

L'INFLUENZA DEL FUMO DI SILICE SULL'IDRATAZIONE E SULLA RESISTENZA MECCANICA DEL CEMENTO PORTLAND

Introduzione

Il "fumo di silice" è un sottoprodotto della lavorazione del silicio e delle leghe ferro-silicio. Esso si presenta sotto forma pressoché pura di silice amorfa finemente suddivisa (area superficiale specifica 20 m²/g).

L'uso del fumo di silice, nel confezionamento di malte e calcestruzzi, sta ottenendo una notevole espansione. La ragione di tale successo è senz'altro da ricollegare al particolare comportamento di questo materiale che, se usato congiuntamente ad un additivo superfluidificante, permette il raggiungimento di rapporti acqua/cemento (a/c) eccezionalmente bassi, pur conservandosi una buona lavorabilità nell'impasto (1-4). I calcestruzzi così confezionati raggiungono elevate resistenze meccaniche a compressione, vedono aumentare la loro impermeabilità e la loro durabilità. D'altra parte il fumo di silice impiegato da solo, cioè in assenza di superfluidificante, porta ad un considerevole incremento dell'acqua di impasto con conseguente peggioramento delle summenzionate caratteristiche.

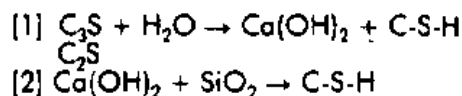
I possibili meccanismi, attraverso i quali il fumo di silice migliora in modo straordinario le proprietà del calcestruzzo, potrebbero essere fondamentalmente ricondotti a due effetti: l'effetto filler e quello pozzolanico. Le prime ricerche tentarono di dimostrare che il fumo di silice si comporta come un vero e proprio filler. Infatti, poiché le particelle di fumo di silice sono da 10 a 100 volte più piccole dei granuli di cemento, si può ragionevolmente pensare che esse vadano a sistemarsi negli spazi esistenti tra i granuli di cemento. Tale sistemazione sarebbe resa possibile dalla presenza dell'additivo superfluidificante che, essendo un efficace agente disperdente, impedisce la coagulazione delle particelle di cemento e di fumo di silice, provocando la formazione di una struttura più densa e quindi più resistente.

Il fumo di silice, aggiunto ad un cemento Portland, diminuisce considerevolmente la fluidità delle malte e dei calcestruzzi. Se insieme al fumo di silice si aggiunge un additivo superfluidificante, si ripristina una ottima lavorabilità anche a rapporti a/c molto bassi. L'elevata resistenza a compressione è correlabile al basso rapporto a/c, alla pozzolanicità del fumo di silice e alla sua azione catalizzatrice dell'idratazione dei silicati del cemento.

Oltre all'effetto filler, è stato proposto (3-5) di prendere in considerazione l'effetto pozzolanico. Come è noto, si definisce pozzolanico un materiale ricco in silice amorfa e ad elevato sviluppo superficiale, capace di combinarsi, a temperatura ambiente, con l'idrossido di calcio liberato dall'idratazione del cemento così da provocare una struttura più ricca in idrosilicati di calcio. Il fumo di silice ha tutti i requisiti per essere considerato un eccellente materiale pozzolanico grazie all'elevato contenuto di silice amorfa (85-95%), ed all'elevata area superficiale (20 m²/g).

Nelle reazioni [1] e [2] sono rispettivamente schematizzati il processo di idratazione dei silicati del cemento (C₃S e C₂S) che porta alla formazione di calce di idrolisi - Ca(OH)₂ - e di silicato di calcio

idrato (C-S-H), e la reazione pozzolanica tra il fumo di silice e la calce di idrolisi del cemento per produrre ulteriore C-S-H.



Materiali e procedure

Sono stati impiegati cemento Portland 525 e fumo di silice, le cui composizioni sono riportate in Tabella 1. È stato anche usato un additivo superfluidificante a base di beta-naftalinsolfonato (BNS).

Le paste sono state confezionate a pari lavorabilità misurata mediante lo spandimento (13%) ottenuto dopo 15 colpi nella tavola a scosse. Il cemento e il fumo di silice (peso complessivo di ciascuna miscela 1200 g) nelle proporzioni

Tabella 1 - Composizione chimica del cemento e del fumo di silice

Ossidi (%)	Cemento	Fumo di silice
SiO ₂	22.77	94.42
Al ₂ O ₃	4.69	0.23
F ₂ O ₃	2.62	0.77
CaO	62.25	0.84
MgO	2.07	0.60
SO ₃	2.82	0.20
Na ₂ O	0.32	0.22
K ₂ O	0.44	0.28
Res. Ins.	0.72	—
CaO lib.	1.13	—
P. al fuoco	1.86	2.33

prescelte (Tabella 2), sono stati premiscelati a secco per 15 min. È stata quindi aggiunta l'acqua in cui era stato eventualmente disciolto l'additivo e la miscelazione della pasta cementizia è continuata per altri 10 min. La quantità di acqua veniva di volta in volta variata a seconda della presenza di additivo superfluidificante e/o fumo di silice, per avere la stessa lavorabilità della pasta cementizia dopo la miscelazione di 10 min.

Le paste così ottenute sono state immerse nelle casseforme di dimensioni 40x40x160 mm. Dopo un giorno di stagionatura i prismi sono stati scasserati e conservati sotto acqua a 20°C. A 1, 3, 7 e 28 giorni si sono effettuate le prove di resistenza a compressione.

Dopo la rottura, una porzione dei provini prismatici è stata macinata in alcool metilico per bloccare l'idratazione del cemento e quindi filtrata sotto vuoto. Con la polvere così essiccata si sono effettuate delle prove termogravimetriche mediante termoanalizzatore Netzsch. Mediante DTG e DTA si è potuto individuare la formazione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 ; una loro valutazione quantitativa è stata effettuata tramite la TG, esprimendo il contenuto di questi due sotto forma di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ totale. Sono state anche analizzate le miscele anidre per conoscere il contenuto di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ totale prima dell'idratazione.

Accanto a questa serie principale di prove, sono state condotte delle prove ausiliarie. In particolare si sono preparate:

- 1) paste costituite da C_3S e quarzo e C_3S e fumo di silice con rapporto $a/c = 0.5$ per confrontare la cinetica di idratazione del silicato nelle due situazioni;
- 2) paste costituite da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e fumo di silice con rapporto acqua/legante (a/l) = 0.5 in presenza e non di BNS (2% sul solido).

In entrambe le prove sono state effettuate analisi termogravimetriche secondo le modalità già descritte per la determinazione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ totale e del C-S-H. Quest'ultimo è prodotto sia per idrata-

Tabella 2 - Composizione delle paste confezionate a pari lavorabilità con e senza fumo di silice (FS) e superfluidificante (BNS)

Mix	A	B	C	D	E
Cemento	100	100	83	83	75
FS	—	—	17	17	25
BNS	—	2	—	2	2
Acqua	37	23	54	21	20
a/l*	0.37	0.23	0.65	0.26	0.26
a/c	0.37	0.23	0.54	0.21	0.20

* l = legante = cemento e fumo di silice

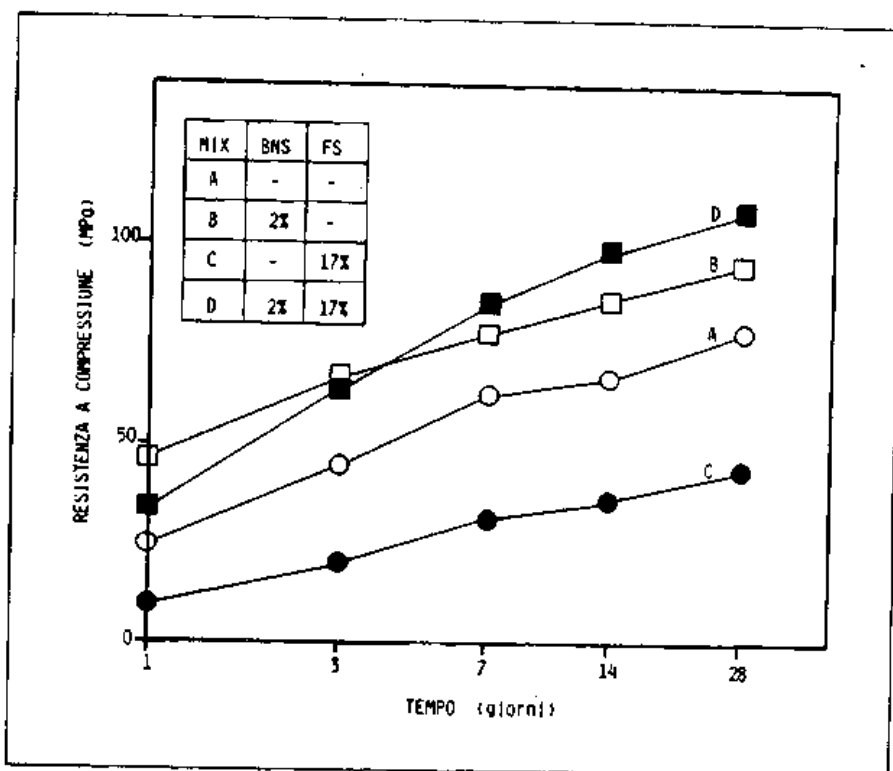


Fig. 1 Resistenza meccanica in funzione del tempo delle paste di cemento con e senza superfluidificante (BNS) e fumo di silice (FS).

zione dei silicati (C_3S e C_2S) del cemento, sia per reazione pozzolanica del fumo di silice con il $\text{Ca}(\text{OH})_2$ che accompagna la formazione di C-S-H.

Discussione dei risultati

Nella Fig. 1 sono riportati gli andamenti delle resistenze meccaniche a compressione delle quattro paste con e senza superfluidificante e/o fumo di silice.

La sola aggiunta di superfluidifi-

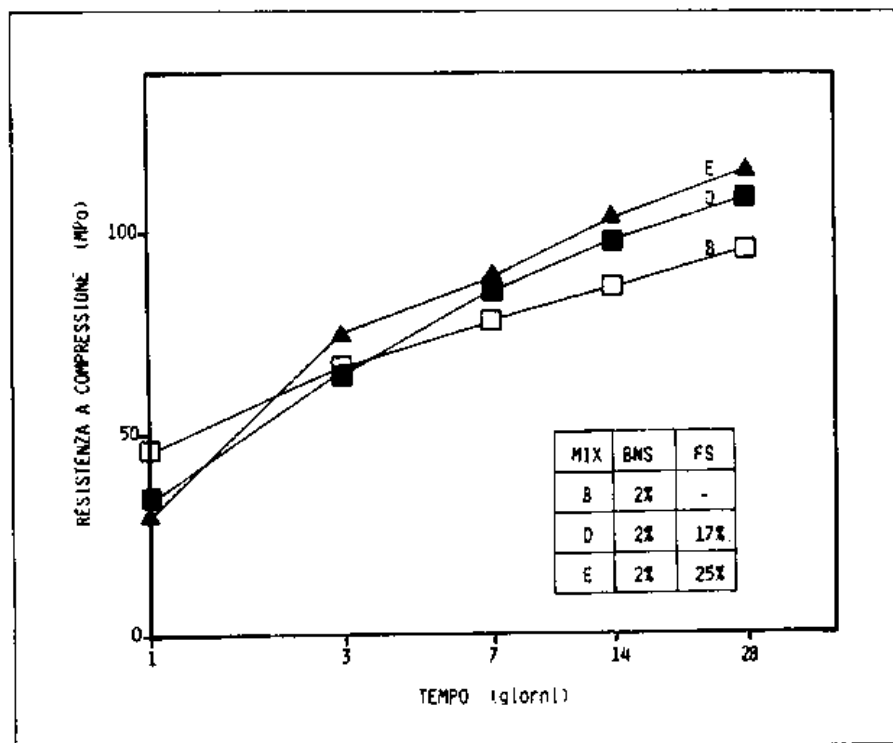


Fig. 2 Effetto del fumo di silice (FS) sulla resistenza meccanica della pasta di cemento additivata con superfluidificante (BNS).

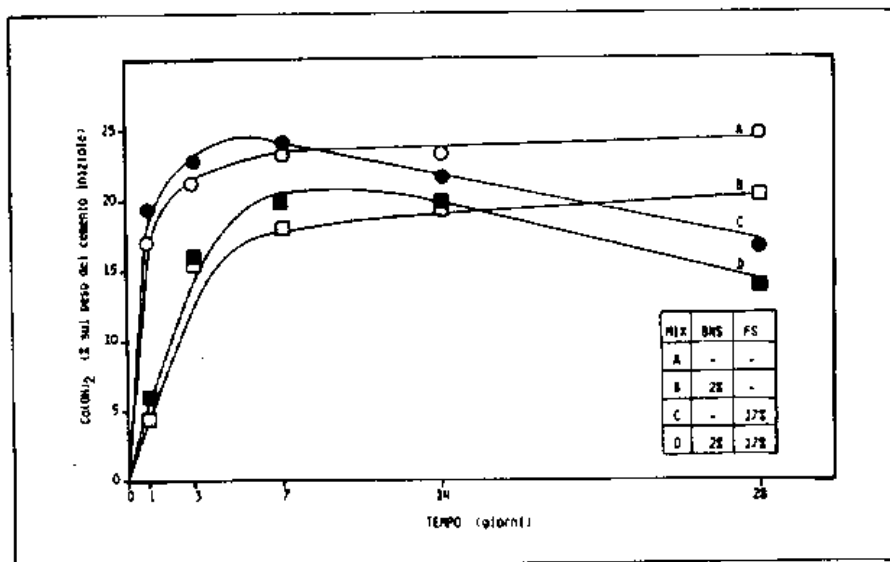


Fig. 3 Andamento della calce di idrolisi in funzione del tempo nella pasta di cemento con e senza superfluidificante (BNS) e/o fumo di silice (FS).

cante (2%) comporta un significativo incremento nelle resistenze meccaniche sia alle brevi che alle lunghe stagionature. La variazione di resistenza è collegata con la forte diminuzione nel rapporto acqua/cemento (a/c) provocata dal superfluidificante (Tab. 2, miscele A e B).

D'altra parte, la sola aggiunta di fumo di silice (17%) fa diminuire la resistenza meccanica sia alle brevi che alle lunghe stagionature. Anche in questo caso, la variazione di resistenza meccanica sembra collegata in gran parte con la variazione del rapporto a/c e a/l. A causa della maggiore richiesta d'acqua del fumo di silice per ottenere la stessa lavorabilità dell'impasto, il rapporto a/c o a/l aumenta considerevolmente (Tab. 2, miscele A e C).

L'aggiunta combinata di superfluidificante (2%) e fumo di silice (17%) migliora significativamente la resistenza meccanica alle brevi ed alle lunghe stagionature rispetto alla pasta priva di entrambi gli additivi. Anche in questo caso l'effetto è da correlare in gran parte alla riduzione del rapporto a/c e a/l (Tab. 2, miscele A e D).

Tuttavia se il confronto è fatto con la pasta contenente il solo superfluidificante, si osserva che l'aggiunta combinata di superfluidificante e fumo di silice provoca un miglioramento nella resistenza meccanica solo alle lunghe stagionature (Tab. 2, miscela B e D). Evidentemente occorre tener conto che il fumo di silice è fondamentalmente inattivo alle brevi stagionature e partecipa allo sviluppo della resistenza meccanica solo alle stagionature successive per effetto della reazione pozzolanica.

Questo comportamento è confermato con un'aggiunta più elevata di fumo di silice (Tab. 2, miscela E) come si può vedere in Fig. 2, dove è mostrata la resistenza meccanica in funzione del tempo per impasti tutti contenenti 2% di superfluidificante e diversi quantitativi di fumo di silice (0-17-25%): si osserva che la resistenza meccanica alle brevi stagionature cresce

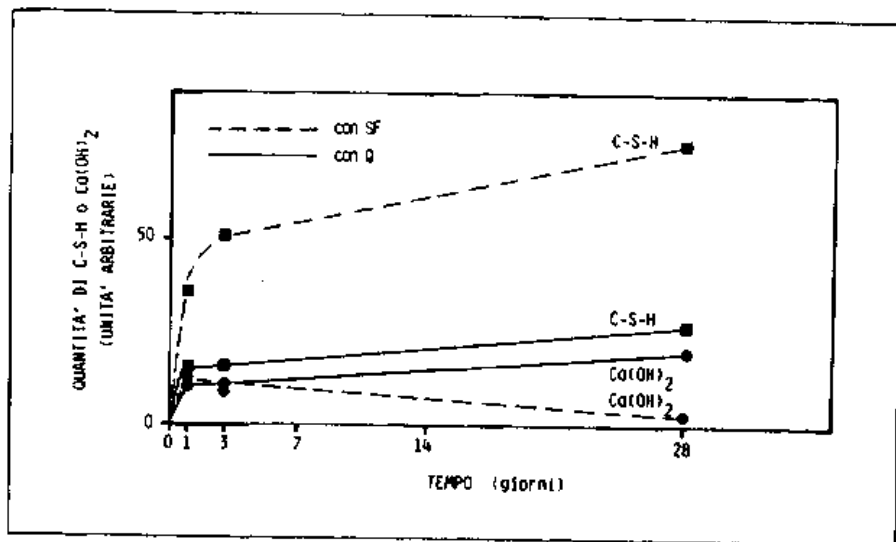


Fig. 4 Prodotti dell'idratazione del C_3S in presenza di fumo di silice (SF) o quarzo (Q): C-S-H e $Ca(OH)_2$.

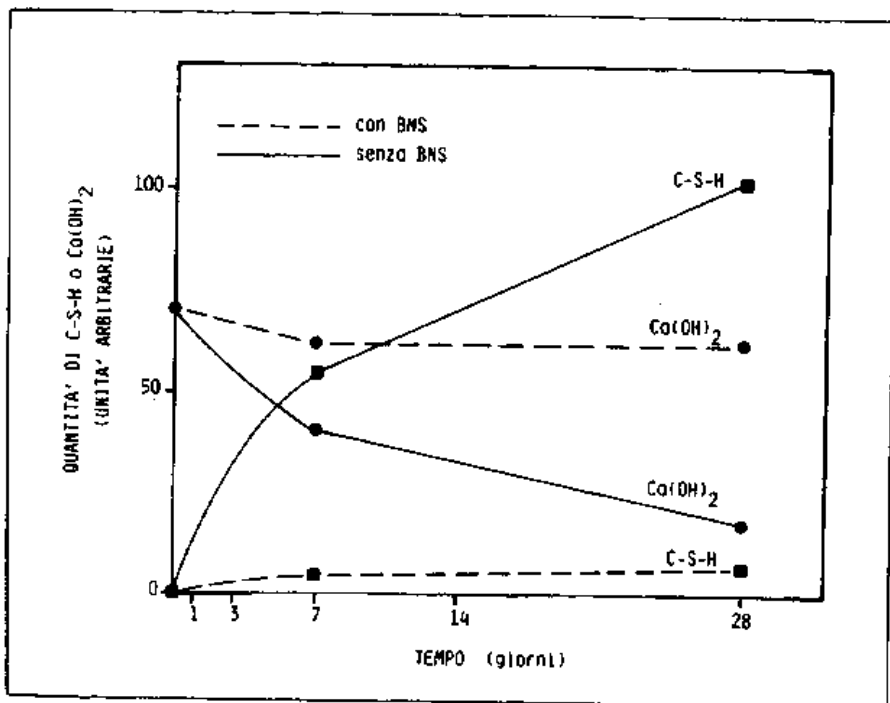


Fig. 5 Aumento del C-S-H e diminuzione del $Ca(OH)_2$ nel sistema calce-fumo di silice (FS) con e senza superfluidificante (BNS).

al diminuire di fumo di silice, mentre alle lunghe stagionature avviene il contrario.

Nella Fig. 3 sono riportate le quantità di calce presente nelle quattro paste A, B, C, D alle stagionature esaminate. Si possono distinguere due tipi di curve: quelle che si riferiscono alle miscele senza fumo di silice che hanno un andamento crescente; quelle relative alle miscele con fumo di silice

che presentano, invece, un massimo seguito da un andamento decrescente. Il primo tipo è rappresentativo di un unico fenomeno e cioè la crescita della quantità di $Ca(OH)_2$ prodotta durante l'idratazione del cemento secondo lo schema della reazione [1]. Il secondo tipo di curva evidenzia, accanto alla produzione di $Ca(OH)_2$, l'attività pozzolanica del fumo di silice che si combina con il $Ca(OH)_2$ per formare C-S-H secondo lo schema della reazione [2].

Si può anche osservare che nelle paste con fumo di silice, l'idratazione del cemento (valutata attraverso la quantità di calce prodotta) appare, almeno inizialmente, accelerata sia in presenza che in assenza di BNS (si confronti la curva C con A e la curva D con B). Quest'ultima osservazione è confermata dai risultati ottenuti idratando due miscele, l'una costituita da C_3S e quarzo (non pozzolanico), l'altra da C_3S e fumo di silice nelle medesime proporzioni, mostrate in Fig. 4. Nel periodo iniziale fino a 3 giorni (quando ancora il fumo di silice non ha esplicato una significativa azione pozzolanica, come si può dedurre dal confronto delle due curve relative al $Ca(OH)_2$, la curva che mostra la produzione di C-S-H è molto più ripida in presenza di fumo di silice che non in presenza di quarzo.

Risulta pertanto confermata l'ipotesi di un effetto accelerante del fumo di silice sull'idratazione del cemento.

La presenza di BNS (Fig. 3) sembra ritardare la reazione tra la calce di idrolisi e il fumo di silice: l'intersezione tra le curve B e D (con BNS) è spostata verso tempi più lunghi rispetto all'intersezione tra le curve A e C (senza BNS). Infatti tanto più lungo è il tempo che corrisponde all'intersezione delle curve, tanto più lenta è l'attività pozzolanica del fumo di silice.

Questa ipotesi sull'effetto del superfluidificante è ampiamente confermata dai dati della Fig. 5 che si riferiscono all'idratazione di una miscela di calce e fumo di silice in presenza e non di BNS: in presenza

di BNS la combinazione della calce con la silice procede con estrema lentezza, come si può vedere dal basso incremento della curva C-S-H e dal lento decremento della curva Ca(OH)_2 . Addirittura, nel sistema calce-fumo di silice, l'effetto ritardante del BNS nella formazione di C-S-H è molto più marcato che non nel sistema cemento-fumo di silice, probabilmente perché nel primo caso viene a mancare l'adsorbimento del BNS da parte del cemento idratato.

Conclusioni

Il fumo di silice, da solo, ha un effetto positivo sia sull'idratazione del cemento che sulla diminuzione di Ca(OH)_2 attraverso la reazione pozzolanica (Fig. 3). Tuttavia il fumo di silice fa aumentare enormemente la richiesta d'acqua co-sicché i suddetti vantaggi sono abbondantemente controbilanciati dal maggior rapporto a/c.

Il risultato netto di questi due effetti contrastanti è che la resistenza meccanica, in presenza di solo fumo di silice, è molto più bassa sia

alle brevi che alle lunghe stagionature.

Se il fumo di silice è impiegato in presenza di superfluidificante (a dosaggi relativamente elevati: 2% come polimero attivo rispetto al legante), si osservano due fenomeni: la scomparsa dell'effetto accelerante sull'idratazione del cemento e la riduzione dell'attività pozzolanica del fumo di silice.

Per contro, in presenza di superfluidificante è possibile ridurre drasticamente il rapporto a/c non solo rispetto al sistema costituito da solo cemento, ma anche rispetto al sistema cemento-fumo di silice.

La forte riduzione del rapporto a/c, ottenibile con il superfluidificante, controbilancia abbondantemente gli effetti ritardanti dell'additivo sulla reazione di idratazione del cemento e su quella pozzolanica.

Il risultato netto è che il sistema cemento-fumo di silice-superfluidificante è meccanicamente più resistente che non il sistema cemento-fumo di silice, sia alle brevi che alle lunghe stagionature.

BIBLIOGRAFIA

¹ Hans Henrik Bache: "Densified cement/ultra-fine particle-based materials". The Second International Conference on Superplasticizers in Concrete, Canada (1981).

² M. Buil, A.M. Paillère, B. Roussel: "High strength mortars containing condensed silica fume". Cem. Concr. Res. 14, 693-704 (1984).

³ E.J. Sellevold and F.F. Radjy: "Condensed Silica Fume (Microsilica) in Concrete: Water Demand and Strength Development". Amer. Concr. Inst., publication SP-79 (1983).

⁴ S.L. Sarkar and P.C. Aitcin: "Dissolution rate of silica fume in very high strength concrete". Cem. Concr. Res. 17, 591-601 (1987).

⁵ S. Chatterji, N. Thaulow, P. Christensen: "Puzzolanic activity of by-product silica-fume from ferro-silicon production". Cem. Concr. Res. 12, 781-784 (1982).

⁶ Huang Cheng-yi and R.F. Feldman: "Hydration reactions in portland cements-silica fume blends". Cem. Concr. Res. 15, 285-29 (1985).