

# Tecnologia dei Materiali e Chimica Applicata

2019-2020  
facoltà di Ingegneria Edile-Architettura  
prof. Domenico CAPUTO

Appunti di Riccardo M. Polidoro  
riccardo.polidoro.org

I materiali hanno tre diverse tipologie di proprietà:

- **Proprietà Meccaniche**, che identificano il comportamento del materiale rispetto all'applicazione di forze
- **Proprietà Fisiche**, che identificano il comportamento del materiale rispetto ad agenti fisici quali la temperatura, l'elettromagnetismo, il fuoco ecc.
- **Proprietà Chimiche**, che descrivono la capacità del materiale di conservarsi nell'ambiente in cui opera.  
Logicamente, nell'analisi di questo tipo di proprietà la chimica assume un ruolo di primo piano.

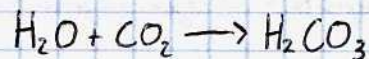
In edilizia, i materiali metallici strutturali tradizionalmente più utilizzati sono acciaio (lega ferro-carbonio con carbonio inferiore al 2%) e ghisa (lega ferro-carbonio con C > 2%).

Per gli infissi viene spesso utilizzato l'alluminio anodizzato, che ha un'affinità con l'ossigeno più elevata di quella del ferro.

La metallurgia dell'alluminio, con la riduzione di ossidi e idrossidi di alluminio trovati nella bauxite (minerale con alluminio) è più complessa di quella del ferro (che attraverso gli altoforni viene estratto grazie a una reazione di ossidoriduzione in cui il ferro si riduce e il carbonio si ossida) in quanto si ricorre a processi elettrochimici. Ancora più complessa è la metallurgia del Titanio, che ha un'affinità con l'ossigeno ancora maggiore.

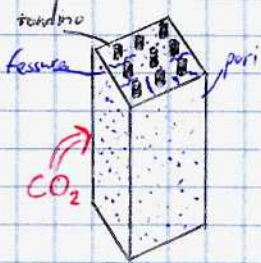
Essendo affini all'ossigeno, e soprattutto in presenza di umidità, questi materiali si ossidano facilmente. Mentre però nel caso di Alluminio e Titanio la parte ossidata si compatta e si aggrega alla superficie creando una patina protettiva che impedisce l'ossidazione degli strati interni, l'ossido di ferro è polverulento ed espansivo; non aderisce alla superficie ma vi si allontana.

L'utilizzo dei tondini di acciaio nel calcestruzzo si è rivelato un successo in quanto il tondino si trova in un ambiente fortemente basico (circa 13,5 di pH), in cui anche il ferro forma una sorta di patina protettiva (come alluminio e titanio); esso si dice passivato (in quanto non reagisce agli agenti esterni). Come ogni materiale però il calcestruzzo armato non è eterno: a prescindere dalla qualità del materiale e dall'esecuzione della messa in posa, il calcestruzzo è sempre poroso. Tali pori, comunicanti con l'interno, possono contenere acqua (che può essere derivata dall'acqua impiegata per l'impasto), la quale reagisce con la  $CO_2$  presente nell'atmosfera generando acido carbonico, un acido fortemente aggressivo (per questo la  $CO_2$  si definisce un gas acido).



Entrando nel calcestruzzo, l'acido carbonico abbassa il livello di pH; quando esso raggiunge un livello di circa 11, i tondini iniziano ad arrugginarsi; la ruggine si espande e il copriferro (porzione di calcestruzzo tra tondino e ambiente esterno) si lesiona, permettendo un apporto ancora maggiore di  $CO_2$ .

Il copriferro dunque rallenta il processo di corrosione dei tondini.



Il calcestruzzo armato ha un forte impatto ambientale: circa l'8-10% delle emissioni di  $CO_2$  imputate all'uso deriva dall'industria del cemento. Per ridurre l'incidenza di tale impatto, il cemento portland (di cottura) viene diluito con materiali naturali (cementi pozzolanici) o con scarti industriali per circa il 30%. Sebbene siano prodotti apparentemente di scarto, questo cemento "di miscela" sofferiva ad alcuni problemi del cemento portland: ad esempio, si scoprì che il cemento di miscela aveva una elevata resistenza idraulica (il portland non era un legante idraulico ad alta resistenza); si osservò che per tale innovazione furono in realtà impiegate

tecniche già adoperata dai romani (calce + pozzolana, sabbia vulcanica di origine piroclastica che nei millenni si trasforma in tuffo).

Si è poi scoperto che anche altri materiali assumevano comportamenti pozzolanici, spesso derivanti da scarti industriale. Un eclatante esempio di ciò è la fly ash (cenere volante) che risulta dalla combustione di combustibili solidi (i liquidi ne producono poca, i gas non ne producono affatto). Essa consiste essenzialmente di faville incandescenti che si sospendono per il calore. Per legge, le centrali termoelettriche a carbone dovevano catturare tali ceneri e smaltirle in discarica; con questa scoperta e con l'impiego in edilizia le fly ash sono diventate una risorsa (e fonte di guadagno alternativa per le centrali).

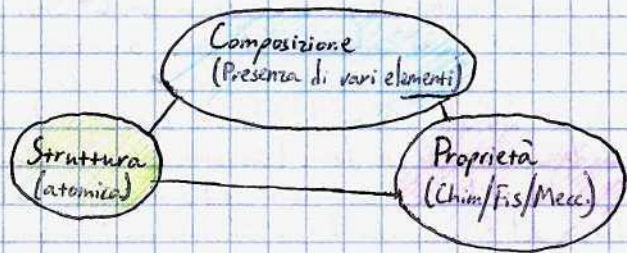
Una volta individuati i materiali più idonei ad una certa applicazione (per proprietà fisiche, meccaniche, chimiche), bisogna considerare altri fattori:

- Lavorabilità
- Disponibilità
- Costo (ultimo da considerare e solo a parità di prestazioni)

Tale scelta deve derivare sempre dalla conoscenza della struttura interna e delle proprietà dei diversi materiali.

Oltre ai materiali tradizionali esistono dei materiali innovativi che rispondono a nuove esigenze (spesso quella di velocizzare i tempi di messa in opera). La ricerca e sviluppo nell'ambito si basa spesso su materiali preesistenti, modificati o associati ad altri materiali opportunamente in base alle necessità.

Esiste una relazione triangolare tra composizione, struttura e proprietà di un materiale in cui una alternativa influisce sulle altre.



## Classificazione dei Materiali

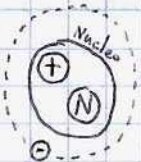
I materiali si distinguono nelle seguenti categorie:

- Materiali Metallici
- Materiali Ceramici (inorganici e non metallici: pietra, ceramica, vetro...)
- Materiali Organici (tra cui polimeri naturali o sintetici come il legno o le materie plastiche)

I principali materiali innovativi degli ultimi 20 anni sono stati prodotti come materiali compositi, ovvero come composizione di materiali che fungono da matrice e materiali con funzione di rinforzo. Questo tipo di materiali non hanno caratteristiche date dalla somma delle caratteristiche dei singoli materiali, ma spesso sinergizzano e acquisiscono vantaggi maggiori e migliori caratteristiche.

Esempi di materiali compositi sono le vetronecine e la fibra di carbonio (resina epossidica + fibra di vetro/carbonio), il calcestruzzo armato o i cosiddetti FRP (polimeri fibrorinforzati), tessuti ad altissima resistenza impiegati per fasciare i pilastri crollanti. In natura, un tipico materiale composito è il legno (lignina + cellulosa).

# L'Atomo



|          |           | Carica                            | Massa                               |
|----------|-----------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Nucleo   | Protoni   | $+1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ | $1,5722 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}$ |
|          | Neutroni  | 0                                 | $1,6749 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}$ |
| Orbitali | Elettroni | $-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ | $9,1082 \cdot 10^{-28} \text{ gr.}$ |

Sebbene possa sembrare una reintroduzione di concetti elementari studiati al liceo, è di vitale importanza studiare l'atomo e il mondo microscopico in genere per poter comprendere appieno il comportamento dei materiali.

Seguendo il modello di Bohr, superato in fisica quantistica ma ancora utilizzato come schematizzazione, gli atomi sono composti da un nucleo e da elettroni che gravitano attorno ad esso. Esistono delle regioni di spazio, dette orbitali quantici, in cui si ha la massima probabilità di trovare un elettrone (non è detto che si trovi lì; siamo però certi dell'esistenza degli elettroni a causa di vari fenomeni da essi dipendenti come la corrente elettrica).

Nel nucleo si trovano i protoni (di carica positiva) e i neutroni (di carica neutra), con elettroni che gravitano intorno ad esso e che hanno carica opposta a quella dei protoni. Poiché per propria natura un elemento chimico tende ad essere elettricamente neutro, il numero di protoni è uguale a quello degli elettroni. Tale numero viene definito numero atomico, che nella tavola periodica è progressivo lungo il periodo.

$Z$  numero atomico = numero di protoni

Viene invece definito numero di massa il numero di protoni e neutroni sommati: ciò è utile per distinguere i vari isotopi di un elemento: essi hanno stesso numero atomico ma diverso numero di massa. Il numero di massa è così detto poiché il peso atomico è fortemente concentrato nel nucleo, data l'evidente differenza di ordini di grandezza delle masse dei componenti del nucleo e degli elettroni.

$A$  numero di massa = numero di protoni + neutroni

Alcuni esempi di isotopi sono il  $^{12}\text{C}$  e il  $^{14}\text{C}$ . Il rapporto percentuale tra questi due isotopi in un determinato essere vivente resta costante finché tale organismo è in vita; successivamente attraverso il decadimento radioattivo, che segue una precisa legge, tali rapporti cambiano: in questo modo vengono datati i reperti archeologici organici. Nel caso di un reperto inorganico, si tenta di recuperare tracce di organismi nell'impasto ceramico (morti durante la manifattura del reperto), altrimenti si ricorre ad altre tecniche archeometriche.

## Configurazione Elettronica

| N. Atomico $Z$ | Elemento | Configurazione Elettronica |
|----------------|----------|----------------------------|
| 1              | H        | $1s^1$                     |
| 2              | He       | $1s^2$                     |
| 3              | Li       | $1s^2 2s^1$                |
| ...            | ...      | ...                        |
| 6              | C        | $1s^2 2s^2 2p^2$           |
| ...            | ...      | ...                        |
| 8              | O        | $1s^2 2s^2 2p^4$           |

### Configurazioni del Carbonio



La configurazione elettronica caratterizza l'organizzazione degli elettroni negli orbitali. Tale organizzazione si divide in 7 livelli energetici, composti da determinati sottolivelli (s, p, d, f) con un certo numero di orbitali. Ogni livello è logicamente più voluminoso del precedente, oltre a possedere una maggiore energia.

Per schematizzare graficamente i sottolivelli si utilizzano delle "celle"; in notazione per elencazione si precede al sottolivello il livello corrispondente; per esprimere il numero di elettroni negli orbitali si pone un apice dopo il sottolivello.

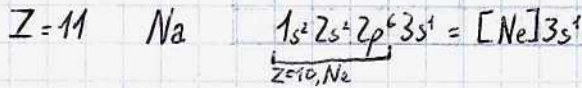
Per il principio di esclusione di Pauli, un orbitale può contenere un massimo di due elettroni con spin opposto ( $\uparrow\downarrow$ ).

Completare un livello energetico è una condizione di stabilità; gli elementi con tale caratteristica sono poco reattivi, vengono detti gas nobili.

Come è intuibile dallo schema, gli elettroni tendono sempre a collocarsi al livello energetico più basso; quando bisogna collocare due elettroni e si ha a disposizione più di un orbitale, per il principio di Hund bisogna prima riempire più orbitali e poi eventualmente inserire gli elementi di spin opposto.

Nel caso del carbonio (e di alcuni altri elementi) la configurazione elettronica effettiva è diversa: a causa dell'ibridazione di alcuni orbitali gli elettroni "spinti" sono più di 2; il carbonio può dunque andare incontro a più legami; in tal caso non vale il principio di Hund.

Nel caso in cui bisogna elencare la configurazione elettronica di elementi di elevato numero atomico, si utilizza una notazione più breve (già utilizzata partendo dal sodio) che antepone alla porzione finale della configurazione il simbolo del gas nobile precedente tra parentesi quadre, che indica la configurazione del gas in questione.



A partire dai livelli 3-4, i sottolivelli si accavallano poiché hanno sottolivelli ad energie diverse: il sottolivello 4s, ad esempio, si trova più vicino al nucleo rispetto al sottolivello 3d; per organizzare meglio l'ordine di collocazione degli elettroni si applica la cosiddetta regola della diagonale, valida per tutti gli elementi che considereremo in questo corso ma non universale:



### Numeri quantici

Per identificare un singolo, preciso elettrone all'interno della configurazione elettronica di un determinato elemento, si ricorre ai 4 numeri quantici: ne segue logicamente che in un atomo non possono esistere elettroni aventi numeri quantici uguali. I 4 numeri quantici sono così classificati:

| Numero quantico | Simbolo | Intervallo                   | Identifica   |
|-----------------|---------|------------------------------|--|
| Principale      | $n$     | $1 \rightarrow 7$            | Livello  |
| Azimutale       | $l$     | $0 \rightarrow n-1$          | Sottolivello (s, p, d, f)  |
| Magnetico       | $m_l$   | $-l \rightarrow +l$          | Direzione spaziale dell'asse dell'orbitale (x, y, z)                         |
| di Spin         | $m_s$   | $-\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}$ | Direzione dello spin (primo elettrone (↑) $\Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ ) |

Per esempio, considerato l'elettrone  $\uparrow \uparrow \uparrow$   $3p$ , esso avrà:  $n=3$  ( $m_l=+1$ )  $\rightarrow$  se  $m_l=l$ , "cella" più a destra; se  $m_l=-l$ , "cella" più a sinistra. Essendo composto da 3 orbitali fra loro ortogonali, il sottolivello p si evolve sugli assi  $x(-1)$ ,  $y(0)$  e  $z(+1)$ .  
 $l=1$   $m_s=-\frac{1}{2}$

### Legami chimici - Premessa: Tavola Periodica e Proprietà Periodiche

Come sappiamo, la tavola periodica è composta da periodi e gruppi, divisi in due raggruppamenti (A, B). Inoltre, sappiamo che due elementi vicini fra loro sul periodo tenderanno a legarsi in maniera covalente.

• 7 periodi: identificano il livello energetico

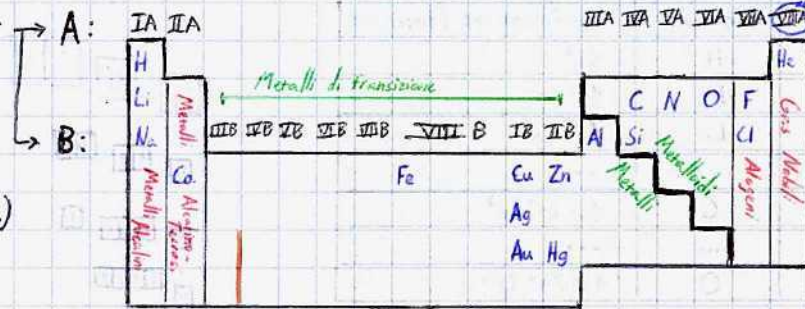
• 18 gruppi con raggruppamenti

I gruppi identificano il numero di elettroni nell'ultimo livello energetico: nel gruppo VIII A tutti gli elementi hanno l'ultimo livello saturo e (ad eccezione di He) 8 elettroni in detto livello. Ciò comporta una condizione di particolare stabilità energetica.

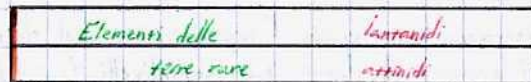
Ad eccezione dei gas nobili, gli atomi tendono ad acquistare o cedere elettroni (o a legarsi ad altre specie chimiche) per acquisire una maggiore stabilità.

Si osservi nella schematizzazione della tavola che il blocco dei lantanidi e degli attinidi risulta staccato dagli altri metalli di transizione. Ciò è dovuto a questioni di compattezza, oltre ad essere composto da elementi di transizione "interna". Sono detti "terre rare" poiché sono rari da trovare in natura; vengono spesso usati nelle componenti degli oggetti elettronici.

La "scala" sulla destra della tavola separa gli elementi con caratteristiche metalliche da quelli con caratteristiche non metalliche. Solitamente, elementi chimici appartenenti ad uno stesso gruppo hanno caratteristiche chimiche simili (ciò non vale per l'idrogeno)



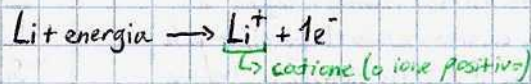
Per proprietà chimiche considerabile gruppo "C" a sé stante



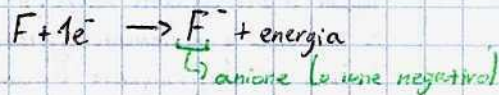
## Proprietà Periodiche

Sono proprietà che aumentano lungo il periodo e diminuiscono lungo i gruppi (ad eccezione dei gas nobili).

- **Potenziale di ionizzazione**: misurato in eV ( $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ), identifica l'energia necessaria per ionizzare "strappando" uno o più elettroni dall'atomo neutro dell'elemento preso in considerazione quando esso si trova allo stato gassoso.



- **Affinità elettronica** (misurata in eV): coincide con l'energia liberata da un atomo elettricamente neutro quando, trovandosi allo stato gassoso, acquisisce un elettrone.



Dato che tali proprietà aumentano sul periodo e diminuiscono lungo il gruppo, ne segue logicamente che il Francio e il Fluoro rappresentano gli estremi inferiore e superiore di un'ipotetica "scala di valori" di tali proprietà. Risulta infatti evidente che il francio cede facilmente un elettrone in quanto tale operazione gli permette di avvicinarsi alla condizione stabile del radon; allo stesso modo è "disposto" a spendere pochissima energia per acquistare un elettrone. L'inverso vale per il fluoro, che è prossimo al completamento dell'ottetto.

La combinazione di tali proprietà prende il nome di **elettronegatività** (numero puro); sono state avanzate molteplici metodologie per il calcolo di detta combinazione, quella più ampiamente riconosciuta ed elaborata da Pauling, che produsse una propria scala arbitraria assegnando le elettronegatività al francio e al fluoro in maniera arbitraria e procedendo per calcoli successivi. L'elettronegatività, che descrive il comportamento di un atomo in relazione ai legami chimici, si evolve similmente alle altre due proprietà periodiche.

Definita con  $\Delta\chi$  ("chi") la differenza di elettronegatività tra due elementi, per valori alti di  $\Delta\chi$  i due atomi si legheranno con un legame ionico, ovvero con un trasferimento di elettroni; altrimenti, il legame sarà covalente, in cui gli elettroni vengono messi in comune.

La classificazione degli elementi in metalli e metalloidi si rispecchia in una differenza più o meno netta tra detti di elettronegatività tra detti elementi. Sapendo che l'elettronegatività cresce lungo il periodo, risulta logico che i metalli abbiano una bassa elettronegatività.

Osservando lo schema alla pagina precedente, va specificato che gli elementi in prossimità della scala, detti **semimetalli**, possono assumere un comportamento **anfotero**: ciò significa che, a seconda dell'ambiente in cui si trovano, possono assumere un comportamento acido o basico e, di conseguenza, avere una tendenza a cedere o acquistare elettroni (in particolare, se in ambiente acido l'elemento assumerà un comportamento non metallico); a contatto con elementi [non] metallici, dunque, l'elemento assumerà un comportamento non metallico [metallico].

Potendo definire l'elettronegatività come la tendenza ad attrarre gli elettroni, risulta logico che i metalli cedono facilmente elettroni ad elementi più elettronegativi.

Per  $\Delta\chi$  molto elevate, l'atomo più elettronegativo "prende" un elettrone da quello meno elettronegativo; acquistando cariche elettriche opposte i due atomi sono soggetti ad un'attrazione elettrostatica che dà luogo ad un legame ionico.



## Legami Chimici

I legami chimici si dividono in legami chimici primari e legami chimici secondari.

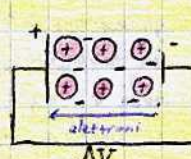
Circa i legami primari, essi si distinguono a loro volta in legami ionici, covalenti e metallici. Quest'ultima tipologia di legame è stata scoperta solo di recente.

Prima di analizzare nel dettaglio i vari legami osserviamo che, per la formula del calcolo percentuale della ionicità di un legame, non esistono legami ionici puri: sarebbe necessario un elemento con elettronegatività infinita.

$$\% \text{ di ionicità} = \left[ 1 - e^{-\left(\frac{\Delta\chi}{2}\right)^2} \right] \cdot 100$$

Esistono dunque anche dei legami chimici "misti"; il più comune è quello ionico-covalente.

## Legami chimici particolari (PRIMARI => TRA ATOMI)

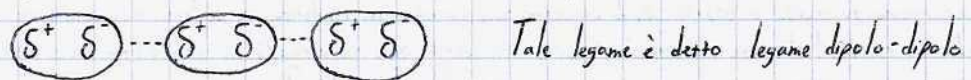
| Legame Ionico  | Legame covalente   | Legame metallico   |
|--|--|--|
| <p>Legame elettrostatico per <math>\Delta\chi</math> elevata</p> $Li \cdot + \cdot Cl = Li^+ + Cl^- = Li^+ - Cl^-$ | <p>Per <math>\Delta\chi</math> bassa o pari a 0, gli elettroni vengono condivisi tra gli atomi coinvolti nel legame. Se <math>\Delta\chi = 0</math> (o è comunque sufficientemente ridotta) il legame si dice covalente apolare (o puro); in tale legame il doppietto elettronico condiviso è mediamente al centro (si creano comunque dei dipoli istantanei in quanto gli elettroni "orbitano"). Se <math>\Delta\chi \neq 0</math>, il legame si dice covalente polare: il doppietto elettronico è mediamente spostato verso l'atomo più elettronegativo ("orbita" per più tempo) creando un dipolo permanente con una carica parziale sui due atomi.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math>H \cdot - \cdot H</math><br/>puro         </div> <div style="text-align: center;"> <math>H \overset{\delta^+}{\cdot} - \overset{\delta^-}{\cdot} O</math><br/>polare         </div> </div> | <p>In alcuni materiali metallici si osserva un movimento di elettroni, un flusso elettronico (con un allontanamento permanente degli elettroni dai relativi nuclei, cosa ritenuta impossibile); fu dunque teorizzata una nuova tipologia di legame. Supponendo che in un metallo puro gli elettroni periferici siano liberi di muoversi, ogni atomo che lo compone assume un comportamento cationico; tali atomi restano in posizione e non si respingono grazie alla presenza di una nube elettronica che, applicando una differenza di potenziale, determina un flusso ordinato di elettroni, con elettroni che sostituiscono quelli precedenti nel loro ruolo di "cuscinetti" tra cationi.</p> <div style="text-align: center;">  </div> |

I legami che si instaurano tra atomi determinano determinate caratteristiche a livello molecolare: ad esempio, la temperatura di fusione di un composto è più alta nel caso di un legame covalente, "media" per un legame ionico e "bassa" per un legame metallico.

## Legami chimici secondari (INTERMOLECOLARI)

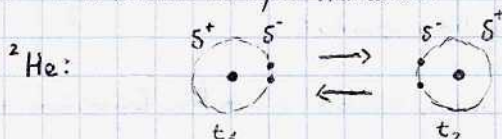
In fisica, si definisce dipolo una distanza maggiore di 0 tra il centro delle cariche positive e il centro delle cariche negative. Ciò si può osservare nel caso in cui vi siano due atomi di diverso numero atomico (numero di protoni diverso) e di diversa elettronegatività: il centro delle cariche positive si troverà più vicino all'atomo con più protoni, mentre il centro delle cariche negative sarà spostato verso l'atomo più piccolo che, tendenzialmente, ha una maggiore elettronegatività. Creandosi una distanza dipolare, tali atomi formano un dipolo permanente  $\delta^+ \delta^-$ .

Incontrando altri dipoli permanenti, per elettrostatica si crea un legame simile al legame ionico, ma con un'energia di legame nettamente inferiore, poiché non vi è una carica netta ma una carica parziale di circa 2 ordini di grandezza inferiore.



Nel caso di dipoli fluttuanti (istantanei), come nel caso della molecola di idrogeno (biatomica), dato che in diversi istanti vi sono diversi sbilanciamenti di carica si creano dei legami di natura elettrostatica con energia di legame variabile (la quale passa anche per un valore nullo); tale legame risulta molto più debole del legame dipolo-dipolo e funziona allo stesso modo. Questo tipo di legame prende il nome dallo scienziato che lo teorizzò: vengono infatti così definite le forze di Van der Waals.

Poiché i gas nobili hanno molecola monoatomica, non esistono legami primari tra atomi di questo tipo. Si formano però dei legami tra le molecole monoatomiche dei gas nobili: poiché gli elettroni "orbitano" attorno al nucleo, anche in questo caso si formano dei dipoli fluttuanti.



La teoria dei legami secondari è stata formulata in quanto descriveva bene alcune "modifiche" nelle temperature di ebollizione/liquefazione e fusione/solidificazione delle sostanze. Si noti a tal proposito che ad alta pressione o abbassando la temperatura si riducono le distanze intermolecolari, aumentando la forza dei singoli legami.

In generale, più è forte un legame chimico, più sono alte dette temperature (dalle quali è possibile ricavare l'energia di legame).

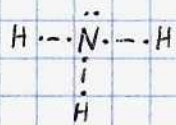
Si scoprì però che per tre particolari specie chimiche la teoria sui legami secondari non valeva, in quanto le temperature di ebollizione e fusione erano molto più elevate di quanto previsto, non seguivano l'andamento delle molecole equivalenti del loro gruppo di appartenenza.

In queste specie chimiche particolari vi sono due denominatori comuni: gli atomi che compongono queste molecole sono atomi di idrogeno e atomi degli elementi più elettronegativi della tavola periodica con almeno un doppietto elettronico nello strato di valenza (ad esempio, il Boro non appartiene a questa categoria perché possiede tre elettroni di valenza "spaiati").

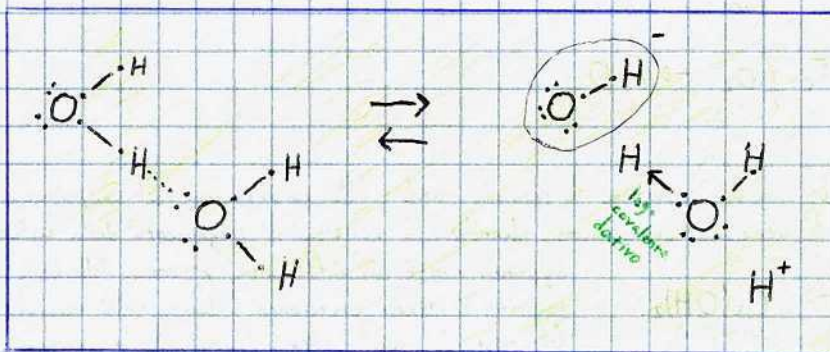
| Specie "anomala" | H <sub>2</sub> O                             | NH <sub>3</sub>                     | HF               |
|------------------|--|-------------------------------------|------------------|
| Omologhi         | H <sub>2</sub> S<br>H <sub>2</sub> Se<br>... | PH <sub>3</sub><br>AsH <sub>3</sub> | HCl<br>HBr<br>HI |

Secondo la teoria del legame dipolo-dipolo, essendo tali molecole legate da un legame debole avrebbero dovuto avere una temperatura di vaporizzazione relativamente bassa; essendo tale temperatura molto più alta del previsto deve esserci un legame più intenso, quasi al livello di un legame covalente. Essendo legato ad atomi molto

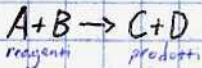
elettronegativi, l'idrogeno si trova spesso con una carica parziale positiva; esso forma dunque un legame momentaneo con un altro atomo fortemente elettronegativo e appartenente ad un'altra molecola, utilizzando in condivisione il doppietto libero di tale atomo. Questa altra molecola, trovandosi legata a troppi idrogeni, trasferisce l'"impulso" ad un altro idrogeno o ritorna alle condizioni iniziali, e così via; ne segue che si forma un legame covalente "a intermittenza" con un legame dipolo-dipolo, che dunque presenta un'energia intermedia tra i due. Questa terza tipologia di legame secondario è detta legame ponte a idrogeno.



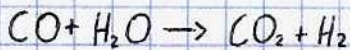
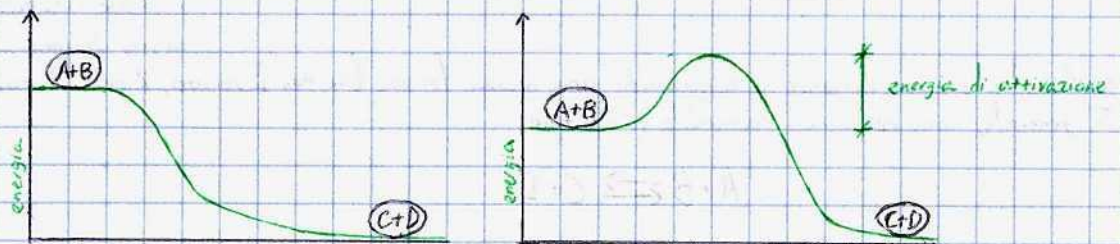
Si richiama all'"impulso" dell'orbitale



## Reazioni Chimiche



In una reazione chimica vi è sempre un passaggio di energia: in natura i fenomeni chimici avvengono perché è necessario il raggiungimento di una condizione più stabile rispetto a quella dei reagenti; i prodotti dunque si trovano a un livello energetico più basso rispetto a quello dei reagenti. Esistono due tipi di reazioni: alcune necessitano di un'energia di attivazione per avvenire, la quale è dovuta a cause esterne.



Questa reazione, utilizzata nell'industria, permette di ottenere l'idrogeno biatomico (il quale può essere ricavato anche tramite il reforming del metano (CH<sub>4</sub>)). Si osserva che tale equazione di reazione è stochiometricamente bilanciata: le moli impiegate a destra e a sinistra (in questo caso tutte pari a 1) si bilanciano, facendo valere il principio di Lavoisier (la massa infatti si conserva).

Una mole (o grammo-mole) di una specie chimica rappresenta una quantità di sostanza \* pari al peso atomico di detta specie chimica espresso in grammi.

Esempio:

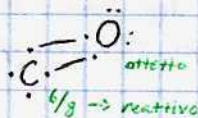
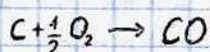
$$1 \text{ uma} = 1,661 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$P_m(\text{H}_2) = 2 \cdot 1,008 = 2,016 \text{ uma}$$

$$\Downarrow \\ 1 \text{ mol}(\text{H}_2) = 2,016 \text{ gr. di H}_2$$

Studiando le moli della reazione precedente, \*  $28 \text{ gr.}(\text{CO}) + 18 \text{ gr.}(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ gr.}(\text{CO}_2) + 2 \text{ gr.}(\text{H}_2) = 46 \text{ gr.}$  la massa si conserva

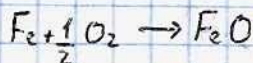
A differenza dell'anidride carbonica (gas estuffante ma inerte nell'ambiente), il monossido di carbonio è molto reattivo e letale per l'uomo anche in piccole quantità: esso si lega al gruppo eme dell'emoglobina, dando luogo a un composto detto carbossiemoglobina, che non permette l'assimilazione di ossigeno. Il monossido di carbonio si ottiene da una combustione in carenza di ossigeno.



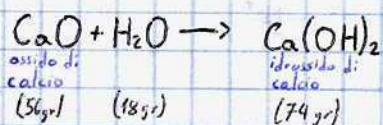
Le reazioni di combustione sono particolari reazioni di ossidazione che, catalizzate da una fonte esterna (solitamente una scintilla), reagiscono con una cinetica elevata, determinando una forte liberazione di emissione di energia (calore) in poco tempo (nei casi più violenti ciò causa esplosioni). Ultimamente si sta tentando di trovare una serie di reazioni che partendo dalla  $CO_2$  restituiscano  $C + O_2$  (come la fotosintesi), oltre alla possibilità di effettuare una combustione poco impattante per l'ambiente ma efficace, come quella dell'idrogeno:



Esistono anche reazioni di ossidazione più lente, come quella del Ferro (che sappiamo essere lenta e non esplosiva, si osserva l'ossidazione dei tendini di ferro nel calcestruzzo armato).



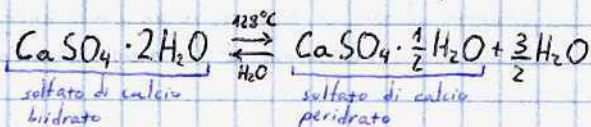
Nel corso degli studi saranno riportate le reazioni utili alla comprensione del comportamento di alcuni materiali in edilizia. Ad esempio, la reazione sottostante identifica la reazione di spegnimento della calce; tale reazione, se non viene



aggiunta acqua a sufficienza, provoca delle bolle che rovinano l'intonaco: tale la reazione è infatti esotermica (rilascia molto calore), il  $CaO$  è inoltre espansivo. Gli artisti dei secoli scorsi dunque nella preparazione dell'intonaco lavoravano con eccesso di acqua e con tempi di macerazione molto lunghi; oggi con tale procedura si ottengono intonaci di alta qualità. Per effettuare tale reazione però non

bisogna fornire un quantitativo già bilanciato: bisogna tener conto dell'evaporazione dell'acqua dovuta al calore (circa il 20%).

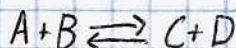
Esistono delle particolari reazioni che, in particolari ambienti, possono essere percorse "all'indietro"; esse si dicono reazioni reversibili. Il gesso, primo legante della Storia, può andare incontro a una reazione di questo tipo:



Per raggiungere la temperatura di  $128^\circ C$  basta bruciare erbe; in tal modo è possibile riciclare il gesso che, avendo perso acqua, diventa sgranoso e assorbe  $H_2O$ ,

reindurendosi successivamente e acquisendo una nuova forma (se non lavorato, il gesso è molto friabile).

In generale, una reazione reversibile è del tipo:

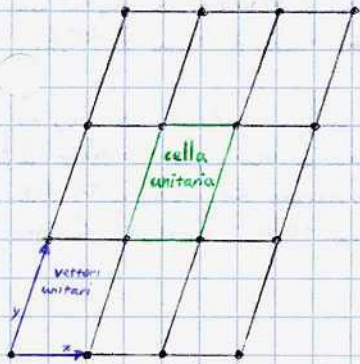


Tornando al discorso sui materiali, siamo portati a credere che essi siano tutti solidi in quanto posseggono una forma propria e un volume proprio. In realtà alcuni materiali (come il vetro e la plastica) sono allo stato "condensato", hanno cioè una struttura più simile a quella dei liquidi, ma hanno un'elevatissima viscosità; materiali di questo tipo vengono detti liquidi sottoraffreddati (non solidificano sotto la temperatura di fusione, ma aumentano in viscosità), che possiedono le stesse proprietà apparenti dei solidi. Questa condizione logicamente incide sulla scelta e sull'utilizzo di tali materiali in particolari condizioni ambientali.

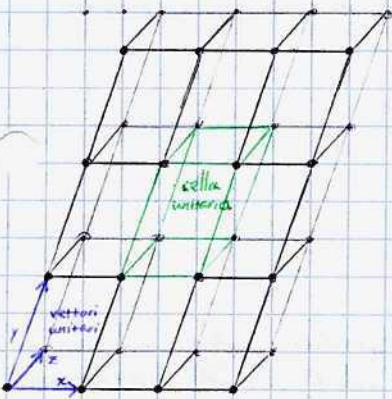
Occorre ridefinire il concetto di solido: l'unica proprietà dei solidi propriamente detta è quella di possedere una struttura ordinata.



# Struttura Ordinata (o a geometria regolare)



Posizioni di un generico reticolo cristallino planare immaginario (le linee sono legami ideali, non legami)



Posizioni di un generico reticolo cristallino tridimensionale

in quanto la loro struttura risulta essere più "resistente", essendo costituita da legami primari; come si può immaginare tali solidi vengono ulteriormente classificati in base alla tipologia di legame.

Osservando gli schemi a lato, risulta elementare vedere che, per assumere una struttura ordinata in tre dimensioni, un determinato solido deve avere una struttura ordinata anche sulle disposizioni planari che la compongono.

Risulta anche possibile individuare dei parametri che si ripetono nel reticolo, i quali lo caratterizzano: essi sono la cella unitaria (che si ripete) e i vettori unitari (identificano la distanza tra due posizioni lungo una delle direzioni).

Ulteriore osservazione: in questo caso, una generica posizione è comune a 4 celle planari e 8 celle tridimensionali.

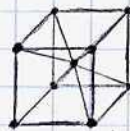
Avvicinando più piani a distanza regolare risulta dunque possibile identificare una cella elementare tridimensionale e un terzo vettore unitario.

In natura, comunque sono disposti gli atomi o le molecole che le compongono, le strutture dei solidi sono sempre riconducibili a 14 diverse tipologie, dette **reticoli di Bravais**; ciò che può variare rispetto a tali modelli ideali sono alcuni parametri di cella (angoli/spigoli...).

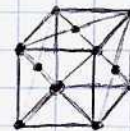
Tra i reticoli di Bravais, i più importanti per lo studio dei materiali impiegati in edilizia sono solo 3:



Struttura cubica semplice



Struttura cubica a corpo centrato



Struttura cubica a faccia centrata

Le ultime due possono essere assunte dal ferro a seconda della temperatura.

I solidi possono avere strutture costituite da atomi (solidi reticolari, legami primari nella struttura) o da molecole (solidi molecolari, vi mentrano i solidi costituiti da gas nobili poiché tali atomi li si considera molecole monoatomiche; la struttura si ottiene attraverso legami secondari). Solitamente, in edilizia si preferiscono i primi ai secondi in quanto la loro struttura risulta essere più "resistente", essendo costituita da legami primari; come si può immaginare tali solidi vengono ulteriormente classificati in base alla tipologia di legame.

| Solido     | Legame           | Unità Strutturale                | Esempi  |
|------------|------------------|----------------------------------|---|
| reticolare | Covalente        | R3D, planare, a catena           | Diamante, grafite, polimero $S_n$                     |
|            | Metallico        | Solo R3D (massima compattazione) | Metalli   |
|            | Ionico           | R3D, strato (planare)            | Sali binari (NaCl), ossidi                            |
|            | Ionico-covalente | R3D, strato                      | Sali ternari (CaCO <sub>3</sub> ), silicati (argille) |
| molecolare | secondario       | catena molecola                  | $S_8$ , $H_2O(s)$ , $Cl_2$ , gas nobili               |

R3D: reticolo tridimens.

strato = unità planare

catena = 1 dimensione

Logicamente, esistono dei casi particolari che non sono stati inclusi in tabella; si sarebbe altrimenti costruita una tabella molto complessa, composta principalmente da casi molto rari.

Le strutture ordinate possono essere descritte in relazione a due parametri numerici:

**Numero di Coordinazione:** corrisponde al numero di particelle che circondano una determinata posizione, la quale è a diretto contatto (in legame) con esse.

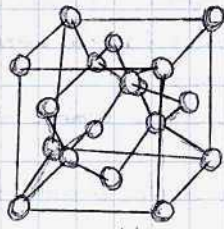
**Fattore di Impacchettamento:** Utile in relazione ai metalli, è un numero puro ottenuto dal rapporto tra il volume proprio delle particelle e il volume del poliedro che le contiene.

↳ volume tutti i volumi (anche parziali) delle particelle contenute nel poliedro.

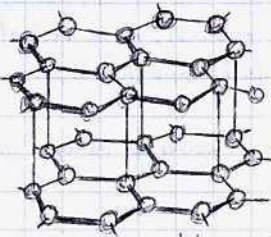
## Struttura dei Solidi Covalenti - Il Carbonio

Ricordando le possibili ibridazioni del carbonio, si osserva che il carbonio  $sp^3$  ha 4 elettroni di valenza; nei legami con altri atomi del genere essi assumono una struttura tetraedrica tridimensionale, con atomi angoli di legame di  $109,5^\circ$ .

Legandosi altre volte (più tetraedri) esso assume una conformazione simile a quella cubica a facce centrate, cui si "aggiungono" altri 4 atomi sulle diagonali del cubo; considerando i piani ottenuti dalla proiezione di tali diagonali sulla base, su uno dei piani troveremo due atomi a  $1/4$  della diagonale, mentre sull'altro due atomi a  $3/4$  di essa (basso-alto e viceversa). Questa particolare struttura è la base costitutiva del diamante.



struttura del  
Diamante

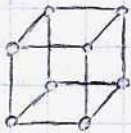


struttura della grafite

Nel caso dell'ibridazione  $sp^2$ , gli atomi si legano secondo una struttura planare esagonale a strati (grafite), con un legame covalente-metallico (passa corrente) e uno con carattere secondario tra i piani (per questo si sfaldano); la grafite è uno dei pochi materiali ceramici con conducibilità elettrica (direzionata lungo i piani, non li attraversa, materiali di questo tipo si dicono anisotropi, in quanto cambiano le loro proprietà a seconda dell'orientamento).

## B Struttura dei Solidi Metallici

Ricordiamo che i solidi metallici hanno compattazione massima, partendo da una disposizione quadrata nel piano e sovrapponendovi una disposizione analoga (assimilando gli atomi a sfere otterremmo cubi di lato  $2R$ ) si ottiene una cella cubica semplice, che però non coincide con la struttura più compatta: è necessario ottenere una struttura a corpo/facce centrate, vanno allargati gli spazi sui piani e stabilzare gli strati, recuperando spazi.

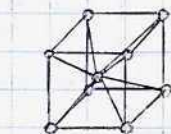


cubica semplice

$$\text{Fattore di Impacchettamento (FI)} = \frac{4 \pi r^3}{3} \cdot \frac{1}{8 \cdot (2r)^3} = \frac{\pi}{6} = 0,52$$

$\downarrow$   
 8 spicchi  
 di  $1/8$  di sfera

Si osserva che si elide  $r$ , dunque tale modello evolve allo stesso modo a prescindere dalle dimensioni.



cubica a  
corpo  
centrato

Sappiamo che la diagonale è pari a  $4R$  (supponiamo che le sfere siano adiacenti); il volume proprio delle particelle è pari a quella di 2 sfere. Sapendo che la diagonale di un cubo è pari a  $\sqrt{3}l$ ,

$$l = \frac{D}{\sqrt{3}} \Rightarrow V = \frac{D^3}{3\sqrt{3}} = \frac{64R^3}{3\sqrt{3}}$$

$$FI = \frac{1}{8} \pi r^3 \cdot \frac{8\sqrt{3}}{64R^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

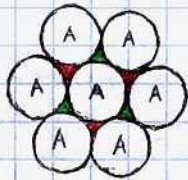
Stendendo l'angolo di proiezione otteniamo che:

$$l = \frac{D}{\sqrt{3}} = \frac{4\sqrt{3}R}{3} \approx 2,3R > 2R$$

$\downarrow$   
cubica simpl.

~~Si osserva~~ In natura, solo il Polonio assume struttura cubica semplice.

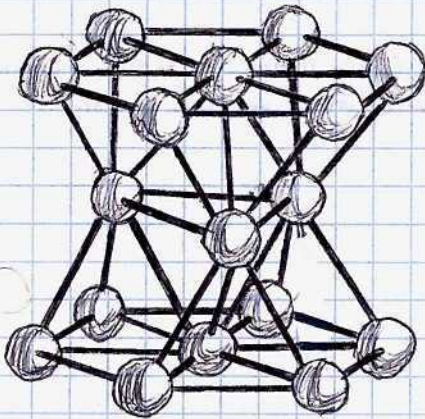
Partendo da una disposizione planare esagonale è possibile raggiungere un impaccettamento più elevato rispetto alla disposizione quadrata (defatti la più compatta nel piano).



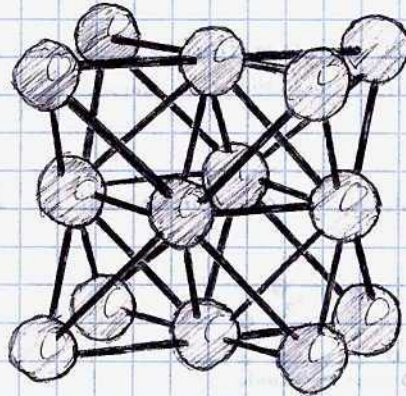
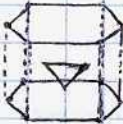
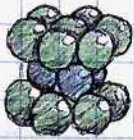
■: aggregazione a strato B  
 ■: aggregazione a strato C

Nella tridimensionalità, i vari strati si aggregano nelle 6 depressioni alternate a 3 a 3 (non è infatti fisicamente possibile che due atomi adiacenti occupino posizioni lacune adiacenti).

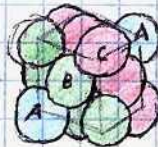
Nel caso in cui si ottenga una sovrapposizione A-B-A-B-AB sistematica si ottiene una struttura esagonale compatta, mentre aggiungendo un terzo strato disallineato e ottenendo dunque una sovrapposizione di tipo A-B-C-A-B-C sistematica si ottiene una struttura cubica a facce centrate.



Struttura Esagonale Compatta



Struttura cubica a facce centrate



Alle volte, tali stratificazioni possono presentare dei difetti, che a volte hanno un risvolto positivo in edilizia; ad esempio può esservi un'inclusione di impurezze (di natura chimica, ma non solo): un particolare atomo diverso da quelli del reticolo può sostituirsi a uno degli altri atomi o posizionarsi all'interno delle lacune presenti nelle strutture.

Nel caso dei metalli, grazie a questi fenomeni si ottengono le leghe (il carbonio si posiziona nelle lacune del ferro).

La struttura cubica a facce centrate presenta lacune tetraedriche e ottaedriche (più piccole) sugli spigoli.

Tali lacune si trovano al centro delle relative forme, essendo la lacuna tetraedrica al centro di un tetraedro essa risulterà logicamente più piccola di una lacuna ottaedrica. Tra le

due, risulterà di particolare interesse la lacuna ottaedrica, soprattutto in relazione alle leghe metalliche. Nelle strutture compatte, vale la seguente regola: il numero di lacune ottaedriche contenute nella struttura è pari al numero di atomi netto della struttura; le lacune tetraedriche sono invece di numero pari al doppio del numero netto di atomi nella struttura.

Nella struttura cubica a corpo centrato (altra struttura importante nello studio dei materiali), vi sono più lacune (la struttura è infatti meno compatta), ma risultano essere di forma irregolare: l'ottaedro è "schiacciato" ai vertici, comportando uno spigolo di base più grande e di conseguenza una sfera (atomo) inscrivibile più piccola. Ciò determina una minore propensione degli atomi di ammettere difetti interstiziali nella struttura.

| Struttura               | Abbreviazione | Fattore di Impaccettamento | Numero di Coordinazione |
|-------------------------|---------------|----------------------------|-------------------------|
| Cubica Semplice         | CS            | 0,52                       | 6                       |
| Cubica a Corpo Centrato | CCC           | 0,68                       | 8                       |
| Esagonale compatta      | EC            | 0,74                       | 12                      |
| Cubica a facce centrate | CFC           | 0,74                       | 12                      |

| Struttura | nA | LO | LT |
|-----------|----|----|----|
| CFC       | 4  | 4  | 8  |
| EC        | 6  | 6  | 12 |
| CCC       | 2  | 3  |    |

numero atomi  
 lacune ottaedriche  
 lacune tetraedriche

### Solidi Ionici

Sono solidi reticolari, senza una vera e propria molecola; ne viene fornita la formula minima. Tra questi, il più semplice è il NaCl: gli ioni assumono una struttura cubica a facce centrate nelle cui lacune ottaedriche si trovano i cationi; ogni cella risulta strutturalmente bilanciata.

Essendo il catione leggermente più grande di quanto ammissibile da una lacuna ideale, esso distanzia gli atomi di carica uguale non permettendone il contatto.



# Difetti nei Solidi

I reticoli regolari studiati finora non sono altro che modelli ideali delle effettive strutture dei solidi; in realtà vi sono diversi difetti, classificati in più categorie.

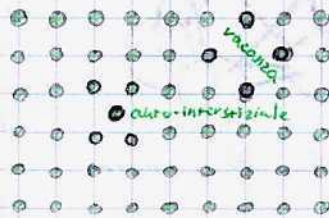
| Di Punto                          |                                   | Di Linea                | Di superficie  | Spaziali            |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--|---------------------|
| natura fisica                     | natura chimica                    |                         | • Bordo del grano:<br>con esterno e tra<br>cristalli | strutture<br>Amorte |
| • Vacanza<br>• auto-interstiziale | • Sostituzione<br>• Interstiziale | • A spigolo<br>• A vite |  |                     |

Tali difetti, rappresentati graficamente con una griglia di posizioni, in realtà sono relativi ad una posizione media, poiché tutti gli atomi posti ad una temperatura superiore a 0 K hanno una certa

energia cinetica, oscillano intorno a detta posizione media; anche in un solido è dunque possibile osservare un movimento di atomi, detto **diffusione**.

**Difetti di Punto:** Possono essere di natura fisica o di natura chimica: i primi sono di tipo strutturale, con atomi della stessa specie chimica del reticolo; i secondi sono dovuti alla presenza di atomi diversi da quelli presenti nel reticolo.

I difetti di natura fisica possono essere **auto-interstiziali** o di **vacanza**:



I difetti di natura chimica possono essere **interstiziali** o di **sostituzione**:



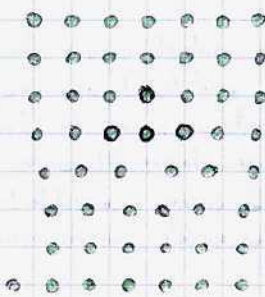
All'allontanarsi dal punto interessato si torna ad un reticolo "regolare"

**Difetti di Linea:** Anche noti sul nome di **dislocazioni**, si estendono monodimensionalmente nel reticolo (lungo una linea, appunto).

I difetti a **spigolo** presentano un filare di atomi con un legame in meno; ciò li pone in una condizione energetica sfavorevole (più energia); questo difetto rende il materiale più duttile e lavorabile. Nella rappresentazione grafica riportata di seguito è rappresentato un piano perpendicolare al senso di percorrenza di tale dislocazione.

I difetti a **vite**, che solitamente avvengono in seguito all'utilizzo del materiale, spesso in seguito a torsione, determinano una dislocazione dei piani secondo una geometria elicoidale intorno ad una linea, detta **asse dell'elicaide**. Questo difetto avviene agevolmente nei materiali metallici, che presentano legami adirezionali.

All'allontanarsi dalle linee di dislocazione si torna ad una geometria regolare



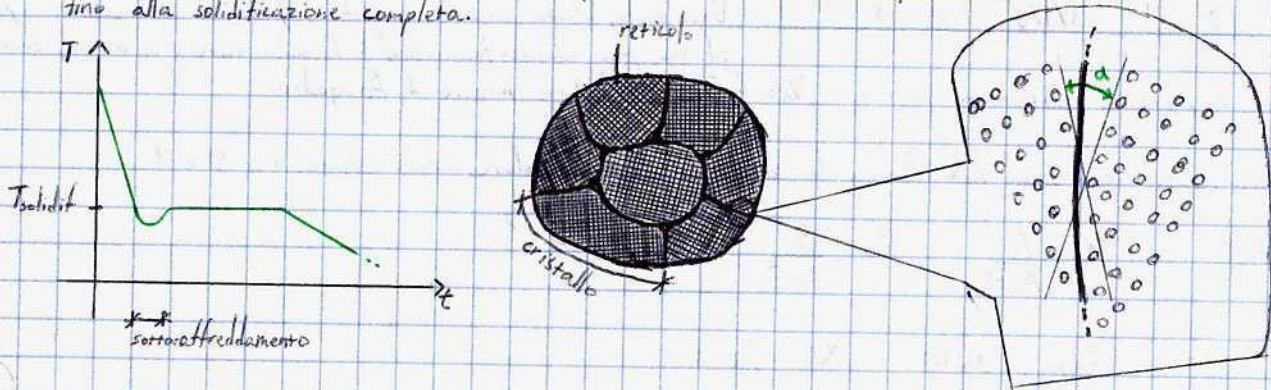
Dislocazione a spigolo



Dislocazione a vite

**Difetti di superficie:** anche noti come bordo del grano, avvengono sulla superficie del materiale (a contatto con l'esterno) o tra un cristallo e l'altro all'interno di un materiale (i materiali sono spesso sistemi policristallini).

Nei materiali metallici, tali cristalli diversi si formano durante la solidificazione del fuso: scambiando calore con l'esterno, il fuso si raffredda fino a raggiungere la temperatura di solidificazione, ma non va immediatamente in pausa termica: inizialmente vi sarà una fase di sottoraffreddamento, detta nucleazione, durante la quale si formano i primi nuclei di cristallizzazione (celle elementari) che potranno aggregarsi (o rotolare infatti i primi "grumi" nel fuso) o scontrarsi e rompersi. Successivamente, inizia la fase di accrescimento; all'aumentare dell'aggregazione dei nuclei, diminuisce la probabilità che essi si rompano, aumentando il volume dei cristalli fino alla solidificazione completa.

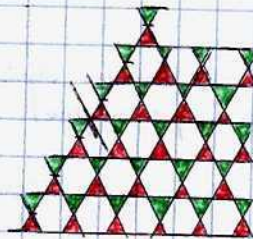
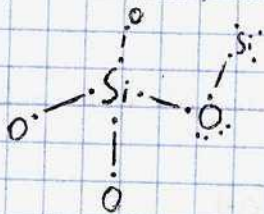


**Difetti spaziali:** A differenza degli altri, non vi è più alcun tipo di ordine, si perde la caratteristica propria dei solidi; tali strutture (amorte) possono essere però considerabili come strutture solide anomale.

Ad esempio, il biossido di silicio può assumere sia una conformazione cristallina che amorfa; esso si aggrega in strutture tetraedriche connesse "per la punta" e dunque "snodabili"; in certe condizioni si aggregano con angoli precisi, come la silice cristallina (quarzo); ciò avviene poiché tale  $SiO_2$  ha subito una storia termica tranquilla, con una conformazione esagonale planare con la quarta punta alternativamente verso l'alto o verso il basso.

La silice amorfa ha invece una storia termica travagliata, con esplosioni e sbalzi termici (porcellana); con essa si fabbricano i vetri.

Alla stessa modo, anche i polimeri hanno una struttura disordinata.



Disposizione alternata di tetraedri di  $SiO_2$  nel piano (disordinata)

## Proprietà chimiche e fisiche dei materiali

Le più utili ai fini del corso sono elencate nella seguente tabella:

| Proprietà Chimiche                           | Proprietà Fisiche: il materiale non subisce rotture di legami |
|--|---|
| Solubilità → dissoluzione, rottura di legami | densità e peso specifico                                      |
| Reattività Chimica                           | porosità  |
|  | capacità termica e calore specifico                           |
|  | conduttività termica  |
|  | dilatazione termica   |
|  | irraggiamento termico   |

**Solubilità:** Capacità di un soluto di sciogliersi in un dato solvente per dar luogo ad una soluzione

**Soluzione:** Prodotto della dispersione omogenea delle molecole (o degli ioni) di una sostanza detta soluto nelle molecole di una sostanza, detta solvente; nella soluzione non è possibile distinguere le molecole delle diverse componenti.

|          | Soluzioni: stati di aggregazione |                      |        |
|----------|----------------------------------|----------------------|--------|
|          | Gassose                          | Liquide (più comuni) | Solide |
| Solvente | g                                | l                    | s      |
| Soluto   | g                                | s/l/g                | s      |

La composizione di una soluzione, ovvero la quantità relativa delle sue componenti, viene definita quantitativamente mediante la concentrazione, che viene espressa in unità fisiche (peso, massa, volume) o chimiche (moli).

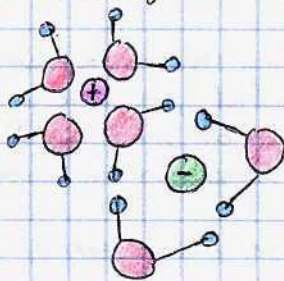
Una mole, definita come la quantità in grammi di una sostanza pari al suo peso atomico/molecolare di formula espresso in u.m.a., contiene un numero di particelle esattamente pari a  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ , detto numero di Avogadro.

Incontreremo spesso nello studio delle soluzioni la cosiddetta frazione molare, sempre compresa tra 0 e 1

$$S = A + B \quad X_A = \frac{A}{A+B}; \quad X_B = \frac{B}{A+B} \quad X_A + X_B = 1$$

$$X_A\% = X_A \cdot 100 \quad X_B\% = X_B \cdot 100$$

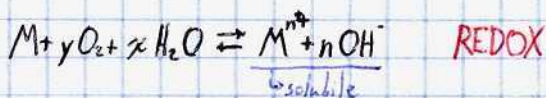
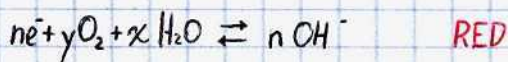
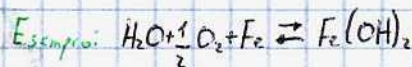
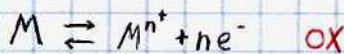
**Solubilità di solidi ionici in acqua:** inizialmente richiede energia per separare gli ioni del reticolo (energia reticolare); successivamente gli ioni coordinano alcune molecole d'acqua liberando energia (energia di solvatazione/idratazione)



⇒ energia di solvatazione

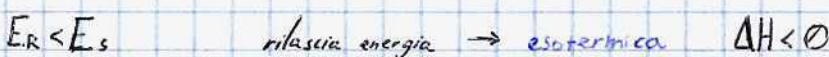
**Solubilità di solidi covalenti in acqua:** pressoché nulla; i legami covalenti sono molto forti e richiedono hanno un'elevata energia reticolare.

**Solubilità di solidi metallici in acqua:** è un fenomeno chimico-fisico, anche detto corrosione, che avviene mediante una reazione di ossidoriduzione (richiede dunque ossigeno)



## Reattività Chimica

Le reazioni chimiche si classificano in varie categorie a seconda di diversi criteri. Dal punto di vista del calore (o Entalpia), esse sono così classificate (supposte che avvengono durante solubilizzazione ⇒ e. reticolare / di solvatazione)



Si ricorda che il calore è una forma di energia.



La reattività chimica è importante per studiare:

- Produzione e lavorazione dei materiali
- Pesa in opera di alcuni materiali (leganti)
- Fenomeni di degrado/passivazione (Ferro/Alluminio e relative ossidazioni)

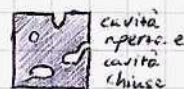
Essa dipende principalmente dalla natura chimica dei solidi e dalla struttura atomica di tali solidi (i solidi amorfi sono solitamente più reattivi di quelli con struttura ordinata; si consideri a tal proposito la silice  $\text{SiO}_2$ )

## Porosità dei Materiali

In ogni materiale esiste sempre una frazione del suo volume occupata da piccole cavità (aperte o chiuse a seconda che siano comunicanti o no con l'esterno). In edilizia, i materiali porosi vengono tipicamente usati come isolanti termici o acustici; oltre che per alleggerire il calcestruzzo (primi furono i romani con gli strati superiori della cupola del Pantheon, alleggeriti con pomice e lapilli).

La porosità è definita mediante il rapporto  $\frac{\text{Volume delle cavità}}{\text{Volume totale}} \Rightarrow \text{Porosità } \% = \frac{V_{\text{cav}}}{V_{\text{tot}}} \cdot 100$

La somma tra  $V_{\text{cav}}$  e  $V_{\text{tot}}$  si dice volume apparente.



Per lo studio dei materiali, risulterà utile considerare densità e peso specifico:

$$\delta = \frac{m}{V}$$

$$\gamma = \frac{P_{\text{peso}}}{V} = \delta \cdot g$$

$\delta$  ↑ metalli (compattaz. maggiore)  
ceramici  
organici (polimerici)

$\delta$  dipende dalla temperatura e dalla natura chimica del materiale (massa/raggio atomico, numero di coordinazione);  
 $\gamma$  dipende anche da  $g$  (dunque dalla posizione)

La porosità riduce il peso specifico dei materiali e favorisce l'isolamento termico e acustico, MA inficia le proprietà meccaniche e favorisce l'isolamento termico e acustico; fenomeni di degrado, poiché <sup>(i pori)</sup> riducono la sezione resistente (fungono da micro/macro cricche  $\Rightarrow$  frattura fragile) e permettono la permeazione di sostanze aggressive.

## Proprietà Meccaniche dei Materiali

Sono le più importanti proprietà da considerare in campo strutturale, influiscono sul comportamento meccanico del materiale (come il materiale reagisce ai carichi (forze) applicati su di esso) il quale dipende a sua volta da:

- entità della forza
- tipo di materiale
- geometria del corpo

metallo, ceramico, polimerico, composito  
(aspetto non analizzato nel corso di TMCA, ma in SDC/TdC)

• Comportamento elastico del materiale: Se a un materiale è applicata una forza sufficientemente piccola, il corpo si deforma ma la deformazione è completamente recuperata quando viene rimossa la forza.



Tipicamente la sezione diminuisce con l'allungamento e viceversa.

Il comportamento elastico di un materiale è importante per il progettista, poiché le strutture sono progettate per lavorare nel campo elastico.

- **Comportamento plastico** del materiale: aumentando la forza applicata (in modulo), il materiale subisce una deformazione maggiore che non viene recuperata ~~o~~ completamente al rimuovere della forza. Tipicamente, la deformazione plastica aumenta il modulo della forza limite necessaria a provocare la frattura.



Il comportamento plastico di un materiale è importante per il produttore; lo si sfrutta in fase di lavorazione/produzione per imprimere la forma desiderata all'oggetto.

- **Frattura**: Applicando una forza sufficientemente elevata al corpo, esso si divide in due o più parti. Ciò può anche avvenire a fatica, ovvero applicando una forza di ridotta intensità ma costante o ripetuta nel tempo.

## Prove Meccaniche

| Prove statiche                        | Prove dinamiche  |
|---------------------------------------|--|
| carico costante                       | Prove cicliche: il carico varia tra un valore minimo e massimo per un numero di volte elevato  |
| carico lentamente crescente nel tempo | Prove ad urto: il carico viene applicato molto rapidamente allo scopo di verificare la capacità del materiale di assorbire l'energia dell'impatto. |

Dalla diversità delle prove sopra elencate si deduce che spesso a seconda della velocità con cui si applica il carico cambia il comportamento del materiale.

## Prova di Trazione

statica: si aumenta il carico progressivamente nel tempo.

Come parametri non s'impiegano "forza" e "dilatazione", dipendenti dalla geometria del provino, ma due grandezze che permettono di caratterizzare il materiale a prescindere dalla sua forma e dimensione:

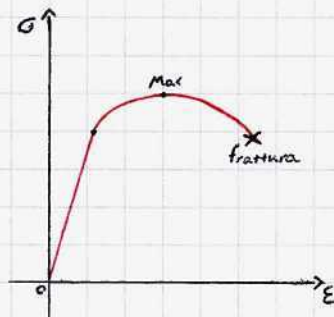
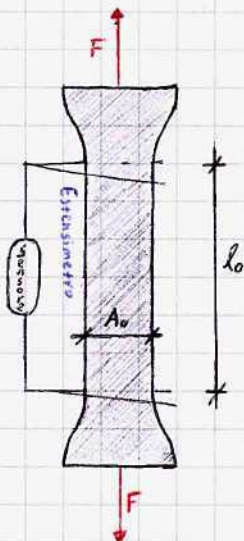
$$\text{Sforzo nominale } \sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{ } \rightarrow \text{ sezione iniziale}$$

$$\text{Deformazione nominale } \epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{ } \rightarrow \text{ lunghezza iniziale}$$

Il termine "nominale" indica che tali grandezze sono riferite a delle condizioni iniziali (sezione e lunghezza). Essendo indipendenti dalla geometria del provino, tali grandezze permettono di studiare il materiale.

L'aumento del carico avviene lentamente, a velocità costante di deformazione (bisogna seguire le varie norme codificate). A tale scopo si utilizza un particolare dispositivo dotato di una morsa che applica la forza, un estensimetro (sensore legato a due pinze che aderiscono al campione grazie a minuscole tacche che non inficiano significativamente le caratteristiche meccaniche del materiale) e un dinamometro.

La sezione del campione varia per aderire alla morsa



Il diagramma qui riportato (generico) caratterizza il comportamento del materiale all'aumentare del carico: Nel tratto "lineare" iniziale il materiale assume un comportamento elastico; nel tratto curvo va incontro a deformazione plastica fino al punto di massimo, in cui il campione va incontro a strizione: la deformazione plastica non è più uniforme; la diminuzione della sezione è accentuata in una zona localizzata in un punto più o meno centrale della lunghezza.

Questo grafico, detto grafico sforzo-deformazione nominale (o ingegneristica) permette di ricavare facilmente le informazioni utili al progetto. Il grafico sforzo-deformazione reale, riferito alla forza (riferita alla sezione istantanea) e all'allungamento (riferito alla lunghezza istantanea) è monotono (concavo verso il basso) e non permette di ricavare facilmente le informazioni a noi utili; richiede inoltre di strumentazioni assai complesse per effettuare la misurazione.

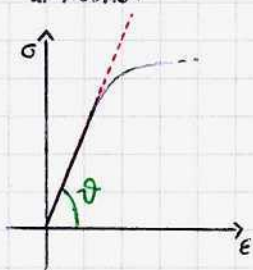


La diminuzione di sforzo nominale nel tratto finale è dovuta alla riduzione della sezione resistente per strizione; in realtà all'aumentare dell'allungamento il materiale diventa più resistente; per questo motivo il grafico sforzo-deformazione reale è monotono crescente.

## Analisi del grafico sforzo-deformazione ingegneristico di prove a trazione

### ① Fase elastica

Il primo tratto del grafico, tipicamente pressoché lineare, rappresenta la fase di elasticità lineare. Graficamente, tale porzione di grafico è assimilabile ad una retta passante per l'origine, descritta analiticamente mediante la legge di Hooke:

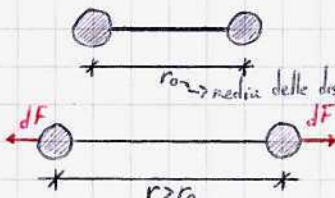


$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

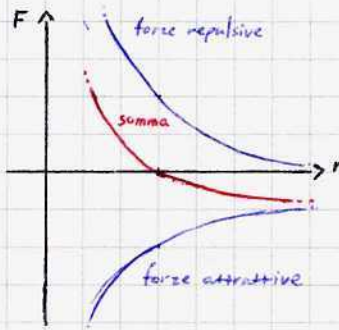
$E$  → adimensionale  
 $E$  → costante elastica / Modulo di Young / rigidità del materiale;  $E = \tan \phi$  tangente nel punto iniziale della curva

#### Meccanismo atomico di deformazione elastica

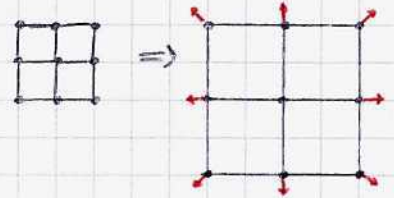
A livello atomico, una minuscola porzione della forza applicata al campione agisce su due atomi legati tra loro, allontanandoli (avvicinandoli in caso di compressione); se di intensità sufficientemente bassa, ovvero se  $\Delta F < \text{forza di legame}$ , non si romperanno i legami chimici e al rimuovere della forza si tornerà alle condizioni iniziali di equilibrio. Si ricorda che le condizioni di equilibrio sono in realtà condizioni medie a causa della cinetica degli atomi ( $T > 0\text{K}$ ); ottentate come equilibrio tra le forze repulsive (nucleo-nucleo/elettrone-elettrone) e attrattive (nucleo-elettrone) dei due atomi.



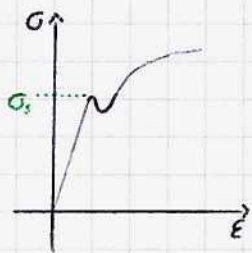
$r_0$  → media delle distanze durante all'oscillazione degli atomi



Logicamente, tale effetto va anche considerato su scala reticolare:

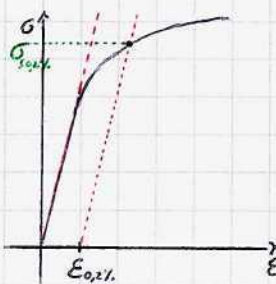
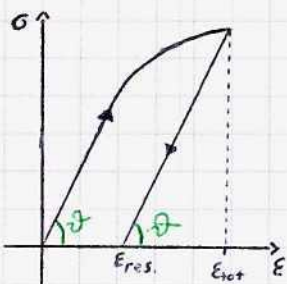


### ② Snervamento: inizio della fase plastica



Spesso (ad esempio in buona parte degli acciai) in occasione dello snervamento si osserva un punto di massimo relativo nel grafico sforzo-dilatazione ingegneristico; tale punto viene detto carico di snervamento ( $\sigma_s$ ), al quale succede una curva che ha delle oscillazioni dovute al sistema di controllo dell'apparecchiatura di misura che ricalibra la macchina (negli strumenti odierni infatti queste oscillazioni sono praticamente impercettibili).

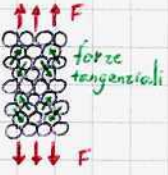
Alcuni materiali invece non hanno un carico di snervamento facilmente deducibile dalla curva poiché essa è dotata di un unico massimo relativo nel punto di strizione; in tal caso si considera il carico di snervamento convenzionale a 0,2% ( $\sigma_{0,2\%}$ ), ovvero alle 0,2% di  $\epsilon\%$  ( $\epsilon = 0,002$ ). Tale convenzione è stata fissata poiché nella scaria dello sforzo  $\epsilon$  si scarica lungo una retta di angolo  $\phi$  (in qualunque punto, almeno fino alla strizione), tornando a 0 se in fase elastica o determinando una deformazione residua, pari alla deformazione totale ridotta di quella elastica. Per convenzione, una deformazione residua minore o uguale a 0,2% è considerata trascurabile.



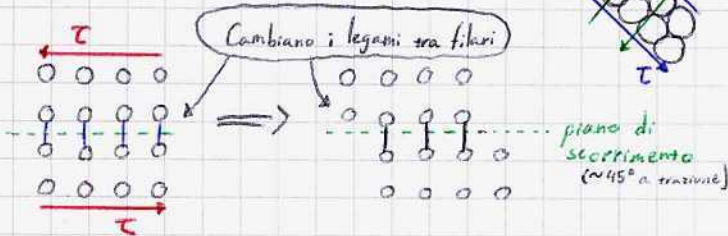
### 3) Fase plastica.

Quando la forza è maggiore di quella necessaria per lo snervamento, si iniziano a rompere i legami chimici preesistenti e se ne formano di nuovi, alterando permanentemente la struttura del materiale.

#### Mechanismo storico di deformazione plastica



Le forze di trazione si scompongono in forze tangenziali tra loro ortogonali, le quali hanno intensità massima a  $45^\circ$ . Nel reticolo si formano degli sforzi di taglio  $T$  (coppia di forze che agiscono su rette parallele non coincidenti).

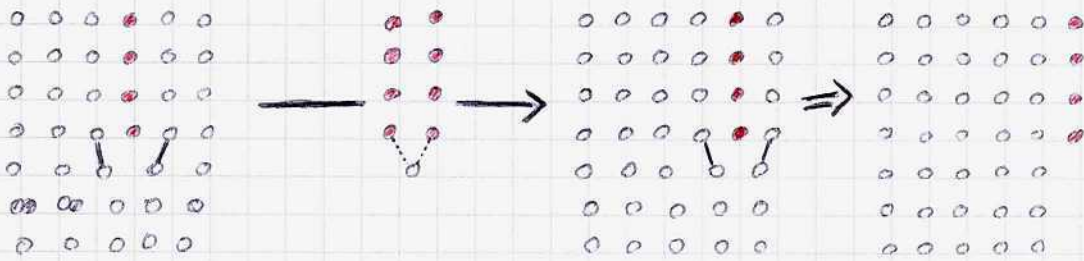


Le forze ad angolazioni diverse da  $45^\circ$  sono solitamente meno frequenti/intense e dunque trascurabili. Logicamente, come vedremo più avanti, alle volte l'angolo effettivo non è esattamente a  $45^\circ$ : ciò dipende dall'angolazione dei piani che hanno la maggior densità planare di atomi, poiché scivolano più facilmente (nella struttura FCC tale piano è quello esagonale diagonale; nella

EC è il piano con la base esagonale; con tali nozioni è possibile creare materiali fortemente anisotropi.

Con la deformazione plastica si osserva dunque uno strarimento dovuto agli sforzi di taglio. Il carico teorico necessario ad attuare tale deformazione è in realtà di circa due ordini di grandezza superiore all'effettiva forza necessaria per tale operazione: ciò perché il calcolo teorico si riferisce ad una struttura ideale, mentre nella realtà sono sempre presenti dei difetti.

In particolare, il difetto a spigolo (frequente nei materiali metallici) abbassa notevolmente tale forza: ciò perché il difetto inizialmente



si sposta nel reticolo del cristallo attraverso la rottura di un singolo legame localizzato nella zona del difetto (molto meno del caso ideale, in cui sarebbe stato necessario rompere tutti i legami sul piano di scorrimento). Con tale spinta inoltre si possono

creare ulteriori difetti locali che concorrono ulteriormente a tale fenomeno.

Applicando uno sforzo  $T$  che permette l'avanzamento, teoricamente con tale sforzo sarebbe possibile provocare ulteriori avanzamenti fino alla frattura. In realtà, come sappiamo, ciò non avviene: a causa dei difetti, la resistenza del materiale aumenta all'aumentare dello sforzo; quando i difetti di spigolo arrivano al bordo del grano essi non aiutano più lo scorrimento e la forza aumenta progressivamente; tale blocco al movimento delle dislocazioni prende il nome di **incrudimento**, è dovuto a una differente inclinazione dei piani reticolari di due cristalli; il materiale diventa meno deformabile e dunque più resistente, fino ad assumere un comportamento plastico.

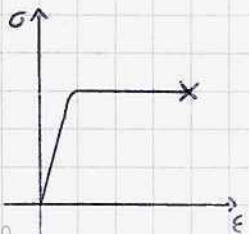


grafico sforzo-deformazione ideale (non esistono diagrammi del genere nella realtà a causa dei difetti)

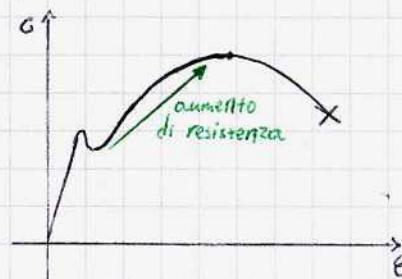
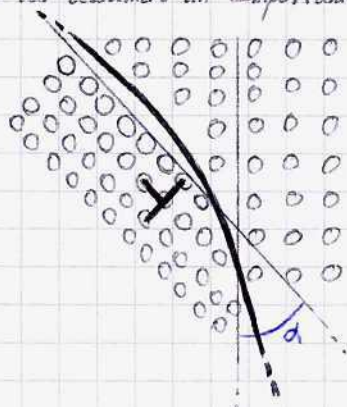


grafico sforzo-deformazione ingegneristico di un materiale reale

La dislocazione può essere bloccata anche se si incontrano due dislocazioni a causa di una differenza di angoli dei piani di scorrimento, provocando un accumulo di dislocazioni; ciò porta all'incrudimento.

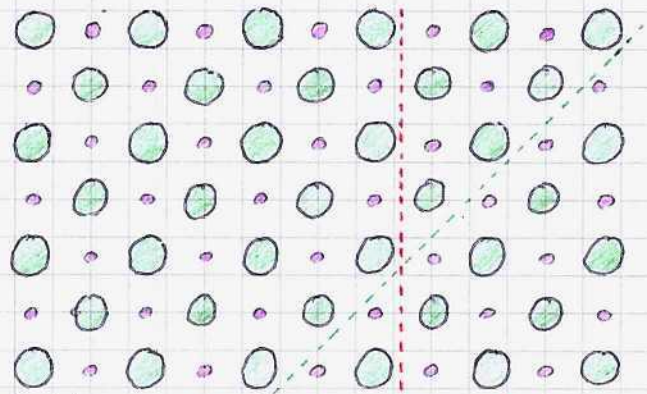
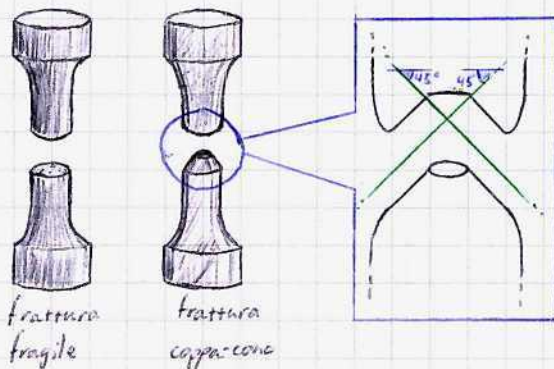
## ④ Frattura

A seconda del comportamento del materiale assume diverse caratteristiche:

- Frattura fragile: avviene senza (o con poca) deformazione plastica, in pratica prima dello snervamento; tipica dei materiali ceramici, determina delle superfici di frattura piane, di sezione uniforme. Essa è dovuta alla presenza di micro-vuoti nel materiale.
- Frattura duttile: accompagnata da un' apprezzabile deformazione plastica (tipica dei materiali metallici), determina delle superfici curve in prossimità della strizione, con la tipica frattura coppa-cono dovuta alla azione degli sforzi a  $45^\circ$ . Si osserva che la "coppa" e il "cono" hanno delle terminazioni piatte; ciò perché per incrudimento il materiale ha assunto un comportamento fragile, poiché nella propagazione dei difetti si formano delle cricche in prossimità della strizione.

Oltre alla lavorazione, tali fratture dipendono dal tipo di legame: essendo direzionale, il legame covalente determina un comportamento fragile, mentre il legame metallico (adirezionale) determina un comportamento duttile.

Il legame ionico a livello teorico dipende dalla direzione dei piani di scorrimento, ma essendo un materiale composto da più cristalli orientati diversamente in realtà si osservano delle microfratture che si propagano progressivamente.



Studio del comportamento a trazione di un solido ionico ideale

slittamento possibile (su questo cristallo)

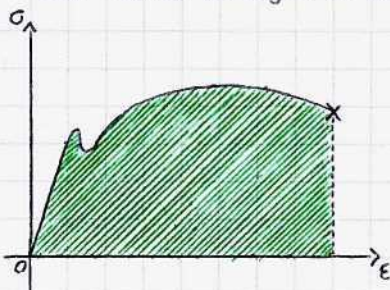
frattura (piano a carica mista, nello slittamento si respingono fratturandosi)

## Carico di rottura $\sigma_R$

Anche noto come carico massimo, è il carico più elevato che il materiale può sostenere; coincide con l'ordinata del punto più elevato del grafico sforzo-deformazione ingegneristico; coincide col punto di frattura solo in alcuni materiali fragili.

## Tenacità del materiale

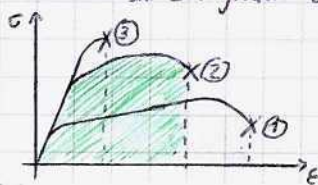
Capacità del materiale di assorbire energia, deformandosi fino alla frattura. È pari all'area sottesa dalla curva (energia su unità di volume).



$$\text{Unità di } \sigma \cdot \epsilon : \frac{F}{A_0} \cdot \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{E}{V_0}$$

La tenacità nei materiali duttili è particolarmente elevata, è una grandezza importante nella progettazione di edifici in zona sismica.

Osservazioni su grafici di acciaio con tenore di carbonio crescente:



③: Molto resistente, poco tenace

①: Meno resistente del 3, ma molto più tenace; ha un carico di snervamento e di rottura basso

②: Poco meno resistente del 3, più tenace dell'1 => ideale.

Ricapitolando, i parametri ricavabili da una prova di trazione sono:

|   |                                 |
|---|---------------------------------|
| Costante elastica/modulo di Young           | $A$                             |
| Carico di snervamento (reale/convenzionale) | $\sigma_s / \sigma_{s,0.2}$     |
| Carico di rottura                           | $\sigma_R$                      |
| Tenacità                                    | Area sotto la curva del grafico |

### Altre proprietà dei solidi

Vengono misurate con altri tipi di ~~materiali~~ prove meccaniche.

• **Durezza:** resistenza a scalfittura, abrasione, usura, penetrazione o deformazione plastica (tutte relative al praticare un solco nel materiale).

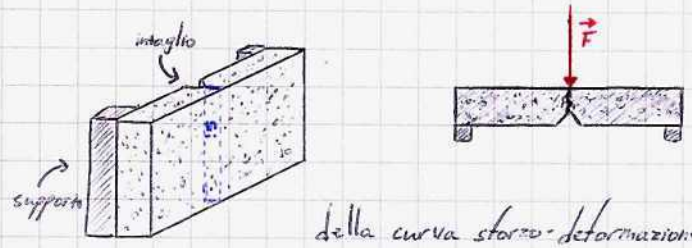
Viene misurata con uno strumento dotato di una punta di forma determinata che viene premuta con un certo carico contro il materiale, lasciando un'impronta di volume calcolabile.

• **Resilienza:** resistenza agli urti (carichi dinamici istantanei).

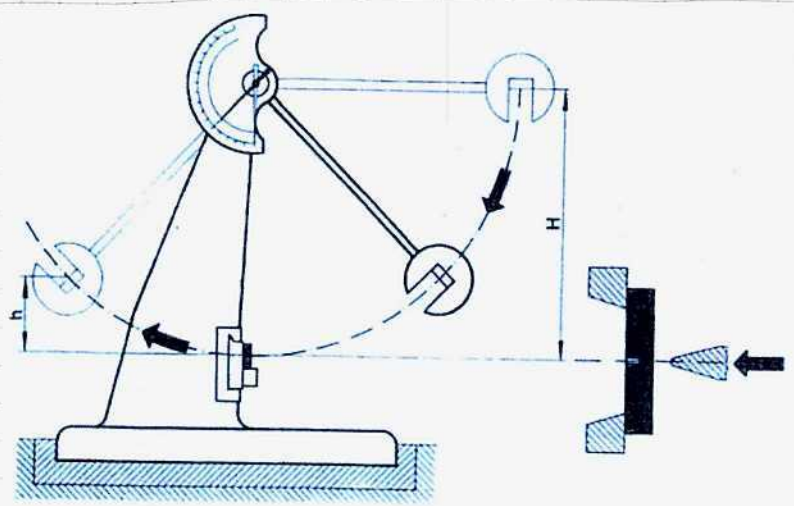
Viene misurata mediante il pendolo di Charpy, costituito da un maglio che rompe una lastra del materiale (intagliato "a V" per favorire la frattura) proseguendo la corsa fino ad un certo punto; la resilienza si calcola poi considerando la differenza tra le energie potenziali gravitazionali e la sezione resistente dovuta all'intaglio.

$$\text{Resilienza} = \frac{P(h-h_f)}{S_i}$$

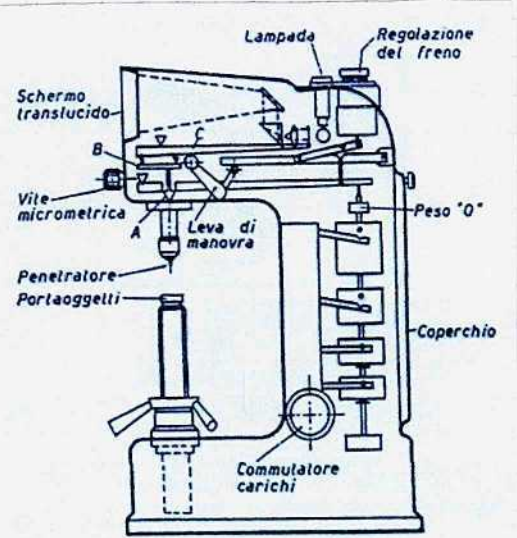
$S_i$   
↳ sezione dovuta all'intaglio



La resilienza è comparabile all'area sotto il tratto elastico della curva sforzo-deformazione ingegneristica, detta modulo di resilienza (riferito al volume).

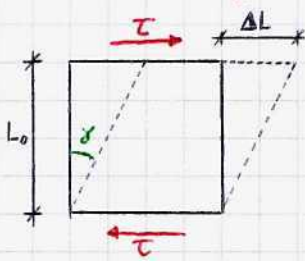


- ▶ Pendolo di Charpy
- ▶ Strumento per prova a durezza



## Altre grandezze utili nell'analisi di materiali

### Modulo di Taglio



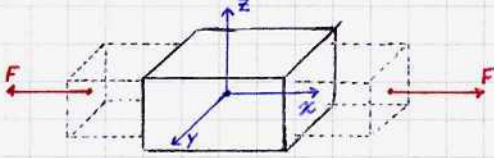
$$G = \frac{\tau}{\text{tg} \gamma}$$

modulo di taglio

$$\text{tg} \gamma = \frac{\Delta L}{L_0}$$

nel campo elastico,  $\text{tg} \gamma \approx \gamma$   
 $\gamma \approx \tau / G$

### Modulo di Poisson

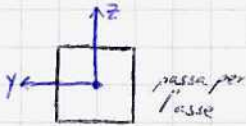


Sapendo che:  $\frac{\Delta x}{x_0} = \epsilon_x$      $\frac{\Delta y}{y_0} = \epsilon_y$      $\frac{\Delta z}{z_0} = \epsilon_z$

$$\epsilon_y \equiv \epsilon_z = -\nu \epsilon_x$$

modulo di Poisson,

$\nu_{ideale} = 0,5$  (non variaz. volume)



In un cilindro (assi x/z) sottoposto a trazione ( $\Delta x > 0, \Delta z < 0$ ),  $\nu = -\frac{\epsilon_z}{\epsilon_x}$

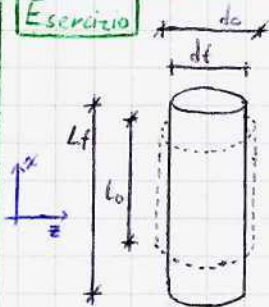
Sapendo che  $G = \frac{E \cdot \nu}{2(1+\nu)}$ , si osserva che  $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$

modulo elastico

Allungamento percentuale:  $\frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 = \epsilon \cdot 100$

Strizione percentuale:  $-\frac{(\Delta A - A_0)}{A_0} \cdot 100 = \frac{-\Delta A}{A_0} \cdot 100$

### Esercizio



Hyp  
 $d_0 = 10 \text{ mm}$   
 $\Delta d = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$

$\nu = 0,34$   
 $E = 97 \text{ GPa}$

$F / \Delta d = ?$

$$\sigma = \frac{F}{A_0}; F = A_0 \cdot \sigma = A_0 \cdot E \cdot \epsilon_x$$

$$\nu = -\frac{\epsilon_z}{\epsilon_x} \Rightarrow \epsilon_x = -\frac{\epsilon_z}{\nu} \quad \text{dunque } \left( \epsilon_z = \frac{\Delta d}{d_0} \right)$$

$$F = A_0 E \left( -\frac{\epsilon_z}{\nu} \right) = \pi \left( \frac{d_0}{2} \right)^2 E \left( -\frac{\epsilon_z}{\nu} \right)$$

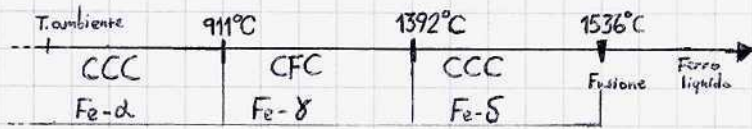
$$F = \pi (5 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \cdot 97 \cdot 10^9 \text{ Pa} \left( \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}}{0,34} \right) = 5,6 \cdot 10^3 \text{ N} = 5,6 \text{ kN}$$

# Polimorfismo/Allotropia del Ferro

Composto chimico (non utilizzato in genere) vs singolo elemento

(Stesso elemento/composto, diverse strutture)

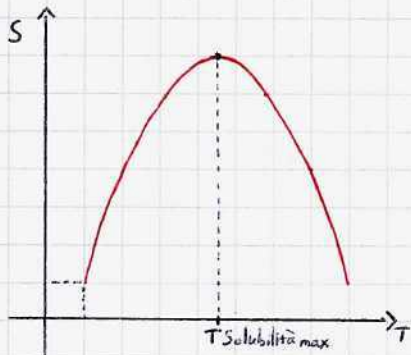
Il ferro, a seconda della temperatura, assume diverse conformazioni:



Nel grafico riportato si osserva che le diverse fasi polimorfe sono indicate con diversi suffissi ( $\alpha$ , indifferentemente, prefissi:  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe,  $\delta$ -Fe). Come si potrebbe immaginare, inizialmente vi era anche una fase  $\beta$ , compresa tra  $768^\circ\text{C}$  e  $911^\circ\text{C}$ . A  $768$  gradi infatti il ferro diventa paramagnetico (perde le sue proprietà magnetiche; tale punto è detto punto Curie); si pensava che questo cambio di caratteristiche fosse dovuto a una variazione strutturale, ma fu poi scoperto che non era così. Perciò, il ferro- $\beta$  non è considerato in questa scala. Il polimorfismo è utile da studiare per poter comprendere appieno le soluzioni solide Ferro-Carbonio.

## Leghe Ferro-Carbonio

Si dividono in Acciai e Ghise a seconda della percentuale di carbonio in soluzione col ferro; "spartiacque" tra queste due categorie è la soglia del 2,06% (Acciai < 2,06% < Ghise). La solubilità del Carbonio nel Ferro varia con la temperatura. Come nella maggior parte delle soluzioni solide, il grafico solubilità-temperatura forma una curva a campana:

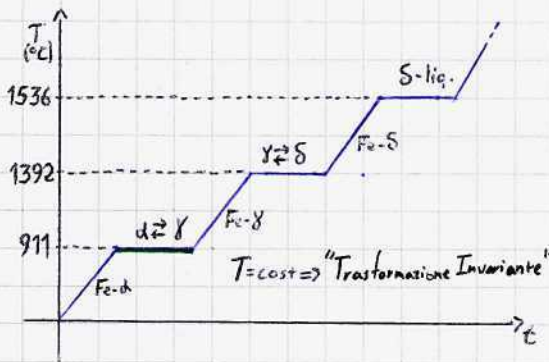


In particolare, nel caso del Ferro:

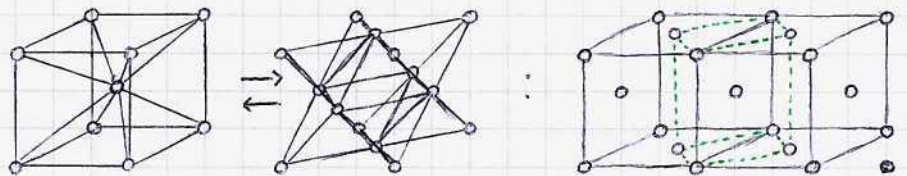
| Ferro Puro   | $S_{max}$ (g%Fe%) | $T_{Smax}$           | Soluzione        | Nome Comune |
|--------------|-------------------|----------------------|------------------|-------------|
| Fe- $\alpha$ | 0,02%             | $723^\circ\text{C}$  | Ferrite $\alpha$ | Ferrite     |
| Fe- $\gamma$ | 2,06%             | $1153^\circ\text{C}$ | Ferrite $\gamma$ | Austenite   |
| Fe- $\delta$ | 0,1%              | $1493^\circ\text{C}$ | Ferrite $\delta$ | /           |

Come si può notare, essendo dotate di un "nome comune", le soluzioni con Fe- $\alpha$  e Fe- $\gamma$  sono le più interessanti dal punto di vista metallurgico (Nome comune = Nome d'uso).

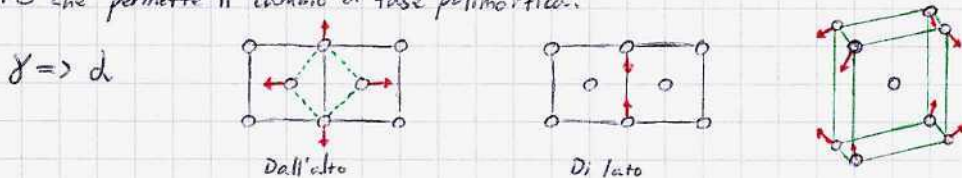
Si è scoperto che i passaggi da una fase polimorfa a un'altra avvengono a temperatura costante; dette trasformazioni sono inoltre reversibili. In particolare, analizzeremo il comportamento del ferro (prima puro per semplicità) nel passaggio tra fase  $\alpha$  e  $\gamma$ .



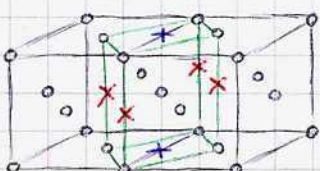
Il passaggio da Ferrite ad Austenite e viceversa implica una modifica della struttura del ferro; tale modifica avviene mediante delle trasformazioni di spostamento, nelle quali gli atomi di ferro in oscillazione si allontanano tra loro in una direzione e si avvicinano nell'altra:



La struttura tratteggiata in verde in figura, detta struttura tetragonale a corpo centrato, evidenzia il "legame" tra CCC e FCC che permette il cambio di fase polimorfica:



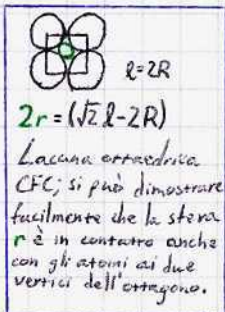
Considerando gli atomi di Carbonio, nella struttura FCC essi si trovano nelle lacune ottaedriche. Alcune di queste (X), se occupate dal Carbonio, costituiscono una problematica per il restringimento nella metallurgia della lega; grazie a queste impurità però il materiale risulta essere molto più resistente meccanicamente.



Se il carbonio è presente nelle **X**, la trasformazione subisce dei rallentamenti dovuti alla necessità di "spostare" gli atomi di carbonio, i quali sono "più lenti" del Ferro. In metallurgia però alle volte tali carboni vengono appositamente fissati in quelle posizioni, poiché essi determinano numerose tensioni nel materiale, rendendolo resistente. Ciò viene operato attraverso una **Tempra**: il materiale viene riscaldato e poi raffreddato bruscamente (dopo aver intronesso il carbonio; aumentando la temperatura vi è più diffusione); ciò però potrebbe rendere il materiale fragile, rendendo necessaria un'operazione di rinvenimento.

Analizzando il fattore di impacchettamento delle strutture cubica a corpo centrato e cubica a facce centrate, si osserva che la struttura cubica a corpo centrato, avendo un F.I. minore, ha molto più spazio libero all'interno della cella elementare. Eppure, leggendo la tabella delle solubilità massime del carbonio nelle varie fasi polimorfe del ferro, si osserva che la percentuale di carbonio solubile nel Fe- $\gamma$  (CFC) è pari a circa 100 volte quella del Fe- $\alpha$ . Ciò è da imputare alla regolarità dell'ottaedro che compone le lacune ottaedriche della struttura cubica a facce centrate, che permette di ~~ris~~ inscrivervi una sfera di raggio maggiore rispetto a quella inscrivibile in una struttura cubica a corpo centrato: in questo caso, l'ottaedro che compone la lacuna è un po' schiacciato; essendo la verticale di minor dimensione la sfera inscrivibile ha raggio minore. Di conseguenza, molto dello spazio libero in una struttura cubica a corpo centrato non può essere utilizzato.

Ragionando sulla struttura cubica a facce centrate, sappiamo che il numero di lacune ottaedriche è pari al numero di atomi (porzioni) contenuti nella cella elementare:



$$\text{CFC: L.O.} = \text{N.A.} = 4$$

$$\left(1 + \frac{12 \cdot \frac{1}{4}}{\text{spigh}}\right) \left(8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}\right)$$

Di conseguenza, in una singola cella elementare cubica a facce centrate dovrebbero poter entrare fino a 4 atomi di carbonio, determinando un rapporto Fe:C massimo di 1:1; per considerare la %C (che, come è stato esplicitato in precedenza, si esprime in peso) occorre tener conto dei pesi atomici:

$$\text{P.A. Fe} = 55,8$$

$$\text{P.A. C} = 12,0$$

$$\%C = \frac{\text{massa C}}{\text{mC} + \text{mFe}} \cdot 100 \sim 17,7\% \approx 18\%$$

Confrontando tale valore con quello della tabella, si osserva che il massimo %C teorico è circa 10 volte più elevato di quello effettivo: ciò perché il raggio atomico del carbonio è più grande di circa il 30% rispetto a quello ammissibile per inscrivere una sfera nella struttura cubica a facce centrate del ferro. Sapendo che, avendo una certa cinetica, gli atomi di ferro oscillano, tale raggio rappresenta in realtà un valore medio; il carbonio dunque riesce ad entrare in alcune lacune, rendendo la geometria della struttura non regolare: il carbonio distanzia gli atomi di ferro, rendendo le lacune ottaedriche circostanti più anguste; di conseguenza la %C massima reale è relativamente bassa. Effettuando un rapido calcolo:

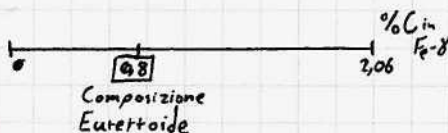
$$r.\text{A. Fe} = 116 \text{ pm}$$

$$r.\text{A. C} = 77 \text{ pm}$$

$$r_{\text{ins}} = \frac{(\sqrt{2} - 2)R}{2} = \frac{R(2\sqrt{2} - 2)}{2} = 116 \cdot 0,41 = 47,6 \text{ pm}$$

$$\% r_{\text{eccesso}} = 38,2\%$$

Come è possibile immaginare, la temperatura di passaggio di fase tra Austenite e Ferrite avviene a temperature diverse rispetto al passaggio tra Ferro- $\gamma$  e Ferro- $\alpha$ . In particolare, tale temperatura dipende dalla %C



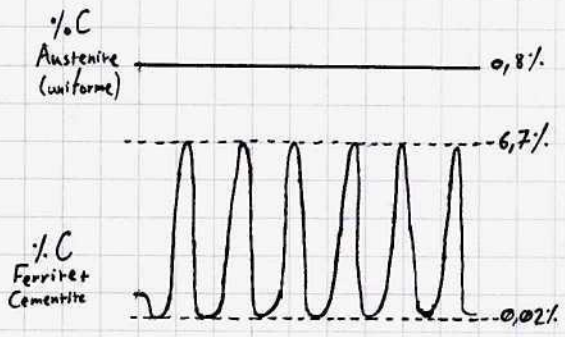
Supponiamo di avere dell'Austenite con un tenore di Carbonio di 0,8% (0,76%); tale composizione viene detta composizione eutettoide o eutettoidica; la temperatura di trasformazione è di 723°C, anch'essa avviene a temperatura costante (trasformazione invariante); la velocità di riscaldamento/raffreddamento deve essere molto bassa. Essendo propria della composizione eutettoide, tale trasformazione è detta

trasformazione eutettoidica.

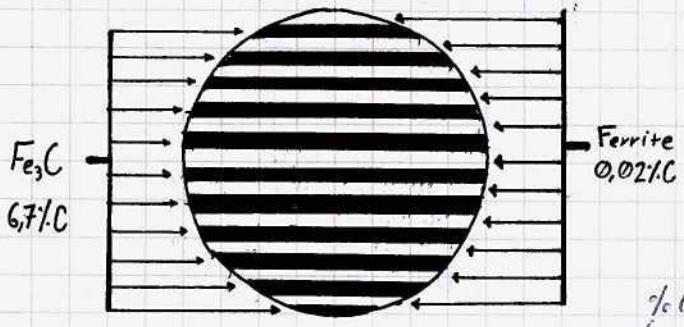
La temperatura di 723°C coincide con la temperatura di massima solubilità del carbonio in Ferro- $\alpha$ ; si ricorda però che la massima solubilità del Carbonio in Ferro- $\alpha$  è 0,02%; vi è dunque una  $\Delta\%C$  di 0,78. Tale carbonio "in più" forma un nuovo composto, detto Cementite o Carburo di Ferro (Fe<sub>3</sub>C). Esso è un composto intermedio, o un composto intermetallico; NON È UNA SOLUZIONE!



| Fe <sub>3</sub> C: %C |   |
|-----------------------|---|
| P.A. Fe = 55,8        | %C = $\frac{12}{12+55,8} \cdot 100 = 6,7\%$ |
| P.A. C = 12,0         |   |



Dal grafico a fianco è possibile notare come nella composizione di ferrite e cementite il tenore di carbonio non è distribuito uniformemente: si crea una sorta di alternanza tra cementite e ferrite, che nella tridimensionalità si distribuiscono in lamelle. Per questo motivo il materiale prende il nome di **Pearlite lamellare**; può essere considerato come un materiale composito in quanto la ferrite è rafforzata dalla cementite (materiale duro e resistente ma fragile) che a sua volta è immerso nella matrice duttile della ferrite. Per questo motivo, l'Acciaio può essere considerato un materiale composito.



L'Acciaio ottenuto dalla composizione eutettoidica ha prestazioni meccaniche ottimali; nella realtà però, poiché il raffreddamento deve essere molto lento (il carbonio deve compiere spostamenti notevoli) per necessità metallurgiche si opta per raffreddamenti più rapidi, che determinano lievi differenze rispetto all'acciaio ideale.

Nel caso di Austeniti con un diverso tenore di Carbonio, se la %C è minore di quella eutettoidica la temperatura di trasformazione aumenta fino a 911°C (%C = 0); se la %C invece è maggiore, detta temperatura aumenta fino a 1147°C (massima solubilità del carbonio in Ferro-γ, di scarso interesse metallurgico).

Alle volte la fragilità di un materiale non costituisce un problema (lo è se il materiale è sottoposto a urti o a flessione); per questo motivo le ghise (%C > 2,06) sono state impiegate in edilizia tra il XIX e il XX secolo.

Classificazione degli Acciai

In base al tenore di carbonio, gli acciai assumono conformazioni (e dunque caratteristiche meccaniche) diverse. Una prima classificazione li divide in tre categorie:

- ① Acciai ipoeutettoidici (< 0,8% C): duttili, non resistenti, hanno una microstruttura ferritico-perlitica
- ② Acciai eutettoidici o eutettoidi (0,8% C) → microstruttura perlitica
- ③ Acciai ipereutettoidici (> 0,8% C): resistenti ma non resilienti, hanno una microstruttura cementitico-perlitica



Dai diagrammi raffigurati, rappresentanti un campione di acciaio composto da tre cristalli, è possibile vedere una netta differenza di acciaio in acciaio in prossimità del bordo del grano:

L'acciaio ipoeutettoidico, avendo un tenore di carbonio minore, a partire da una certa temperatura si trasforma in ferrite in prossimità del bordo del grano, mentre il Carbonio inizia ad addensarsi nelle aree centrali. Durante la trasformazione, la temperatura continua a scendere (trasm. non invariante) fino a 723°C: a tale temperatura il carbonio all'interno del grano ha raggiunto una concentrazione dello 0,8%; a tal punto inizia la trasformazione invariante in pearlite lamellare.

Una situazione analoga si verifica per l'acciaio ipereutettoidico che, avendo un tenore di carbonio maggiore, si trasforma inizialmente in cementite.

Queste due fasi sono dette **fasi proeutettoidiche** (si formano a favore della t. invariante) per differenziarle da quelle perlitiche.





Austenite (%C < 0,8)

il carbonio si sposta verso il centro

$T_x$



723°C



Acciaio  
Ipocertoidico



Austenite (%C > 0,8)

il carbonio si sposta verso il bordo  
del grano

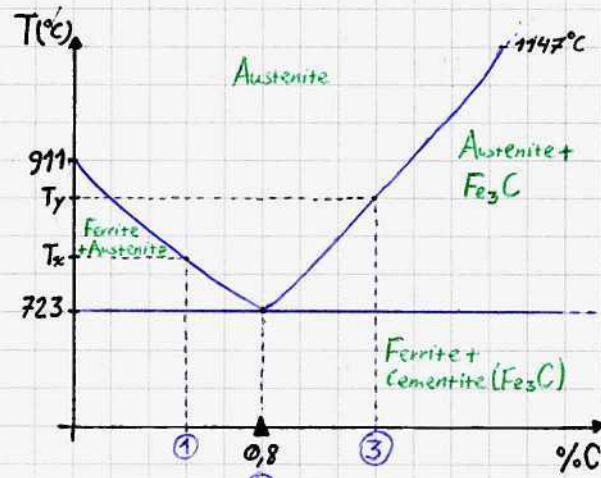
$T_y$



723°C



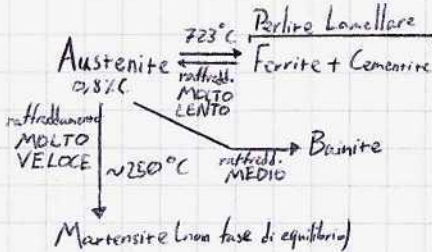
Acciaio  
Ipereuteroideico



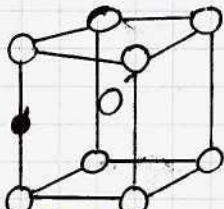
Porzione del Diagramma di Fase  
Ferro-Carbonio

(In condizioni di equilibrio  $\frac{dT}{dt} \rightarrow 0$ )

Logicamente, più la %C si discosta dal valore di 0,8, maggiore sarà lo spessore della "fascia" in prossimità del bordo del grano. Potendo "calibrare" tali spessori (l'acciaio puramente euteroideico è impossibile da formare realmente poiché presuppone una velocità di raffreddamento infinitesima), operazione effettuata attraverso una precisa scelta della %C, è possibile "sintetizzare" acciai specifici per un dato scopo; ciò si può realizzare anche modificando la velocità di raffreddamento.



Con una **tempra** (raffreddamento molto rapido) si forma la **martensite**, una soluzione solida forzata in quello che dovrebbe essere Ferro- $\alpha$ ; essendo molto elevata la velocità di raffreddamento il Carbonio non si sposta dalle lacune; se uno degli atomi occupa una lacuna su uno degli spigoli della struttura tetragonale a corpo centrato la struttura risultante è deformata, si creano tensioni (si ricorda che il Carbonio occupa al più  $\sim 1/10$  delle lacune disponibili), rendendo il materiale di elevata durezza e, di conseguenza, di elevata fragilità.



Martensite  
(Si notino le basi non  
parallele)

Se si applicano delle velocità di raffreddamento intermedie, è possibile limitare la fragilità del materiale. Altrimenti, attraverso una successiva trasformazione della martensite è possibile ottenere acciai con caratteristiche meccaniche migliori. Tale procedimento, detto **rinvenimento**, avviene sempre a seguito di una **tempra** (che porta alla formazione di Martensite); attraverso questa procedura, scegliendo una temperatura di rinvenimento ottimale è possibile perdere molta fragilità pur conservando molta durezza (impossibile da effettuare se la velocità di raffreddamento è molto lenta).

## Trattamenti degli Acciai

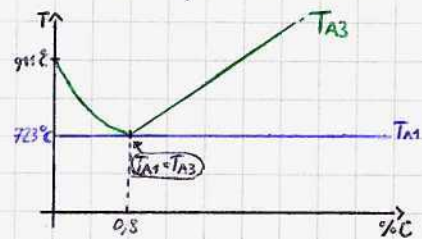
I procedimenti più frequentemente impiegati nella metallurgia e lavorazione degli acciai si dividono in:

- ① Procedimenti Meccanici (incurvamento del materiale): ad esempio, sagomazione/modellazione di ferri d'armatura in cantiere.
  - ② Procedimenti Termici
    - Ricottura
    - Normalizzazione
    - Bonifica (temp. rinvenimento)
      - Totale
      - Superficiale
  - ③ Procedimenti Termo-chimici
    - Cementazione (o Carburazione)
    - Nitruazione
    - Carbo-Nitruazione
- \* Trattamenti Superficiali  
(Gli altri riguardano la totalità del volume)

Prima di analizzare i singoli trattamenti, è opportuno definire una particolare notazione di alcune temperature notevoli:

$T_{A3}$ : Temperatura al di sopra della quale, in condizioni di equilibrio, vi è solo Austenite.

$T_{A1}$ : Temperatura al di sotto della quale non può esistere Austenite in condizioni di equilibrio (723°C)

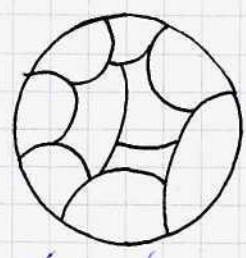


## Ricottura

$T > T_{A3}$   
 $\sim 50^\circ\text{C}$

( $T > T_{A3}$  di circa  $50^\circ\text{C}$  per sicurezza)

- Raffreddamento molto lento



Grana Grossa

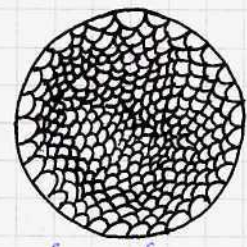
+ duttile  
 - resistente

- Processo intermedio per la modellazione
- Si può operare su acciai eutettoidici, ipoeutettoidici, ipereutettoidici (fasi di equilibrio)

## Normalizzazione

$T > T_{A3}$   
 $\sim 50^\circ\text{C}$

- Raffreddamento lento (in aria calma: senza ventilazione forzata, in ambienti controllati)



Grana fine

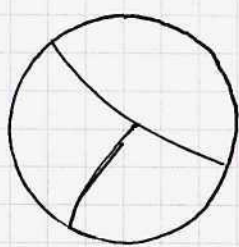
- duttile  
 + resistente

- Si effettua a fine lavorazione per aumentare la resistenza
- Si può operare su acciai eutettoidici, ipoeutettoidici, ipereutettoidici (fasi di equilibrio).

## Tempra

$T > T_{A3}$   
 $\sim 50^\circ\text{C}$

- Raffreddamento brusco in un mezzo temprante



Martensite

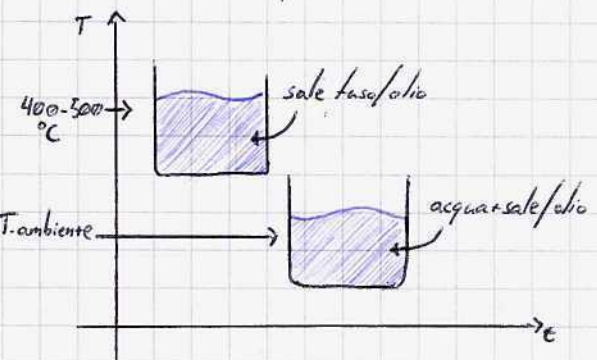
(molto dura, ma anche molto fragile)  
 Struttura deformata

- olii (a temperature di ebollizione elevate)
- Acqua + Sale (Salamoia): tensione di vapore minore, Teboll. maggiore
- Sali Fusi



Vapore: isola il materiale dall'acqua, rallentando la velocità di raffreddamento; se in acqua è disciolto un ingente quantitativo di sale esso si solidifica e si aggrega alla superficie; avendo una conducibilità termica maggiore del liquido permette un rapido raffreddamento.

In alcuni casi, l'operazione richiede due bagni (uno a temperatura elevata, uno a temperatura più ridotta).



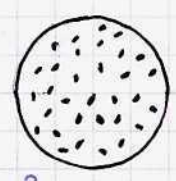
Tale particolare tipo di tempra, detta tempra a doppio stadio, è particolarmente indicata per elementi di grandi dimensioni, senza una direzione preferenziale (dimensioni confrontabili): ciò perché le velocità di raffreddamento all'interno sono più lente di quelle all'esterno.

Essendo la Martensite espansiva oltre che dura e fragile, all'interno del materiale, formandosi martensite dopo che nello strato esterno si è già formata, si crea una tensione che spacca gli strati esterni (ciò può avvenire anche in decimi di secondi).

Per ovviare a ciò, dai circa  $800^\circ\text{C}$  si cerca di uniformare la temperatura del materiale prima della trasformazione in Martensite, portandolo a circa  $400^\circ\text{C}$ ; raggiunta tale temperatura si opera il secondo bagno: essendo il salto termico

più basso, il raffreddamento è più uniforme; ne segue logicamente una Martensite più uniforme.

Esiste un altro tipo di tempra, detta tempra bainitica, che si realizza attraverso un raffreddamento a velocità intermedia. Ciò porta alla formazione di Bainite, avente una microstruttura intermedia tra Perlite e Martensite: poiché il Carbonio si muove poco, non vi sono grossi accumuli (lamine) ma piccoli agglomerati di cementite. Non essendo necessario il rinvenimento, si sta ultimamente guardando alla Bainite come alternativa ecologica alla Sorbite (fase principale ottenuta dal completamento della bonifica, simile alla Bainite ma con agglomerati più sferici, meno allungati e con distanze tra accumuli diverse).



Bainite

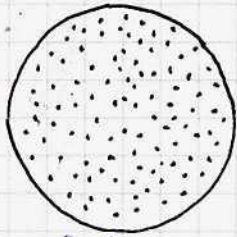
## Rinvenimento

Seconda fase del processo di bonifica, si opera sempre a seguito di una tempra. Consiste in un nuovo riscaldamento del campione (portato a temperatura ambiente dalla tempra) a  $T < T_M$ , per evitare che la Martensite torni al suo stato austenitico.

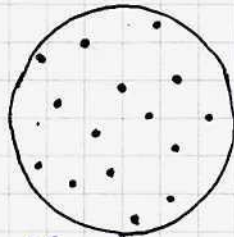
Intorno ai  $300^\circ\text{C}$  la velocità di movimento del Carbonio è sufficientemente consistente da poter causare una variazione della struttura martensitica, passando ad una fase detta martensite di equilibrio nella quale diminuisce leggermente la fragilità.

A  $\sim 500^\circ\text{C} < T < \sim 600^\circ\text{C}$  (dipende dalla %C) si ha la temperatura di rinvenimento ideale (ottimale), alla quale si ottiene la minore perdita di resistenza e la maggiore perdita di fragilità. Si ottiene una microstruttura la cui fase principale è detta Sorbite, simile alla Bainite ma con agglomerati di Carbonio più sterici, posti a distanza diversa.

Nel caso di temperature superiori ai  $600^\circ\text{C}$  si osserva un comportamento più austenitico del campione, che diventa più duttile: in questo caso la microstruttura è detta Sferoidite; o Perlite Globulare; in essa si notano degli accumuli locali più estesi fino a formare poche strette molto distanziate fra loro.



Sorbite



Sferoidite

Per quanto riguarda la bonifica superficiale la procedura è del tutto analoga; ciò che varia è la modalità con cui si opera il riscaldamento precedente alla tempra: non viene impiegato un forno che riscalda uniformemente il materiale, ma si ricorre ad una fiammatura: un bruciatore a temperature di  $1200-1300^\circ\text{C}$  "fiuma" l'oggetto per pochi secondi, riscaldando solo un sottile strato superficiale: tale strato è dunque l'unico in cui si forma Austenite e, di conseguenza, l'unico che va incontro a tempra; il rinvenimento viene successivamente

operato per evitare l'esfoliazione dello strato (che altrimenti potrebbe accadere in caso di urto o di shock termico); come nel caso dei trattamenti termochimici, si ottiene un oggetto con elevata resistenza all'usura (il materiale però, preserva la propria resilienza): grazie a questo trattamento infatti si garantisce un'elevata resistenza ad urti e sfregamento (caratteristica utile, ad esempio, nelle ruote dentate).

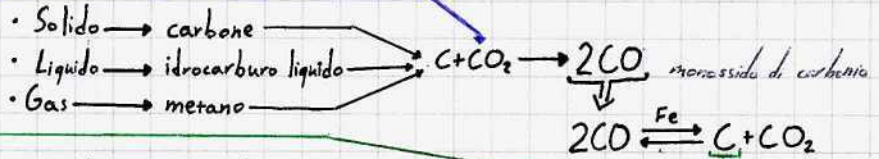
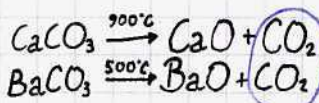
## Trattamenti Termochimici

Come si può intendere, si modifica anche la composizione chimica del materiale; attraverso la temperatura si permette l'ingresso di nuovi atomi nella struttura.

### Cementazione

Arricchisce di Carbonio uno strato superficiale dell'acciaio, portando alla formazione di Cementite, dura, fragile ma su spessori di circa 1mm. La si può effettuare in 3 modi:

Struttando la decomposizione dei Carbonati in ossidi e anidride carbonica, mediante l'azione di una fase solida, liquida o aeriforme ricca in Carbonio si ottiene monossido di carbonio, che permea l'acciaio il quale a sua volta funge da catalizzatore per la decomposizione del gas in Carbonio (che aumenta la %C) e anidride carbonica.



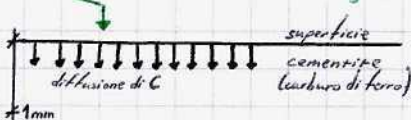
• Sebbene il Bario si decompone già a partire dai  $500^\circ\text{C}$ , la cementazione si opera intorno ai  $900^\circ\text{C}$  ( $T > T_M$ , %C > 0); essendo tale decomposizione lenta rispetto a quella del Carbonato di Calcio si tende ad impiegare entrambi.

• Per quanto riguarda la cementazione mediante idrocarburi, si compie un riscaldamento senza ossigeno, che porta ad una carbonizzazione (nel caso di idrocarburi "lunghi", si impiega il cracking, che rompe le lunghe catene e, tranne nel caso dei carburanti, rimuove le tracce di H<sub>2</sub>):

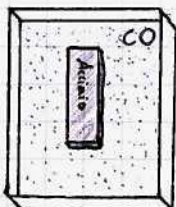
$$\text{CH}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{C} + 2\text{H}_2$$

$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ (combustione)}$$

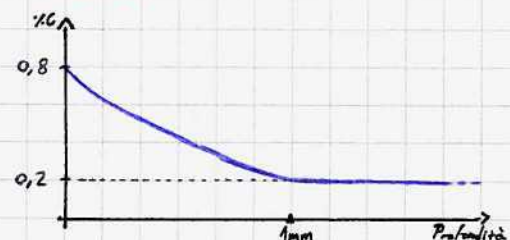
infiltrazione uniforme (CO è un gas)



Acciaio 0,2% C  $\rightarrow$  0,8% C (sulla superficie)



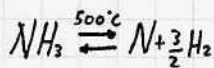
Schema sulla cementazione: se solida si opera in una speciale cassetta (non fa fuggire il gas) o in una camera/tubo sigillati con un crackizzatore al fianco; il carbonio in ingresso penetra nell'acciaio (in parte si forma CO<sub>2</sub> per residui di ossigeno)



Profilo di concentrazione del Carbonio Se "2", si nota un'evidente differenza di concentrazione tra lo spessore iniziale e l'interno, rischiando la sfogliatura.

## Nitrurazione

Avviene su uno spessore di 0,1 mm, diffonde azoto monoatomico per formare diversi nitruri di ferro, molto più duri (e fragili) dei carburi di ferro. Per sintetizzare l'azoto monoatomico, invece di riscaldare la molecola di azoto (inerte molto presente nell'aria, ma alle temperature di circa 2000 °C si scinde in due atomi estremamente reattivi, che nei motori a combustione interna si legano all'ossigeno formando i cosiddetti NO<sub>x</sub>, inquinanti) si opera una reazione di decomposizione dell'ammoniaca; l'azoto entra poi a contatto con la superficie indurendo il materiale, fornendo durezza superiori alla carburazione; la reazione è inoltre più rapida e a temperatura più bassa; viene dunque preferita.



Durezza Brindell: acciaio cementato ≈ 700  
acciaio nitrurato ≈ 1000

La **Carbo-Nitrurazione** è un processo che impiega entrambi i procedimenti sovraelenati.

## Metallurgia degli Acciai

(precede i trattamenti degli acciai)



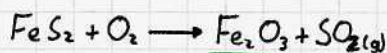
## Materie Prime:

- minerali di Ferro
- Coke siderurgico
- Calcare

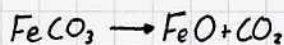
introdotta il calcare (forma la scoria). I minerali più frequentemente utilizzati nella metallurgia dell'acciaio sono stati riportati nella tabella a fianco; tra questi, quelli maggiormente presenti in Italia sono Pirite e Magnetite (Isola d'Elba, Punta Calamita). Malgrado ciò che si potrebbe pensare, la mancanza minerale per la metallurgia viene compensata da una forte

| Minerale  | Formula Bruta                                      | %Fe (pura) |
|-----------|--|------------|
| Ematite   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | ~70%       |
| Magnetite | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                     | ~65%       |
| Limonite  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + nH <sub>2</sub> O | vario      |
| Siderite  | FeCO <sub>3</sub>                                  | ~50%       |
| Pirite    | FeS <sub>2</sub>                                   | ~45%       |

I minerali di ferro (di cui si estrae il ferro metallico) sono tipicamente ossidi o composti ad essi riconducibili; ne segue logicamente che il ferro non è allo stato elementare (numero di ossidazione 0) ma è ossidato. In aggiunta a ciò, nei minerali di ferro vi sono sempre delle impurità argillose, per le quali viene introdotta la necessità di zolfo in altri processi industriali. Per l'estrazione dell'ossido di ferro, la Pirite viene pretrattata con un arrostitimento effettuato su griglie e a contatto con l'ossigeno:

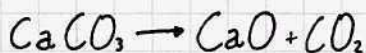


Per quanto riguarda il carbonato di ferro (Siderite), la sua degradazione avviene in seguito ad un'eccitazione termica; tale operazione è dunque eseguibile *in situ* e non necessita alcun pretrattamento.



Il coke siderurgico (carbone ⇒ Carbonio) ha la funzione di legante, riducente e combustibile: attraverso la combustione produce CO<sub>2</sub>, che reagisce ulteriormente diventando CO (agente riducente del ferro)

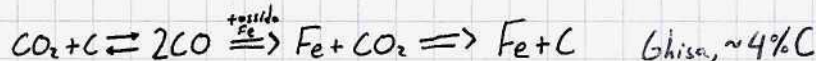
Il calcare invece funge da agente scoriificante; reagisce con le impurità argillose del Ferro, contribuendo per la formazione della loppa d'altoforno, liberando CO<sub>2</sub>.



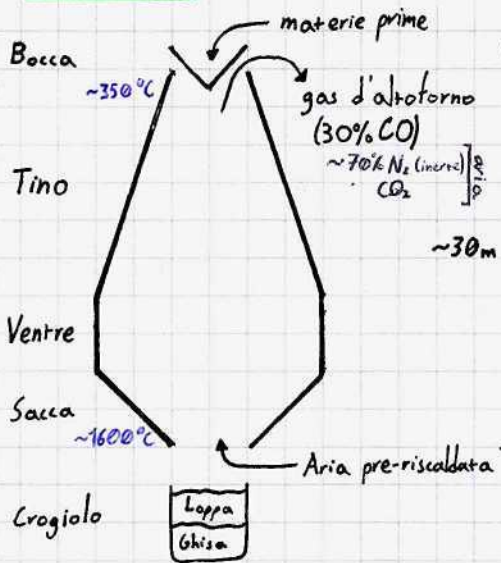
Essendo calcare e argille tra le materie prime del cemento, oltre alla metallurgia nell'altoforno avviene un processo parallelo che porta alla formazione della loppa (composta da ossidi di Calcio, Silicio e Alluminio e con una composizione mineralogica simile a quella del clinker). Alle elevate temperature dell'altoforno, il CaCO<sub>3</sub> funge da composto fondente tra la silice e le varie impurità dei minerali di ferro; ciò perché le impurità, che tipicamente hanno un'elevata temperatura di fusione, in questo modo presentano una temperatura di fusione più modesta; ciò comporta un considerevole risparmio energetico (a scapito della "purezza" dello scarto, ma con la certezza di avere

ghisa pura)

La CO<sub>2</sub>, risalendo nell'altoforno, reagisce con il coke siderurgico producendo monossido di carbonio, il quale a sua volta riduce gli ossidi di ferro.



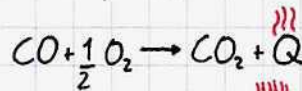
# L'Altotorno



Nell'altotorno avviene la riduzione degli ossidi di ferro per ottenere ferro metallico, da far reagire col carbonio. L'altotorno produce due liquidi immiscibili, a densità diversa: Ghisa e Loppa.

Successivamente, la ghisa (prodotto principale) va incontro ad affinazione (o conversione) in acciaio; nel convertitore l'abbattimento della  $\%C$  è notevole; rimuovere carbonio non garantisce precisione, con successive ricarburazioni si introduce il Carbonio necessario.

Come si può osservare dallo schema a fianco, in prossimità della bocca, dove entrano le materie prime, escono i cosiddetti gas d'altotorno, che hanno ancora potere calorifico; essi vengono infatti recuperati e bruciati per preriscaldare l'aria dei soffiatori, che la immettono nell'altotorno. Le varie reazioni sono così molto più efficienti.



La  $CO_2$  può successivamente reagire col coke, determinando la formazione di monossido di carbonio (agente riducente degli ossidi di ferro).

Nell'accensione di un altotorno, si utilizza un bruciatore posto alla base; esso viene successivamente sostituito dai soffiatori d'aria (il nuovo combustibile è il carbonio).

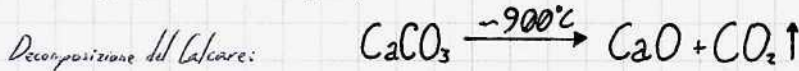
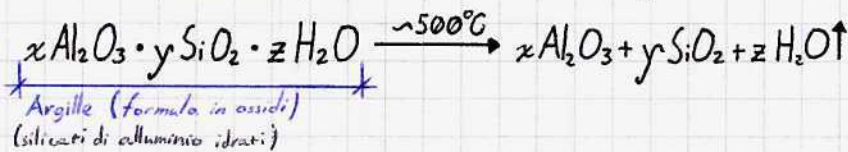
Lo spegnimento di un altotorno in un'acciaieria è un'operazione estremamente meditata: una volta spento esso diventa infatti inutilizzabile, sarà necessario costruirne uno nuovo. Ciò avviene poiché il rivestimento in un particolare materiale refrattario ceramico (mattoni refrattari che permettono il raggiungimento di temperature elevate nella incastellatura metallica) è applicato sulla superficie interna mediante dei cementi refrattari, che alle temperature raggiunte in altotorno però si staldano; con la (minima) dilatazione termica dei mattoni però il sistema va in opera e i mattoni si incastrano. Se il forno viene spento, i blocchi si ricontraggono e, non essendovi il legante, cadono; essendo molto costosi conviene tenere l'altotorno acceso anche se pressoché inutilizzato per molto tempo.



Come l'altotorno, anche il crogiolo è internamente rivestito in materiale refrattario (grafite)

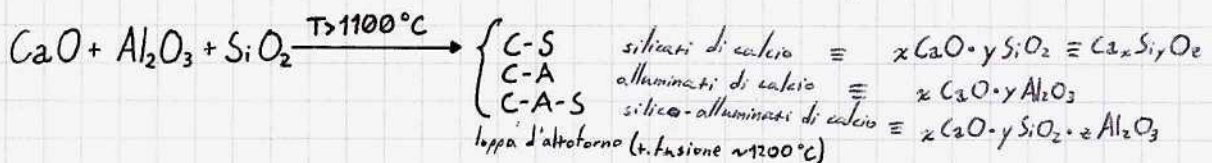
## Processo di produzione della Loppa d'Altotorno

Parallelamente alla ghisa, nell'altotorno si forma anche loppa, come prodotto finale di una serie di reazioni di scorificazione (separazione in fasi immiscibili, anche se entrambe liquide, di materiali) delle impurezze dei minerali di ferro. Analizzando lo schema dell'altotorno, si osserva che la temperatura aumenta progressivamente fino alla base. Le reazioni fondamentali legate alla produzione della loppa sono le seguenti:



l'effettiva formula bruta delle argille è  $H_xAl_ySi_zO_w$ , ma essendo di difficile memorizzazione e difficile nella comprensione delle reazioni, si impiega la formula per ossidi, associati per semplicità pur non esistendo nel composto.

Successivamente alla decomposizione del calcare e dei silicati di alluminio idrati, avviene un'ulteriore reazione:



Senza il calcare, la decomposizione delle argille porterebbe alla formazione di Silice e Allumina ( $SiO_2, Al_2O_3$ ), che reagirebbero col ferro (soprattutto la silice, che forma silicati di ferro come la Fayalite) creando composti solubili nella ghisa, determinando considerevoli impurezze. Poiché per separare ghisa e loppa si inclina semplicemente il crogiolo, logicamente restano delle impurezze.

Per raffreddare la loppa la si versa in acqua fredda, temprandola e ottenendo un solido amorto e dunque molto reattivo; essendo anche fragile è facilmente macinabile (loppa granulata), viene successivamente impiegata nei cementifici.

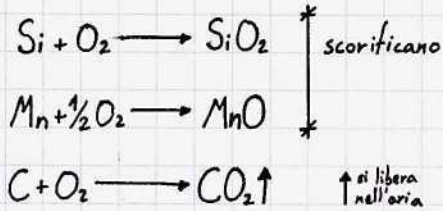


Reagendo col monossido di carbonio presente in altotorno, il Ferro metallico forma  $Fe_3C$ , che a sua volta determina con il Ferro metallico un eutettico a  $1147^\circ C$ , in cui si sciolgono altro Fe e C fino a formare una lega fusa, la ghisa, che contiene circa il 4% di C più altre impurezze dovute a ossidi di Mn, P, Si, S che vengono eliminati in affinazione.

## Affinazione della Ghisa

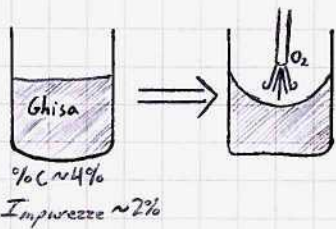
Consente di trasformare la ghisa in acciaio attraverso l'ossidazione del carbonio; oggi si usano prevalentemente convertitori ad ossigeno (prima erano ad aria; prima in Italia (e seconda in Europa) ad usare questa nuova tipologia di convertitori fu l'Italsider di Bagnoli)

Nei convertitori, il calore necessario all'affinazione viene fornito da varie reazioni esotermiche:



Tali reazioni avvengono grazie all'immissione nel convertitore di  $O_2$  ad alta pressione, che entrando a contatto con la ghisa permette di rimuovere le impurezze sovraccitate. Reagendo anche col carbonio, però, anche il %C si abbassa.

Dallo schema a fianco si nota che l'immissione di ossigeno ad alta pressione determina un aumento della superficie di contatto, oltre ad un intuibile rimescolamento della massa liquida; ne segue logicamente che l'ossigeno entra in contatto con la totalità del materiale.



intuibile rimescolamento della massa liquida; ne segue logicamente che l'ossigeno entra in contatto con la totalità del materiale.

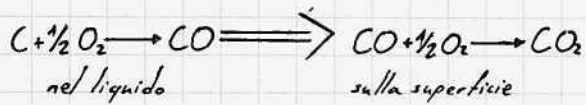
⚠: Poiché l'ossigeno solubilizza nella ghisa, vi è una possibile corrosione intergranulare.

All'inizio, per avere  $O_2$  puro si operava un processo estremamente dispendioso in termini energetici (l'aria veniva compressa e portata a temperature sufficientemente basse da rendere l'aria liquida, che con una successiva distillazione a piatti separava i vari componenti); si preferiva dunque utilizzare aria, composta dal circa 70% di  $N_2$ . Dopo molto tempo, l'azoto

solubilizzato nella ghisa reagisce col ferro, determinando una nitrurazione interna e dunque un intragilimento per invecchiamento del materiale.

## Il Convertitore

Poiché dopo l'ossidazione del carbonio si inizia a ossidare il Ferro (maggiore affinità del C), il che renderebbe necessario operare nuovamente in altotorno, è necessario operare con cautela. Poiché la combustione superficiale di monossido di carbonio



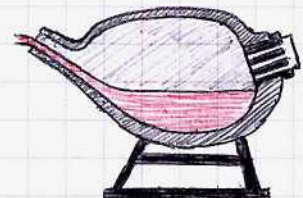
determina una fiamma azzurra (colore simile al metano) mentre quella del Ferro è di colore rossastro, attraverso uno strumento che permette una precisa analisi del viraggio di colore è possibile terminare il processo senza ossidare il ferro.

Per eliminare l'ossigeno solubilizzato nella ghisa affinata, la si mescola con quella non affinata; l'ossigeno è molto affine alle impurezze e le scorifica; il carbonio viene inoltre introdotto dalla ghisa non affinata e, se necessario, da eventuali contributi esterni.

Un esempio: il Convertitore Bessemer-Thomas

È un recipiente d'acciaio rivestito internamente di refrattario siliceo. Il fondo è costituito da una pignata di refrattario forata. Il convertitore è costruito in modo tale da girare su perni che ne permettono la rotazione.

Il fuso viene introdotto in posizione orizzontale; il convertitore viene successivamente messo in posizione verticale e viene insufflata aria dal basso, che gorgoglia e produce l'ossidazione dei vari elementi presenti.



# Leghe non ferrose

Gli acciai sono i materiali metallici più utilizzati per applicazioni strutturali in quanto caratterizzati da elevata resistenza meccanica ed elevata tenacità.

I materiali non ferrosi hanno invece migliori proprietà di: duttilità (e dunque lavorabilità), resistenza alla corrosione, leggerezza (in alcuni casi)

Come già visto per il ferro, le leghe vengono adoperate per migliorare la resistenza del materiale, in quanto la presenza di difetti blocca il movimento delle dislocazioni.

Storicamente, la prima lega metallica utilizzata dall'uomo è il bronzo, elaborato a partire dal rame (primo metallo usato dall'uomo in quanto esiste in natura allo stato metallico).

## Materiali metallici non ferrosi principalmente utilizzati in edilizia

- Alluminio e relative leghe
- Rame e relative leghe (bronzi: Cu-Sn e ottoni: Cu-Zn)
- Titanio e relative leghe
- Altre leghe: Zinco-Titanio; Zinco-Rame-Titanio

I materiali metallici non ferrosi resistono meglio alla corrosione per diversi motivi:

1) Rispetto al ferro, hanno un potenziale di ossidazione minore

2) Hanno una maggiore capacità di ossidarsi, ma formano ossidi superficiali aderenti e compatti nelle condizioni ambientali normali

| Scala qualitativa della capacità di ossidarsi e ridursi |                     |    |
|---|---------------------|----|
| RED   | Elemento            | OX |
|   | Au <sup>3+</sup> Au |    |
|   | Ag <sup>+</sup> Ag  |    |
|   | Cu <sup>2+</sup> Cu |    |
|   | Sn <sup>2+</sup> Sn |    |
|   | Ni <sup>2+</sup> Ni |    |
|   | Fe <sup>2+</sup> Fe |    |
|   | Zn <sup>2+</sup> Zn |    |
|   | Ti <sup>2+</sup> Ti |    |
|   | Al <sup>3+</sup> Al |    |
|   | Mg <sup>2+</sup> Mg |    |

Gli elettroni liberati dall'ossidazione vengono ricevuti da uno ione che si riduce, dando luogo ad una reazione di ossidoriduzione, composta da una semireazione di ossidazione ed una semireazione di riduzione.

Il potenziale di ossidazione è determinato da leggi elettrochimiche.

A causa di queste relazioni, per rallentare il fenomeno di corrosione sulle chiglie delle navi, più che l'antiruggine (manutenzione costante e costosa) si accoppiano Mg e Fe: il Mg si ossida più facilmente e spinge il Fe a ridursi, impedendone l'ossidazione.

Gli ossidi di Al e Ti invece sono compatti ed aderenti, pur ossidandosi più facilmente; spesso l'alluminio viene anodizzato per questo preciso scopo.

## Alluminio e relative leghe

- Presenta:
- elevata conducibilità termica ed elettrica
  - buona duttilità e facilità di estrusione (sagomatura premendo il materiale contro un profilo)
  - bassa densità
  - alto rapporto resistenza meccanica / densità
  - buona resistenza alla corrosione in ambienti vicini alla neutralità
  - facile passivazione con un processo di anodizzazione

## Rame e relative leghe

- Presenta:
- elevata conducibilità termica ed elettrica
  - facilità di formatura, elevata deformabilità sia a caldo che a freddo
  - facilità di entrare in lega con molti metalli
  - buona resistenza alla corrosione in molti ambienti
    - potenziale di riduzione positivo ("si autoprottegge")
    - all'aria forma una patina protettiva di solfato basico o, più raramente, di carbonato

Negli interventi di restauro fino agli anni '50 veniva rimossa detta patina, mettendo a rischio il manufatto; ora si effettua un trattamento superficiale per renderla più compatta.

## Titanio e relative leghe

- eccellente resistenza alla corrosione (tra le migliori)
- eccellente duttilità e ottimo rapporto resistenza-peso fino a  $\sim 435^{\circ}\text{C}$  ( $\sim 450^{\circ}\text{C}$ )

Le sue leghe presentano:

- migliori resistenze meccaniche rispetto al metallo puro
- una minore resistenza alla corrosione

A causa del basso coefficiente di dilatazione termica e l'elevata resistenza alla corrosione, il Titanio viene spesso impiegato per il restauro archeologico: viene infatti usato per rinforzi strutturali e, essendo ~~per~~ compatibile con i materiali ceramici o lapidei, non li danneggia nella dilatazione.

Inoltre, se il Titanio entra a contatto con dei funtenueli elettrificati, a seconda del voltaggio e dell'intensità di corrente si formano degli ossidi di particolari colori, permettendo di realizzare immagini (Titanio scromia). Ciò fu scoperto e interpretato artisticamente da Pietro Pedemferri, docente di S.T.M. al Polimi e maestro di L. Bertolini. Le sue opere sono esposte nella sede Bovisa del Politecnico.

## Leghe Nichel-Titanio

Sono leghe a memoria di forma, vengono impiegate per impianti e strutture antisismiche, con sistemi dissipativi o sistemi di materiali superelastici. Sono utilizzate anche in aeronautica ed odontotecnica.

## Leghe Zinco-Rame-Titanio

Lega con una base di Zinco puro elettrolitico (99,995%) e piccole percentuali di Rame e Titanio. Viene impiegato per pannellature e coperture a causa della maggiore resistenza agli agenti aggressivi (es. il Museo Ebraico di Daniel Libeskind).

# I Leganti

Trattiamo i leganti ceramici, ma bisogna considerare che esistono anche i leganti organici (detti collanti, come il silicene).

Si definiscono leganti o cementanti quelle sostanze che, impastate con acqua, danno origine ad una massa plastica (ovvero deformabile), la quale subisce con il tempo un progressivo processo di irrigidimento fino a raggiungere un'elevata resistenza meccanica; vengono usati per collegare e tenere uniti altri materiali da costruzione, cui la malta fluida si adatta aderendovi tenacemente.

## Il processo di Irrigidimento

Si compone in due fasi:

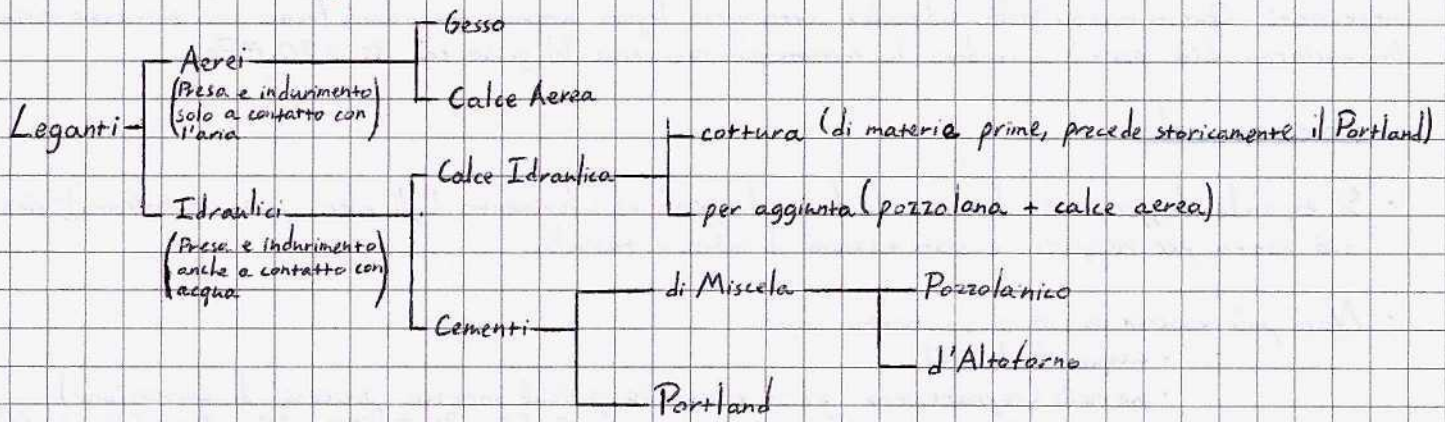
- ① Presenza del legante: Si perde la lavorabilità dell'impasto (altrimenti si sgretola); varia da pochi minuti a diverse ore.
- ② Indurimento: Nel corso della quale si verifica un continuo aumento delle resistenze meccaniche dell'impasto (anche diversi anni)

Nei leganti aerei (ovvero che hanno presa e indurimento solo a contatto con l'aria) la presa è connessa alla evaporazione dell' $\text{H}_2\text{O}$ ; la si può rallentare aggiungendo acqua.

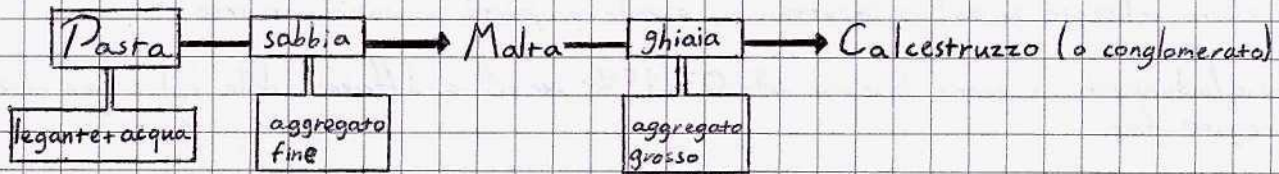
Nei leganti idraulici (come il cemento), la presa dipende unicamente da reazioni chimiche, dunque è irreversibile; per aumentare il tempo a disposizione vengono spesso usati dei ritardanti di presa.



## Classificazione dei Leganti



## Definizioni



L'aggregato fine era un tempo detto *inerte*, poiché "non reagiva"; in realtà può reagire con la calce, soprattutto se la sabbia è reattiva (pozzolanica).

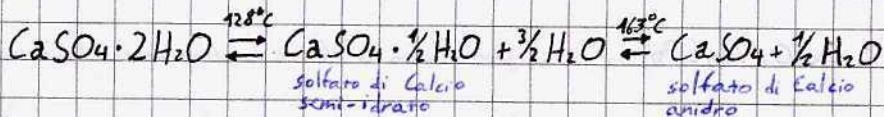
## Leganti Aerei

### Il Gesso d'Opera

La materia prima viene ottenuta per trattamento termico della pietra di gesso naturale, principalmente composta di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (solfato di calcio bi-idrato).

Essa può essere cotta in due diversi tipi di forno, a seconda della mole della produzione richiesta:

- Forni discontinui (o a marmitta ☺): Simili a quelli di casa nel funzionamento, vi è una successione di fasi di caricamento, cottura e scaricamento. Sono usati per piccole produzioni.
- Forni continui: usati per grosse produzioni (ad esempio per il cemento), consistono di grandi cilindri rotanti (circa 70 metri di altezza per 5 di diametro) ed inclinati, con un'area di combustione; risalendo, i fumi della combustione preriscaldano le materie prime.



Alle temperature di reazione, si verifica una pausa termica simile a quella relativa ai passaggi di stato di aggregazione della materia.

La cottura termina a circa  $180^\circ\text{C}$ : ciò perché, sebbene occorra il solfato semi-idrato, a  $130^\circ\text{C}$  non tutta la massa si è trasformata; per spostare l'equilibrio della reazione verso destra, si aumenta la temperatura per trasformare il semi-idrato in anidro, permettendo la trasformazione del bi-idrato.

Con la macinazione a secco del  $\text{CaSO}_4$  anidro a temperatura ambiente, una sua parte diventa semi-idrato per contatto col vapore e l'umidità atmosferica.

Essendo, come già detto, il  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  il vero legante, si aggiunge acqua liquida al solfato anidro per renderlo semi-idrato, dal quale per recuperare le 1,5 moli di  $\text{H}_2\text{O}$  si aggiunge altra acqua "d'impasto"; ciò permette la reazione a temperatura ambiente che riporta il tutto al  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Il Solfato di Calcio bi-idrato, nella reazione, precipita sotto forma di microcristalli aghiformi, fittamente intrecciati. Questi microcristalli, saldandosi attraverso legami atomici secondari, forma una matassa riccamente intrecciata. Ciò porta a rendere la resistenza meccanica del gesso tra 11 e 20 MPa.

## Caratteristiche

- Si espande leggermente durante la fase di presa ed indurimento (gli altri spesso si ritirano); viene per ciò usato per rappezzi e sistemazioni di infissi e tasselli.
- Non può essere messo a contatto con:
  - acqua (solubile)
  - metalli (soprattutto ghisa e acciaio, poiché innesca processi di corrosione)
  - in ambienti con esalazioni ammoniacali:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
solubile polvere
- Non può essere utilizzato dunque in ambienti umidi
- Non può essere utilizzato in ambito strutturale, avendo proprietà meccaniche scarse
- Nella presa/indurimento aumenta di volume della 0,3/1,5%; per ciò a differenza della calce non necessita di aggregato fine.
- Viene usato per le finiture degli intonaci con ottima levigazione e compattezza superficiale.  
• Viene anche adoperato per calchi/imobilizzazione degli arti.
- Per la notevole velocità di indurimento trova impiego per il fissaggio rapido di infissi e tasselli
- Usato come isolante termico e sonoro (essendo il materiale poroso): viene raccolto in pannelli leggeri per pareti divisorie, rinforzati con fibre di vetro o polimeriche e alleggeriti con materiali come argilla espansa o perlite.
- Poiché resistono a lunga ad incendi (non oltre i 120°C), poiché si è in prossimità della fase di arresto termico

## La Calce Aerea

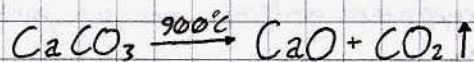
Anche in questo caso, il trattamento termico della materia prima, operato in forni ugualmente continui/discontinui, rappresenta il primo passo del processo di produzione.

In questo caso viene impiegato il calcare, roccia molto diffusa in natura composta principalmente da  $\text{CaCO}_3$ .

Il calcare presenta però le seguenti impurezze:

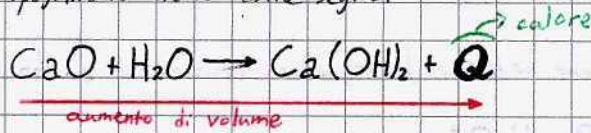
- $\text{MgCO}_3$  (ad esempio la Dolomite:  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), ha un comportamento simile ma ha temperatura di cottura minore
- Caolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- Ossidi di Ferro, anidri e idrati (possono imprimere una colorazione, il bianco è necessario per applicazioni e estetica)
- Silice (non crea grossi problemi, dato che viene successivamente aggiunta sabbia)
- Feldspati (modificano le caratteristiche termiche  $\Leftrightarrow$  vanno ridotti il più possibile)

La cottura del  $\text{CaCO}_3$  determina una reazione di calcinazione, determinando la cosiddetta calce viva "in zolle" (poiché si sgretola facilmente). La calce è stata ottenuta per la prima volta intorno al 3000 a.C., presumibilmente a causa dell'elevata temperatura necessaria alla reazione:



La calce viva deve essere successivamente trattata con acqua per dare calce spenta (idrossido di calcio). Detta operazione viene ormai fatta subito dopo la cottura, nell'impianto di produzione; lo spegnimento si rende necessario perché la reazione della calce viva con acqua è fortemente esotermica e avviene con un notevole aumento di volume; entrambi questi fenomeni porterebbero a fessurazioni in un manufatto, mentre l'idrossido di calcio è più stabile termicamente e volumetricamente.

La reazione di spegnimento evolve come segue:



Il prodotto di questa reazione si distingue in Fiore di Calce (se  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2 > 91\%$ ) e Calce idrata da Costruzione ( $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2 > 82\%$ ). Sotto l'82% la calce non è utilizzabile. calce in polvere

Con lo spegnimento con acqua in eccesso si ha invece una pasta, detta grassello di calce.

L'operazione di spegnimento può avvenire in due diversi modi:

**Spegnimento con acqua stechiometrica** (in realtà leggermente superiore): Si aggiunge una quantità "stechiometrica" di acqua alla calce viva: essendo la reazione di spegnimento bilanciata, aggiungendo un congruo numero di moli di  $\text{CaO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  si otterrà lo stesso numero di moli di  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $56\text{g CaO} + 18\text{g H}_2\text{O} = 74\text{g Ca(OH)}_2$ ). Essendo la reazione fortemente esotermica, circa il 25-30% di  $\text{H}_2\text{O}$  evapora: per questo motivo l'acqua non è propriamente stechiometrica, ma leggermente superiore. Il problema è che una parte di  $\text{CaO}$  potrebbe comunque non reagire, determinando successive microesplosioni sulla superficie dell'intonaco (bortaccioni). In questo modo viene prodotta la calce in polvere, divisa in Fiore di Calce e Calce idrata da costruzione.

**Spegnimento con acqua in eccesso:** Impiega un quantitativo di  $\text{H}_2\text{O}$  molto maggiore a quello stechiometrico, determinando una soluzione acquosa di idrossido di calcio, detta grassello di calce, che viene lasciata a macerare: con l'evaporazione dell'acqua in eccesso si ottiene una pasta (il grassello di calce vero e proprio), che viene confezionata in contenitori a tenuta non appena sono visibili le prime fessurazioni sulla superficie (prima irrigidimento).



Definito  $W$  il peso del  $\text{CaO}$  impiegato e  $V$  il volume del grassello quando sulla sua superficie compaiono le prime fessurazioni, definiamo una grandezza che permette di valutare la qualità del grassello: tale grandezza, detta resa in grassello, è proprio

$$R.G. = \frac{V}{W} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right]$$

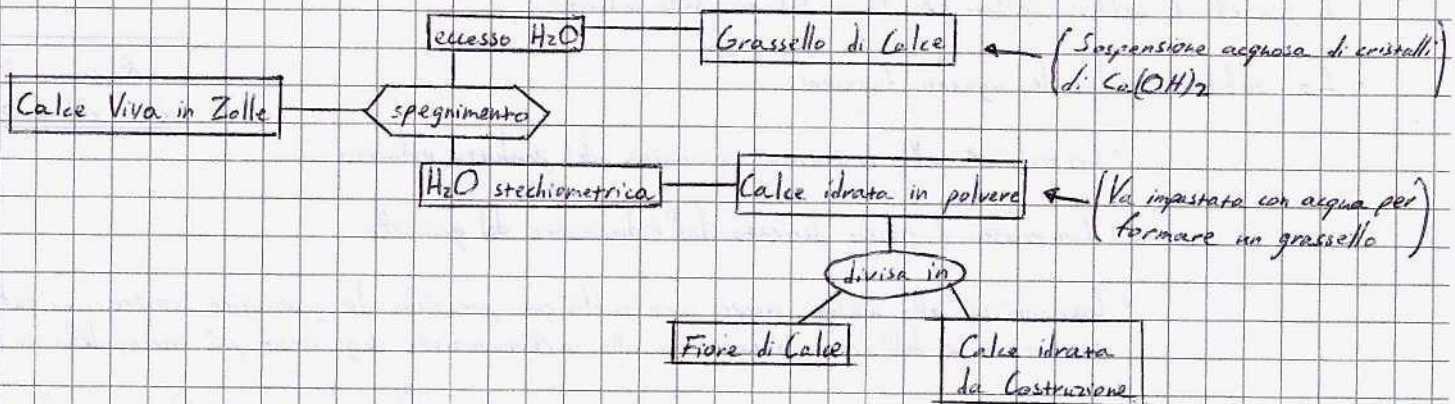
pari al rapporto tra queste due grandezze. Essa dipende dalla qualità del calcare e dalla cottura, che può essere insufficiente (carbonato non decomposto) o eccessiva ( $\text{CaO}$  "cotto a morte"; è meno poroso, più compatto e meno reattivo con l' $\text{H}_2\text{O}$ ). Con un  $1,5 < R.G. < 2,5$  si parla di calce magra; quando invece  $R.G. \geq 2,5$

si parla di calce grassa; la seconda è di qualità migliore in quanto è più plastica, si mescola meglio con la sabbia ed ha una migliore azione legante.

Col grassello di calce si ha certamente una massa priva di calce viva; nel de Architectura Vitruvio sostiene che lo spegnimento e la macerazione debbano durare 2 anni (presumibilmente a causa del mio

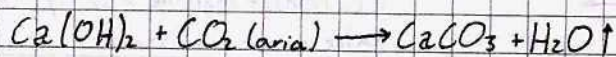
Lo spegnimento veniva praticato inserendo la calce viva in una fossa, detta calcinaia, poi riempita di acqua; veniva poi lasciato tutto a macerare per settimane (a seconda del clima: se più mite l'acqua evapora più rapidamente) per poi ricoprirlo con del terreno per rallentare l'evaporazione dell'acqua e garantire una macerazione totale.

Da circa 30 anni le calcinaie sono state abolite: essendovi acqua bollente ed acida si rischiava la morte e decomposizione di malcapitati (si suppone che le lacerazioni di la para bianca abbiano avuto dinamiche simili).



## Indurimento e Posa in opera

L'indurimento dell'idrossido di calcio si ottiene mediante la seguente reazione di carbonatazione:



Si osserva che tutta la  $\text{CO}_2$  espulsa in cottura viene riacquistata in questa fase; inoltre, come per il gesso, si nota un ritorno al composto iniziale. La calce è un legante aereo poiché ha bisogno dell'anidride carbonica dell'aria per indurire (in assenza di  $\text{CO}_2$  non indurisce affatto!).

Poiché in passato vi era meno  $\text{CO}_2$ , venivano spesso accesi fuochi negli ambienti per far solidificare la calce: presumibilmente, l'attresio di Leonardo a Palazzo Vecchio fu coperto poiché la fiamma sciolse il calore.

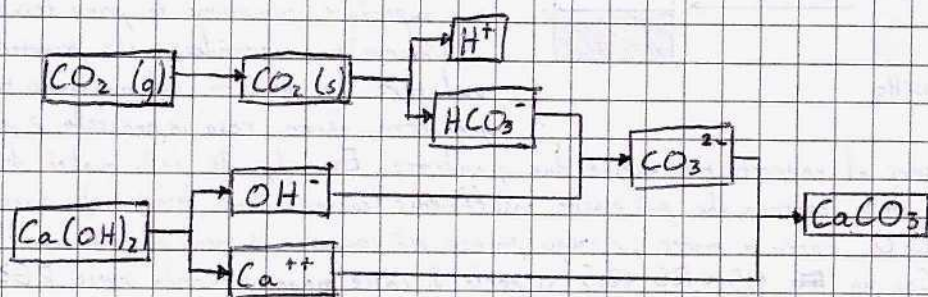
## Posa in opera del grassello di calce

La Calce opera solo in forma di malta (grassello + sabbia), la sua posa in opera avviene in due fasi:

1) Presa: evaporazione dell' $\text{H}_2\text{O}$

2) Indurimento: carbonatazione

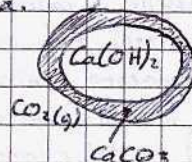
La reazione di carbonatazione della calce è in realtà solo l'effetto complessivo di una serie di fenomeni chimico-fisici che caratterizzano il meccanismo di indurimento:



L'indurimento, come è intuibile dallo schema, avviene comunque con l'aggiunta di acqua, ciò perché in aria la reazione di carbonatazione avverrebbe molto lentamente e in maniera incompleta: lo strato superficiale dei "granelli" di idrossido indurirebbe senza permettere all'anidride carbonica di venire a contatto con la calce residua.

~~calce residua~~

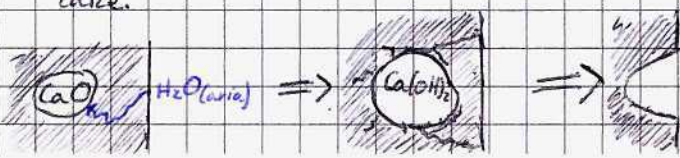
- La presa della calce coincide con la perdita dell'eccesso di  $\text{H}_2\text{O}$  d'impasto.
- Presa e indurimento avvengono con una significativa contrazione di volume (Il grassello da solo indurirebbe sotto forma di una polvere poco coerente)
- La calce viene dunque messa in opera sotto forma di malta: il prodotto indurito è costituito da uno scheletro di granelli di sabbia saldati tra loro dal grassello indurito.
- La sabbia svolge le seguenti funzioni:



Rapporto grassello/sabbia è in volume 0,32 x 0,5

- Contribuisce alla resistenza meccanica del prodotto indurito
- Contrasta il ritiro derivato dall'indurimento del grassello
- Garantisce alla malta sempre una sufficiente porosità da garantire sempre una sufficiente penetrazione dell'aria necessaria alla carbonatazione degli strati più interni della malta.

I Calcinelli: Sono granuli di  $\text{CaO}$  cotti a morte inseriti nel grassello; essi non si idratano nello spegnimento ma solo dopo la posa in opera e lentamente. L'aumento di volume conseguente alla loro idratazione genera tensioni interne e successive perdite di materiale negli intonaci a calce.

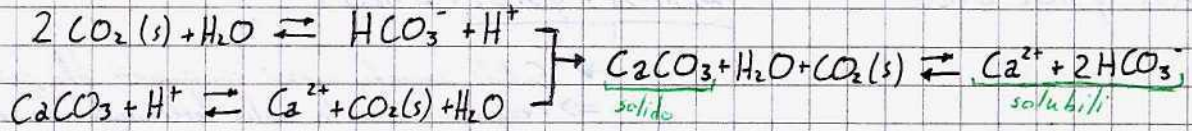


## Alcuni Impieghi:

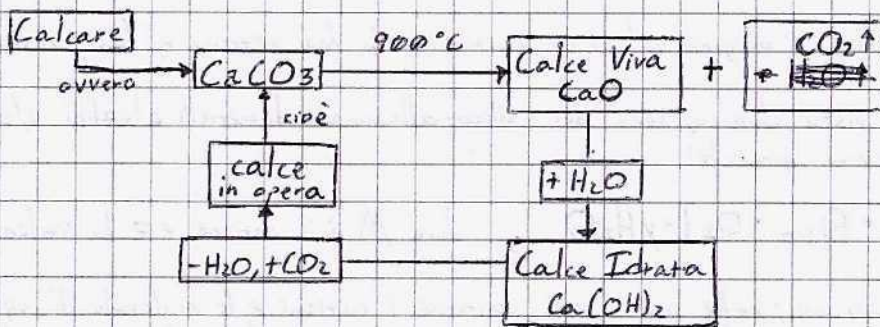
- Legante per mattoni, intonaco per interni
- Calce + sabbia + cemento (malte bastarde) per esterni
- Calce + polvere di marmo (marmorino): più lavorabile, è anche lucidabile.

## Limitazioni

- Può essere usata solo negli interni: la  $\text{CO}_2$  atmosferica si scioglie nell'acqua piovana, formando  $\text{H}^+$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Lo ione  $\text{H}^+$  protonizza il  $\text{CaCO}_3$  trasformandolo in  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$



Ricapitoliamo il ciclo di produzione e presa in opera, per osservare un bilancio netto:



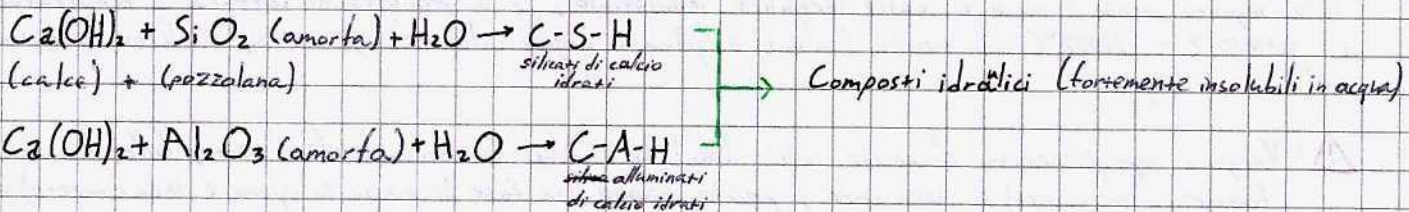
## Leganti Idraulici

**Calce idraulica:** Legante idraulico tradizionale, usato fin dai tempi dei romani per gli esterni (per questo le loro strutture si reggono ancora).

Inizialmente la calce idraulica veniva formata unendo calce aerea e pozzolana (materiale incoerente piroclastico, composto principalmente da silice e allumina), ricavata dalle cave di Bacoli e Baja ed adoperata in molti territori dell'Impero finché non scoprirono materiali pozzolanici alternativi.

La pozzolana è un materiale incoerente, essenzialmente vetroso, è un solido amorpho (molto reattivo) e molto poroso (rapido raffreddamento di lava vulcanica, nella quale sono disciolti gas che si liberano in atmosfera).

A temperatura ambiente, la pozzolana effettua le seguenti ~~trasformazioni~~ reazioni:

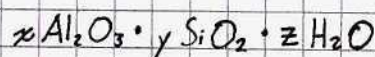


Come abbiamo detto, i romani scoprirono successivamente dei materiali pozzolanici alternativi; primo tra questi la polvere dei laterizi. Questa malta idraulica prende il nome di cocciopesto.

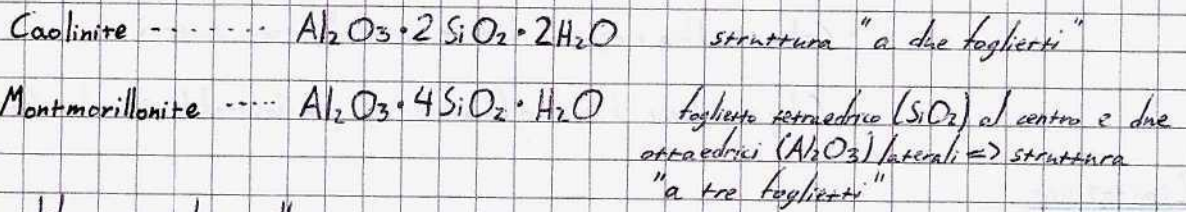
Per comprendere meglio il motivo per cui la polvere di mattone rende idraulica la malta, bisogna analizzare il processo produttivo del mattone: esso ha come materia prima l'argilla, che passa attraverso queste fasi:

- 1) Impasto con acqua
- 2) Formatura
- 3) Essiccazione
- 4) Cottura a  $600 - 700^\circ\text{C}$

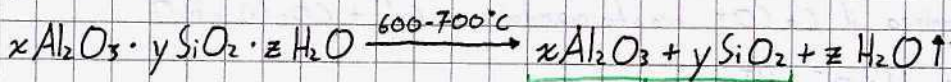
L'argilla è una roccia sedimentaria composta da silicati idrati di alluminio con struttura regolare stratificata. La loro formula generale è:



Le più importanti minerali argillosi sono:



Con la cottura del mattone, le argille sono soggette alla seguente reazione:

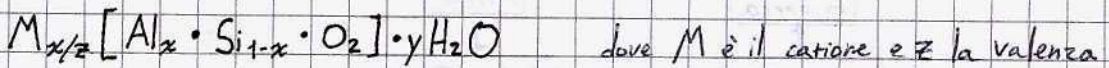


Solidi amorfici, stessi componenti della pozzolana  $\Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  reagiscono con la calce determinando la stessa attività pozzolanica.

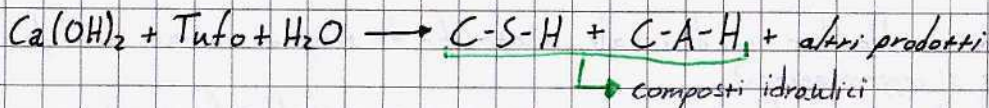
Sucessivamente, i romani scoprirono che anche i tufi (che in realtà sono una trasformazione della pozzolana depositatasi per un lungo periodo di tempo), mescolati alla calce, determinavano una malta idraulica.

I tufi zeolitizzati sono materiali di origine vulcanica costituiti da fasi vetrose e fasi cristalline essenzialmente zeolitiche.

I minerali zeolitici, dal punto di vista chimico, sono dei silico-alluminati di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi di formula empirica generale:



La struttura è generalmente porosa; nelle sue cavità contiene i cationi e le molecole d'acqua. A causa di quest' "apertura" della struttura, i tufi hanno un'estesa area superficiale e, dunque, un'elevata reattività chimica: a temperatura ambiente, senza alcuna cottura, i tufi infatti reagiscono:



La calce idraulica è stata utilizzata come unico legante idraulico fino a metà '700: l'inglese Smeaton, nel 1756, confrontando ~~con~~ calci prodotte con calcare di varia provenienza, individuò l'importanza della presenza di argilla nella materia prima per ottenere una calce di qualità migliore; ciò fu poi confermato a inizi '800 dal francese Vicat, che dimostrò l'effettivo avvenimento delle reazioni appena studiate. A metà '800, l'inglese Johnson produce il primo cemento moderno, utilizzando le stesse materie prime ma a temperature molto maggiori.

Tale legante prende il nome di calce idraulica "industriale", è il prodotto di cottura a temperature intorno ai  $1000^\circ C - 1200^\circ C$  di marne (calcarei argillosi e argille calcaree) o, in senso moderno, di miscele di calcare e argilla.

$\triangle$ : Vengono impropriamente chiamate calci idrauliche anche le miscele di cemento, filler (inerti calcarei finemente macinati) e aeranti, poiché hanno (in fase di messa in opera e indurimento) proprietà simili a quelle delle calci sopra indicate.

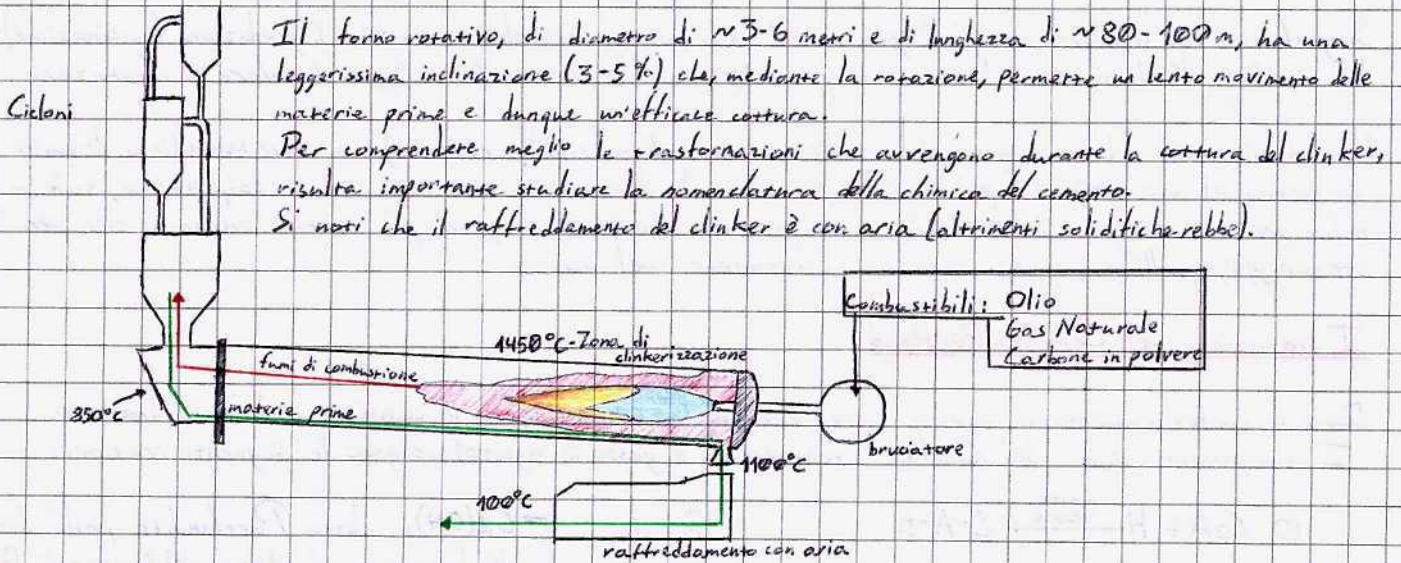
In particolare, Johnson dimostrò che è importante che la cottura avvenga a temperature tali da assicurare la presenza di un'abbondante fase fusa, detta scoria, portando a una reazione di clinkerizzazione.

Clinker di Portland: A metà '800, grazie a una migliore tecnologia dei forni (arrivano a  $1450^{\circ}\text{C}$ ), è stato possibile ottenere una "pietra artificiale" di colore simile alla Pietra di Portland, molto usata in Cornovaglia. Tale "pietra", ottenuta dalla cottura di una miscela di calcare (75%) e argilla (25%) a  $1450^{\circ}\text{C}$ , è stata dunque detta Clinker di Portland.

Aggiungendo al Clinker un 3-5% di gesso, si ottiene il Cemento Portland



Con la macinazione, le materie prime diventano costituite da grani estremamente ridotti, implicando una maggiore reattività, ma anche una facilità di sospensione in aria. Per questo motivo, esse vengono inumidite, un'ulteriore accortezza per un efficace preriscaldamento è l'impiego dei cicloni, una sequenza di "imburi" che bloccano la risalita delle materie prime causata dai fumi di cottura del forno rotativo.



Il forno rotativo, di diametro di  $\sim 3-6$  metri e di lunghezza di  $\sim 80-100$  m, ha una leggerissima inclinazione (3-5%) che, mediante la rotazione, permette un lento movimento delle materie prime e dunque un'efficace cottura. Per comprendere meglio le reazioni che avvengono durante la cottura del clinker, risulta importante studiare la nomenclatura della chimica del cemento. Si noti che il raffreddamento del clinker è con aria (altrimenti solidificherebbe).

### Nomenclatura della Chimica del Cemento

| 4 principali costituenti del Clinker | Costituente Mineralogico                            | Formula Bruta                                    | Formula Convenzionale nella chimica del cemento                       | Formula Sintetica     |
|--------------------------------------|---|--|---|-----------------------|
|                                      | Silicato tricalcico<br>* alite                      | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$                        | $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$                                      | $\text{C}_3\text{S}$  |
|                                      | Silicato bicalcico<br>* belite                      | $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$                        | $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$                                      | $\text{C}_2\text{S}$  |
|                                      | Alluminato tricalcico<br>* fase alluminosa o celite | $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$               | $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$                             | $\text{C}_3\text{A}$  |
|                                      | Ferro-alluminato tetra-calcico<br>* fase ferrica    | $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ | $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{C}_4\text{AF}$ |

\*: con impurezze

In generale,

|                                    |                                    |
|------------------------------------|------------------------------------|
| $\text{C} = \text{CaO}$            | $\text{S} = \text{SiO}_2$          |
| $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$    | $\text{N} = \text{Na}_2\text{O}$   |
| $\text{K} = \text{K}_2\text{O}$    | $\bar{\text{C}} = \text{CO}_2$     |
| $\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$     | $\text{M} = \text{MgO}$            |

### Trasformazioni durante la cottura del Clinker di Portland

|           |   |   |   |                  |   |
|-----------|---|---|---|------------------|---|
| 100°C     | Perdita dell'acqua di imbastro                  | 900°C   | Decomposizione del $\text{CaCO}_3$ in C   | 1250°C<br>1450°C | Aumento della frazione di fasi fuse e reazione di formazione di $\text{C}_3\text{S}$ per reazione tra $\text{C}_2\text{S}$ e C attraverso la fase liquida |
| 500°C     | Decomposizione dell'argilla in S, A, F          | $\sim 1000^{\circ}\text{C}$                           | Reazioni tra gli ossidi: si forma $\text{C}_2\text{S}$ , $\text{C}_3\text{A}$ , $\text{C}_4\text{AF}$ |                  |   |
| 600-700°C | Decomposizione di eventuale $\text{MgO}_3$ in M | $\sim 1250^{\circ}\text{C}$<br>$1350^{\circ}\text{C}$ | Formazione fase fusa, ricca in A e F  |                  |   |

## Composizione mineralogica del Clinker di Portland (% in Peso)

|                   |       |
|-------------------|-------|
| C <sub>3</sub> S  | 50-70 |
| C <sub>2</sub> S  | 20-30 |
| C <sub>3</sub> A  | 5-12  |
| C <sub>4</sub> AF | 5-12  |

Nel brusco raffreddamento, la fase ferrica assume carattere vetroso, con zone più scure caratterizzate da alluminato trisilicico (sono le due fasi fuse della trasformazione del clinker); al microscopio perciò sembra che C<sub>2</sub>S e C<sub>3</sub>S siano "in sospensione" in un'unità senza di liquido sottoraffreddato. Si ricorda che anche Alite (poligonale) e Belite (tondeggianti e striate) sono solidi amorf.

## Cemento Portland

La reattività del cemento con l'acqua dipende dalla finzza dei suoi grani. Per questo motivo:

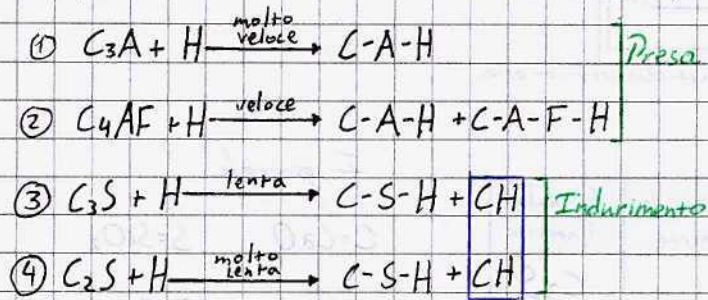
- il 90% in peso del clinker cemento ha dimensioni tra 2 e 90 μm
- il 7-9% ha dimensioni inferiori a 2 μm
- lo 0-4% ha dimensioni superiori a 90 μm

Si preferisce non scendere sotto i 2 μm poiché aumentano notevolmente i costi di produzione (macinazione) e le reazioni di idratazione diventano troppo veloci, con un notevole sviluppo di calore di idratazione.

La macinazione del cemento avviene mediante un mulino (cilindro rotante) con sfere metalliche di vario diametro al suo interno (più fini  $\Leftrightarrow$  più sottile); il cemento macinato va in sospensione, sale in un tubo per essere poi smistato da un separatore (ciclone); i grani più sottili vanno ai silos per lo stoccaggio, quelli più grossi entrano nuovamente nel mulino.

## Idratazione del Cemento Portland

Dopo il confezionamento, il cemento viene eventualmente impiegato in cantiere e dunque idratato. I componenti puri del Clinker (tratteremo il gesso in seguito) svolgono le seguenti reazioni:



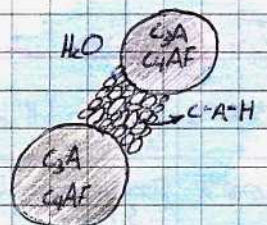
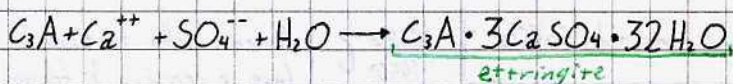
Presenza

$\rightarrow$  Ca(OH)<sub>2</sub>, detto Portlandite poiché dovuto all'idratazione dei silicati del Clinker di Portland. È il "tallone d'Achille" del Portland: a differenza degli altri composti, esso è parzialmente solubile in acqua. Per avviare a questo problema, furono impiegati i cementi di miscela.

Il primo cemento di miscela è italiano: fu strutturata la millenaria conoscenza dei romani per produrre il cosiddetto cemento pozzolanico, costituito

da un 20% di pozzolana che reagisce col CH, trasformandolo in C-A-H e C-S-H  $\Rightarrow$  tutte le fasi diventano fortemente insolubili in acqua.

I prodotti idrati cristallini C-A-H (cristalli "a scaglie") si interpongono tra le particelle di cemento (componenti alluminati di cemento, reagiscono rapidamente in acqua e ostacolano lo scorrimento delle particelle, riducendo la plasticità e, dunque, la lavorabilità dell'impasto, poiché i veli d'acqua che "addensano" il cemento permettendo lo scorrimento, ~~riducendo la plasticità~~ vengono ostacolati dall'aggregazione); queste reazioni sono rapide e possono avvenire in pochi minuti; ciò potrebbe non garantire un'efficace posa in opera: ecco che entra in campo il gesso: in soluzione acquosa esso si scompone in ioni calcio e ioni solfato i quali, reagendo rapidamente con gli alluminati, forma ettringite:



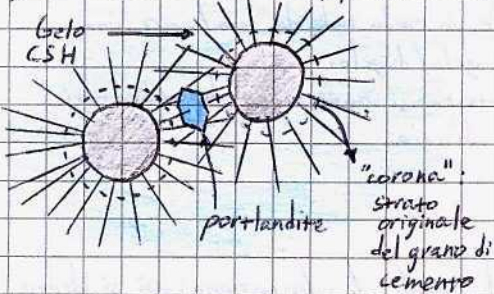
L'ettringite rallenta l'idratazione dei silicati ricoprendo i grani di cemento con una membrana semipermeabile, nella quale l'acqua passa molto lentamente.



Nel passaggio d'acqua, la pellicola di ettringite si gonfia e si rompe, ma viene prontamente sostituita da altra ettringite fino al totale consumo del 3-5% di gesso. Tale processo rallenta di circa 2 ore il processo di presa, se necessario all'impasto si possono aggiungere degli additivi organici, detti ritardanti, che formano a loro volta una pellicola "idrofobica", impedendo ulteriormente l'idratazione.

## Idratazione dei Silicati e formazione del gelo C-S-H

I C-S-H non sono cristallini, ma gelatinosi; sono formati da lamelle che, incastrate tra loro, diventano filamenti. Essi si ottengono dalla reazione con acqua e si intrecciano tra loro; ciò permette l'indurimento del cemento: via via più corone del grano concorrono alla formazione di lamelle, entro le quali si incastrano dei cristalli di portlandite. L' $H_2O$ , per tensione superficiale, contribuisce a dare coesione (così come fa col polietilene).



Essendo parzialmente solubile in acqua, parte della portlandite si scioglie; insieme al discioglimento delle impurezze dei composti mineralogici, tra cui figurano ossidi di sodio e potassio i quali, idratandosi, diventano basi forti (idrossidi) si crea un ambiente fortemente basico ed leggermente acquoso (non troppo; se ci fosse troppa acqua i grani non si legerebbero in maniera compatta, permettendo un ingresso ulteriore di  $CO_2$  e dunque una più rapida corrosione).

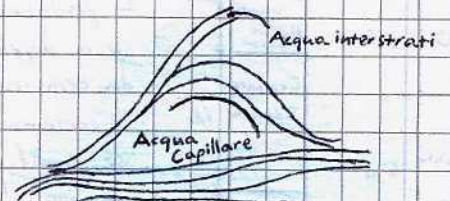
Il gel di cemento è un sistema colloidale "all'inverso": il mezzo disperdente è costituito dall'intreccio di fibre/lamelle di C-S-H, mentre il mezzo disperso è l'acqua dei pori presenti nel gelo (solitamente, i sistemi colloidali hanno più acqua rispetto al quantitativo solido).

Le lamelle di C-S-H hanno una superficie estesa di 10-100 nm e spessore di circa 1 nm; il gelo ha una superficie specifica di 300.000  $m^2/kg$ .

All'interno del gelo, oltre alle porosità proprie della struttura, si possono formare delle altre porosità di dimensione maggiore, dette porosità capillari, che rappresenteranno un possibile problema nella fase di "vita" del calcestruzzo.

L'idratazione dei silicati  $C_2S$  e  $C_3S$  produce C-S-H (e Portlandite, in particolare il  $C_3S$  ne produce di più e più rapidamente), di composizione diversa sia per il rapporto Ca/Si che per il contenuto di acqua legata.

Il C-S-H, che costituisce il circa 80% del volume della massa indurita, è il costituente principale della resistenza meccanica finale.



Schema della struttura del C-S-H

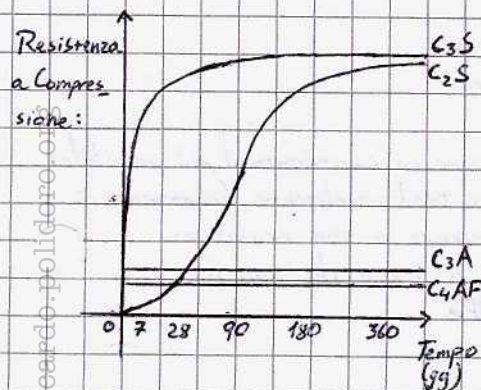
## Idratazione del Cemento - Resistenze meccaniche

La resistenza meccanica della pasta indurita è dovuta essenzialmente all'attrazione di Van der Waals tra i vari prodotti lamellari dell'idratazione dei silicati di calcio e degli alluminati.

La resistenza a compressione è essenzialmente dovuta a  $C_3S$  e  $C_2S$ ; tra i due, inoltre, si è notato che il  $C_3S$  raggiunge il 50% della sua resistenza meccanica dopo appena 3 giorni (può già scassare e proseguire nel cantiere), mentre il  $C_2S$  per raggiungere lo stesso valore impiega 3 mesi. Malgrado ciò, è preferibile non ridurre troppo il quantitativo di  $C_2S$  poiché durante l'idratazione si sviluppa del calore; in particolare,  $C_3A > C_3S > C_2S$ .



"cuore" del grano di cemento: non si idrata MAI (solo le particelle di diametro medio  $\leq 50 \mu m$  si idratano completamente)



La velocità con cui un cemento sviluppa la resistenza a compressione può essere modificata agendo sul rapporto  $C_3S/C_2S$ . Detta velocità dipende anche da:

- composizione
- finezza (più superficie specifica  $\Rightarrow$  più reattività)
- temperatura (cinetica chimica)
- additivi acceleranti

## Porosità della pasta di cemento indurita

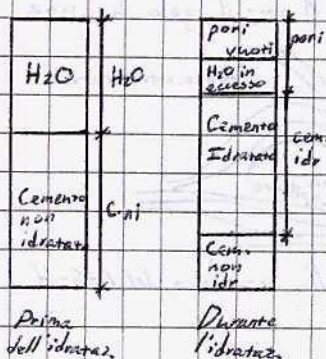
La pasta di cemento idratata presenta una struttura porosa con tre tipologie di pori:

- Porosità del gel: dovuta a spazi interstiziali tra strati di C-S-H, non influenza le resistenze meccaniche del calcestruzzo poiché rientra nel raggio di azione delle interazioni di Van der Waals
- Pori Capillari
- Pori dovuti all'inglobamento di aria: a volte sono prodotti volontariamente con additivi, detti aeranti, inseriti in una precisa percentuale in modo tale da conferire una maggiore resistenza all'azione del gelo/degelo. Se accidentali, nella pasta gettata si inseriscono dei vibratorii così da permettere la risalita d'aria.

## Porosità Capillare

Il volume e la dimensione dei pori dipende dal rapporto acqua-cemento e dal grado di idratazione: più si idrata il C-S-H più l'intreccio del gel è fitto (assorbe  $H_2O \Rightarrow$  meno  $H_2O$  in eccesso).

Per valutare il volume dei pori capillari si può assumere che durante l'idratazione non cambi il volume complessivo dell'impasto.



I prodotti d'idratazione (cemento idratato: C-S-H, C-A-H,  $CH + H_2O$ ) hanno un volume circa doppio a quello del cemento non idratato; sostituiscono dunque il volume occupato da cemento e acqua, come visibile dalla schemata a fianco; più passa il tempo, più il cemento non ancora idratato si idrata, riducendo il volume dei pori capillari. Analogamente, modificando il rapporto acqua-cemento si può ridurre tale volume; con un rapporto troppo elevato sulla componente cementizia però il materiale perde la lavorabilità, sgretolandosi più facilmente.

### Le formule di Powers

Powers studiò l'incidenza del volume dei pori sia sulla permeazione degli agenti esterni che sulla resistenza meccanica, elaborando due formule:

$$\textcircled{I}: V_p = 100 \frac{\alpha}{c} - 36,15 \alpha$$

$V_p$  = volume dei pori capillari (in litri/100 kg di cemento)  
 $\alpha$  = grado di idratazione (cemento idratato/cemento iniziale)

Si osserva che, come detto precedentemente, al diminuire del rapporto acqua-cemento o al crescere del grado di idratazione diminuisce il volume dei pori e dunque la loro dimensione. Può essere utile considerare la distinzione tra micropori (dimensioni inferiori a 50 nm) e macropori (dim. > 50 nm).

L'altra osservazione di Powers fu che la porosità capillare influisce negativamente sulle proprietà meccaniche del cemento indurito; inoltre la porosità capillare aperta influisce negativamente sulla durabilità del cemento, poiché consente la permeazione di agenti esterni di degrado, tra cui l'acqua. Ciò verrà ulteriormente definito nei paragrafi dedicati al degrado del calcestruzzo.

$$\textcircled{II}: R_c = K \left[ \frac{1 - V_{pc}}{V_{ci} - V_{pc}} \right]^3 \quad K = 250 \text{ MPa} \quad V_{ci} = \text{Volume cem. idratato}$$

$V_{pc} = \text{Volume pori capillari}$

Compatibilmente con le esigenze legate alla lavorabilità, il rapporto acqua-cemento va contenuto il più possibile: ciò garantisce una segmentazione dei pori, che diventano di dimensioni minori e tendenzialmente frammentari.

Si osserva inoltre che dal punto di vista teorico la pasta di cemento può arrivare a una resistenza meccanica di 250 MPa; in realtà si raggiunge un massimo di circa 70 MPa, a meno che non si aggiungano degli additivi fluidificanti che possono portare anche a ~200 MPa.

## Cementi di Miscela

Prima erano in una categoria a parte (norma italiana); con la norma europea no, vengono però tradizionalmente considerati tali.

Si classificano in:

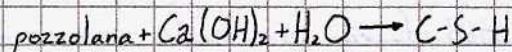
### Cementi Pozzolatici

Costituiti dal clinker di Portland e del materiale pozzolanico (fino al 40%)

I materiali pozzolanici hanno le seguenti caratteristiche:

- alto tenore di silice amorfa
- alta superficie specifica

Se miscelati con calce, i materiali pozzolanici acquisiscono proprietà leganti attraverso la seguente reazione:



Nei cementi pozzolanici la calce necessaria coincide con la Portlandite derivata dall'idratazione del clinker. Le pozzolane si dividono in pozzolane naturali e pozzolane artificiali. Nella seconda categoria rientrano le ceneri volanti, citate a inizio corso, e il fumo di silice.

Il fumo di silice deriva dalla sabbia quarzosa, liscia e tendenzialmente priva di impurezze, impiegata tipicamente nella sintesi di silicio metallico per l'industria elettronica: il  $\text{SiO}_2$  viene ridotto in Si, liberando in minima parte il SiO in microscopici granelli di struttura amorfa ( $\phi < 1 \mu\text{m}$ ), che risalendo reagiscono con l'ossigeno dell'aria determinando  $\text{SiO}_2$ .

In pratica, i CSH prodotti dalla reazione tra portlandite e pozzolana riducono notevolmente la dimensione dei pori capillari.

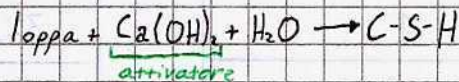
### Cementi d'Altoforno

Costituiti dal clinker di Portland e dalla loppa granulata d'altoforno (fino all'80%)

La loppa granulata d'altoforno ha proprietà idrauliche latenti, in quanto contiene:

- ossidi di silicio
- ossidi di calcio

Per attivarla è necessario un catalizzatore alcalino, coincidente con la portlandite ricavata dal clinker:



Oggi la loppa è tendenzialmente usata come legante a sé, senza clinker e sfruttando altri attivatori alcalini: poiché i grani sono esternamente ricoperti da silice idrata, materiale assolutamente impermeabile che, a differenza dell'ettringite, si rompe solo se in ambiente basico.

In generale, l'idratazione dei cementi di miscela risulta notevolmente più lenta di quella del cemento Portland e ciò ritarda lo sviluppo delle resistenze meccaniche e del calore di idratazione; si ha però una notevole riduzione della dimensione dei pori capillari, con un conseguente miglioramento della durabilità. Inoltre, i cementi di miscela recuperano gli scarti di alcuni processi produttivi determinando migliori prestazioni: in particolare, ciò fu utile a inizi '900 per l'edificazione di nuove attrezzature marittime, poiché questa tipologia di cemento resiste molto meglio all'acqua.

## Normativa sui Cementi

Fino agli inizi degli anni '90 in Italia era applicata una normativa nazionale (Legge 595 del 26/05/1965) che prevedeva 3 tipologie di cementi e 3 classi di resistenza, per un totale di 9 tipi di cemento:

| Tipologia   | Classi di resistenza   |
|-------------|------------------------|
| Portland    | 325 kg/cm <sup>3</sup> |
| Pozzolatico | 425 kg/cm <sup>3</sup> |
| d'Altotorno | 525 kg/cm <sup>3</sup> |

Di questi, i cementi Pozzolatici e d'Altotorno con classe di resistenza 525 non sono mai stati commercializzati, presumibilmente a causa di limiti impietabili alla diluizione.

Estratto dalla Legge 595 del 26/05/1965:

"Per cemento di altotorno si intende la miscela omogenea ottenuta con la macinazione di clinker portland e di lappa basica granulata di alto forno, con la quantità di gesso o anidrite necessaria per regolarizzare il processo di idratazione."

Inoltre, col Decreto Ministeriale del 03/06/1968 furono stabilite le nuove norme sui requisiti di accettazione e sulle modalità di prova dei cementi, stabilendo che ogni cemento dovesse essere classificato in base a precisi requisiti:

| Requisiti Meccanici                     | Requisiti Chimici            | Requisiti Fisici       |
|---|------------------------------|------------------------|
| Cemento normale                         | Perdita al Fuoco             | Induribilità           |
| Cemento ad alta resistenza              | Residuo insolubile           | Tempo di Presa         |
| ad alta resistenza e rapido indurimento | Contenuto di SO <sub>3</sub> |                        |
| per sbarramenti di ritenuta             | Contenuto di MgO             | Finezza di Macinazione |

Con la legge del 22 Settembre 1993 viene ufficializzata la norma UNI-ENV 197-1 (la "V" finale significa che la norma era nel periodo di validazione - in genere di 2 anni - oggi è infatti "UNI-EN") che, a sua volta accoglie le norme europee ENV 197; questa norma prevede 5 classi di tipologie di cemento, le quali comprendono complessivamente 27 tipi di cemento, ciascuno con tre classi di resistenza, per un totale di 162 tipi di cemento. In realtà, tale norma fu attentamente ratificata in modo tale da prevedere future innovazioni: essa è infatti ancora valida, e alcuni cementi non sono ancora stati prodotti!

| Classe | Tipologia di Cemento | Numero di Cementi contenuti | Classi di resistenza |
|--------|----------------------|-----------------------------|----------------------|
| I      | Portland             | 1                           | 32,5 MPa             |
| II     | Composito            | 17                          | 42,5 MPa             |
| III    | d'Altotorno          | 3                           | 52,5 MPa             |
| IV     | Pozzolatici          | 2                           |                      |
| V      | Lappa + Pozzolana    | 2                           |                      |

| Sottoclassi di Resistenza |   |
|---------------------------|---|
| N                         | R |

È inoltre prevista una sottoclasse di resistenza (N/R) in base alla velocità di indurimento (N=normale, a volte eliso, R=rapido).

Esempi di nomenclatura

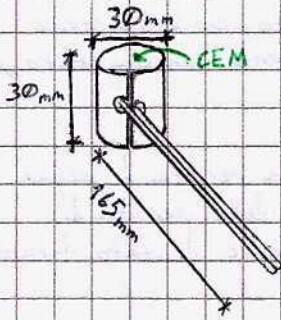
CEM I 42,5 R ; CEM II/A-S 32,5 N ; CEM III/C 52,5 R  
 (Non commercializzabile)

Cemento ↑ Classe ↓ Resistenza (MPa)    
 Tipo di CEM I    
 N

In Italia si producono 13 tipi di Cemento, di cui il 74% sono cementi Portland e Portland composti. Tra questi, il CEM II A-L rappresenta il 48% della produzione totale.

## Requisiti Fisici

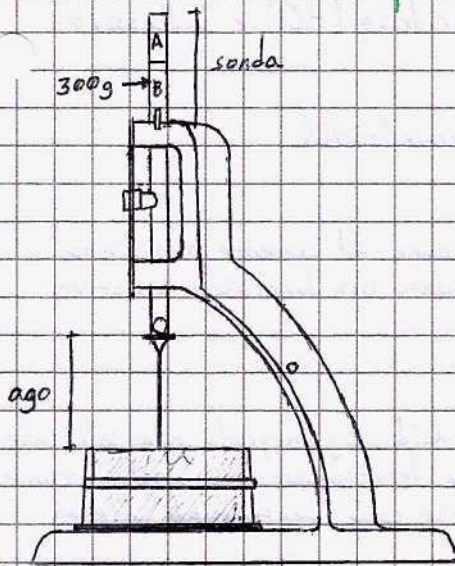
**Prova di Indetormabilità:** La prova viene effettuata mediante le pinze di Le Chatelier su pasta normale (ovvero con preciso apparato di una Malta "standardizzata"), stagionata prima in aria per 24 ore e poi in acqua bollente per 3 ore.



La pasta viene poi inserita nell'area specificata nel grafico e, con la presa, si espande. Per essere utilizzabile in ambito edilizio, la divaricazione delle punte della pinza non deve superare i 10 mm.

Lo scopo di questa prova è controllare la tendenza all'espansione da idratazione del cemento, con particolare riferimento alla presenza di  $\text{CaO}$  libero.

**Normalizzazione dell'Acqua di Impasto:** La prova viene effettuata mediante l'apparecchio del Vicat cercando, per tentativi, il rapporto acqua/cemento tale che la sonda si arresti a 6 mm dal fondo.



Lo scopo della prova è normalizzare la consistenza iniziale della pasta.

Nota: La quantità d'acqua necessaria ad ottenere la stessa consistenza iniziale varia da cemento a cemento in funzione di vari parametri quali, ad esempio, la composizione e il grado di maturazione.

**Tempo di Presa:** La prova viene effettuata mediante l'apparecchio del Vicat misurando, a partire dal confezionamento della pasta normale, il tempo necessario affinché l'ago si arresti a 3 mm dal fondo (tempo di inizio presa) e quello in corrispondenza del quale la sonda non penetra nella pasta per più di 0,5 mm (tempo di fine presa).

**Finezza di Macinazione:** La prova viene effettuata mediante setacciatura con setacci da  $\varnothing,18$  mm fino a  $\varnothing,09$  mm.

Il setaccio da  $\varnothing,18$  mm non deve trattenere più del 2% del cemento.

Il setaccio da  $\varnothing,09$  mm non deve trattenere più del 10% del cemento.

## Requisiti Chimici

**Perdita al Fuoco:** La prova viene effettuata misurando la perdita di peso che un cemento subisce a seguito di un trattamento termico a  $950^{\circ}\text{C}$ .

$$PF = \frac{W_{in} - W_{fin}}{W_{in}} \cdot 100 \leq 5\% \text{ per essere commercializzabile}$$

Lo scopo della misura è controllare che nell'ultima fase di macinazione del cemento non siano state effettuate aggiunte di materiali calcarei e argillosi e controllare che il cemento non sia stato conservato in condizioni di non idonea protezione dall'umidità.

Infatti, nel cemento l'unica perdita fisiologica di peso dovrebbe essere dovuta a perdita di acqua del gesso aggiunto come regolatore della presa; una perdita eccessiva è sintomo della perdita di  $\text{CO}_2$  (dal calcare) o di ulteriore  $\text{H}_2\text{O}$  (dall'argilla o dal cemento parzialmente idratato durante lo stoccaggio).

**Residuo Insolubile:** La prova viene effettuata misurando la perdita di peso che un cemento subisce a seguito di un trattamento chimico con acido cloridrico ( $\text{HCl}$ ) e successivo lavaggio con carbonato di Sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

$$RI = \frac{W_{fin}}{W_{in}} \cdot 100 \leq 5\% \text{ per essere commercializzabile}$$

Lo scopo della misura è controllare che nell'ultima fase di macinazione del cemento non siano state effettuate aggiunte di sabbia silicea o argilla, poiché nel cemento non dovrebbero esistere fasi resistenti a detto trattamento chimico.

**Contenuto di  $\text{SO}_3$ :** La prova viene effettuata sciogliendo il cemento in acido, aggiungendo alla soluzione una quantità sufficiente di  $\text{BaCl}_2$  in modo tale da determinare una precipitazione di  $\text{BaSO}_4$  che viene successivamente pesato e espresso come percentuale in peso relativa al peso iniziale del cemento.

Lo scopo della misura è controllare che non sia stato aggiunto un quantitativo eccessivo di gesso, pericoloso per la formazione ritardata di ettringite (ettringite secondaria, espansiva).  
L'ettringite secondaria può anche formarsi in presenza di acque solfatiche (mare).

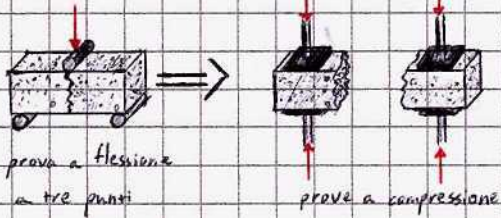
**Contenuto di  $\text{MgO}$ :** La prova viene effettuata sciogliendo in acido il cemento, misurando la concentrazione di  $\text{Mg}^{++}$  in soluzione ed esprimendola come percentuale in peso di  $\text{MgO}$  rispetto al peso di cemento.

$$3\% \leq \%_{\text{MgO}} \leq 4\%$$

Lo scopo della misura è controllare che nel cemento non ci sia  $\text{MgO}$  non reagito, poiché la sua idratazione ritardata può causare le sioni (è espansivo).

## Requisiti Meccanici

Resistenza a flessione e compressione: Le prove meccaniche devono essere effettuate su tre provini prismatici (4x4x16 cm) confezionati con malta normalizzata, costituita da:

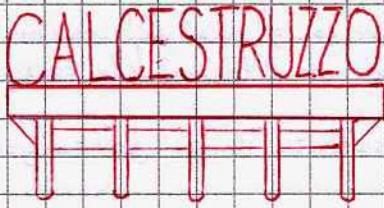


1 parte cemento - 3 parti sabbia normalizzata -  $\frac{1}{2}$  parte H<sub>2</sub>O

I provini vengono poi stagionati e immersi in acqua fino al momento della prova, secondo le scadenze fissate dalle norme.

Sui tre provini si effettuano tre prove a flessione mediando i valori di resistenza ottenuti.

Sui sei provini ottenuti dalle prove a flessione si effettuano le prove a compressione, mediando i valori di resistenza ottenuti.



Materiale composito ottenuto miscelando secondo opportuni rapporti aggregati (materiali lapidei), leganti (cemento, calce e gesso), acqua ed additivi speciali. A differenza della malta, il CLS ha anche aggregati grossi.

Aggregati: Svolgono diverse funzioni:

- riempimento dello spazio con riduzione della pasta di legante
- contrastano il ritiro della pasta legante
- modulo elastico, resistenza all'abrasione, durabilità dell'impasto indurito
- lavorabilità dell'impasto fresco

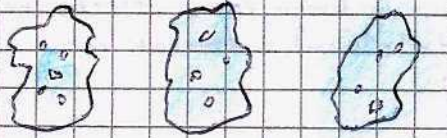
Si distinguono in aggregati fini e grossi, possono essere pesanti o leggeri; tipicamente hanno origine naturale, ma possono anche essere artificiali; ad esempio, si sfruttano residui industriali come cenere volante, loppe espanse, clinker (non cemento, residuo della combustione dei carboni fossili) o dai scarti di riciclo, come la plastica riciclata più volte e non più adatta ad essere sottoposta a nuovi cicli.

In genere, gli aggregati vengono classificati in base alla densità; in linea di massima, aggregati con una densità tra 2000-3000 kg/m<sup>3</sup> sono definiti aggregati "normali"

## Caratteristiche degli Aggregati

- **Dimensione:** Gli aggregati sono detti fini se passano per almeno il 95% ad un vaglio di apertura (Fini, grossi) pari a 4 mm.
- **Forma:** Viene valutata attraverso il coefficiente di forma, pari al rapporto tra il volume del granulo di aggregato e la sfera circoscritta. La forma influenza principalmente la lavorabilità e il grado di riempimento (arrotondata, angolare, piatta).
- **Superficie:** Influenza principalmente l'adesione interfacciale con il legante e quindi con le proprietà meccaniche. (rugosa, liscia, porosa).
- **Proprietà Meccaniche:** Dipendono dal punto debole del composito rappresentato dalla zona di interfaccia legante-aggregato.

• Umidità: la conoscenza di questo parametro è fondamentale nel confezionamento del conglomerato



Asciutto/  
Insaturo

Saturo  
al Superficie  
asciutto

Bagnato

• Impurità: Le impurità ferruginee e organiche in genere riducono l'adesione fra il granulo e la pasta legante, indebolendo il composito.

(Ferruginee  
Organiche  
Saline)


Le impurità saline quali solfati e ~~cloruri~~ cloruri possono dare reazioni con la pasta di legante, con conseguenti problemi di durabilità.

Alcune forme di silice presenti negli aggregati possono reagire con gli alcali del cemento nella reazione alcali-aggregati, che genera un aumento di volume con riduzione della coesione.

• Gelività: È connessa con la porosità degli aggregati e la scarsa resistenza ai cicli gelo-disgelo.

### Distribuzione granulometrica degli Aggregati

In un conglomerato normale ("normale" riferito al peso), gli aggregati vengono selezionati in base alle loro dimensioni per ottenere la massima densità e la migliore lavorabilità. Da ciò segue:

- minore ritiro per riduzione della quantità di pasta legante ("interstiziale")
- maggiore resistenza (aggregato ha maggiore resistenza)
- riduzione del fenomeno di segregazione (fasi del calcestruzzo che si separano )

La distribuzione granulometrica è determinata per vagliatura usando vagli di diverse aperture che coprono un certo intervallo dimensionale; in particolare, il diametro massimo non deve superare:

- a) il 30% dello spessore del copriferro
- b) il 25% della sezione minima (solette)
- c) la distanza tra i ferri di armatura diminuita di 5mm (fase di getto, no problemi)

### Acqua di Impasto

È importante la qualità e la purezza, entro certi logici limiti di costo; per evitare un problema nelle fasi di presa e indurimento si preferisce l'impiego di acque dolci (tendenzialmente prive di sali). Tali acque devono però avere un contenuto di sali disciolti inferiore a 1000 mg/L; in questo modo non possono causare problemi.

Alcune acque con tenore di sali maggiore vengono ugualmente utilizzate, con opportuni accorgimenti per quanto riguarda i cloruri:

< 500 mg/L nel calcestruzzo <sup>armato</sup> precompresso (maggiori accorgimenti)

< 1000 mg/L nel calcestruzzo armato "classico"

Ciò perché i cloruri corrodono fortemente i ferri d'armatura.



## Additivi

Sono sostanze chimiche che, aggiunte all'impasto, permettono di migliorare le proprietà del calcestruzzo sia allo stato fresco che indurito.

La norma UNI 7101 (forse non più attiva!) individua le seguenti categorie:

- Fluidificanti e Superfluidificanti
- Ritardante
- Accelerante
- Aeranti

La norma prescrive che tali additivi siano usati in misura non superiore al 2% del cemento, ad eccezione dei superfluidificanti

## Fluidificanti e Superfluidificanti

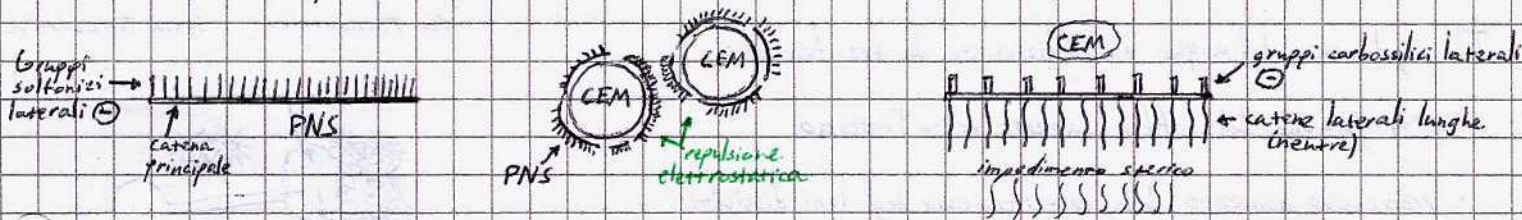
Sono sostanze tipicamente organiche, con gruppi idrofili e/o idrofobici che aumentano la dispersione di particelle di cemento, rendendo più fluida l'impasto (si riduce l'attrito tra le particelle) per motivi elettrochimici legati alla polarità delle molecole:  $H_2O$  è un dipolo, le molecole apolari sono idrofobiche.

I fluidificanti dunque permettano a parità di lavorabilità, di ridurre l'acqua d'impasto del 5%; i superfluidificanti la riducono invece del 20-40%.

A seconda degli impieghi possono essere impiegati per:

- Aumentare la lavorabilità a parità di resistenza meccanica e dosaggio di legante
- Diminuire il rapporto acqua/legante a parità di lavorabilità e dosaggio di cemento (aumenta la resistenza)
- Risparmiare in cemento a parità di lavorabilità e resistenza meccanica

I fluidificanti più usati sono i PNS e i PC, sono tipicamente acrilici, metammidici o naltalinici.



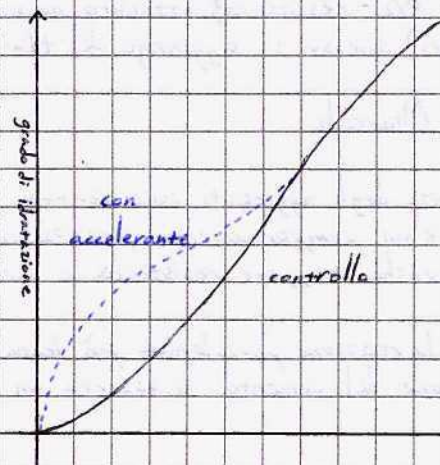
L'effetto dei fluidificanti è ulteriormente visibile dalle prove di slump ("spandimento"): aggiungendo il 1% di superfluidificante e riducendo l'acqua del 20% si ottiene un simile slump, ma resistenze meccaniche maggiori!

## Acceleranti

Aumentano la velocità di idratazione dei silicati, consentendo resistenze iniziali più elevate ma a causa di un maggior disordine dei prodotti di idratazione con conseguente riduzione delle proprietà meccaniche a lungo termine\*. In passato, era molto usato il  $CaCl_2$ . \*causa una riduzione della resistenza a lungo termine.

Oggi vengono principalmente usati composti organici, come il formiato di calcio ( $Ca(HCOO)_2$ ) e la trietanolamina ( $N(CH_2CH_2OH)_3$ )

Sono utili soprattutto in climi freddi, in cui lo sviluppo della resistenza meccanica è più lento; in questo modo, si riducono i tempi di stagionatura e si accelera lo sviluppo della resistenza iniziale.



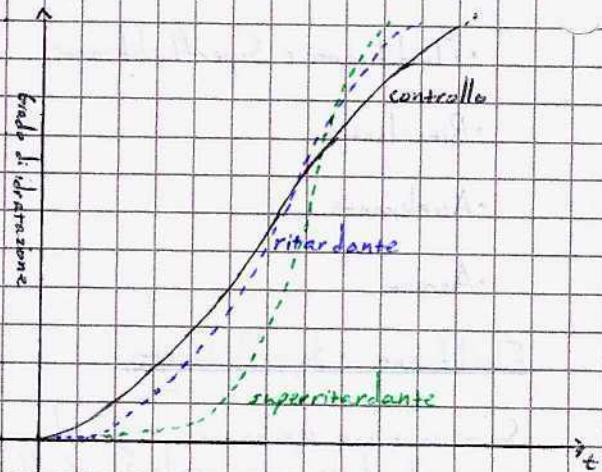
## Ritardanti

Riducono la velocità di idratazione, consentendo di ridurre la perdita di lavorabilità durante il trasporto e di allungare i tempi di posa in opera (più ordine  $\Rightarrow$  più resistenza)

Tali sostanze vengono impiegate soprattutto per getti ad elevata temperatura e per consentire il getto "fresco su fresco" con l'utilizzo di vibratori.

Tra le sostanze ritardanti, le più note sono le sostanze zuccherine (anche zucchero da cucina), la glicerina, i fosfati.

Il ritardo del tempo di presa comporta un rallentamento iniziale ma a lungo termine si verifica un aumento delle resistenze meccaniche poiché si genera una struttura più compatta.

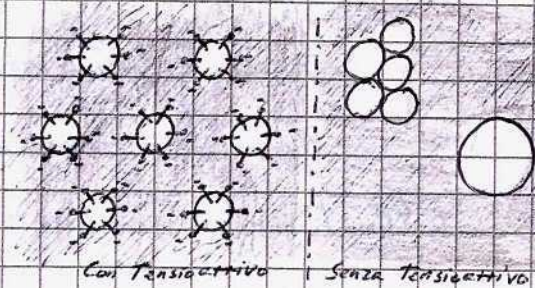


## Aeranti

Sono sostanze che migliorano la resistenza del conglomerato ai cicli gelo/disgelo. Tali sostanze, aggiunte in quantità pari allo 0,02-0,05% in peso sul cemento, favoriscono l'inglobamento nella fase cementizia di microbolle per un volume complessibile variabile dal 4 all'8%.

La presenza di tali bolle migliora anche la lavorabilità, ma produce una riduzione delle proprietà meccaniche pari mediamente al 5% per ogni percentuale di volume di aria.

Generalmente, sono sostanze sia di origine naturale che di sintesi che posseggono caratteristiche tensioattive: ciò consente la formazione di bolle ben distanziate tra loro e disposte uniformemente, in modo da evitare la coalescenza (unione di più bolle concentrate in una regione  $\Rightarrow$  meno resistenza e gelività); ciò perché i tensioattivi hanno coda neutrale e testa carica negativamente, idrofila.

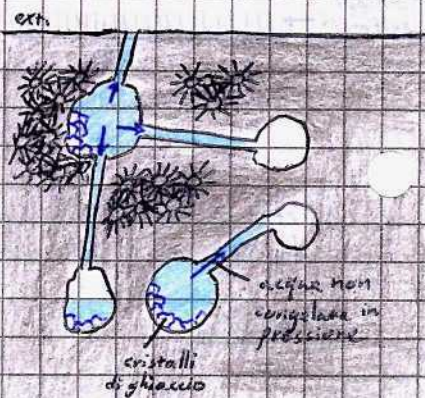


Il congelamento dell'acqua è condizionato da tre fattori:

- propagazione del raffreddamento verso l'interno
- progressivo aumento della concentrazione degli ioni disciolti
- temperatura di congelamento (diminuisce col diametro dei pori)

La formazione di ghiaccio nei pori capillari spinge l'acqua verso l'esterno e nelle cavità vuote. Questo movimento genera una pressione che cresce al diminuire della sezione dei pori e, quando supera la resistenza del gel, produce la disgregazione della matrice.

Per ovviare alla perdita delle proprietà meccaniche (visibile sul grafico rapporto  $\sigma/\epsilon$  - resistenza), ottenuto da una composizione delle formule di Powers) spesso si aggiunge del fluidificante.



Se con microbolle disperse lungo i canali di collegamento dei pori, si riducono i fenomeni di tessitura.

## Aggiunte Minerali

A differenza degli aggregati sono reattivi (cenere volante, fumo di silice); hanno un'elevata finezza e morfologia sferica e un comportamento pozzolanico; migliorano le proprietà reologiche (chimiche, fisiche, meccaniche) del CLS fresco nonché maggiore resistenza e durabilità fisica (permeabilità) e chimica (meno C.H) del CLS indurito.

Essendo la reazione pozzolanica più lenta dell'idratazione del cemento, quando la cenere volante è usata in parziale sostituzione del cemento si osserva un aumento del tempo di presa.

# Degrado del Calcestruzzo

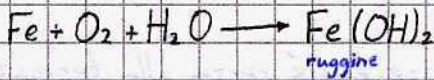
Può essere ricondotto ad alcuni fenomeni naturali, lenti nel tempo:

- corrosione delle armature
- attacco solforico della matrice cementizia
- reazione alcali-silice che coinvolge gli aggregati
- formazione di ghiaccio (cicli gelo-disgelo)
- dilavamento della superficie del calcestruzzo da parte di acque acide

Anche altri fenomeni, come gli incendi, degradano il CLS; questi sono legati al conferimento.

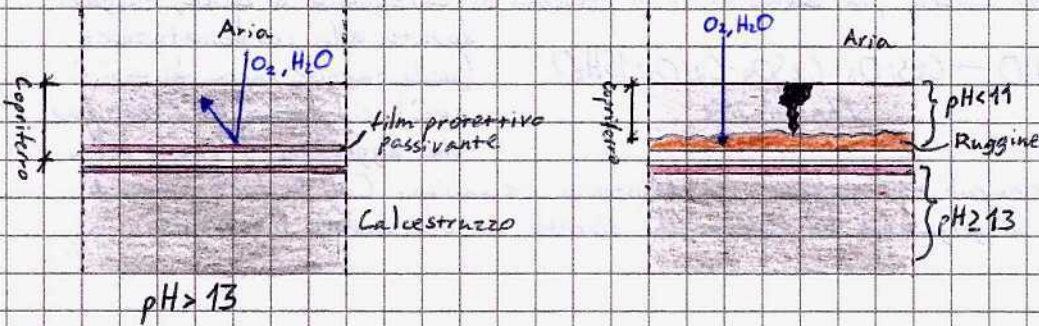
## Corrosione delle Armature Metalliche

Il processo è alimentato dalla presenza di aria umida che contiene gli ingredienti necessari alla corrosione, ovvero  $O_2$  e  $H_2O$ . Il processo deve però essere attivato dalla carbonatazione del calcestruzzo o dalla diffusione di cloruri.

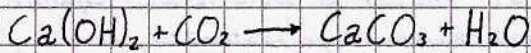


Tale reazione provoca un aumento di volume.

In condizioni normali, il pH del calcestruzzo è infatti basico ( $>13$ ); in questo caso il ferro è passivato, forma cioè un ossido aderente e compatto. Con le reazioni sovraccitate il pH si abbassa, fino a una condizione più acida ( $pH < 11$ ); ciò comporta la formazione di ruggine espansiva e incoerente, che occupa un volume 6 volte superiore a quella del ferro da cui si è originata e causando lesioni e fessurazioni.



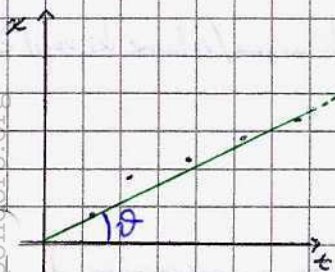
**Carbonatazione:** con l'ingresso di  $CO_2$  nel calcestruzzo avviene la seguente reazione di neutralizzazione, che abbassa il pH.



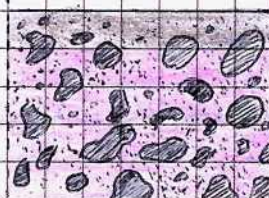
La profondità di penetrazione della  $CO_2$  e della carbonatazione cresce col tempo seguendo la seguente legge:

$$X = K\sqrt{t}$$

Con  $X$  misurato in millimetri, il tempo in anni e  $K$  è una costante valutata sperimentalmente che cresce al crescere del rapporto acqua-cemento (+ acqua  $\Rightarrow$  - resistenza meccanica e più porosità); viene calcolata come la tangente dell'angolo formato dalla retta d'interpolazione del grafico  $X/t$ .



Lo spessore carbonatato  $X$  viene determinato sperimentalmente spruzzando una soluzione di fenolftaleina (si colora solo se  $pH \geq 11$ ) sulla superficie di frattura del provino (o del carotaggio) e registrando la variazione di colore.



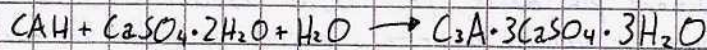
$X$  ( $pH < 11$ )

Verificata una carbonatazione, per manutenzione viene spicconato il copri ferro spruzzando volta per volta la malta con fenoltraleina; raggiunto uno strato che si colora viene rimpiazzata la malta rimasta in precedenza con nuovo conglomerato; nel caso in cui si notino anche dei ferri di armatura corrosi, a seconda dei casi, si opta per un'applicazione di antiruggine o un taglio e risaldatura di un nuovo ferro.

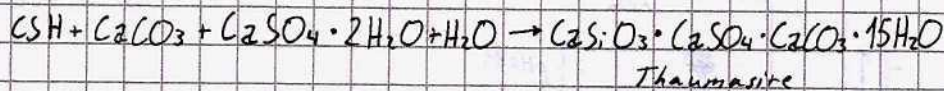
Diffusione di Cloruri: può essere sia esterna (aria marina) che interna: in tal caso la sabbia (aggregato), presumibilmente marina, non è stata correttamente lavata; i cloruri in questo caso reagiscono con l'acqua dei pori capillari e l'ossigeno delle microbolle (o disciolto in acqua). La reazione porta in ogni caso a una depassivazione delle armature e dunque una corrosione in presenza di  $O_2$  e  $H_2O$ . Negli ambienti marini, la zona più sottoposta a questo fenomeno è quella "a pelo d'acqua" (all'aumentare della profondità diminuisce l' $O_2$  disciolto). Anche in questo caso, si attua un test colorimetrico con fluoresceina e nitrato di argento, che colora il calcestruzzo di un colore rosa pallido.

### Attacco solfatico della matrice cementizia

Gli ioni solfato costituiscono un grave problema per il calcestruzzo, poiché porta alla formazione di gesso. Come abbiamo visto in precedenza, il gesso in presenza di acqua attacca gli alluminati di calcio idrati, formando ettringite secondaria che, espandendosi, provoca lesioni.



Questo gesso però ha conseguenze ancora più devastanti: in presenza di carbonato di calcio, magari dovuto alla carbonatazione (nella maggior parte dei casi è così), si attua una reazione che aggredisce il cuore della



pasta cementizia, ovvero i CSH, principali contribuenti alla resistenza meccanica. Con la formazione di Thaumasite avviene infatti una disgregazione del cemento, che diventa assolutamente incoerente.

### Reazione Alcali-Aggregati

Come accennato in precedenza, se tra gli aggregati vi è silice amorfa, essa reagisce col sodio contenuto nel cemento (o con altri alcali), formando NSH (silicati di sodio idrati) espansivi; spesso tali reazioni avvengono sulla superficie delle pavimentazioni in calcestruzzo, poiché per renderla superficiale liscia e levigata si utilizza uno "spolvero di cemento" (Portland puro in polvere, ricco di alcali). Si ricorda che anche questa reazione avviene in presenza di  $H_2O$ .

### Gelo, Disgelo, Rigelo

Il ghiaccio aumenta di volume del 9% rispetto all'acqua; esso danneggia il calcestruzzo solo se è presente acqua all'interno dei pori della matrice cementizia o di quelli degli aggregati.

Il calcestruzzo si danneggia però solo se il grado di saturazione (volume di acqua/volume dei pori) è inferiore alla saturazione critica: nel cemento vi è sempre un minimo di  $H_2O$ .

### Dilavamento della superficie da parte di acque acide

Il calcestruzzo non pozzolanico contiene portlandite, che viene parzialmente disciolto o trasportato da acqua, che aumenta la porosità.

Si nota che tutti i fenomeni di degrado sono legati alla porosità della pasta cementizia (che, a differenza di quella degli aeranti, contiene  $H_2O$ ). Dunque, una minore porosità aumenta la durabilità  $\Rightarrow$  diminuire %!!!

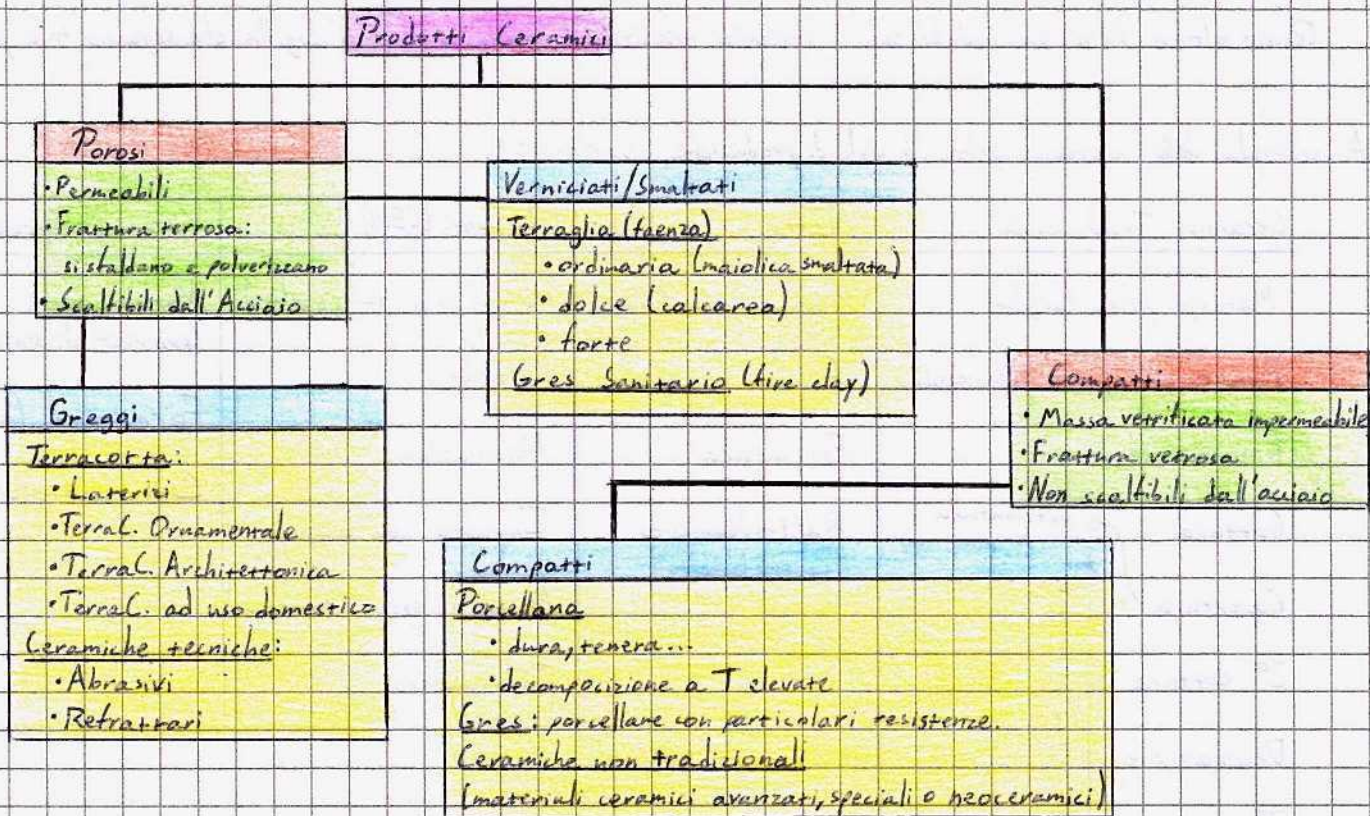
# Materiali Ceramici

Dopo aver imparato a usare i materiali messi a disposizione dalla natura (pietre, ~~argilla~~ argilla, legno, ...), sfruttandone le specifiche proprietà, l'uomo ha prodotto il primo materiale artificiale: la ceramica.

Alcune figurine in terracotta, ritrovate in Repubblica Ceca, sono databili tra il 29000 e il 25000 a.C.; in Cina e Giappone risalgono al 10000 a.C.. La produzione di oggetti in ceramica si sviluppa in maniera significativa e nelle diverse parti del mondo nel Neolitico (8000-7000 a.C.).

Dall'uso dell'argilla cruda e dalla tecnica del falò si passa ad una tecnologia di produzione, sviluppata con la scelta di argille adatte, l'ideazione di efficaci tecniche di formatura, la cottura in forni scavati nel terreno e ricoperti con il combustibile, la copertura del substrato, l'arte della decorazione.

Si passa dalla produzione di oggetti a carattere religioso e votivo, a quella di oggetti funzionali (e.g. vasi), a quello di materiali strutturali fino ai moderni usi tecnici dei velivoli spaziali e molto altro ancora...



Tra i ceramici "non tradizionali" figurano vetro (materia prima: silice), calcestruzzo (argilla nel Klinker), ceramici avanzati/speciali (materie prime molto diverse: ossidi, allumina, carburo/nitruro di silicio...)

Si parte da polveri, spesso trovate "a secco", che vengono poi compresse e cotte (reazione di sinterizzazione).

A causa della vastità di materiali ceramici, dare un'efficace definizione è complesso. In generale, valgono le seguenti proprietà:

- Inerzia Chimica (resistenza ad ambienti acidi/basici)
- Bassa densità
- Refrattarietà (resistenza alle alte temperature)
- Bassa conducibilità termica
- Bassa conducibilità elettrica
- Basso coefficiente di dilatazione termica
- Alta durezza superficiale
- Alta resistenza meccanica
- Rottura fragile (prima dello snervamento)

Esistono 3 possibili definizioni dei materiali ceramici, più o meno restrittive.

### Definizione 1: Materiali inorganici non metallici

Include molti, se non tutti, i ceramici: tradizionali, vetri, leganti, lapidei (pietre naturali), speciali

### Definizione 2: Prodotti ottenuti da materiali inorganici non metallici formati a freddo e consolidati mediante riscaldamento ad alte temperature.

Questa definizione, più restrittiva, non comprende cemento, vetro e lapidei. Include i Materiali ceramici tradizionali e i materiali ceramici speciali; le ceramiche tecniche sono considerate "a metà strada"

### Definizione 3: Prodotti ottenuti mediante riscaldamento ad alta temperatura di materiali argillosi, con o senza aggiunta di altre sostanze.

Questa ultima definizione include solo i ceramici tradizionali, unici a base d'argilla che seguono tale processo.

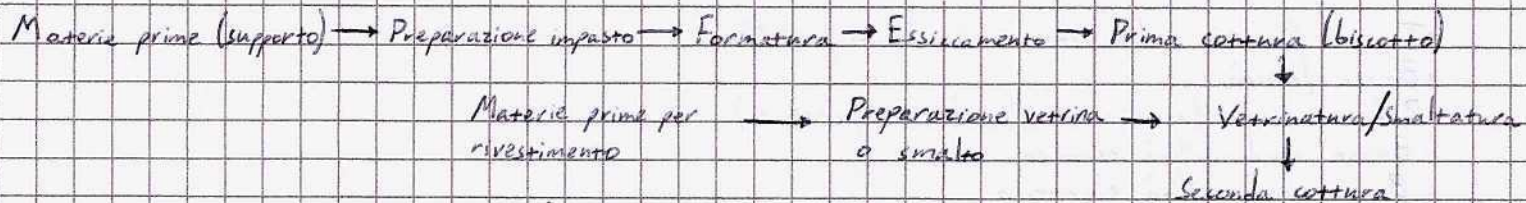
A seconda delle materie prime, i cicli di produzione variano:

| Ceramici Tradizionali             | Vetri                           | Leganti (CEM)                  | Ceramici Speciali                   |
|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Materie prime (argilla)           | Materie prime (silice)          | Materie prime (arg. e calcare) | Materie prime (composti di sintesi) |
| Formatura (impasto acqua-argilla) | Fusione                         | Cottura                        | Formatura (a secco)                 |
| Essiccazione                      | Formatura                       | Macinazione                    | Cottura (sinterizzazione)           |
| Cottura                           | Raffreddamento (consolidamento) | Impasto con acqua              |                                     |
| Capertura                         |                                 | Messa in opera (formatura)     |                                     |
| 2 <sup>a</sup> cottura            |                                 | Indurimento                    |                                     |
| Decorazione                       |                                 |                                |                                     |
| 3 <sup>a</sup> cottura            |                                 |                                |                                     |

A sinistra della tabella, un diagramma mostra un'asse verticale con una freccia rivolta verso l'alto e una verso il basso, con il testo "Fattori di ordine variabile". Una croce (\*) è posta all'incrocio con la riga "Cottura". Una freccia curva indica la "vetrinatura (smaltatura)" che collega la riga "Cottura" alla riga "Capertura".

I materiali ceramici vengono classificati in base alle funzioni (edilizia, industria, uso domestico) e alla morfologia (pasta porosa/compatta, colorata/bianca)

### Produzione dei materiali ceramici



Le materie prime si classificano in:

- Fondamentali: Argille (reattività, plasticità)
- Secondarie: Smagranti (Silice) e Chamotte (argilla preriscaldata, "torrefatta")  
 Fondenti (Calcare - Feldspati; silicoalluminati con potassio, + fusione si abbassa)  
stessa roba ma sabbia in calce aerea: contiene il ritiro
- Complementari: Rivestimenti (vetri, smalti)  
Colori (ossidi metallici)

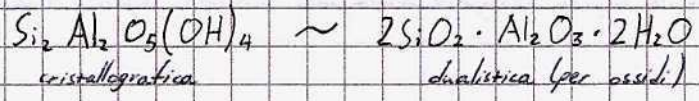
# Argilla

Inerti volumetrico; sono minerali chimicamente definibili come silicati idrati di alluminio, mineralogicamente appartenenti alla classe dei fillosilicati (silicati a forma di strati  $\Rightarrow$  struttura piana).

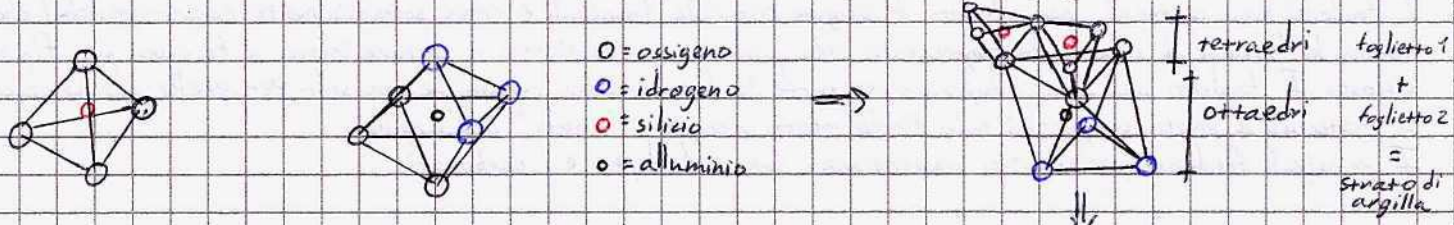
Con la stessa denominazione si indicano però anche le rocce sedimentarie, di consistenza variabile, che hanno come costituenti principali i minerali argillosi e la cui dimensione media dei grani è inferiore a 4  $\mu\text{m}$ . (anche impurezze)

Tra le cave di argilla, quelle con colori caldi hanno impurezze ferrose, il Caolino è invece di colore chiaro e molto più puro  $\Rightarrow$  da essa si producono le porcellane, bianche già in cottura. Il nome pure deriva dalla regione cinese Cao Lin con colline in Caolino.   
 minerale  $\rightarrow$  caolinite + impurezze

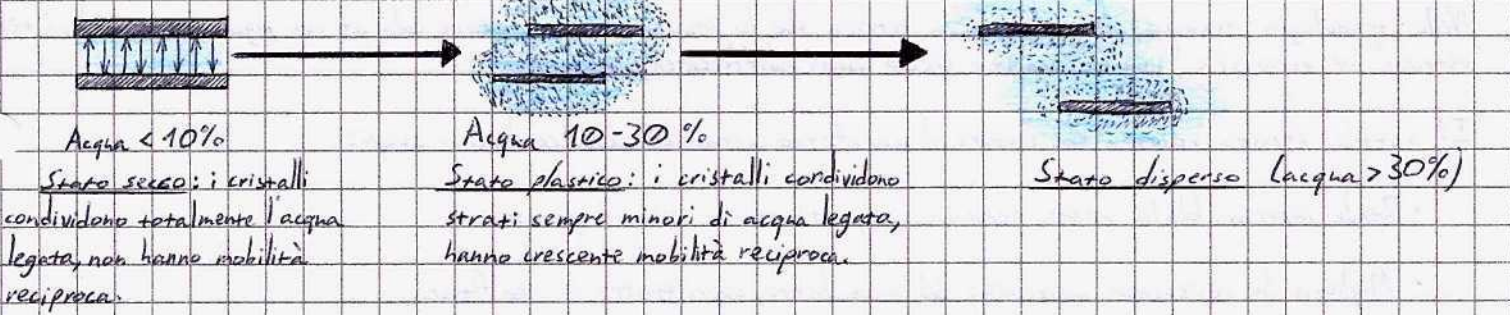
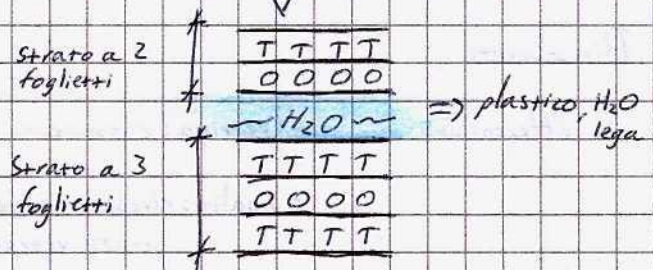
Il grano di Caolino presenta una particolare tessitura a strati  $\Rightarrow$  tra essi si interpone l'acqua che distanzia gli strati, garantendo plasticità e lavorabilità al materiale. Il minerale di Caolinite ha le seguenti formule:



Strutturalmente, le argille si organizzano in strutture tetraedriche di silicio e ossigeno e ottaedri di Ossigeno e Idrogeno con alluminio al centro; H ed O si legano ulteriormente formando gruppi ossidrilici o  $\text{H}_2\text{O}$ .



Da ciò segue un "impasto" simile al cemento, con l'acqua come fluidificanti; con il legame a idrogeno essa si lega allo strato creando "acqua legata"; più avanti nel fluido si ha acqua libera (utile per lo scorrimento). Si osserva che, come per il cemento, il comportamento reologico dell'argilla dipende dal suo rapporto acqua/argilla:



Dunque le argille, al variare del contenuto d'acqua, si comportano in modo diverso. In particolare, si comportano come:

- Materiali rigidi e fragili se il contenuto di acqua è inferiore al circa 7% (stato secco)
- Massa plastica che prende e conserva la forma impartita per manipolazione o lavorazione meccanica se la percentuale di acqua sale al 15-20% (stato plastico)
- Sospensione acquosa (barbottina) se il contenuto di acqua è superiore al 30% (stato disperso); spesso usata per la produzione di manufatti.

N.B: I valori % di acqua sono  $\neq$  indicativi; in realtà dipendono dal tipo di argilla.

## Smagranti

Gli smagranti, in inglese detti fillers (riempitivi), sono minerali o rocce, impiegati nella loro forma originaria o pretrattati termicamente, aventi come principale requisito la stabilità dimensionale o perfino una tendenza alla espansione (in contrasto col ritiro).

Aggiunti ad un impasto ceramico, ne costituiscono l'ossatura, contrastando il ritiro cui il manufatto è soggetto per cause chimiche (disidratazione, decomposizione termica...) e/o fisica (assetto più stretto delle particelle costituenti la miscela).

**Sabbia (silicea):** Roccia sedimentaria (proviene da disgregazione di rocce preesistenti) incoerente che può avere diverse origini. Quella usata come smagrante è quella silicea  $\Rightarrow$  contiene un elevato tenore di quarzo, la forma di silice stabile a temperatura ambiente.

Può presentare diversi tipi di impurezze, come argilla, feldspati, calcite, ossidi di vari metalli (Fe, Ti, Mn). Alcune impurezze di natura silicea (ad esempio, le argille) svolgono anche una funzione legante tra particelle di piccole dimensioni.

## Fondenti

I fondenti sono materiali generalmente di origine naturale (minerali e rocce, sostanzialmente mono-mineraliche) che hanno la funzione di ridurre la temperatura alla quale in un manufatto in cottura inizia a formarsi un flusso viscoso. I fondenti non sono adoperati per tutte le formulazioni ceramiche, ma solo per quelle che conducono a materiali a pasta compatta: tale fluido infatti riempie i "vuoti" nell'argilla.

I principali fondenti per ceramici convenzionali sono i feldspati e i carbonati.

## Rivestimenti

Si differenziano in:

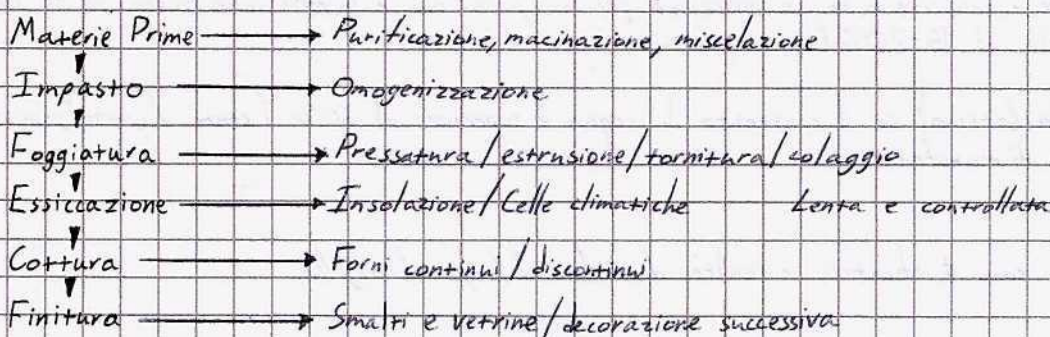
- vetrina: rivestimento vetroso trasparente attraverso cui si vede il colore della pasta
- smalto: rivestimento vetroso opaco, realizzato con sospensione di microparticelle insolubili nello strato vetroso.

Nella tecnologia ceramica, dato che sia la vetrina che lo smalto possono essere colorati con pigmenti minerali, i termini "vetrina" (o vernice) e "smalto" vengono spesso usati indifferentemente.

Il sottile strato vetroso che ricopre il manufatto ceramico assolve diversi scopi:

- Rende impermeabile la pasta ceramica, soprattutto se essa è porosa.
- Migliora la resistenza meccanica del manufatto, soprattutto a scalfittura.
- Forma una superficie dura, liscia, lucente, di facile pulitura e di gusto piacevole.
- Costituisce un supporto uniforme e continuo, sul quale è possibile apporre eventuali decorazioni.

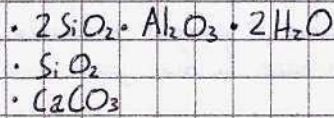
## Processo di Produzione dei ceramici Ordinari





## Impasti Ceramici

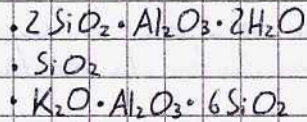
### Laterizi:



40-50%, conferisce plasticità  
40-50% controlla il ritiro  
10-20% //

(Caolinite)  
[ $\text{\$}$ ] (Sabbia silicea)  
[ $\text{\$}$ ] (calcare)

### Porcellane:



50% conferisce retrattabilità  
25% migliora le resistenze meccaniche  
25% accresce la resistenza elettrica

(fondente)  
(silico-alluminato di K)

## Formatura (o Foggatura)

| Metodo     | Umidità Impasto | Alcune applicazioni   |
|------------|-----------------|-----------------------|
| Pressatura | 5-7%            | Piastrelle, stoviglie |
| Estrusione | 15-20%          | Piastrelle, laterizi  |
| Colaggio   | 35-40%          | Sanitari              |

• **Pressatura:** Si impiega una pressa che compatta delle polveri poco umide (permettendo all'acqua di formare un legame) in uno stampo, per poi procedere alla cottura.

- **Estrusione:** Si impiega un estrusore, che produce un monoblocco (forato per laterizi edili, estrusore a vite) poi tagliato.
- **Colaggio:** Si utilizzano degli stampi, generalmente in gesso (poroso  $\Rightarrow$  assorbe acqua), riempito di barbottina. Gradualmente, lo strato di barbottina prossimo al gesso perde acqua, diventa più viscosa. Facendo defluire l'acqua in eccesso, la barbottina "viscosa" resta legata alla parete; dopo una leggera asciugatura (ritiro minimo) il manufatto si stacca dallo stampo, viene fatto essiccare e lo si manda in cottura. Logicamente, più tempo passa, più barbottina si lega, più il manufatto ha pareti spesse.

## Essiccazione

In seguito alla formatura, si ha un leggero ritiro ( $\text{H}_2\text{O}$  esce) che, dopo la cottura (fusione dei fondenti), aumenta, rendendo più compatta la struttura.

## Cottura

Le temperature di cottura sono variabili in ampi intervalli; ne riportiamo alcune, esemplari, di ceramiche ordinarie:

|                                |              |
|--------------------------------|--------------|
| Laterizi e Terracotte (porosi) | 900-1000 °C  |
| Porcellane (compatti)          | 1250-1450 °C |

Per le ceramiche avanzate le temperature possono essere molto più elevate, soprattutto se il processo di saldatura delle polveri avviene allo stato solido, senza la presenza di un liquido (elevata pressione)

I forni discontinui sono tipicamente "a tunnel": un carrello col materiale ceramico scorre ad una certa velocità, incontrando temperature sempre più elevate (inizia da parte a temperatura moderata  $\Rightarrow$  essiccazione iniziale)

## Sinterizzazione (consolidamento)

La sinterizzazione riduce gli spazi vuoti nella massa di polveri ceramiche secondo meccanismi classificabili in tre principali categorie, elencate di seguito.

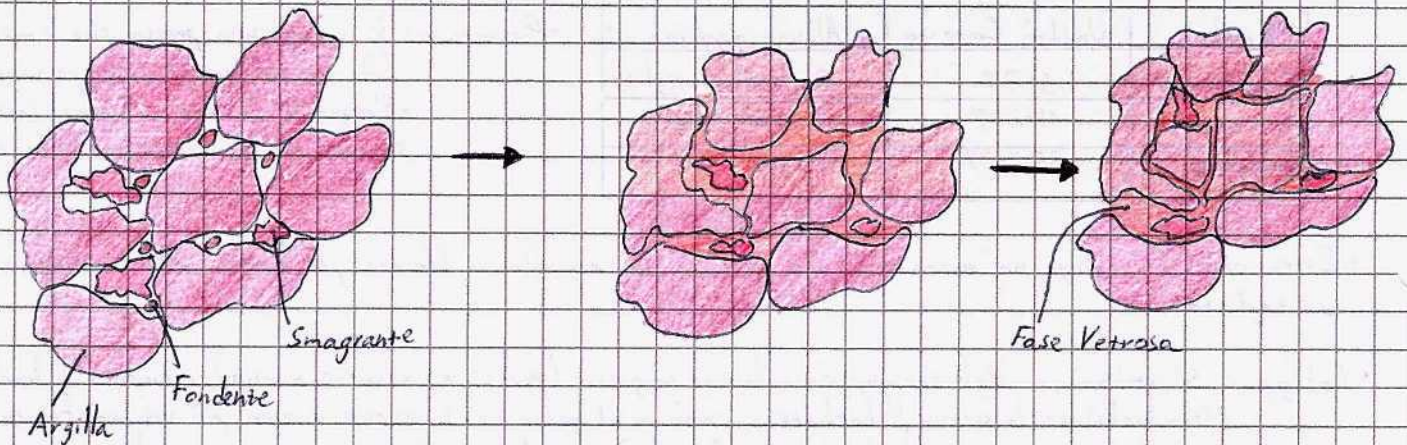
• **Sinterizzazione viscosa (o vetrificazione):** tipicamente la più usata (le altre sono usate per i ceramici speciali, a temperature elevate).

La composizione chimica del sistema e la temperatura usata durante il processo producono una quantità di fase liquida vetrosa, diversa dalle fasi reagenti, sufficiente ad eliminare la fase gassosa inizialmente presente fra le particelle.

Basta che il 20% del volume iniziale sia trasformato in una fase liquida per riempire la quasi totalità delle porosità iniziali.

In tal modo il rafforzamento delle polveri può avvenire tramite la formazione e lo scorrimento viscoso del liquido sotto forze di capillarità durante il trattamento termico e poi, alla fine, la vetrificazione durante la fase di raffreddamento.

La fase vetrosa, solidificando, forma una matrice vetrosa che lega, più di prima, le particelle non fuse fra loro del solido ceramico che si sta sinterizzando.



Altri tipi di Sinterizzazione sono la sinterizzazione con fase liquida e la sinterizzazione allo stato solido; si deduce che in questi casi le temperature raggiunte sono molto più elevate.

Fine

tecnologia dei Materiali e Chimica Applicata

prof. Domenico Caputo

27.04.2020

04.06.2020-301