

Applicazioni e sviluppo dei materiali DSP

DSP materials applications and development progress

Introduzione

La ricerca nel campo dei materiali DSP (Densified with Small Particles), o meglio dei materiali compositi innovativi a matrice cementizia rinforzata o meno con fibre, è iniziata alla fine degli anni '70.

L'ottenimento di questi materiali è basato sull'uso combinato di polimeri idrosolubili e particelle solide ultrafini ($\leq 0.1 \mu\text{m}$), principalmente costituite da silice amorfa. Il ruolo del polimero idrosolubile è quello di migliorare il comportamento reologico di miscele cementizie con un contenuto d'acqua molto basso, mentre quello delle particelle silicee ultrafini è di ridurre la porosità interstiziale fra i granuli di cemento e di favorire la formazione di idrosilicati di calcio per reazione con la calce di idrolisi prodotta dall'idratazione del cemento.

L'obiettivo finale è quello di produrre materiali facilmente formabili per semplice colaggio oltre che per pressatura in stampi. In questo modo si potrebbero produrre pezzi di grandi dimensioni dalla forma comunque complessa, rinforzati con fibre molto flessibili, polimeriche od in ghisa amorfa, invece delle comuni fibre di acciaio. Speciali cementi, come ad esempio microcementi, ed aggregati, come ad esempio clinker finemente macinato, possono essere impiegati allo scopo di ottenere un maggior addensamento delle particelle ed un legame chimico più forte fra la matrice cementizia e gli aggregati, le fibre e le aggiunte minerali.

Negli ultimi venti anni i ricercatori hanno iniziato a studiare, e stanno ancora sviluppando, numerosi nuovi materiali cementizi con diverse formulazioni. Sebbene ciascuno di questi materiali venga sviluppato in modo autonomo sulla base di criteri diversi comunque innovativi, tutti possono essere raggruppati sotto un comune principio generale: il tentativo di ridurre la microporosità. Inoltre, tutti questi materiali sono basati sulla reazione chimica fra acqua e cemento, sia esso Portland o alluminoso. Il termine "Chemically Bonded Ceramics" (CBC) attribuito dalla Roy [1] a questa nuova classe di materiali cementizi, mette in evidenza, oltre alla natura chimica del legame coinvolto, il carattere inorganico non metallico del materiale, che risulta ceramico a causa dei particolari processi produttivi utilizzati.

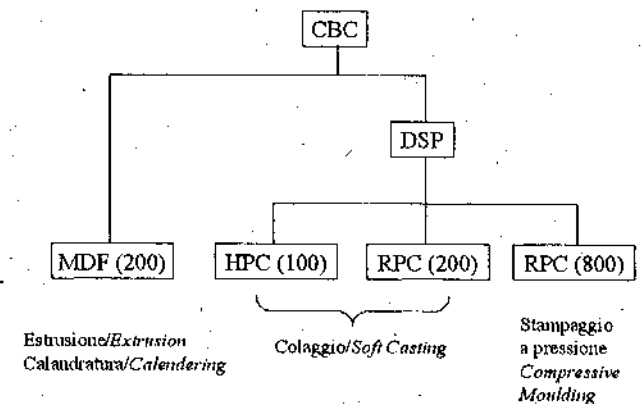
I materiali CBC (Fig.1) possono essere raggruppati in due grandi categorie [2]: materiali MDF (Macro Defect Free) and DSP (Densified with Small Particles), la cui principale differenza consiste nel ruolo giocato dalla componente polimerica nel processo produttivo. Nei materiali MDF [3] polimeri completamente idrosolubili, come l'alcole polivinilico, la poliacrilammide o l'idrossimetilcellulosa, giocano un ruolo molto importante nella modifica sostanziale della reologia della pasta cementizia in modo da ottenere un materiale

Introduction

Research in the field of DSP (Densified with Small Particles) materials, or at a wider extent of innovative cement matrix composite materials with or without reinforcing fibres, started at the end of '70.

The achievement of these materials is based on combined use of water-soluble polymers and ultra-fine ($\leq 0.1 \mu\text{m}$) solid particles, which mainly consist of amorphous silica. The role of water-soluble polymers is to improve the rheological behaviour of cement mixtures with a very low amount of water. The role of ultra-fine silica particles is to reduce interstitial porosity among cement grains and to ensure calcium hydro-silicates formation by reaction with hydrolysis lime from cement hydration.

The ultimate goal is to produce easily formable materials through the soft casting technique in addition to the compressive moulding technique. By this way, even large size and whatever complicated shape pieces could be produced, also by using extremely flexible reinforcing fibres (polymeric or amorphous cast-iron-based), instead of ordinary steel fibres. Special cement (for instance micro-cement) or aggregate (for instance finely ground clinker-based) could even be used in order to obtain a more dense particle packaging and a stronger chemical bond of the cement matrix to aggregates, fibres and mineral addition. In the last twenties, researchers have started and are still developing many differently named new cementitious materials. Although each of these materials was autonomously developed on the basis of different innovative criteria, they all can be summed up under one general principle: the attempt to reduce micro-porosity. Moreover, all of these materials are based on the chemical reaction of water with cement, either Portland or high alumina cement. The term "Chemically Bonded Ceramics"



● Fig. 1 - Rappresentazione schematica di materiali cementizi innovativi e del loro processo produttivo. I numeri fra parentesi, in MPa, indicano la resistenza a compressione di HPC o RPC e la resistenza a flessione di MDF.
● Fig. 1 - Outline of innovative cementitious materials and their related manufacturing process. Numbers enclosed in brackets, expressed as MPa, stand for compressive strength of HPC or RPC and flexural strength of MDF.

pastoso, che può così essere estruso o calandrato. Nei materiali DSP, invece, polimeri solfonati o acrilici rendono possibile o la pressatura in stampi di polveri umide o il collaggio negli stessi di miscele molto fluide.

I materiali DSP, a loro volta, comprendono due sotto-categorie:

- materiali HPC (High Performance Concrete), cioè calcestruzzi con elevata resistenza a compressione (fino a 100 MPa), dovuta ad una particolare cura nel proporzionamento della miscela, ricorrendo ad ingredienti di elevata qualità ed all'uso di superfluidificanti ed aggiunte minerali con elevata attività pozzolanica;
- materiali RPC (Reactive Powder Concrete), che verosimilmente costituiscono lo sviluppo massimo dei materiali HPC e la cui resistenza a compressione ultima dipende dalla tecnica produttiva adottata, cioè 200 MPa per il collaggio e fino a 800 MPa per la pressatura in stampi, sebbene altri aspetti tecnologici siano molto importanti per ottenere un RPC 800 [4].

Il primo contributo originale allo sviluppo dei materiali DSP è dovuto a Baache [5], che nel 1981 ha pubblicato gli straordinari risultati che si possono conseguire con l'uso combinato di superfluidificanti e particelle ultrafini, sub-microniche, come il fumo di silice. La notevole riduzione di acqua consentita dall'impiego dei superfluidificanti ed il contemporaneo riempimento dei vuoti interstiziali fra i granuli di cemento ad opera delle particelle di fumo di silice rendono la matrice cementizia così densa (Fig.2) da consentirle di superare le prestazioni meccaniche dei comuni aggregati lapidei impiegati nel calcestruzzo ordinario.

Il denso impaccamento conseguibile grazie all'uso delle particelle ultrafini rende conto del termine DSP, "Densified with Small Particles", suggerito da Baache.

Applicazioni dei materiali DSP

Nella maggior parte dei paesi industrializzati i materiali HPC vengono correntemente impiegati in opere di ingegneria infrastrutturale che devono sopportare elevate sollecitazioni statiche e dinamiche o severe aggressioni ambientali, come nelle piattaforme marine per estrazioni petrolifere, ponti di grande luce, tunnel sottomarini, grattacieli in area sismica, e così via. Tuttavia, i materiali RPC, sebbene ancora in fase sperimentale con poche prove di campo, mostrano prestazioni decisamente superiori a quelle dei materiali HPC. In particolare, oltre ad una straordinaria resistenza a compressione (Fig.3), la loro elevata duttilità, unitamente alla loro eccellente resistenza a flessione ed alla loro grande energia di frattura, lasciano

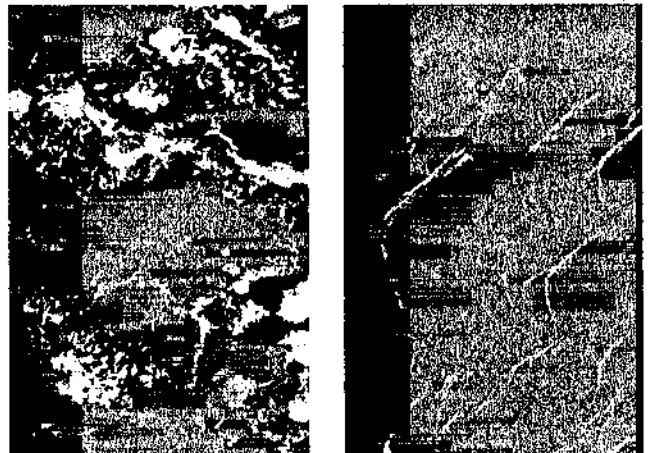
(CBC) attributed by Roy [1] to this new class of cementitious materials points out, beyond the chemical nature of the involved bond, the inorganic, non-metal character of the material, which turns ceramic because of the particular processes involved in its manufacturing.

The CBC materials (Fig.1) can be grouped in two large categories [2]: MDF (Macro Defect Free) and DSP (Densified with Small Particles) materials, the main difference being the role played by the polymeric component in the manufacturing process. In MDF materials [3] fully hydrosoluble polymers, such as poly-vinyl-alcohol, poly-acryl-amide or hydroxy-metyl-cellulose, play a very important role in order to significantly change the rheology of the cement paste and so to obtain a tough material, able to be extruded or rolled. In DSP materials, instead, sulphonated or acrylic polymers make possible either the compressive moulding of wet powders or the soft casting of flowable mixtures.

DSP materials, in turn, include two sub-categories:

- HPC (High Performance Concrete) materials, that is concrete showing high compressive strength (up to 100 MPa), due to particular care in the mixture proportioning, involving high quality ingredients and the use of superplasticizers and mineral additions with high pozzolanic activity;
- RPC (Reactive Powder Concrete) materials, which expectedly represent the ultimate HPC development and whose ultimate compressive strength depends on the manufacturing technique adopted, that is 200 MPa for soft casting and up to 800 MPa for compressive moulding, although other technological aspects are quite important to achieve RPC 800 [4].

The first original contribution to DSP materials development is due to Baache [5], who published in 1981 the extraordinary

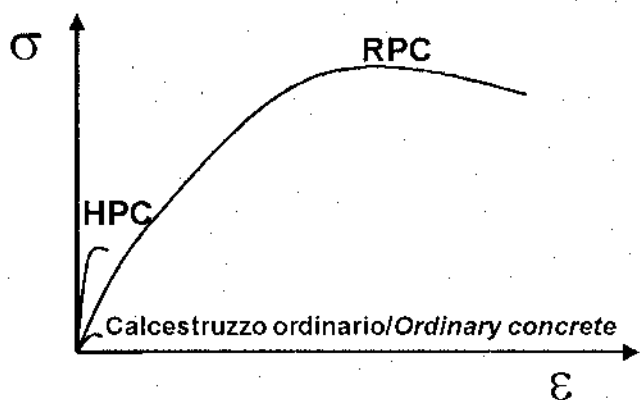


● Fig. 2 - Micrografia SEM della microstruttura della pasta cementizia in un calcestruzzo ordinario (a) e nei materiali DSP (b).
● Fig. 2 - SEM micrographs of microstructure of cement paste in ordinary concrete (a) and DSP material (b).

facilmente prevedere nuove applicazioni strutturali di questi materiali, in competizione con i neo-ceramici ed i metalli, nel campo dell'ingegneria meccanica ed ambientale, così come in quello dell'ingegneria civile ed edile.

Più in dettaglio, le seguenti applicazioni sembrano promettenti per i materiali DSP.

Nel campo dell'ingegneria meccanica si può sviluppare la produzione di prodotti ad elevata resistenza all'urto o allo scoppio, e persino ai proiettili, o di stampi ad elevata resistenza all'abrasione nei processi di stampaggio a pressione di prodotti metallici come lamiere in acciaio. Gli attuali stampi in acciaio sono caratterizzati da un elevato costo unitario che, per essere ammortizzato, richiede la produzione in serie di



● Fig. 3 - Comportamento meccanico (correlazione sforzo-deformazione) di calcestruzzo ordinario, HPC e RPC.

● Fig. 3 - Mechanical behaviour (in terms of stress-strain relationship) of ordinary concrete, HPC and RPC.

volumi molto grandi. Questo aspetto, nell'industria automobilistica, ad esempio, impedisce la flessibilità necessaria in relazione alle variazioni di modello dei veicoli. L'impiego dei materiali DSP, adattabili al livello di resistenza richiesto, può consentire la produzione di prototipi più economici e conseguentemente di stampi per serie produttive di volume medio-basso. Un notevole interesse sta anche emergendo per la produzione di stampi nell'industria delle materie plastiche, le cui esigenze potrebbero essere facilmente soddisfatte aggiustando opportunamente la composizione ed il proporzionamento della miscela.

Nel campo dell'ingegneria chimica ed ambientale si possono vantaggiosamente produrre contenitori ad elevata affidabilità per lo stoccaggio di fluidi o solidi pericolosi (tossici, infiammabili, etc.), poiché l'impiego dei materiali DSP, nei quali è trascurabile la diffusione delle specie ioniche e molecolari, può rendere insignificante il rilascio di residui, ad esempio

results achievable by the use of superplasticizers together with ultra-fine sub-micron particles, such as silica fume. The significant water reduction allowed by superplasticizers and the contemporary filling of interstitial voids between cement grains by silica fume particles make the cement matrix as dense (Fig.2) to overcome the mechanical performance of common stone aggregates used in ordinary concrete.

The dense packaging achievable by the use of ultra-fine particles gives an account for the term DSP, "Densified with Small Particles", suggested by Baache.

DSP Applications

In most industrial countries HPC materials are currently employed in infrastructural engineering works where heavy static and dynamic stresses or severe environmental aggression have to be counteracted, such as in sea platforms for oil extraction, long span bridges, undersea tunnels, skyscrapers in seismic areas, and so on.

However, RPC materials show, although in an experimental phase with some field tests, much higher performances than HPC. Particularly, besides extraordinary compressive strength (Fig.3), very high ductility as well as flexural strength and fracture energy, seem to disclose new applications for these materials, competing with innovative ceramics and structural metals, in the field of mechanical and environmental engineering, as well as civil and building engineering.

The following applications are promising in relation to DSP materials utilization. In mechanical engineering, high impact-resistant products, against burst or shot, or high abrasion-resistant dies in the moulding process of metal products, such as steel sheets, can be successfully developed. Actual dies are characterised by very high unit cost which, for their amortisation, need high volume production series. This fact, in the car industry, for instance, prevents the supply flexibility in relation to vehicles shape changes. The use of DSP materials, depending on the strength level requirements, can allow the production of cheaper prototypes, and medium-low volume dies. Remarkable interest is also emerging in the plastics industry for the production of dies, whose requirements could be easily met by adequately adjusting the mixture composition and proportioning.

In environmental and chemical engineering, highly reliable containers can be advantageously produced to store hazardous (toxic, inflammable, etc.) fluids or solids, since the use of DSP materials, in which negligible diffusion of ionic and molecular species occurs, can allow to make insignificant the release of toxic or radioactive wastes from the container towards the environment. In civil engineering, construction of extraordinary buildings, whose sizes or location require very high performance in terms of both mechanical strength and ductility as well as toughness,

tossici o radioattivi, dal contenitore all'ambiente.

Nel campo dell'ingegneria civile la costruzione di opere eccezionali per dimensioni o localizzazione, che richiedono prestazioni straordinarie in termini sia di resistenza meccanica che di duttilità e tenacità, diviene attuale con i materiali RPC. In effetti, a causa della ridottissima disponibilità di aree, a Tokyo si stanno realisticamente studiando progetti di edifici alti fino a 1000 m.

Nella Fig.4 viene mostrata la prima applicazione dei materiali RPC in opere civili. In Canada, un ponte pedonale a singola campata di 60 m è stato eretto sul fiume Sherwood assemblando elementi prefabbricati in RPC dello spessore di 3 cm.

Sviluppi futuri

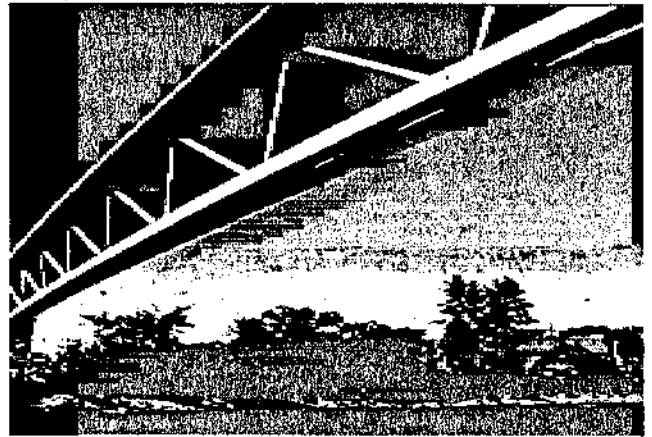
La composizione e la tecnica di produzione dei materiali DSP sono attualmente ben definite [6]. Il processo produttivo proposto rende la matrice cementizia tanto tenace quanto gli aggregati da essa legati, così che l'anello debole della catena risulta trasferito dalla matrice cementizia stessa alla zona di transizione all'interfaccia tra pasta cementizia ed aggregato. Proprio per questo motivo, si sta studiando l'uso di cementi alternativi e di aggregati a base di clinker, o quello di loro combinazioni, capaci di aumentare la resistenza della zona di transizione. In ogni caso, il conseguimento di adeguate prestazioni meccaniche a breve stagionatura, anche in assenza dei previsti trattamenti idrotermici, e l'eliminazione di indesiderati fenomeni di instabilità dimensionale, originati da ritiro igrometrico, costituiscono risultati altrettanto importanti.

Inoltre, i seguenti aspetti sono ancora in fase di studio:

- l'uso di fibre polimeriche o metalliche non acciaiose, per migliorare la tenacità del materiale senza penalizzare la lavorabilità della miscela;
- l'uso di polimeri acrilici con diverso peso molecolare, per migliorare la lavorabilità dell'impasto a rapporti acqua/cemento più bassi;
- l'uso di trattamenti alternativi di stagionatura accelerata, come la stagionatura a micro-onde.

La valutazione di applicazioni pratiche relative allo stampaggio di componenti per autoveicoli, sia in acciaio che in materiale polimerico, allo stoccaggio di scorie tossiche, ed alla produzione di componenti per l'edilizia molto sottili, è attualmente nella fase relativamente avanzata della sperimentazione in campo di prototipi.

Il presente lavoro è stato finanziato dal CNR nell'ambito del progetto di ricerca "Materiali DSP" previsto dal Progetto Finalizzato "MSTA II".



● Fig. 4 - Il ponte di Sherwood in Canada.
● Fig. 4 - The Sherwood footbridge in Canada.

turns actual with RPC materials. As a matter of fact, in Tokyo, owing to a lack of available areas, plans of buildings as high as 1000 m are being reliably studied.

In Fig.4 the first application of RPC materials to building works is showed. In Canada a 60 m one arch footbridge was erected on the Sherwood river by assembling precast RPC components as thin as 3 cm.

DEVELOPMENT PROGRESS

The DSP materials composition and processing technique is now well assessed [6]. The suggested procedure makes the cement matrix as tough as the bound aggregates are, so that the weak chain link is transferred from the cement matrix itself to the transition zone, at the interface between cement paste and aggregate. For this reason, the use of alternative cements and clinker based aggregates, as well as their combinations, are investigated in order to strengthen the transition zone. However, the achievement of early mechanical performance even in the absence of hydrothermal treatments and the avoidance of undesired phenomena of dimensional stability caused by hygroscopic shrinkage are not less important targets.

The match of the following goals is also in progress:

- the use of polymeric or metal, not steel, fibres to improve toughness without penalizing workability;
- the use of acrylic polymers with different molecular weight in order to improve workability at lower water to cement ratio;
- the use of alternative accelerated curing treatments, such as microwave curing.

The present work has been carried out with the financial support of CNR for the research project entitled "DSP Materials" within the Finalized Project "MSTA II".

Bibliografia/References

- [1] ROY, D.M.: New Stronger Cement Materials: Chemically Bonded Ceramics, *Science*, 6, 1987, p.651-658.
- [2] ROY, D.M.: Advanced Cement Systems Including CBC, DSP, MDF, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, Vol.1, 1992, p.357-380.
- [3] BIRCHALL, J.D., HOWARD, A.J. and KENDALL, K.: Flexural Strength and Porosity of Cements, *Nature*, 289, 1981, p.388-390.
- [4] RICHARD, D. and CHEREZY, M.H.: Reactive Powder Concrete with High Ductility and 200-800 MPa Compressive Strength, Proceedings of the International Congress on "Concrete Technology: Past, Present and Future", Edited by P.K. MEHTA, San Francisco, U.S.A., 1994, p.507-518.
- [5] BAACHE H.H.: Densified Cement/Ultra-Fine Particle Based Materials, Proceedings of the Second International Conference on "Superplasticizers in Concrete", Edited by V.M. MALHOTRA, Ottawa, Canada, 1981, p.1-35.
- [6] COPPOLA, L., TROLI, R., COLLEPARDI, S., BORSOI, A., CERULLI, T. and COLLEPARDI, M.: Innovative Cementitious Materials from HPC to RPC, *L'Industria Italiana del Cemento*, 1996, No.2, p.112-125.