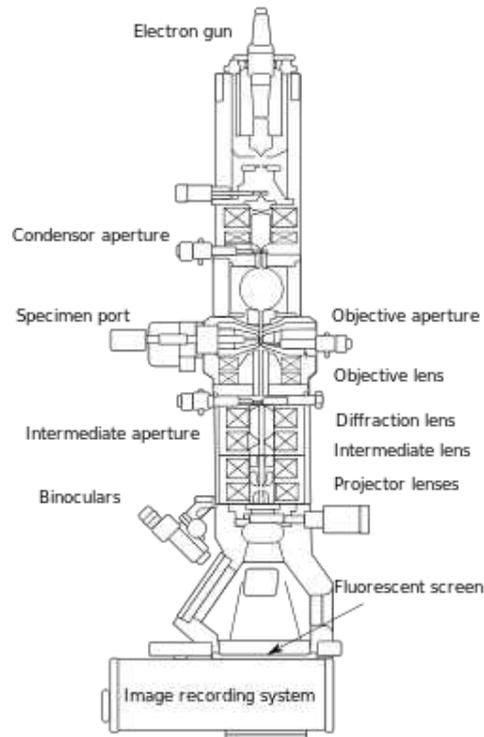


Fig. 59: Esempio di applicazione della legge di Bragg

## 6.6 Microscopio elettronico in trasmissione (TEM)

La microscopia elettronica in trasmissione permette di analizzare campioni sottili, compresi fra i 50-500 nm, trasparenti agli elettroni, dando informazioni da 1nm a 100nm, facendo incidere su di esso un fascio di elettroni. Questi vengono fatti accelerare nel vuoto, grazie all'effetto termoionico applicato ad un filamento di tungsteno, facendoli passare attraverso un campo generato da lenti elettromagnetiche, costituite da spire da cui passa corrente, su cui si può agire modificando il campo da loro generato e conseguentemente la potenza delle lenti stesse. Gli elettroni che colpiscono il campione vengono trasmessi e diffratti. Le informazioni ottenibili sono sia una immagine della superficie del campione, sia un pattern di diffrazione, ottenibili in base a come gli elettroni vengono focalizzati ora sul piano dell'immagine e ora sul piano focale.



*Fig. 60: Sezione di un microscopio elettronico a trasmissione*

### 6.7 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione sfrutta un fascio di elettroni per sondare la superficie del campione<sup>32</sup>. Ha una risoluzione che può arrivare solitamente ai 10nm. La misura viene condotta nel vuoto per mezzo di un fascio elettronico, ottenuto per emissione termoionica da un filamento di W, o per emissione ad effetto di campo grazie ad una punta rastremata di W a cui si applica una forte differenza di potenziale. Il potenziale applicato e la geometria favorevole fanno sì che si instauri un campo elettrico molto intenso, tale da piegare le bande di energia del materiale e permettere la fuoriuscita degli elettroni per effetto tunnel. Il fascio ottenuto viene focalizzato e opportunamente deflesso per mezzo di un sistema di lenti magnetiche costituite da bobine a cui viene applicata una corrente. Nel momento in cui il campione viene colpito dal fascio, che analizza il campione grazie ad un movimento a raster, questo risponde emettendo segnali, acquisiti dai detector, permettendo di ottenere su schermo un'immagine del campione in esame. Informazioni ulteriori possono essere ottenute andando a studiare gli elettroni secondari, che forniscono

informazioni morfologiche e sono emessi dagli strati più esterni, elettroni retrodiffusi, capaci di offrire informazioni composizionali e dipendenti dal numero atomico dell'atomo da cui proviene il segnale, e raggi X, che permettono di stimare le concentrazioni di determinate specie presenti all'interno del campione.

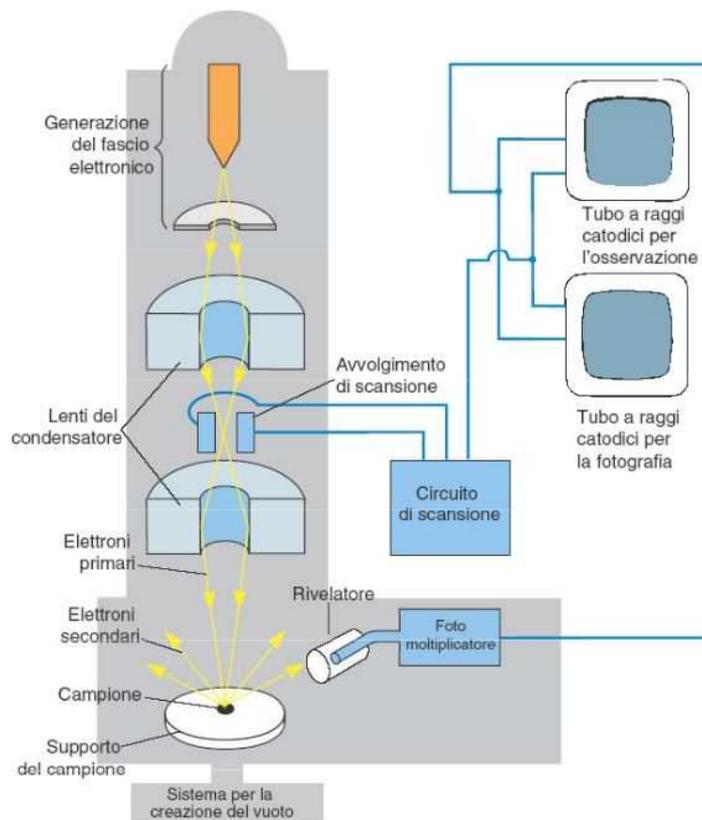


Fig. 61: Sezione di un microscopio elettronico a scansione

## 6.8 Microscopio a forza atomica (AFM)

Nella microscopia a forza atomica si sfrutta una punta<sup>33</sup>, fissata sulla cima di una leva (o cantilever) che misura solo pochi  $\mu\text{m}$  (figure 63-64), facendola scorrere sulla superficie del campione controllandola per mezzo di un sistema piezoelettrico. La punta, comunemente realizzata in nitrato di silicio, grazie ad un sistema feedback viene mantenuta a “forza costante” o ad “altezza costante”: col primo metodo si ottengono informazioni sulla forza di interazione fra punta e campione, con il secondo si ottengono informazioni sulla variazione di altezza del campione. Per tenere sotto controllo le oscillazioni della punta a seguito delle interazioni col campione, si sfrutta un sistema laser puntato sulla punta del

campione e riflesso su un rilevatore a quadranti. In generale tali strumenti riescono a ottenere risoluzioni laterali di 5 nm e verticali di 0,1nm. La punta si muove sul campione con un andamento a raster permettendo di analizzare tutta la porzione analizzata del campione. Lo strumento può essere usato in diverse modalità a seconda del campione in esame e delle risposte che cerchiamo di ottenere. Lavorando in contatto la punta scorre sul campione, ma può danneggiare i campioni più fragili o di tipo organico. In tal caso si può sfruttare la modalità “non-contact”, con distanze fra punta e campione di non meno di 1 nm, dove le forze che entrano in gioco risultano essere quelle di Van der Waals. Metodo alternativo ai due è il cosiddetto “tapping mode” in cui la punta sonda il campione con un andamento discontinuo passando regolarmente dal metodo in contatto a quello di non contatto.

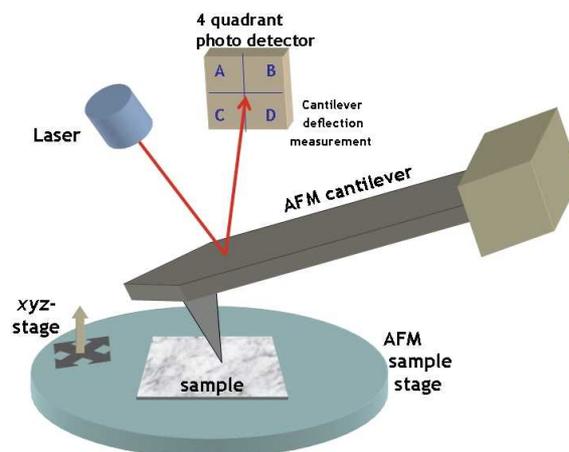


Fig. 62: Schema di funzionamento di un microscopio a forza atomica

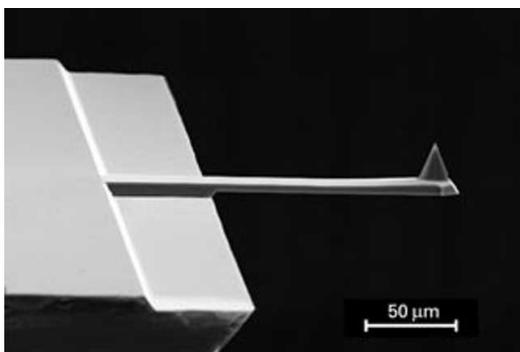


Fig. 63: Immagine SEM di un cantilever

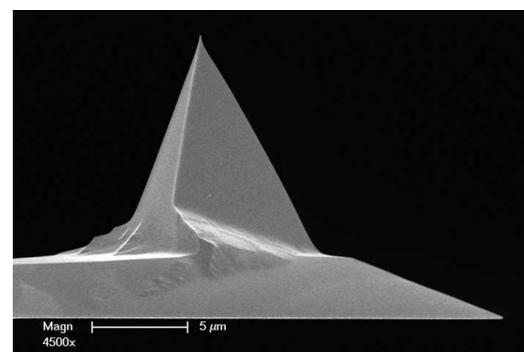


Fig. 64: Immagine SEM di una punta AFM

## Capitolo 7: Bibliografia

1. Ridi, F., Fratini, E. & Baglioni, P. Cement: A two thousand year old nano-colloid. *J. Colloid Interface Sci.* **357**, 255–264 (2011).
2. Cenni storici. Available at: <http://www.aitecweb.com/Cemento/Cos%C3%A8ilcemento/Cennistorici.aspx>.
3. Il processo produttivo. Available at: <http://www.aitecweb.com/Cemento/Comesiproduce/Ilprocessoproduttivo.aspx>.
4. Imbabi, M. S., Carrigan, C. & McKenna, S. Trends and developments in green cement and concrete technology. *Int. J. Sustain. Built Environ.* **1**, 194–216 (2012).
5. Notation in cement chemistry. Available at: <http://www.understanding-cement.com/notation.html>.
6. 3.2 - Cement Chemistry Notation and Mineral Names. Available at: [http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph3\\_2.html](http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph3_2.html).
7. Ridi, F. Hydration Of Cement: Still A Lot To Be Understood. *Chim. Ind.* (2010).
8. Walling, S. A., Kinoshita, H., Bernal, S. A., Collier, N. C. & Provis, J. L. Structure and properties of binder gels formed in the system  $Mg(OH)_2-SiO_2-H_2O$  for immobilisation of Magnox sludge. *Dalton Trans* **44**, 8126–8137 (2015).
9. Zhang, T., Vandeperre, L. J. & Cheeseman, C. R. Magnesium-silicate-hydrate cements for encapsulating problematic aluminium containing wastes. *J. Sustain. Cem.-Based Mater.* **1**, 34–45 (2012).
10. Dauzeres, A. *et al.* Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment—solid characterizations and modeling. *Cem. Concr. Res.* **79**, 137–150 (2016).
11. Dauzeres, A., Le Bescop, P., Sardini, P. & Cau Dit Coumes, C. Physico-chemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological

- waste disposal: Experimental approach and results. *Cem. Concr. Res.* **40**, 1327–1340 (2010).
12. Zhang, T., Cheeseman, C. R. & Vandeperre, L. J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H). *Cem. Concr. Res.* **41**, 439–442 (2011).
  13. Walling, S. A. & Provis, J. L. Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? *Chem. Rev.* **116**, 4170–4204 (2016).
  14. Tonelli, M. *et al.* Structural characterization of magnesium silicate hydrate: towards the design of eco-sustainable cements. *Dalton Trans* **45**, 3294–3304 (2016).
  15. Cement Properties and Characteristics. Available at:  
[http://www.continentalcement.com/web/technical/uploads/Cement\\_Properties\\_and\\_Characteristics.pdf](http://www.continentalcement.com/web/technical/uploads/Cement_Properties_and_Characteristics.pdf).
  16. G.C. Bye. *Portland Cement: Composition, Production and Properties*. (Pergamon Press).
  17. I. Soroka. *Portland Cement Paste and Concrete*. (Springer Books).
  18. Farmer, V. C., Adams, M. J., Fraser, A. R. & Palmieri, F. Synthetic imogolite: properties, synthesis, and possible applications. *Clay Min.* **18**, 459–472 (1983).
  19. Gustafsson. The surface chemistry of imogolite. (2001).
  20. Mármol, G., Savastano, H., Tashima, M. M. & Provis, J. L. Optimization of the MgOSiO<sub>2</sub> binding system for fiber-cement production with cellulosic reinforcing elements. *Mater. Des.* **105**, 251–261 (2016).
  21. Koenderink, G. H., Kluijtmans, S. G. & Philipse, A. P. On the synthesis of colloidal imogolite fibers. *J. Colloid Interface Sci.* **216**, 429–431 (1999).
  22. Dialysis tubing cellulose membrane D9527. *Sigma-Aldrich* Available at:  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d9527>.
  23. Zhang, T., Vandeperre, L. J. & Cheeseman, C. R. Formation of magnesium silicate

- hydrate (M-S-H) cement pastes using sodium hexametaphosphate. *Cem. Concr. Res.* **65**, 8–14 (2014).
24. MacKenzie & Meinhold. Thermal reactions of chrysotile revisited: A Si and Mg MAS NMR study. (1994).
25. Brew, D. R. M. & Glasser, F. P. Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels. *Cem. Concr. Res.* **35**, 85–98 (2005).
26. Hage & Carr. *Chimica Analitica e Analisi Quantitativa*. (Piccin).
27. Determinazione del pH. Available at:  
<http://www.iss.it/binary/ampp/cont/pH.1113506259.pdf>.
28. Calorimetria differenziale a scansione. Available at:  
<https://biomateriali.files.wordpress.com/2012/12/dsc.pdf>.
29. Analisi termogravimetrica. Available at:  
<https://biomateriali.files.wordpress.com/2012/12/tga.pdf>.
30. Spettroscopia infrarossa. Available at:  
[http://www.uniroma2.it/didattica/MA2/deposito/spettroscopia\\_infrarossa.pdf#page=1&zoom=auto,-274,108](http://www.uniroma2.it/didattica/MA2/deposito/spettroscopia_infrarossa.pdf#page=1&zoom=auto,-274,108).
31. Diffrazione raggi X. Available at: [http://www.chimdocet-inorganica.it/SITO\\_ESERCIZI/Complementi/COMP1/DIFFRAZIONE\\_RX.PDF](http://www.chimdocet-inorganica.it/SITO_ESERCIZI/Complementi/COMP1/DIFFRAZIONE_RX.PDF).
32. Microscopio elettronico a scansione. Available at:  
<http://www.fisicaold.fisica.unipg.it/dip/sites/default/files/microscopia/presentazioni/DiMichele.pdf>.
33. Atomic force microscopy. Available at:  
<http://www.uco.es/organiza/departamentos/degraf/pdf-edaf/AFM.pdf>.