

Lezioni di Chimica Applicata 5

UniGe -1966

combustione e combustibili, calore di reazione e combustione, calore specifico funzione di T , tipi di combustibili, proprietà meccaniche dei metalli, resistenza alla trazione, durezza Brinell, materiali ceramici, porcellane, gres, cementi, clinker, indurimento del cemento

Combustione e combustibili

La combustione è una reazione chimica che consiste nella ossidazione di una sostanza ossidabile (combustibile).

Combustibile è qualunque sostanza che bruci senza dar luogo a sostanze tossiche. L'ossigeno è il comburente. I combustibili possono essere solidi, liquidi e gassosi; possono poi essere naturali od artificiali.

Combustibili	<u>solidi</u>	{ naturali (carboni fossili) artificiali (coke derivato dalla distillazione secca del carbon fossile)
	<u>liquidi</u>	{ naturali (petrolio grezzo) artificiali (distillazione di petrolio)
	<u>gassosi</u>	{ naturali (metano) artificiali ((prodotti di sintesi di idrocarburi)

Usi dei combustibili1) Solidi

- come riducenti
- come gas illuminante, tanto più elevata è l'illuminazione quanto più alto è il tenore di C: si raggiungono anche le 10 candele. Con retine costituite da leghe al Torio-Cesio si sono raggiunti valori di 20 candele. —
- attualmente il coke ha esclusivamente uso metallurgico e industriale (alto calore specifico)

2) Liquidi

Mentre i combustibili solidi sono di uso lontanissimo nel tempo, quelli liquidi sono di recente utilizzazione (il primo pozzo petrolifero è di un secolo fa). Anche il petrolio fu inizialmente usato come illuminante, poi per le automazioni e la propulsione. Naturalmente i combustibili liquidi subiscono processi di distillazione. Dal petrolio per distillazione si ottengono i prodotti:

- alto bollenti : benzine (l'eccesso viene usato come gas di città)
- medio bollenti: petrolio illuminante, cherosene
- basso bollenti: combustibili ottenuti con processo di cracking e idrogenazione sul grezzo.

3) Gassosi

I gassosi sono i più recenti ed è abbastanza ricca di essi la valle padana.

La combustione avviene con velocità di reazione molto lenta a temperatura ambiente, per avere però una certa produzione di calore è necessaria una determinata velocità (piuttosto alta). Quando c'è una produzione di calore sufficiente a mantenere una determinata velocità di reazione allora la reazione procede spontaneamente, in tal caso la temperatura si mantiene costante e il processo si dice autoregolato; in caso contrario la combustione non ha più luogo. Se ne conclude che la velocità di reazione dipende dalla temperatura e da questa dipende quindi anche il calore che si sviluppa nell'unità di tempo.

La temperatura di accensione è quella al di sopra della quale la combustione è autosostenuta, quando la temperatura di accensione è bassa e la velocità di reazione è molto elevata si ha l'esplosione che è più facile a verificarsi per i gas, che per i solidi e i liquidi, perchè dipende dalla concentrazione e dalla possibilità di collisioni fra le molecole. Per rendere esplosivi i solidi si procede alla polverizzazione. Si ha un limite inferiore e uno superiore di esplosività (2%-8% in volume tra combustibile gassoso e comburente); ai fini della sicurezza è bene che l'intervallo fra i due limiti sia breve. Per i liquidi si ha la temperatura di infiammabilità, al di sopra della quale avviene l'emissione di vapori infiammabili. Nei liquidi la combustione avviene sempre fra ossigeno e vapori.

Calore di reazione per mole è la variazione di entalpia del sistema una volta riportato alle condizioni iniziali (si misura in Kcal/mole di un componente)

Calore di combustione è invece riferito al Kg (solido o liquido) o al m³ (gas) nelle condizioni normali di pressione e di temperatura. Sotto tale punto di vista esso prende il nome di potere calorifico.

Se un combustibile contiene idrogeno nella combustione si forma vapore acqueo; ritornando alle condizioni iniziali può o meno avvenire la condensazione con emissione del calore di condensazione, allora si può ottenere rispettivamente un potere calorifico superiore o uno inferiore. Indicando con H il potere calorifico si può scrivere

$$H_s = H' + \frac{9H\% + U\%}{100} \cdot r$$

tenendo conto dell'eventuale calore di condensazione. Nella formula $H\%$ e $U\%$ sono rispettivamente le percentuali in peso di idrogeno e umidità ed inoltre r è il calore latente di vaporizzazione. Cerchiamo di renderci conto del perchè del 9% di idrogeno.

Nella reazione : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ la percentuale in peso dell'idrogeno rispetto all'acqua

è $\frac{H_2}{H_2O} = 2/18 = 1/9$ (quindi $H_2O = 9H_2$).

Non ha significato la distinzione quando non avviene la condensazione, il che può benissimo succedere a seconda delle pressioni del vapore ottenuto dalla combustione, infatti può darsi che la pressione sia più bassa di quella necessaria a quella temperatura (la pressione dipende dalla percentuale di H e dalla composizione del carbone) e quindi r non assume un valore fisso.

In pratica si usa così solo il valore inferiore H_A perchè tecnicamente è solo questo quello che si ottiene come calore di combustione, in quanto la pressione parziale in seno alla miscela è minore di quella che ci vorrebbe per la condensazione alla temperatura in cui si opera.

Qualsiasi sia lo stato di aggregazione i componenti elementari dei combustibili sono C, H, O, S, N dedotte le ceneri e l'umidità. Il carbonio puro ha $H_A = 8100 \text{ Kcal/Kg} = H_D$. L'idrogeno ha i seguenti valori: $H_A = 3050 \text{ Kcal/m}^3$; $H_D = 2570 \text{ Kcal/m}^3$;

$$H_A = 34000 \text{ Kcal/Kg}; H_D = 28500 \text{ Kcal/Kg}$$

Un combustibile ha perciò un potere calorifico maggiore in rapporto diretto alla quantità di idrogeno e si accentua anche evidentemente la differenza fra i valori superiori ed inferiori. A esempio: nafta C 85% ? H_2 12% si ha $H_A = 10000 \text{ Kcal/Kg}$

$$\text{benzina C } 80\%, H_2 \text{ } 18\% \text{ si ha } H_A = 12000 \text{ Kcal/Kg}$$

Bruciando carbone puro con quantità stechiometrica di aria si ottengono fumi di CO_2 e N_2 secondo la reazione $C + O_2 + 3,8N_2 = CO_2 + 3,8N_2$

bruciando invece idrogeno puro si ha $H_2 + 1/2 O_2 + 1,9 N_2 = H_2O + 1,9 N_2$ cioè si ottiene acqua ed azoto.

Si chiama potere comburivoro la quantità di aria teorica strettamente necessaria per bruciare una certa quantità di combustibile e si esprime in Nm^3/kg per i solidi e liquidi e Nm^3/Nm^3 per i gas, inoltre si indica con a_t cioè aria teorica.

Ad esempio per calcolare il potere comburivoro calcoliamo prima l'aria teoricamente necessaria per bruciare un Kg di C e di H_2 . Le equazioni chimiche che rappresentano le combustioni di questi elementi sono $C + O_2 = CO_2$, $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

Tenendo conto che una grammomolecola di qualsiasi gas perfetto occupa a 0° e 760mm di Hg il volume di 22,4 l, la quantità di ossigeno necessaria per bruciare un Kg di C sarà

$$x = \frac{22,4}{12} \frac{Nm^3}{kg} = 1,87 \frac{Nm^3}{kg}$$

possiamo fare lo stesso calcolo per il

$$\text{l'idrogeno } y = \frac{22,4}{4} \frac{Nm^3}{kg} = 5,6 \frac{Nm^3}{kg}$$

Tenendo presente che nell'aria il 21% è costituito da O_2 si ha che $A_T = 1,87 \cdot \frac{100}{21} = 8 \frac{Nm^3}{kg}$

$$\text{esempio } x = \frac{A_T}{100}$$

analogamente per H_2 $A_T = 5,6 \frac{100}{21} = 27 \text{ Nm}^3/\text{kg}$

però per i gas ci si può ri-

ferire direttamente ai volumi presenti nella reazione e si avrà ad es. per H_2 $\frac{1}{2} \frac{100}{21} = 2,3 \frac{\text{Nm}^3 \text{aria}}{\text{Nm}^3 \text{comb.}}$

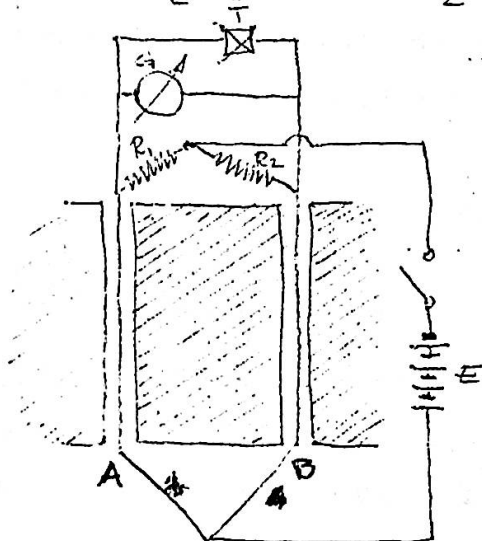
In pratica, sappiamo che la velocità di reazione dipende anche dalla possibilità di contatto fra comburente e combustibile e allora per facilitare la combustione si usa in genere una quantità di comburente (aria) superiore a quella teorica.

Ciò non è necessario per liquidi e gas. Bruciando carbonio puro nell' A_T scompare tutto l'ossigeno e per ogni mole di O_2 ne compare una di CO_2 che viene perciò ad avere nei fumi la stessa percentuale di O_2 nell'aria (21%), mentre varia la percentuale se presente dell'idrogeno. In genere però si suppone che l'idrogeno bruci a spese di ossigeno presente nel combustibile stesso senza alterare quello del comburente e si ritroveranno quindi nei fumi solo un po' di vapore acqueo. Di qui si suppone che l' A_T coincida col volume di fumi V_T ($C+O_2=CO_2$ cioè un O_2 dà un CO_2). Ma questo vale anche in eccesso d'aria per cui si ha ancora $A_e = V_e$. Il volume effettivo di CO_2 è lo stesso sia nel

caso di combustione con quantità di aria teorica che in eccesso per cui, indicando con x la percentuale di CO_2 presente nei fumi si ha con buona approssimazione $V_T X_T = V_e X_e$

ma allora $\frac{X_T}{X_e} = \frac{V_e}{V_T} = \frac{A_e}{A_T}$

Questo serve per determinare se si brucia in eccesso d'aria e se l'eccesso è sopportabile misurando solo la percentuale di CO_2 presente nei fumi. Il controllo si fa mediante assorbimento della CO_2 con soda caustica in modo che dalla quantità rimasta assorbita si determina direttamente al percentuale di CO_2 presente nei fumi si possono usare anche i dosatori Siemens che si basano sulla notevole diversità fra il calore specifico della CO_2 e quello dell' N_2 e dell' O_2 . Il dosatore è basato sul seguente principio



si abbiano ^{due} tubi A e B impermeabili di porcellana verniciata, nel cui centro sono tesse due spirali di Pt, di identiche dimensioni, che possono venire riscaldate leggermente da una batteria E. Siano R_1 ed R_2 due resistenze; con questa disposizione veniamo a creare un ponte di Wheatstone. Supponiamo che le resistenze R_1 ed R_2 siano regolate in modo che quando nei tubi A e B circola aria alla stessa temperatura il galvanometro non segni passaggio di corrente. Se in uno dei due tubi si

fa passare il fumo da analizzare, contenendo esso CO_2 , ha calore specifico più alto di

quello dell'aria e quindi raffredda più energicamente il filo; questo cambierà la sua resistenza e quindi il ponte non sarà più in equilibrio ed il galvanometro indicherà allora il passaggio di corrente. Il galvanometro è tarato in $\text{CO}_2\%$. Importante è che la combustione vada bene perchè il maggior guadagno nel rendimento si può trarre proprio dal rendimento della combustione per cui la quantità di aria va regolata in modo che sia quella strettamente necessaria per una buona combustione dal momento che un grande eccesso causa perdite di calore.

Temperatura teorica di combustione è la temperatura che i prodotti della combustione possono raggiungere quando la combustione avviene adiabaticamente in presenza dell'aria teorica ed in assenza di certi fenomeni nocivi. In genere la combustione è sufficientemente adiabatica con piccole dispersioni per conduzione, convezione e principalmente irraggiamento. Inoltre c'è quasi sempre un eccesso d'aria che non fa altro che assorbire calore e quindi abbassare la temperatura dell'insieme. Sono fenomeni nocivi:

a) la dissociazione che avviene a temperatura elevata sulla CO_2 ed H_2O secondo gli equilibri endotermici ($\rightarrow$): $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

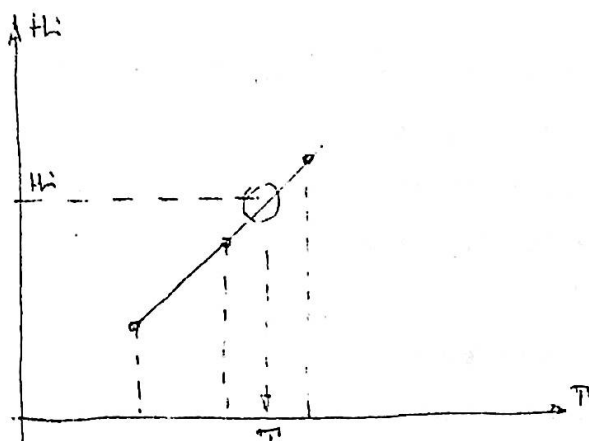
Tali equilibri sono spostati nel senso $\rightarrow$ ad alta temperatura e dato che i fenomeni di combustione avvengono ad alte temperature il fenomeno di dissociazione non deve essere considerato un'anomalia bensì occorrerebbe definire la temperatura teorica di combustione tenendo conto della dissociazione stessa che non può in alcun modo essere eliminata.

b) la variabilità del calore specifico con la temperatura: all'aumentare della temperatura aumenta il calore specifico e quindi la capacità termica per cui si giunge ad una temperatura finale più bassa rispetto a quella teorica. Ovviamente la temperatura teorica è un limite massimo mai raggiungibile che ci permette però opportuni confronti fra i combustibili ($T_{\text{teorica}} = 2000 - 2500 \text{ }^\circ\text{K}$) i combustibili gassosi sono quelli che più si avvicinano ad essa.

Calcolo della temperatura teorica.

Consideriamo il bilancio termico della combustione $\text{C} + \text{O}_2 + 3,8 \text{ N}_2 = \text{CO}_2 + 3,8 \text{ N}_2$ fumi
l'energia ceduta dal combustibile è uguale all'energia acquistata dai fumi ed in formula $H_1 = \sum_i \int_{T_0}^T c_{pi} m_i dT$ ove m_i sono le masse delle varie specie riferite al Kg o al Nm^3 ; c_{pi} sono i calori specifici riferiti al Kg o al Nm^3 . Se c_{pi} fosse costante l'integrale po-

trebbe essere eseguito immediatamente ma ciò in generale non accade per cui si consider $\bar{c}_p$ medio e si ottiene $H_1 = \sum_i \bar{c}_{p,i} m_i (T - T_0)$ da cui $T = T_0 + \frac{H_1}{\sum_i \bar{c}_{p,i} m_i} \quad (1)$ si trova così un valore di T minore rispetto a quello calcolato per c_p costante a temperatura ambiente. Naturalmente il $\bar{c}_p$ medio si trova per tentativi non conoscendo a priori il valore di T_{finale} . Per il calcolo dei calori specifici medi sono state proposte diverse formule valide per determinati intervalli di temperature. Per approssimazioni successive si può giungere al calcolo di T. Per questo calcolo possiamo più comodamente ricorrere ad una relazione ricavata dai dati sperimentali di Le Chatelier che permette di calcolare il calore che occorre somministrare ad una data quantità di gas per innalzare la sua temperatura dallo 0°K a T: $Q = aT + bT^2$ dove a e b sono delle costanti il cui valore dipende dalle unità di misura scelte per misurare Q e la quantità di gas. (per molte sostanze $a = 10^{-3}$ Kcal/°K Nm³; $b = 10^{-6}$ Kcal/°K Nm³) Per intervallo di temperatura da T_0 a T_1 si può anche scrivere: $Q = Q_1 - Q_0 = a(T_1 - T_0) + b(T_1^2 - T_0^2)$ Q rappresenta allora la quantità di calore che si deve fornire al gas per innalzare da T_0 a T_1 la sua temperatura, dicesi calore di riscaldamento o calore sensibile. La determinazione del coefficiente a, b è stata fatta sperimentalmente e si è trovato che a è uguale per tutti i gas e b varia. Conoscendo a e b possiamo calcolare sia i calori di riscaldamento, come pure i calori specifici medi. Questi ultimi si ricavano dalla formula $c_p = Q/T = a + bT$ che vale in intervalli ben determinati ove c_p varia linearmente. Per calcolare la temperatura di combustione possiamo servirci della $H_1 = \sum_i m_i (Q_i T + b_i T^2)$. Il valore di m_1 (che si ~~misura~~ esprime in Nm³) è noto quando si conosca la composizione centesimale del fumo teorico. I valori di a e di b debbono allora essere riferiti alla medesima unità che misura m_1 ossia al Nm³. In questa relazione l'unica incognita è T che si può quindi ricavare. Questo calcolo si può fare in modo molto più semplice ricorrendo ad un metodo grafico. Consideriamo un diagramma T+calori di riscaldamento dei fumi prodotti nella combustione di un Kg di combustibile (H_1). Calcoliamo H_1 per tre temperature fra le quali sia compresa la presumibile temperatura di riscaldamento. (detti valori devono essere tra loro molto vicini perchè l'approssimazione della curva parabolica alla retta vale solo per piccoli intervalli). Interpoliamo segmenti di retta tra i tre punti così ottenuti e la temperatura di combustione cercata è rappresentata dall'ascissa del punto che ha per ordinata il potere calorifico. Dalla (1) si vede che si può far variare T operando sul T_0 ad esempio mediante preriscal-



damenti, giocando sulle m , ossia sull'eccesso di aria, infine variando H , ossia cambiando combustibile (variando H , varia ϕ). Variando T , la retta di interpolazione si muove parallelamente a se stessa e se si fanno variare anche le m , essa ruota leggermente in senso orario (per difetto d'aria) e in senso antiorario (per eccesso d'aria).

Combustibili solidi

Naturali sono i carboni fossili, classificati secondo la percentuale di C ed O_2 .

	Legna	Torba	Lignite	Litantrace	Antracite
C%	50	55-60	60-70	75-90	90-95
O_2 %	44	30-40	29-30	5-15	2-3
N%	0,3	1-15	0,5-1,5	1,-1,5	0,1-0,5
H_2 %	6	5,5-6,5	5,9	3,5-5,5	2-3,5
H_v	4500	5000-5400	6000-7000	7500-8500	8500

Il tenore di O_2 elevato nel legna e nella torba ha effetto sul potere comburivoro, vale a dire che la quantità di aria teorica è minore. Il legno è ormai usato pochissimo come combustibile perchè è più pregiato come materiale da costruzione tuttavia si usa esclusivamente per l'accensione dei forni.

La torba ha un gran contenuto d'acqua (70%-80%), si trova in paludi e stagni, si estrae con draghe o vanghe. Nel secondo caso si mette direttamente al sole in parallelepipedi, nel primo caso si fa sedimentare in vasche in modo da espellere via quasi tutta l'acqua. La torba si è prodotta in una fossilizzazione più recente e dato il suo elevato contenuto di acqua non viene trasportata.

La lignite per il suo maggior contenuto in C è già più usabile e conveniente come combustibile; in Italia è abbastanza diffuso, ma ha però un grande contenuto di zolfo e produce troppe ceneri. Una tonnellata di lignite ha in sé 1 q. di S. quindi tenendo presente che $p_{\text{S}} = 32$ per S., $p_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98$ per H_2SO_4 , da 3t. posso ricavare circa 1t. di H_2SO_4 .

Gli inconvenienti dello zolfo sono:

a) fumi dannosi di SO_2

b) formazione di acido solforoso da $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$, molto corrosivo che si condensa al punto di rugiada

Affinchè l' H_2SO_4 non si formi occorre eliminare i fumi a temperatura piuttosto elevata

per cui i suddetti non possono essere usati in un preriscaldatore. Tanto le torbe che le ligniti sono però carboni a basso costo e dato che contengono molte sostanze volatili si usano in gasificazioni. Il litantrace si distingue per la presenza di sostanze volatili per cui viene usato per la formazione del gas di città e del coke. I vari tipi di litantrace si distinguono in : (Grüner)

- 1) a lunga fiamma, se sono magri contengono molte sostanze volatili (50-40%) e danno coke pulverulento , se invece sono grassi contengono meno sostanze volatili (32-40%) e danno un coke costituito da un agglomerato compatto e poroso.
- 2) a corta fiamma, ~~che~~ se sono magri (10-18% di sostanze volatili) danno origine ad un coke pulverulento leggermente agglomerato, se grassi (18-26%) danno un coke fino compatto.

Per l'antracite abbiamo la seguente distinzione:

antracitosi 9%-12% di sostanze volatili

antraciti vere 5%-9% " " "

parantraciti, minore 5% " " "

Ai fini del trasporto si è notato che a parità di volume la nafta è trasportabile in maggior mole dell'antracite inoltre le calorie sviluppate dall'antracite sono minori di quelle sviluppata dalla nafta a parità di condizioni per cui per ovviare a tali inconvenienti si è pensato di agglomerare l'antracite in mattonelle con della pece. Per diminuire poi il contenuto di cenere si procede al lavaggio ed alla sedimentazione mediante il qual processo dapprima si deposita la ganga sterile più pesante , poi il carbone più leggero. Per eliminare lo S si ricorre alla flottazione. Si può giungere all' 80-90% di resa.

Analisi e campionamento dei combustibili solidi

Più difficile dell'analisi è il campionamento che deve rappresentare le caratteristiche medie della provenienza del campione. Per i carboni la campionatura ~~vigente~~ dipende dal tipo e dallo stato del carbone (se è in movimento si prelevano dai 100-350Kg, se in riposo fino ad una tonnellata) oltre che dalla pezzatura. Prelevato il campione in quantità opportuna si fa la quartatura



- 1) Calcolo del tenore di H₂O che si presenta in forma igroscopica ed umidità. Esso si effettua lasciando seccare per qualche tempo il materiale calcolando poi la differenza in peso. Se H₂O è igroscopica la essiccazione si fa in stufa, se invece è sotto forma di umidità si lascia seccare all'aperto.

2) Calcolo del contenuto in cenere (stale calcolo influiscono il potere calorifico e l'intaccamento delle griglie). La facilità di intacco delle griglie è in diretto rapporto col punto di fusione dei materiali che lo costituiscono. Dato che i costituenti delle griglie sono $KAlSiO_3$ risulta che tanto più facilmente sono fusibili quanto maggiore è la quantità in K.

3) Calcolo delle sostanze volatili. Si ottiene mediante una distillazione secca del carbone seguita dalla pesatura del coke residuo

4) Tenore di S.

C'è la tendenza a trasformare i combustibili liquidi e soprattutto solidi in gas (gasificazione) che hanno il vantaggio di darne temperature più elevate e di avere combustione più regolabile e senza cenere (il gas può essere preriscaldato e brucia con comburente di poco superiore a quello teorico). I combustibili solidi si gasificano nei seguenti modi:

a) ossidazione parziale

b) distillazione secca.

La distillazione secca si ^{fa} riscaldando il carbone per far volatilizzare le sostanze volatili fino a far rimanere come residuo il coke. Il volatilizzato è il cosiddetto gas illuminante (idrocarburi e H_2), $H_u = 5200-5500$ Kcal/Nm³.

Un primo modo per ottenere ossidazione parziale è (1) $C + \frac{1}{2} O_2 + 1,9 N_2 = CO + 1,9 N_2$ (gas d'aria)

Il gas d'aria che si ottiene è combustibile per la presenza di CO . La precedente ossidazione è esotermica e può termodinamicamente avvenire; la tonalità termica è $\Delta H = 29000$ ^{Kcal} _{Kmole}

Un secondo modo è $C + H_2O = CO + H_2$ (gas d'acqua), la reazione questa volta è endotermica ($\Delta H = 28000$ Kcal/Kmole) perchè prevale la riduzione sulla ossidazione. Consideriamo ora la composizione volumetrica dei due gas: gas d'aria 34% di CO , 66% di N_2 ; gas d'acqua 50% di CO , 50% di H_2 .

Si noti che il gas d'acqua è più ^{utile} perchè è più ricco di CO ed inoltre l' H_2 è combustibile anch'esso, mentre nel gas d'aria è presente il 66% di N_2 che risulta inerte. Vogliamo determinare il potere calorifico di tali gas. Dal punto di vista termotecnico la prima (gas d'aria) non è conveniente perchè si perde una parte di calore per la reazione, mentre la seconda (gas d'acqua) è più conveniente ~~si~~ perchè si acquistano 28000 cal.

Gas d'aria

Il potere calorifico del C è di 8100 Kcal/Kg che riferito ad una Kmole vale

$12 \times 8100 =$
 $-128000 = 97200 \text{ Kcal/Kmole}$; ma 29000 Kcal/Kmole vanno perdute per cui rimangono
 68200 Kcal/Kmole che sono immagazzinate dalla miscela in circa $22,4 \cdot 3 = 67,2 \text{ m}^3$ quindi teo-
 ricamente si ha un potere calorifico di $68200:67,2 = 1100 \text{ Kcal/m}^3$. In pratica però le
 cose cambiano perchè non si usa C puro bensì qualche tipo di carbone a potere calo-
 rifico inferiore.

Gas d'acqua

Si è visto che il potere calorifico di C riferito ad una mole vale 97200 Kcal/Kmole
 ad esso vanno aggiunte 28000 Kcal/Kmole che si devono fornire alla reazione; il gas
 ottenuto avrà quindi immagazzinate in sé 125200 Kcal/Kmole in $22,4 \cdot 2 = 44,8 \text{ m}^3$ /Kmole quindi
 il potere calorifico sarà $125200:44,8 = 2800 \text{ Kcal/m}^3$ che risulta così circa triplo di
 quello del gas d'aria.

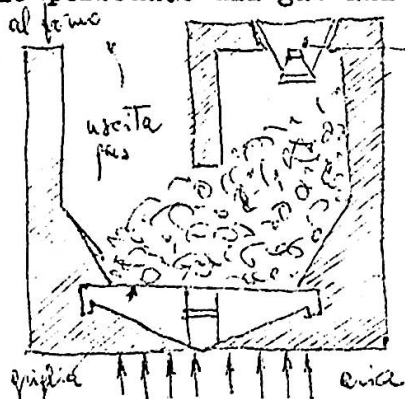
Studiamo il processo di formazione del gas d'aria.

La gasificazione del combustibile si produce in un apparecchio separato dal forno, che
 si chiama gasogeno. Nel gasogeno si distinguono le seguenti zone andando dal basso ver-
 so l'alto: zona di combustione nella quale il C a contatto della griglia si trova in
 presenza di un eccesso d'aria e forma CO_2 .

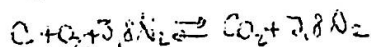
zona di riduzione nella quale la CO arriva a contatto degli strati di carbone in-
 candescente e ha luogo l'equilibrio fra CO_2 e CO .

zona di distillazione che è la più alta nella quale il litantrace (quando ven-
 ga usato questo combustibile), ricco di materie volatili, distilla in parte. Si forma
 così anche il gas di distillazione.

Da 1 Kg di carbone si ottengono da $4-6 \text{ m}^3$ di gas a seconda della condotta del ga-
 sogeno. Il gas d'aria nella pratica ha un potere calorifico basso, per la sua prepa-
 razione si preferiscono litantraci magri ricchi di materie volatili. Tenendo presente
 che il 30% del calore disponibile nel carbone viene assorbita dalla reazione endoter-
 mica e quindi perduto, bisogna cercare di ridurre più che si può le perdite. Per ^{questo} quan-
 to è bene disporre il gasogeno a ridosso dei forni per non disperdere il calore sensi-
 bile posseduto dal gas all'uscita del gasogeno. La formazione del gas d'aria non avvie-



ne così semplicemente come detto in precedenza. Il carbo-
 ne in contatto con la griglia si trova in presenza di un
 eccesso d'aria e forma CO secondo l'equilibrio



$$(2) \Delta H = -97200 \frac{\text{kcal}}{\text{kmole}}$$

La CO_2 passando attraverso gli strati di C incandescenti

entra al carbone a doppia confluenza per evitare le creazioni di CO

sovrastanti dà luogo alla reazione reversibile: (*) $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$ $\Delta H = 78400 \frac{Kcal}{mole}$ che da sinistra a destra è endotermica. Possiamo quindi prevedere che innalzando la temperatura l'equilibrio verrà spostato nel senso della formazione di CO (la zona del gasogeno ove questo avviene è detta zona di riduzione).

Applichiamo alla legge dell'azione di massa all'equilibrio. Avremo $K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$ la riduzione ha rendimento decrescente con la pressione quindi si opera alla pressione atmosferica. Se facciamo variare la temperatura varia il valore di K_p . Esiste una relazione che ci permette di calcolare come varia K_p quando varia la temperatura (isocora di VantHoff). $\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}$ ΔH = tonalità termica riferita all'esterno, -

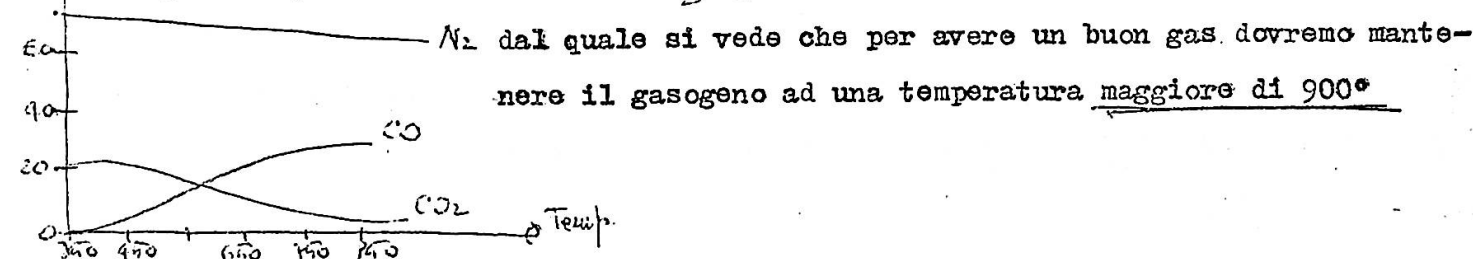
Nel nostro caso essendo ΔH minore di 0, $\frac{d \ln K_p}{dT}$ maggiore di 0, cioè $\ln K_p$ cresce al crescere di T per cui un aumento della temperatura sposta l'equilibrio verso la formazione di CO. Vediamo ora di calcolare la composizione del gas, tenendo presente che praticamente si insuffla nel gasogeno aria (supponiamo in quantità teorica) e che quindi dovremo tener conto anche dell'azoto. Se V_{CO} , V_{CO_2} , V_{N_2} , sono le percentuali dei tre componenti sarà $V_{CO} + V_{CO_2} + V_{N_2} = 100$ (α)

Se p è la pressione totale si potrà scrivere $V_{CO} = \frac{P_{CO}}{p} 100$; $V_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{p} 100$; $V_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{p} 100$. Sostituendo nella $K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$ i valori delle pressioni parziali dedotti dalle prime due di queste relazioni, avremo: $K_p = \frac{V_{CO}^2 \cdot P}{V_{CO_2} \cdot P} = \frac{V_{CO}^2}{V_{CO_2}}$ (β)

Nell'aria $V_{O_2} = 21\%$ $V_{N_2} = 79\%$. Tenendo conto delle (α) e (β) ho che $V_{O_2} = \frac{1}{2} V_{CO} + V_{CO_2} = \frac{21}{79} V_{N_2}$ (γ) potremo ricavare il valore delle percentuali dei tre gas tenendo presente che nei gasogeni $p = 1 atm.$, risolvendo il sistema delle tre equazioni (α) (β) (γ) -

Determinati così alcuni valori per ogni componente si costruisce il diagramma volume % - T

Come si vede l'N non subisce grandi variazioni infatti all'aumentare della temperatura va dal 71% al 64%. Per temperature minori di 450° il volume di CO è praticamente nullo, cioè l'equilibrio è spostato tutto verso sinistra, quindi si è in presenza della sola CO₂ con la stessa percentuale dell'O₂, cioè del 21%. Aumentando la temperatura diminuisce la quantità di CO₂ ed aumenta la quantità di CO che all'aumentare della temperatura tende asintoticamente ad un 34%. Le due curve si incontrano a circa 600°. Al di sopra dei 900° il volume della CO₂ è quasi nullo. Si costruisce così il grafico



Gas d'acqua

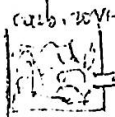
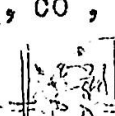
Abbiamo visto che facendo passare sul carbone rovente (1000°) del vapore d'acqua abbiamo la reazione endotermica $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ (α) con $\Delta H = 28000$ Kcal/Kmole.

Tenendo presente che il potere calorifico del α riferito ad un mole vale 97200 Kcal/Kmole ad esso vanno aggiunte 28000 Kcal/Kmole che si debbono fornire alla reazione, il gas ottenuto avrà quindi immagazzinate in sé 125000 Kcal/Kmole in $22,4 \cdot 2 \frac{m^3}{Kmole}$ quindi il suo potere calorifico sarà $125000 : 44,8 = 2800$ Kcal/ m^3 che risulta così circa triplo di quello del gas d'aria. Però può anche prodursi la reazione endotermica $C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$ (β) con $\Delta H = 18000$ Kcal/Kmole che risulta contemporanea a quella principale $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$. Il potere calorifico della (β) risulta minore e vale 18000 Kcal/ m^3 (dopo la reazione si hanno tre moli). Venendo poi il CO della reazione principale a contatto dell'acqua sotto forma di vapore si ha l'equilibrio $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ (γ) ove $\Delta H = -10^4$ Kcal/Kmole cioè ci troviamo di fronte ad una reazione esotermica la quale disturba la formazione del CO perchè lo ossida a CO_2 . Dal punto di vista pratico il gas combustibile sotto forma di CO o di H_2 è pressochè equivalente, solo che la trasformazione di CO a CO_2 con comparsa di H_2 è esotermica e quindi il processo risulta costoso tuttavia è possibile eliminare la tossicità dei gas di città oltre a darci la possibilità di ottenere H_2 con un metodo meno costoso dell'elettrolisi dell'acqua. In pratica il processo si fa avvenire in due fasi: nella prima si soffia aria nel gasogeno per arroventare il carbone (soffio caldo), nella seconda si insuffla vapore d'acqua (soffio freddo). Le cose vengono però complicate dall'equilibrio (γ). Le reazioni (α) (β) (γ) sono fra loro dipendenti in particolare la (α) risulta dalla somma della (β) e della (γ). Per la teoria del gasogeno a gas d'acqua è di importanza fondamentale lo studio della (γ) in quanto la CO_2 abbassa il potere calorifico dato che la CO_2 è un gas già combusto; bisogna perciò spostare l'equilibrio verso l'ossido. Riferendoci alle pressioni parziali avremo $K_p = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}}$. Non variando il numero delle molecole l'equilibrio non è influenzato dalla pressione. L'equilibrio (γ) si può considerare la risultante di due altri equilibri coesistenti (che hanno cioè un componente comune): questi sono gli equilibri di dissociazione della CO_2 e del vapor d'acqua: $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$; $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$ scriviamo le costanti K_1 e K_2 di questi due equilibri $K_1 = \frac{p_{CO}^2 p_{O_2}}{p_{CO_2}^2}$; $K_2 = \frac{p_{H_2}^2 p_{O_2}}{p_{H_2O}^2}$ dividiamo membro a membro si ha $\sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = \frac{p_{H_2} p_{CO}}{p_{H_2O} p_{CO_2}} = K_p$ per calcolare il K_p basta quindi conoscere le costanti di dissociazione di CO_2 e H_2O , che sono note entro larghi intervalli di temperatura. Per calcolare le variazioni di K_p col variare della temperatura possiamo appli-

care l'isocora di Van't Hoff $\log K_p = -\frac{Q}{RT} + \text{cost}$ la costante si calcola sperimentalmente. Aumentando T diminuisce K_p , l'equilibrio è quindi spostato da destra verso sinistra quando si aumenti la temperatura e cioè diminuisce P_{CO_2} e aumenta P_{CO} .

Non è però possibile ottenere un gas assolutamente privo di CO , basta l'esistenza dell'equilibrio (p). Normalmente la temperatura di un gasogeno a gas d'acqua si mantiene fra 900-1000°. Composizione del gas d'acqua H_2 45%-52% ; CO 38%-41% ; CO_2 4,5%-6,5% N_2 4%-7% potere calorifico 2600-2700 calorie. Tale gas può servire per la preparazione del metanolo e, per la forte percentuale di H_2 , per la sintesi di ammoniaca.

Schematicamente possiamo così riassumere il processo:

- 1)  si perviene sino a 800-900° insufflando aria calda
- 2)  la reazione si ottiene insufflando acqua sul carbone rovente, si forma CO_2 , CO , e H_2 ; $\text{il gas è molto povero.}$
- 3)  $CO + H_2$ $\text{aria } D_2 \text{ e } CO \text{ e } H_2 \text{ prima ottenuti.}$

Questo perchè la trasformazione è endotermica intermittente in quanto il carbone tende a raffreddarsi e spegnersi cedendo il calore al gas che si forma infatti il gas precedentemente ottenuto viene insufflato ancora molto caldo, assieme all'aria, sul carbone che si sta spegnendo; l'aria preriscaldata dal gas povero precedentemente formato si riscalda di molto il carbone ad una temperatura talmente elevata che il gas che si ottiene all'uscita del gasogeno è notevolmente ricco di CO e H_2 dato che ad alta temperatura come già visto, l'equilibrio fra CO_2 e CO è fortemente spostato verso la formazione di quest'ultimo. Il problema di gasificare in situ senza cioè portare alla superficie il carbone era già stato preso in considerazione nel secolo scorso, ma solo i russi recentemente (1931) hanno preso in considerazione questo problema su vasta scala.

Metodo della corrente per la gasificazione sotterranea del carbone

Si applica a giacimenti inclinati. Il filone di carbone si raggiunge con pozzi dai quali si partono delle discenderie che seguono l'inclinazione dello strato e giacciono nel letto del filone. I piedi di queste discenderie sono congiunti da una galleria orizzontale. I pozzi sono spazati di 90-100m ed isolano un pannello che contiene 11000-12000t. di carbone. Il fuoco è acceso con una carica esplosiva nella galleria orizzontale in corrispondenza della galleria dell'aria attraverso la quale viene insufflata aria pura

o arricchita con O_2 . Il gas che si forma è raccolto dal pozzo del gas. Nel pannello in combustione si possono distinguere tre zone come nei comuni gasogeni:

- 1) la zona vicina al pozzo dell'aria che è la zona di combustione ove il carbonio è trasformato in gran parte in CO_2
- 2) segue una zona di riduzione dove in seguito all'equilibrio^(*) la CO_2 si trasforma in CO e l'umidità del combustibile produce H_2
- 3) la terza zona è quella di distillazione ove il calore sensibile trasportato dal gas provoca una parziale distillazione. Questa zona è particolarmente interessante per i carboni ricchi di materie volatili. In seguito alla distillazione il potere calorifico del gas aumenta. Perché avvenga una combustione simmetrica in tutto il pannello occorre invertire ogni tanto la direzione della corrente gassosa; si è constatato che interrompendo l'insufflazione dell'aria o per lo meno riducendola molto si continua a raccogliere gas molto arricchito in H_2 e impoverito in N_2 . Così per esempio si alternano periodi di 4 ore di soffiaggio e di 6 senza insufflazione. Durante queste ultime si raccoglie un gas di distillazione ricco di H_2 che può essere utile all'industria chimica. Il potere calorifico del gas può essere migliorato insufflando aria arricchita del 36% di O_2 . Si è anche provato a d^{cal.} insufflare aria e vapore ottenendo un gas con potere calorifico superiore a 2500. Una variante consiste nell'insufflare alternativamente a brevi intervalli e in direzioni opposte aria e vapore surriscaldato. Si è ottenuto un gas d'acqua col 53% di H_2 e il 26% di CO .

Metodo di percolazione o filtrazione

Questo metodo è basato sul fatto che il carbone si frattura formando fessure sotto l'azione del calore e diventa permeabile. Si praticano nel filone di carbone delle serie di fori disposti sopra dei cerchi concentrici. Si incendia il carbone al piede di 2 fori. Dapprima l'aria e il gas escono attraverso i pozzi stessi e uscendo dalle valvole. Quando lo strato di carbone è diventato permeabile il gas viene raccolto dal foro 2 mentre che dall'uno si insuffla aria. Quando lo strato di carbone fra i due fori è bruciato si mette in azione un altro foro per es. il numero tre e così si continua fino a combustione completa di tutto il carbone compreso entro il primo cerchio di fori. Si mette allora in comunicazione l'ultimo foro utilizzato del cerchio più esterno; e così si continua. Il metodo è adatto per i carboni magri che non danno luogo a fenomeni di fusione a 450° . Il metodo può comportare delle varianti come pure può essere abbinato al metodo della corrente quando avvengono franamenti nella galleria del fuoco che interrompono l'eroga-

zione del gas.

Metodo dei fori.

Se si operano dei fori di piccolo diametro in un giacimento di carbone (fori di comunicazione fra un pozzo verticale e l'altro) e si riforniscono di aria dopo aver acceso il carbone la gasificazione avviene lungo le pareti dei fori e interessa zone concentriche di spessore notevole. Si praticano tre pozzi che raggiungono la vena di carbone quindi si ricavano tre gallerie ai piedi dei pozzi a letto del filone. Tra le gallerie che distano circa 100m l'una dall'altra si praticano attraverso il carbone dei piccoli fori di 10cm spazati di 10m una dall'altra. Preparata con il pannello si mettono a fuoco i fori più lontani dal pozzo dell'aria. Anche con questo metodo la aria può essere arricchita di O_2 e mescolata a vapore. Questo sistema richiede però una costosa preparazione sotterranea.

Processi di distillazione dei combustibili solidi.

Consistono nel riscaldare i combustibili in recipienti chiusi, fuori del contatto dell'aria, a temperature che possono variare da 550° a 1100° . Da questa distillazione secca si ottengono tre prodotti principali:

- 1) prodotto gassoso: gas illuminante
- 2) prodotto liquido: catrame
- 3) prodotto solido: coke

Il processo viene condotto in maniera diversa e su tipi diversi di carbone a seconda del prodotto che più interessa. Se vogliamo ottenere gas illuminante adopereremo litantrace grasso a lunga fiamma ricchi di materie volatili, che danno coke spugnoso che brucia facilmente ed è adatto per il riscaldamento domestico. Le cokerie nelle quali il prodotto principale è coke metallurgico adoperano invece carboni grassi a corta fiamma, che danno coke puro e molto compatto. Nel primo caso operiamo la distillazione sui 900° - $1000^\circ C$ nel secondo intorno ai $1100^\circ C$. Se interessa invece ottenere un catrame di caratteristiche particolari la distillazione avviene a bassa temperatura ($600^\circ C$). La distillazione si fa nelle storte che sono camere molto profonde sia in altezza che in lunghezza, ma risultano molto strette perchè il riscaldamento avviene proprio sulle pareti delle stesse mediante un sistema di tubazioni che le avvolgono. Il carico del carbone si fa in generale con una carica-trice meccanica, che consiste in un braccio che si fa alzare, abbassare e ruotare e che in una estremità porta un cucchiaio in cui si pone la carica di carbone. Nei forni a camere inclinate o verticali lo scarico del

carbone che avviene a distillazione ultimata viene eseguito per gravità, per cui aperti gli sportelli il coke a circa 900-800°C esce spontaneamente per venir successivamente raffreddato con getti d'acqua.

Nei forni a storte orizzontali ad un sola apertura, lo scarico del coke è molto disagiabile, per cui si pensò di costruire le storte aperte dai due lati. Queste storte si caricano aprendo le due portelle e spingendo il coke da un lato mediante un braccio meccanico di dimensioni di poco inferiore a quelle della camera.

Dopo lo scarico per lo più si spegne il coke con un getto d'acqua, ma in questo modo si hanno notevoli perdite di calore per cui in alcuni impianti, specie a camere orizzontali, si spegne il coke sulle storte iniettando vapore d'H₂O. Il gas d'acqua che si forma si mescola con il gas illuminante. In altri impianti si recupera con vari sistemi il calore contenuto nel coke. La composizione del gas a parità di temperatura di distillazione dipende da diversi fattori. In una camera riscaldata dall'esterno, la porzione della carica che distilla prima è quella in contatto con la parete che è riscaldata per conduzione, mentre la parte interna della carica si riscalda principalmente per irraggiamento. In un primo momento si ha una notevole quantità di idrocarburi, poi col procedere della distillazione si ha il ^aorking degli idrocarburi spessi.

Ore di distillaz.	H ₂	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	C _n H _m	N ₂
26 minuti	0,40	2,08	25,36	4,52	56,54	8,84	2,37
3 ore	0,78	1,34	48,36	6,73	37,46	3,13	2,80
6 ore	0,38	1,58	71,94	7,52	14,60	2,72	2,18

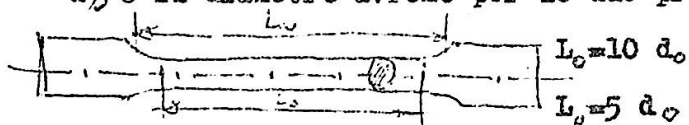
Proprietà meccaniche e loro misura

Accenniamo brevemente alle prove più comuni che si eseguono sui metalli in genere e sugli acciai in particolare.

Resistenza alla trazione

Si eseguisce su sbarrette cilindriche o piatte di forma e dimensioni esattamente stabilite. Fra lunghezza L_0 e sezione S_0 deve esistere la relazione $L_0 = k \sqrt{S_0}$

In Italia: $K=11,3$ per la barretta lunga e $K=5,65$ per quella corta. In altre parole se d_0 è il diametro avremo per le due provette le relazioni (a meno di decimo di mm)



Nelle provette si distingue il tratto utile L_v (distanza fra i segni di riferimento) il tratto a sezione costante L_0 , i raccordi e le teste.

Secondo le norme U.N.I. 556-557 si usano per questa misura provette normali e provette proporzionali come indicato nella tabella.

DEGNOMINAZIONE	L_0 (mm)	d_0 (mm)	SIMBOLO ALLUNGAMENTO % L_v/L_0
Provetta normale lunga	200	20	A_{10}
Provetta normale corta	100	20	A_5
Provetta proporzionale lunga	$10d_0$	-	AP_{10}
" " " corta	$5d_0$	-	AP_5

La sbarretta viene sottoposta a trazione, servendosi di speciali macchine ed il carico si aumenta sino alla rottura. Da queste prove si ricavano i seguenti dati:
a) carico di rottura R (oppure $\sqrt{R}$) Kg/mm^2 , che viene riferito alla sezione primitiva della barretta, ossia: $R=P/S_0$.

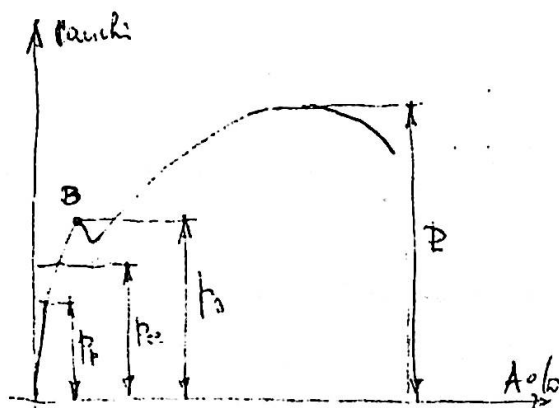
b) allungamento $A\%$ che si misura dopo aver riunito i due tronconi della barretta rotta e si riferisce al tratto utile. Il prodotto $R.A$ prende il nome di coefficiente di qualità e dà una misura della tenacità dell'acciaio. A è proporzionale alla duttilità del metallo.

c) strizione $C\%$. Si calcola con la formula $C\% = (S_0 - S) : S_0 \cdot 100$ dove S_0 è la sezione primitiva ed S la minima sezione dopo la rottura. $C = \frac{S_0 - S}{S_0} \cdot 100$

d) limite di proporzionalità, limite elastico, limite di snervamento, limite di scorrimento o di viscosità.

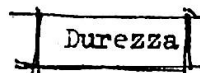
Nella figura è indicata schematicamente la curva di un acciaio dolce.

Sino al carico P_p si ha un andamento rettilineo, ossia gli allungamenti sono proporzionali al carico (legge di Hooke). Togliendo questo P_p la barra ritorna alla lunghezza primitiva. Il rapporto $P_p/S_0 = \sigma_p \text{ Kg/mm}^2$ si chiama limite di proporzionalità. Continuando ad aumentare il carico, pur non verificandosi ancora delle deformazioni permanenti,



non è più rigorosamente seguita la legge di proporzionalità. Si chiama limite elastico il rapporto $P_e/S_0 = \sigma_e \text{ Kg/mm}^2$ essendo P_e il carico che produce un allungamento permanente che può essere secondo le norme italiane, 0,005% o 0,002% ($\sigma_{0.005}$, $\sigma_{0.002}$)

Il limite elastico rappresenta dunque approssimativamente il carico che il metallo può sopportare senza subire a sua volta deformazioni permanenti; si dà molta importanza, per il giudizio su un metallo, al rapporto σ_e/R . Raggiunto il punto B la curva scende, ossia l'allungamento aumenta più rapidamente dell'incremento del carico e questo per l'intervento di notevoli deformazioni plastiche. Il rapporto $P_s/S_0 = \sigma_s \text{ Kg/mm}^2$ si chiama limite di snervamento. Con certi metalli (es. alluminio e sue leghe) il carico P_s non si può ricavare dalla curva ed allora si assume quello che corrisponde ad una deformazione permanente dello 0,2% ($\sigma_{0.2}$). Il limite di snervamento si può, come già detto, ricavare dalla curva che viene tracciata dalla macchina che opera la trazione. La determinazione di σ_p e σ_e è invece molto delicata e richiede attrezzature speciali (estensimetro a specchi di Merten). Sottoponendo un provino di una lega leggera in particolar modo ad una certa sollecitazione di trazione, anche notevolmente inferiore al carico di rottura vediamo che dopo un periodo di tempo in cui il provino stesso è rimasto in trazione si arriva alla rottura. Notiamo per di più che il periodo di tempo che intercorre fra l'inizio della prova e l'istante di rottura è direttamente proporzionale alla temperatura a cui si opera. Si viene così ad introdurre un nuovo limite, accanto ai precedenti e precisamente il limite di scorrimento o viscosità che ha molte analogie col limite di snervamento.



La durezza è la resistenza che un metallo offre alla penetrazione, essa è legata al carico di rottura a trazione.

Prova Brinell

Consiste nel far penetrare nel metallo mediante un carico determinato e costante che

agisce normalmente alla superficie per un tempo determinato, una sfera di acciaio duro e indeformabile. Si definisce quindi durezza Brinell il rapporto: $Hd = P/S \text{ Kg/mm}^2$ dove P è il carico ed S è la superficie dell'impronta prodotta dalla sfera. La misura di S si fa misurando il diametro d dell'impronta o la sua profondità h. Misurando la profondità h con un profondimetro si ha l'espressione della durezza Hd diventa $H_p = P/S = \frac{P}{\pi D h}$ ~~l'espressione della durezza Hd diventa~~ Se noi misuriamo il diametro del cerchio di impronta avremo come espressione della durezza: $Hd = P/S = \frac{2P}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$ il perchè di tale formula deriva dal fatto che rappresentando la sfera a contatto col materiale da esaminare ed esagerando l'effetto penetrazione sussiste una relazione fra h e d che vale $h = \frac{D - \sqrt{D^2 - d^2}}{2}$ per cui è immediato verificare la veridicità dell'ultima formula scritta. Tuttavia i valori dati dalle due formule rispettivamente ottenuti per misura diretta di h (con un profondimetro) e di d (con un righello) non sono del tutto identici in quanto la misura del diametro d porta a risultati più precisi. Il carico cui si sottopone la sfera ed il diametro della sfera stessa variano secondo il metallo da provare e lo spessore del pezzo. Tra il carico e il diametro della sfera vi deve essere una relazione che è espressa dalla formula $P = KD^2$ dove K è una costante che può variare secondo i valori: 30-15-10-5-2,5-1,25-0,5 a seconda della natura più o meno dura del materiale (30 per i durissimi, 0,5 per quelli molto teneri). Il diametro della sfera varia in funzione dello spessore del provino e precisamente:

$$P = KD^2$$

* D=10mm per provini con spessore superiore ai 6mm

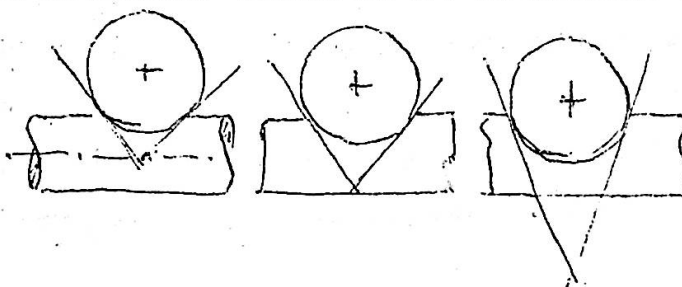
D=5mm per provini con spessore superiore ai 3mm e minore di 6mm

D=2,5mm " " " inferiore ai 3mm

$$H = \sim 3R$$

Il carico P deve essere scelto in modo che 0,2D minore di d ~~maggiore di~~ minore a sua volta di 0,5D con gli acciai in generale si usa il carico $P=30D$, con leghe leggere si adoperano $P=5D$ e $P=10D$. Normalmente il carico si fa agire per trenta secondi.

Nel riportare il risultato di una misura di durezza bisogna indicare le condizioni di prova; per es. : $Hd_{10/3000/30} = 300$ significa durezza Brinell determinata con sfera di D=10mm, carico di 3000Kg, per la durata di 30 sec. . Dalla durezza Brinell si può calcolare approssimativamente R mediante la formula $R = \text{cost } Hd$ ove la costante varia a seconda dei tipi di acciaio. Come valore medio si può porre 0,346 che è il valore indicato da Brin- nel. Il lato negativo della prova



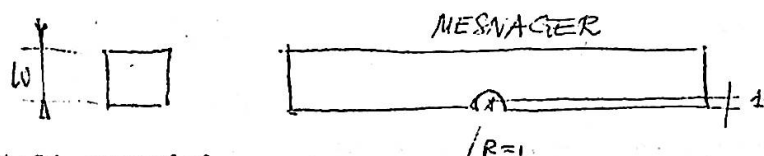
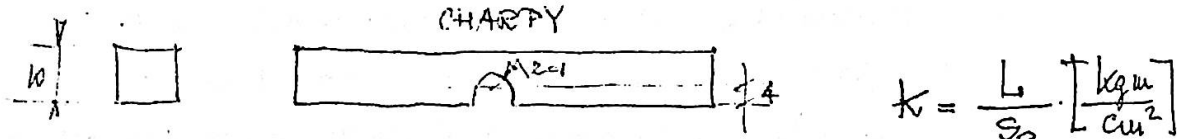
Brinell è che la tangente dell'angolo di penetrazione varia col tempo e quindi varia l'effetto penetrante.

Rockwell ha pensato di ovviare a questo inconveniente sostituendo la sfera con un cono di diamante che ha un angolo di apertura di 120° e che viene caricato progressivamente sino a circa 150 Kg (per misurare la durezza di metalli meno duri dell'acciaio è sufficiente un cono di acciaio). La durezza Rockwell rappresenta la profondità di penetrazione che si legge su un micrometro collegato con l'asta che porta il corpo penetrante. Detto e il valore letto al micrometro la durezza Rockwell è data da $H_{Rc} = 100 + e$ (e letto al $2/1000\text{mm}$). Se vogliamo confrontare questa prova con la precedente si può ancora usare una sfera ed il valore della durezza lo si può leggere come $H_{Rb} = 130 - e$ e essendo ancora il valore della penetrazione dato da micrometro. Le corrispondenze che si hanno non sono usate. La durezza Wichers si ottiene invece con un corpo penetrante di diamante che ha forma di piramide quadrata di dimensione determinate. Il carico può variare a seconda dello spessore e natura del metallo in prova da 1-150Kg. La durezza Wichers si misura in unità Brinell e cioè: $HV = P/S\text{Kg/mm}^2$ ove S è la superficie dell'impronta che si valuta misurando la diagonale. Un altro metodo per misurare la durezza è quello di Shore. Il metodo Shore consiste nel fare cadere, da una determinata altezza una sferetta di acciaio sul metallo da esaminare e misurare l'altezza di rimbalzo. Da tale misura si possono dedurre l'elasticità e la plasticità del metallo che è in contatto diretto con la durezza. La superficie sulla quale si deve fare la prova di durezza deve essere accuratamente spianata e levigata e ciò specialmente con i metodi di Rockwell e Wichers che danno impronte molto piccole.

La resilienza

La resilienza è una prova di resistenza all'urto che può dare una misura della fragilità dell'acciaio. Si eseguisce su di una barretta unificata a sezione quadrata di 10mm di lato e di lunghezza 55mm. Le barrette portano nel centro un intaglio che varia di forma e profondità secondo il tipo di barretta. Le più usate sono quella di Charpy nella quale l'intaglio è di 5mm e quella di Mesnager nella quale l'intaglio è di 2mm. La provetta viene disposta su due appoggi e viene rotta con l'azione di una massa pendolare a forma di paraboloide con l'angolo di apertura di 30° , che si fa cadere da una altezza determinata. L'intaglio deve trovarsi dalla parte opposta a quella urtata. Si determina poi l'altezza alla quale risale il pendolo dopo aver rotto il provino e si calcola l'energia assorbita per la rottura del provino.

Il valore della resilienza è: $K = La/S_0$ Kgm/cm² dove La è il lavoro che viene assorbito nella rottura, espresso in Kgm ed S_0 è la sezione in corrispondenza dell'intaglio. Il lavoro assorbito La vale: $La = Mg(h_1 - h_2)$ ove M è la massa pendolare, R_1 ed h_1 sono rispettivamente le altezze massime cui si trova il pendolo prima e dopo la rottura.



Materiali ceramici

I materiali ceramici provengono tutti da un'unica materia prima la caolinite. $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ che in natura si trova in seguito alla decomposizione dei feldspati, sotto forma di caolino ed argilla. Questa distinzione fra caolino ed argilla si basa sul fatto che il caolino è caolinite molto pura, bianca che si trova in situ, cioè nel luogo stesso in cui si è avuta la decomposizione dei feldspati, mentre l'argilla è caolinite meno pura che le acque di dilavazione hanno sciolto e trasportato lontano dal punto di formazione ove si è poi sedimentata. Lungo il suo viaggio questa caolinite si è arricchita di ossidi specialmente ferrosi che le hanno fatto assumere il caratteristico colore rosso mattone. I materiali ceramici si ottengono da caolino o argilla mescolato con quarzo (SiO_2) ed altri componenti, funzioni del prodotto finale che si vuole ottenere. Il processo di formazione è il seguente: si cuoce in forno il miscuglio suddetto e fino ad una temperatura di circa 450°C si liberano umidità e le sostanze organiche e si decompongono le sostanze gelatinose, cosa questa che diminuisce la plasticità del materiale; al di sopra dei 450°C e fino ai 700°C si ha la decomposizione della caolinite con perdita di H_2O , che liberandosi come vapore conferisce porosità al prodotto, fra 800-1000°C si ha una ulteriore decomposizione della caolinite anidra che perde ora Si e tende a formare un composto detto mullite ($Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$). La Si eliminata può fondere o non fondere a seconda della temperatura a cui si opera e, dato che l'intervallo che si considera è 800-1000°C la Si che si ottiene è allo stato solido (sotto i 1400) ed è sotto forma di quarzo, o tridimite, o cristobolite. Se la temperatura si innalza sopra i 1400 e se vi sono sostanze fondenti (silicati,

carbonati, ossidi di metalli alcalino-terrosi) parte di questa silice tende a fondere e può poi per successivo rapido raffreddamento dare origine ad una massa vetrosa.

I prodotti fondamentali di questa lavorazione sono:

maioliche porcellane gres

e si ottiene l'uno o l'altro di questi prodotti a seconda del tipo di lavorazione che si effettua. Le maioliche e le porcellane si distinguono poi in maioliche e porcellane tenere e maioliche e porcellane dure a seconda della temperatura di cottura.

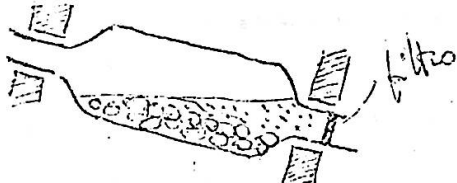
Le porcellane presentano una frattura di color bianco latte, completamente vetrificato e non poroso, inoltre le porcellane hanno la caratteristica di essere traslucide ossia semitrasparenti. Le maioliche presentano frattura più o meno colorata a seconda delle impurezze presenti nella caolinite di partenza che generalmente è argilla più o meno ricca di ossidi (la porcellana aveva frattura bianca perchè il componente principale era caolino molto puro). Altra caratteristica importante delle maioliche è quella di avere frattura di aspetto sempre poroso, cosa questa dovuta alla temperatura di cottura relativamente bassa (1000-1200) - rispetto a quella di fusione della silice per cui il prodotto finale non può subire il processo di vetrificazione. La vetrificazione avviene invece nelle porcellane perchè la temperatura di cottura a cui esse vengono portate è molto più elevata e supera il punto di fusione della Si (vedremo che con la scelta di opportuni elementi quali K, Na, Ca, Mg... il punto di fusione della SiO_2 si abbassa al di sotto dei 1400°C).

Il gres è una porcellana impura e come la porcellana presenta una frattura vetrificata che può essere bianca oppure colorata in grigio, giallo o rosso scuro. Il gres però, a differenza delle porcellane, è sempre opaco, inoltre il suo componente principale è l'argilla cui si fa subire il processo di cottura delle porcellane. Si tenga però presente che i prodotti ceramici formano una serie ⁱⁿinterrotta di prodotti che vanno dalle maioliche più tenere alle porcellane più dure, cioè ogni termine della serie presenta analogie con quelli che lo precedono e con quelli che lo seguono.

Il diagramma di lavorazione dei prodotti ceramici è molto diverso da quello degli altri derivati dell'argilla (mattoni) per il fatto che per le ceramiche occorre un più elevato grado di macinazione. Seguiamo ad es. un processo di formazione delle maioliche: le materie prime impiegate sono: argilla povera di Fe, caolino, quarzo, ossidi di Bi, Sn per fondere la massa opaca e, se si vuole una maiolica relativamente dura, si aumenta il caolino e si aggiungono feldspati con il compito di abbassare il punto di fu-

sione di tutta la massa. La composizione delle maioliche oscilla in questi limiti: argilla o caolino 45%-55% , quarzo 35%-45% , creta o feldspato 5%-10% .

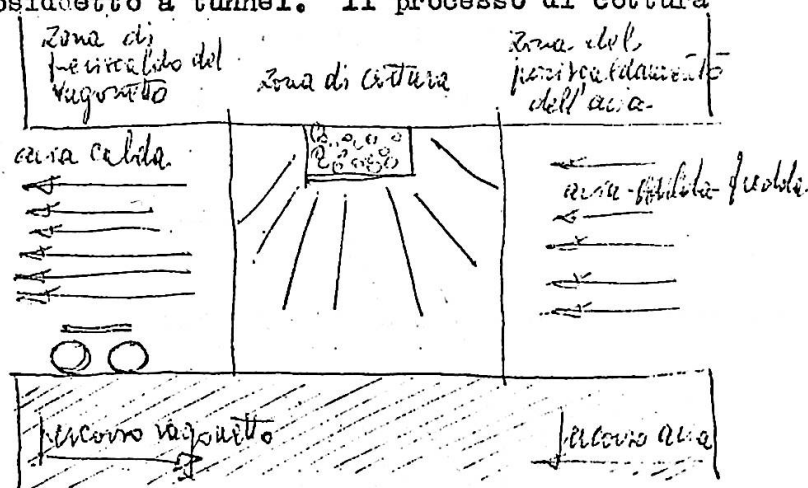
Il materiale così formato deve ora subire una finissima macinazione che si esgüe sempre ad umido in modo da eliminare le polveri che si formano, (nocive sia all'uomo che alle macchine) in speciali mulini rivestiti di silice e con palle di Si o di porcellana per evitare che il materiale di usura delle sfere e delle pareti del mulino possa



inquinare la composizione della miscela. Il mulino viene posto leggermente inclinato in modo che la poltiglia possa giungere ad uno staccio posto

alla estremità inferiore con le maglie della grandezza di 1/200 di pollice. Attraversato lo staccio la poltiglia viene inviata a dei filtri a pressa che eliminano l'acqua in eccesso, dopo di che si passa alla formatura ed alla cottura. La formatura può essere fatta al tornio da vasaio, in stampi di gesso oppure ricorrendo al processo di colaggio. La cottura si fa ponendo gli oggetti da cuocere in recipiente di refrattario muniti di coperchio (le cosiddette casille) che riparano il prodotto dal contatto diretto con le fiamme. Si impiegano forni intermittenti a fiamma rovesciata, ed anche forni continui a camere con riscaldamento a gas. In Questi ultimi tempi si è generalizzato pure l'uso dei forni a tunnel riscaldati a gas o con nafta e anche elettricamente.

Descriviamo ora un tipo di forni quello cosiddetto a tunnel. Il processo di cottura avviene nel modo seguente: nel centro di una galleria orizzontale si fa avvenire una certa combustione che genera un notevole calore, da una delle aperture si introduce l'aria necessaria per la combustione stessa che a reazione ultimata esce dall'altra apertura a notevole temperatura. Da questa apertura si introducono dei vagonetti portanti il materiale da cuocere che incomincia così



il suo viaggio verso il luogo centrale ove la temperatura è massima. Nel suo cammino il materiale da cuocere incontra dapprima l'aria calda che è servita per la combustione e quindi si preriscalda notevolmente man mano che arriva nella zona centrale ove il processo di cottura raggiunge il suo massimo valore; superato questo punto il vagonetto si avvia ad uscire dal tunnel e così procedendo incontra l'aria fredda che

entra dall'apertura, preriscaldandola in modo da favorire il più possibile la combustione. Il percorso di un vagonetto dall'entrata nel tunnel all'uscita è molto lento e si giunge al periodo di un giorno tra entrata ed uscita. La materia che esce cotta a 1160° - 1200° prende il nome di biscotto: ~~che~~ ha una elevata resistenza meccanica e scarsa elasticità, appare molto porosa per cui deve essere ricoperta da una vetrina o vernice che qualche volta è trasparente, ma generalmente è opaca. Questa vetrina si ottiene da quarzo, feldspati che servono ad abbassare il punto di fusione, ed ossidi di Bi ed Sn nel modo che segue: si macinano i componenti ora detti fino a ridurli in polvere finissima, indi si cuociono fino a circa 1500°C punto di inizio della fusione, si forma così una poltiglia fusa detta fritta, che viene successivamente raffreddata bruscamente in acqua con formazione di una pasta composta da una sospensione (in acqua) della sostanza vetrosa in briciole, che si è formata nel raffreddamento rapido. Questa pasta si spalma sul biscotto o mediante spruzzo o più semplicemente con un pennello. La parte in ename prende il nome di barbottina e si può anche applicare al materiale poroso per immersione. La maiolica viene allora ~~è~~ sottoposta ad una nuova cottura alla temperatura di vetrificazione della vernice (2200°). Le decorazioni delle maioliche possono essere eseguite sotto vetrina, nel qual caso si applicano al biscotto. La vetrina deve allora essere trasparente, oppure si può fare la decorazione sui prodotti già verniciati. Si deve allora cuocere una terza volta in muffola a temperatura moderata in modo tale da incorporare per diffusione i colori nella vernice. ~~XXXXXXXXXXXX~~

Oltre alle stoviglie ceramiche artistiche ecc., si fabbricano in maiolica altri prodotti che interessano l'edilizia come le piastrelle per rivestimenti e tutti quei manufatti che vanno sotto il nome di sanitaria (bagni, lavabi, orinatoi, vasi per latrine...). Un sanitario di buona qualità deve essere di maiolica dura, compatta ricoperta con una vernice molto resistente che non abbia tendenza a fessurarsi.

Processi di fabbricazione della porcellana.

Il processo di fabbricazione delle porcellane è analogo a quello delle maioliche con la differenza che qui il miscuglio di partenza è costituito essenzialmente da caolino puro, quarzo e sostanze fusibili quali feldspati e metalli alcalini e alcalinoterrici (Ca, Mg, K, Na). Una notevole presenza di feldspati abbassa notevolmente il punto di fusione (1300°C) ed in corrispondenza si hanno le porcellane tenere, se viceversa la presenza dei feldspati è scarsa il punto di fusione oscilla intorno ai 1400° e si hanno le porcellane dure. Le porcellane dure risultano più trasparenti di quelle tene-

ri. A processo terminato la pasta della porcellana è vetrificata per cui la vetrina non è essenziale, tuttavia può venire applicata a carattere decorativo e la sua composizione non differisce da quella che si usa per le maioliche se non per avere un maggiore contenuto di sostanze fusibili. La prima cottura del miscuglio di partenza per ottenere la porcellana, si fa a temperatura bassa ($900-1000^{\circ}\text{C}$) ed ha semplicemente lo scopo di dare consistenza all'oggetto (specie di biscotto bianco) in modo che possa ricevere la verniciatura senza deteriorarsi. Dopo l'applicazione della vetrina si fa la seconda cottura ad alta temperatura, durante la quale la vetrificazione della massa viene ad essere raggiunta. Le porcellane si usano in elettrotecnica per gli isolatori e tale scopo si dividono in porcellane per bassa tensione e porcellane ad alta tensione. La porcellana per bassa tensione richiede minori esigenze e può contenere maggiori quantità di fondenti e cioè appartiene alla categoria delle porcellane teneri. La porcellana per alte tensioni deve essere invece una porcellana dura di primissima QUALITÀ CONTENENTE CIOÈ pochi fondenti. Anche la vetrina deve avere una composizione tale da possedere proprietà altamente isolanti, che debbono conservare dopo lunghe esposizione alle intemperie anche in presenza di sali.

la prova più importante per queste porcellane è la prova sotto tensione determinata, che si fa sia sugli isolanti secchi, che sotto pioggia di acqua o di soluzione salina. Per provare il grado di vetrificazione realizzato in cottura si rompe un isolante in modo da togliere dalla superficie la vetrina e si immerge in soluzione alcolica di fucsina (rossa). Si mantiene sotto pressione per 24 ore e poi si segna il pezzo. Non si deve osservare penetrazione del colore nell'interno. Ricordiamo, infine, un altro tipo di isolanti, che vengono usati particolarmente per le alte frequenze, ossia gli isolanti di steatite. Con questo nome si comprendono quei materiali fabbricati con dei silicati idrati di Mg, quali il talco e la sua varietà più compatta detta steatite.

Gres, processo di formazione.

Anche questa categoria di prodotti ceramici è a pasta vetrificata. Differiscono dalla porcellana perchè non sono translucidi e perchè, ad eccezione del gres molto fini sono più o meno colorati di giallo, grigio, rosso bruno. I gres si possono dividere in comuni o naturali e in gres fini.

I gres comuni si ottengono dalle argille naturali che contengono la quantità di fondenti necessari per dare una massa vetrificata a temperatura che in generale non supera i 1200°C . Questi gres servono per preparare stoviglie scadenti, tubi per fognature, pia-

strelle per pavimenti, ecc. . Di particolare importanza è il gres destinato all'industria chimica (recipienti, serpentini, tubi, pompe, rubinetti, ecc.). E' fatto con argille più refrattarie e che non contengono troppo ferro. La temperatura di cottura può arrivare sino a 1300°C. La proprietà principale del gres chimico è una grande resistenza verso le sostanze con le quali è destinato a venire in contatto. I gres fini sono fatti con miscele di argille povere di ferro, quarzo e feldspato e cotti a temperatura di 1250-1300. Si avvicinano molto alle porcellane. Con i gres fini si fabbricano stoviglie sanitarie di alta glasce, elementi da mosaico da pavimentazione. Introducendo negli impasti degli ossidi metallici si possono ottenere i più svariati colori. I gres fini si distinguono da quelli comuni per una assoluta impermeabilità ed alta resistenza meccanica, tuttavia le principali caratteristiche dei gres sono l'inattaccabilità dagli acidi e pressoché nulla conducibilità del calore.

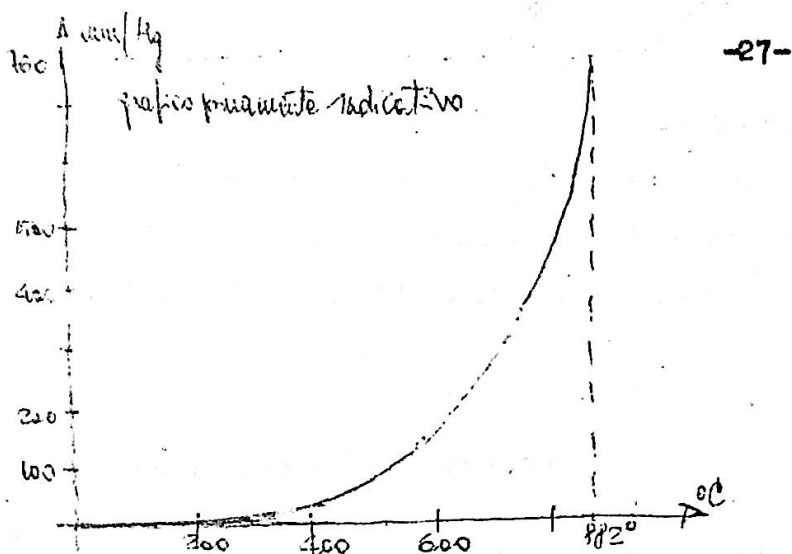
CEMENTI, LEGANTI O CEMENTANTI

I cementanti o leganti sono prodotti capaci di dare con l'acqua una pasta plastica che, posta fra i vari materiali da costruzione, fa presa unendoli fra loro e assumendo consistenza di pietre. Vengono divise in calce aeree e calce idraliche.

Calce aerea

E' un legante noto fin dall'antichità e si ottiene per cottura (calcinazione) fra gli 800-900°C di alcune varietà di calcari, e da malte da costruzioni capaci di far presa e di indurire nell'aria (da cui il nome di aerea). Nella cottura il carbonato di calce (calcare) si decompone secondo l'equilibrio: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$

Consideriamo il grado di varianza del sistema $V=2-3+2=1$ infatti siamo in presenza di tre individui chimici distinti legati fra di loro da una equazione di equilibrio per cui il numero dei componenti indipendenti è due, il numero delle fasi è tre, quindi il sistema è monovariante per cui esisterà una sola variabile indipendente. Dato che le variabili sono la pressione della COe la temperatura ed essendo il sistema monovariante si ha che per ogni temperatura esiste una sola pressione sotto la quale le tre fasi possono coesistere in equilibrio. Tale pressione prende il nome di tensione di dissociazione.



Per favorire la reazione da sinistra a destra si potrebbe mantenere nel forno una pressione inferiore a quella di equilibrio. In pratica conviene invece riscaldare ad una temperatura alla quale la tensione di dissociazione del CaCO_3 sia maggiore della pressione atmosferica in modo da avere un forte sviluppo di CO_2 , che garantisce l'andamento della reazione da sinistra verso destra. Come si vede dal grafico e dalla tabella questa condizione si verifica al di sopra degli 882°C . Bisogna però tener presente che durante la cottura il calcare è attraversato da una corrente gassosa costituita dai fumi del combustibile usato per il riscaldamento. Questi fumi contengono sia CO_2 che N_2 , eccesso d'aria e vapore d'acqua che diluiscono l'anidride carbonica e la asportano continuamente, per modo che non si raggiunge mai la pressione di equilibrio ed il calcare si dissocia abbastanza rapidamente. Tutto questo si realizza mantenendo nel forno una temperatura di circa 900°C . Notiamo, e questo si può ricavare direttamente dal grafico e dalla tabella, che a temperatura ordinaria la tensione di dissociazione del carbonato di calce è minima. L'ossido (calce viva CaO) viene spento con acqua dando una reazione fortemente esotermica $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 15150 \text{ cal}$ dando l'idrato di Ca, che quando si aggiunge dell'altra acqua dà una massa caustica, plastica, untuosa al tatto che dicesi grassello.

Il grassello combinandosi con l'anidride carbonica dell'aria indurisce dando nuovamente CaCO_3 . Notiamo che la calce non è ordinariamente CaO puro ma contiene delle impurezze principalmente MgO (se il tenore in MgO è maggiore del 5% le calci sono dette magre). Il tenore in MgO è importante dato che influisce sulla resa in grassello della calce; aumentando il tenore in MgO diminuisce. Dicesi resa in grassello o rendimento della calce il volume di grassello essiccato espresso in m³ ottenuto dall'idratazione di 1 ton di CaO .

Calci idrauliche

Le calci idrauliche, dette così perché fanno presa in presenza di H_2O , sono i prodotti

della cottura in forno di calcoli contenenti Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 sotto forma di alluminati, silicati e ferriti di Ca. Il meccanismo di presa in questo tipo di calci è legato all'azione che l'acqua ha sugli alluminati e silicati di Ca. Il valore idraulico (possibilità di far presa in presenza di H_2O) è legato alla quantità di Al_2O_3 (allumina), SiO_2 (silice) e Fe_2O_3 presenti nei calcoli.

Indice di idraulicità.

Si definisce come il rapporto fra la percentuale dei componenti acidi e quelli basici

$$i = \frac{\% SiO_2 + \% Al_2O_3 + \% Fe_2O_3}{\% CaO + \% MgO}$$

Si noti che le percentuali devono essere espresse in peso. L'inverso dell'indice di idraulicità è il modulo di idraulicità.

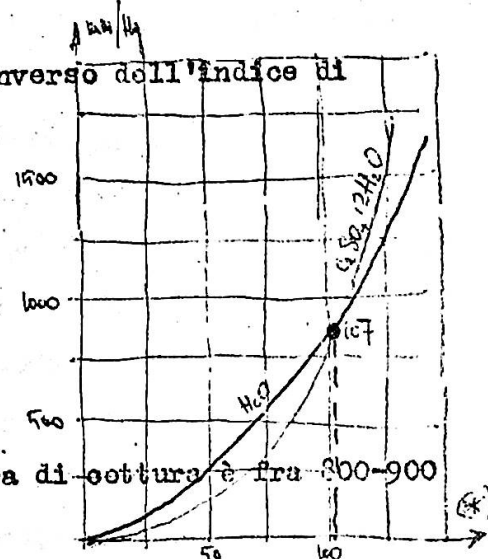
Classificazione delle calci idrauliche.

Calci debolmente idrauliche	$i=0,10-0,16$
" " mediocramente " "	$i=0,16-0,31$
" " idrauliche ordinarie	$i=0,31-0,42$
" " eminentemente idrauliche	$i=0,42-0,50$

Le calci idrauliche devono contenere $2CaO, SiO_2$ e la temperatura di cottura è fra 800-900
 CaO, Al_2O_3

Gesso

Il gesso (solfato di Ca idrato $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) è il più antico dei cementi aerei. Per riscaldamento il gesso baidrato perde acqua trasformandosi in gesso idrato $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ che per ulteriore aumento di temperatura si disidrata a $CaSO_4$.
 $CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{107^\circ} CaSO_4 \cdot 1/2H_2O \xrightarrow{150^\circ} CaSO_4$
Si noti che solo il gesso idrato $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ si idrata nuovamente a $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ facendo presa per cui non si deve spingere la cottura a valori estremi onde non ottenere gesso anidro non idratabile. Praticamente la temperatura di cottura si mantiene intorno ai $120^\circ C$ onde avere la trasformazione completa in semidrato. La trasformazione $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ è dovuta al fatto che il gesso, come tutti i sali idrati ha una tensione di vapore (dell'acqua di cristallizzazione) che aumenta con l'aumentare della temperatura. Alla temperatura di $107^\circ C$ la tensione di vapore del gesso è uguale a quella di H_2O , e quindi elevandosi la temperatura al di sopra di questo livello il gesso libera H_2O (essendo la tensione dell'acqua minore di quella del gesso).



(*) Tensione di idratazione
del gesso

Cemento Portland

Divideremo il nostro studio sui cementi in tre parti

- 1) composizione del cemento
- 2) processo di presa e indurimento del cemento
- 3) spiegheremo il motivo dello squilibrio che il cemento presenta fra la resistenza alla compressione (molto alta) e quella alla trazione (molto bassa).

Notiamo che non si può attribuire la resistenza agli sforzi a forze di natura chimica degli atomi perchè in tal caso la resistenza alla compressione dovrebbe essere simile a quella a trazione.

1) Composizione.

La composizione media dei componenti fondenti di un cemento portland è

SiO_2 20-24% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 7-11% CaO 63-67%

con

a) modulo di idraulicità $m = \frac{1}{f} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = \approx 2 (> 1,7)$

b) modulo dei silicati $s = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ *de facto sup. a 2* rappresenta il rapporto delle sostanze acide

c) modulo dei fondenti $f = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} > 1$ ma può oscillare fra 0,5 e qualche unità.

I componenti del cemento portland si dividono in:

- a) essenziali (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3)
- b) accessori (MgO , K_2O , Na_2O , SO_3), vedremo che SO_3 viene aggiunto con l'immissione di gesso.

Per i cementi portland si usa una simbologia speciale: CaO si indica C ; SiO_2 , S ; Al_2O_3 , A ; Fe_2O_3 , F ; K_2O , K ; Na_2O , N ; H_2O , H ; per cui ad es.:

$\text{CS} = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ silicato tricalcico

$\text{CS}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ " " bicalcico

$\text{CA} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ alluminato tricalcico

$\text{CAF} = 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ brownlerite

Abbiamo già visto quali sono i componenti essenziali in un cemento, in realtà non ha importanza conoscere, per la determinazione delle caratteristiche di impiego di un cemento le % dei componenti essenziali, ma le percentuali dei silicati e alluminati e precisamente: CS , CS_2 , CA , CAF . Ci troviamo quindi di fronte ad un problema: come cioè l'analisi chimica ci permette di stabilire in un cemento le percentuali di CS , CS_2 ,

Vi sono due modi di esprimere l'analisi:

- 1) determinando le percentuali del CaO , Al_2O_3 , (questa è la vera analisi chimica e

si effettua come una analisi normale).

2) Determinare le percentuali di CS_2 , CS_3(è una tabella che poggia su delle ipotesi e si ricava dalla prima non è quindi sperimentale).

La prima prende il nome di analisi centesimale, la seconda analisi potenziale. Notiamo che vengono effettuate sul klinker cioè sul prodotto cotto come esce dai forni di cottura. Consideriamo ora due tabelle di analisi, l'una centesimale e l'altra potenziale e vediamo come si può passare dall'una all'altra.

Analisi centesimale

SiO_2	21,5%
Al_2O_3	7,1%
Fe_2O_3	3,4%
CaO	65,4%

Analisi potenziale

CS_3	48,77%
CS_2	24,86%
CA_3	13,07%
CAF_4	10,35%

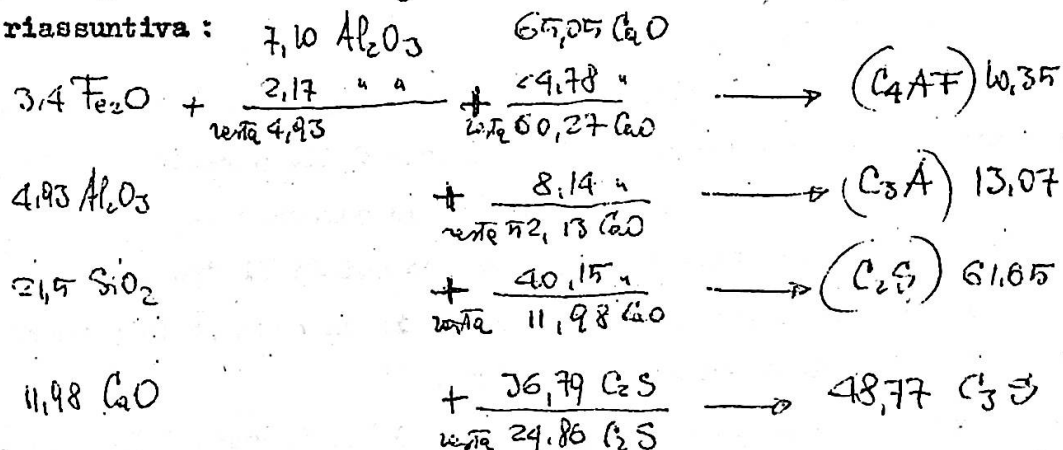
Dalla tabella dell'analisi centesimale rileviamo che si ha il 7,1% Al_2O_3 e il 65,4% di CaO . Si supponiamo che tutto il ferro si trovi sotto forma di brownilerite (CAF_4) occorreranno per la formazione della stessa sia della CaO che della Al_2O_3 e da calcoli stechiometrici si ricava che occorrono 2,17% di Al_2O_3 e 4,78% di CaO per cui restano 4,93% di Al_2O_3 e 60,78% di CaO (riguardo al CaO occorre notare che il 4,78% si deve sottrarre dalla calce combinata non da quella totale, perchè nei cementi esiste sempre una percentuale di CaO non combinata).

Supponiamo ora che tutta la Al_2O_3 rimasta si combini con il CaO per dare CA_3 . Dato che per combinare il 4,93% di Al_2O_3 occorrono 8,14% di CaO resta il 52,13% di CaO .

Amnesso ora che tutto il SiO_2 dia CS_2 avremo che per il 21,5% di SiO_2 occorre il 40,15% di CaO per cui si dovrebbe formare il 61,65% di CS_2 ma dato che resta il 11,98% di CaO questa deve ovviamente combinarsi con l'eccesso di CS_2 dando il 48,77% di CS_3 .

Dato che occorre il 36,79% di CS_3 per formare il CS_3 ne resterà il 24,86% di CS_2 .

Si ha quindi la tabella riassuntiva:



In realtà data l'analisi centesimale si risale a quella potenziale ~~xx~~ attraverso formule che danno le percentuali dei composti in funzione delle percentuali dei componenti essenziali

$$CS = S(8,61 - 3,07M) \quad \text{forse } MgO$$

$$CS = S(4,07M - 7,61)$$

$$CA = 4,07C - (7,60S + 1,43F + 6,72A)$$

$$CAF = 3,04F$$

Classificazione americana dei cementi.

Tipo I- normale d'uso generale.

" II- a moderato calore di indurimento e moderatamente resistente ai solfati. Il

CA è molto esotermico all'indurimento cioè alla idratazione, perciò il tipo

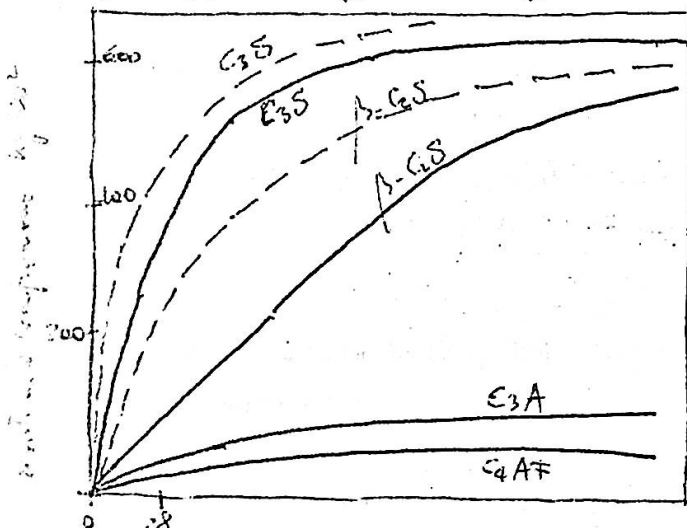
II è a modesto calore di idratazione dato che contiene poco CA, vedi tabella

" III- ad alta resistenza, vi è infatti molto CS che aumenta la resistenza specie alla compressione

" IV- a basso calore di idratazione, contiene infatti pochissimo CA, inoltre ha poco CS che ha un calore di idratazione maggiore di CS.

" V- ad alta resistenza ai solfati.

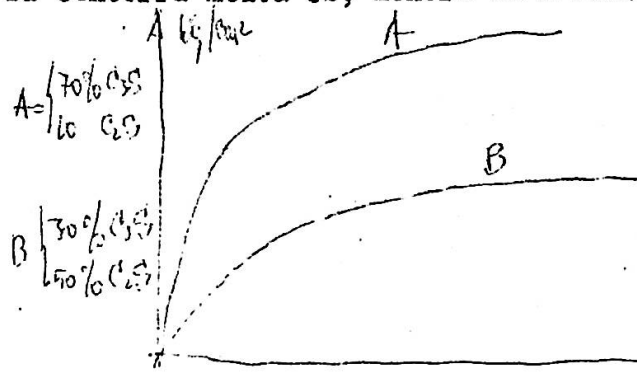
Cemento	CS	CS	CA	CAF	MgO	CaSO ₄	CaO
Tipo I	45	27	11	8	2,9	3,1	0,5
" II	44	31	5	13	2,5	2,8	0,4
" III	53	19	11	9	2,0	4,0	0,7
" IV	28	49	4	12	1,8	3,2	0,2
" V	38	43	4	9	1,9	2,7	0,5



L'idratazione nel cemento è una reazione molto lenta per cui quando si parla di resistenza alla compressione di un cemento bisogna riferirsi ad una certa ascisse temporale. Dal grafico osserviamo che la resistenza alla compressione del CS sale rapidamente (il CS è più veloce a idratarsi del CS) al contrario di quella del CS che è più lenta. Entrambi raggiungono valori elevati

dopo un tempo di presa di circa 360 giorni. Avremo quindi che un cemento a pronta pre-

sa conterrà molta CS, mentre un a lenta presa avrà come componente principale il CS.



I fondenti CA e CAF presentano una resistenza alla compressione molto ridotta, sono necessari per motivi chimici, infatti equilibrano i due componenti fondamentali (vedi dopo).

Consideriamo ora la tabella che ci dà i vari rapporti tra gli elementi principali per un cemento portland.

Denominazione e formula	$\frac{\text{CaO}\%}{\text{SiO}_2\%}$	$\frac{\text{CaO}\%}{\text{AlO}_3\%}$	$\frac{\text{CaO}\%}{\text{FeO}_3\%}$	$\frac{\text{AlO}_3\%}{\text{FeO}_3\%}$
fondenti CAF		2,19	1,40	0,64
CF		1,65		
silicati CS	1,87			
CS	2,80			

Notiamo che la percentuale deve essere intesa come percentuale in peso.

Consideriamo ora i vari moduli che definiscono un cemento

Modulo dei fondenti o modulo del ferro $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3\%}{\text{Fe}_2\text{O}_3\%}$

A seconda del valore che esso assume i cementi si dividono in

a) il modulo dei fondenti ha valori elevatissimi (cementi bianchi ossia cementi molto poveri di ferro, teoricamente il modulo tende all'infinito, il composto fondente è l'alluminato tricalcico $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ "CA")

b) valori compresi fra 3 e 0,64. Si hanno i cementi portland con composti fondenti $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) e $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)

c) valori compresi fra 0,64 e 0,40. Si hanno i cementi fenici con composti fondenti $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_2F)

Indice di saturazione

E' un coefficiente atto a differenziare i cementi, molto usato in America e in Germania. Esso indica il rapporto fra la calce contenuta nel cemento o nella miscela grezza in esame e la calce limite che può essere fissata nei componenti essenziali (CS , CA e CAF)

$$\text{indice di saturazione} = \frac{\text{CaO}\%}{2,8 \text{ SiO}_2\% + 0,35 \text{ Fe}_2\text{O}_3\% + 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3\%}$$

Quando l'indice di saturazione in calce è minore di 1 vuol dire che teoricamente la composizione esaminata può sopportare ulteriore aggiunta di Ca , se è maggiore di 1

vuol dire che nel cemento si avrà infallibilmente calce libera.

CaO-libera: in tutti questi calcoli sui cementi si deve tener conto solo della calce combinata e non di quella che rimane, in piccola quantità, allo stato di ossido di Ca-libera.

Modulo calcare-calce restante

Supposto che i componenti del cemento siano CA , CS , CAF calcoliamo la calce legata in questi componenti (riferendoci al cemento di composizione XX $SiO_2 = 24,51\%$ $CaO = 64,36\%$ $Al_2O_3 = 4,83\%$ $Fe_2O_3 = 1,80\%$) e alla tabella precedente si ha che nella CAF la calce fissata è $\frac{CaO}{Fe_2O_3} = 1,80 \cdot 1,40 = 2,52$ tenendo presente che $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 0,64$ si ha che $CAF \cdot Al_2O_3 = \frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3} \cdot \frac{CaO}{Fe_2O_3} = 1,80 \cdot 0,64 = 1,15$ per cui la Al_2O_3 combinata nel CA è $4,83 - 1,15 = 3,68$ la calce combinata come CA è $CaO = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3} \cdot \frac{CaO}{Al_2O_3} = 3,68 \cdot 1,65 = 6,07$ la calce combinata quindi come CA e CAF (cioè con la Al_2O_3 e Fe_2O_3) è $5,24 + 2,52 = 7,76$. Per cui prende il nome di calce restante la calce non impegnata con il FeO e l'allumina. Calce restante $= 64,36 - 7,76 = 56,60$.

Il modulo calcareo rappresenta il rapporto tra la calce restante e la Si

$$\frac{CaO \text{ restante } \%}{SiO_2 \%} = \frac{56,60}{24,51} = 2,32$$

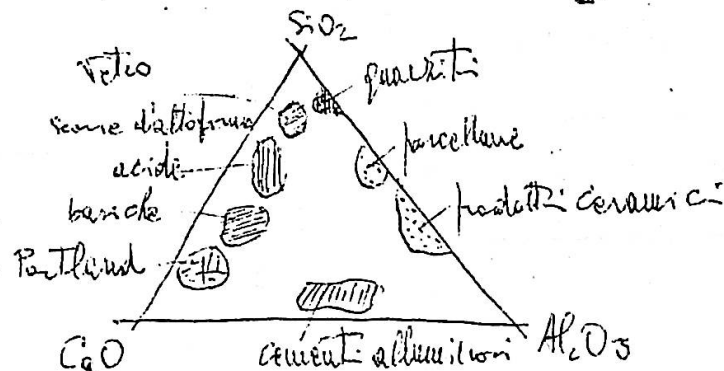
Il miglior cemento è quello per il quale questo rapporto si avvicina di più a $2,8 = \frac{3CaO}{SiO_2}$

Diagramma di stato dei cementi

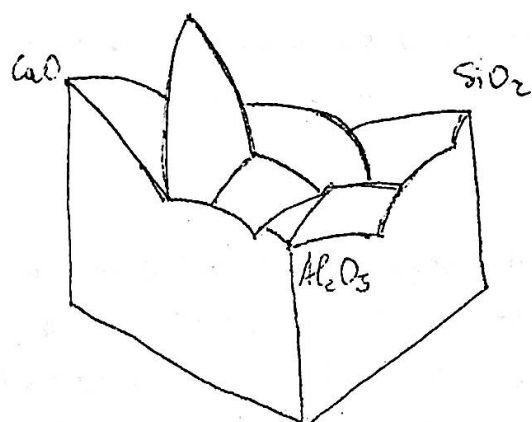
Notiamo anzitutto che i cementi costituiscono un sistema molto complicato, basti pensare alle varie modificazioni di fase che subisce la SiO_2 , la quale è un componente essenziale.

Diagramma ternario CaO-SiO₂-Al₂O₃.

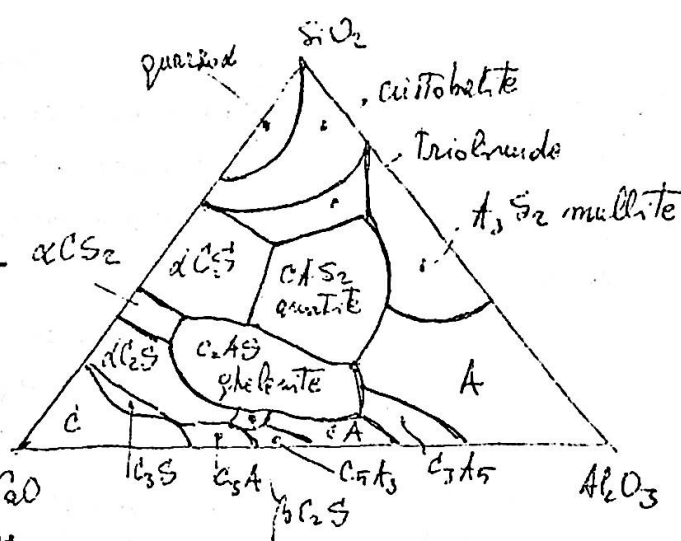
Consideriamo un diagramma indicativo ove sono indicate le zone di esistenza dei veri prodotti industriali ottenibili. Notiamo che la zona dei cementi portland è vicina a quella delle scorie d'alto forno basiche per questo motivo si possono ottenere cementi dalle scorie di alto forno (diminuendo il tenore in SiO_2)



la figura sottostante è invece indicata la superficie di solidificazione del siste-

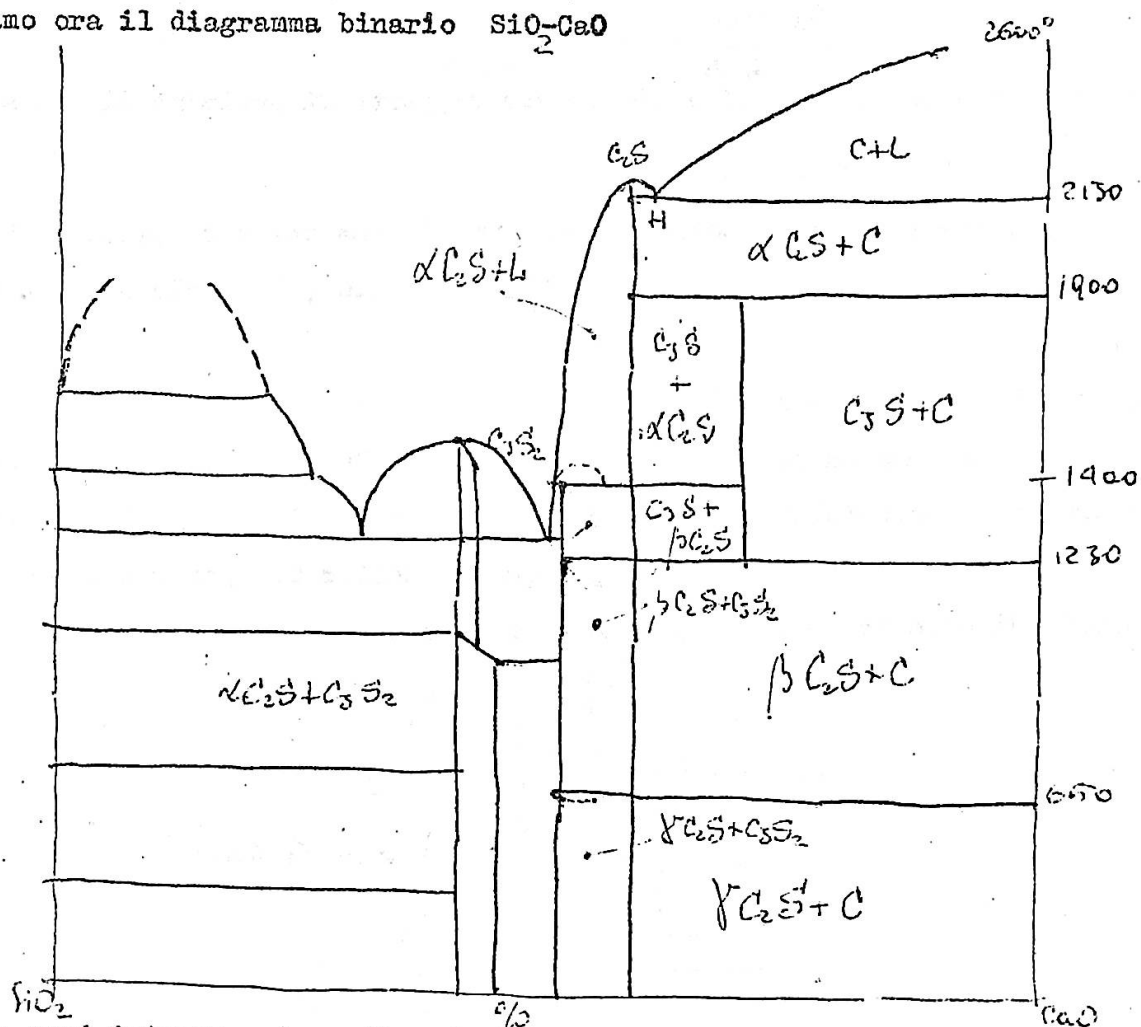


Proiettando
questa super-
ficie sul pia-
no di base
si ottengo-
no delle cur-
ve che limi- (c)
tano i campi di



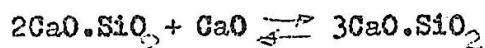
Dalle miscele ternarie si separano 9 composti binari, dei quali 5 silicati e 4 allumi-
nati e per di più 2 composti ternari stabili alla fusione: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (CAS₂) che cor-
risponde al minerale anortite e $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ (CAS) detto ghelenite.

Consideriamo ora il diagramma binario $\text{SiO}_2\text{-CaO}$



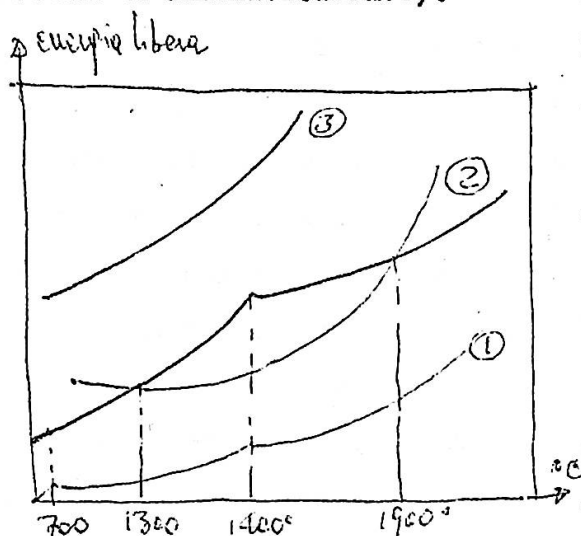
Laparte che ^{NOI}ancora interessa è quella ad ^{1/2}alto tenore di calce. Nel sistema binario il ^{CaO}

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{CS})$ si deposita dalla massa fusa e fonde senza decomporsi. Cristallizza in tre quattro forme. La fase α che al di sotto dei 1400°C si trasforma in β che a sua volta al di sotto dei 700°C diviene γ . La trasformazione $\beta \rightarrow \gamma$ è molto lenta, anzi la presenza di MgO impedisce praticamente la trasformazione per cui nel clinker tolto dal forno e raffreddato rimane la fase β . Notiamo che se la trasformazione avvenisse a causa della differenza di volume specifico fra le due fasi, si avrebbe la polverizzazione del silicato con conseguenze veramente dannose. Siamo partiti nel considerare i composti che si formano da CaO per cui avremmo dovuto trovare prima del CS il silicato tricalcico CS_3 più ricco in calce. Questo silicato però si decompone prima di fondere a 1900°C , per cui nel diagramma se ne rileva l'esistenza solo a temperature inferiori. Notiamo che il CS non si ottiene direttamente dalla massa fusa (dato che a temperature superiori a 1900°C è stabile il CS_3) ma per reazione allo stato solido fra il CaO e il $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ quando tutta la massa fusa si è già solidificata. Infatti la temperatura di formazione del CS_3 è inferiore a quella dell'eutettico H ($\text{CS} + \text{C}$) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO}$



Fra i 1300 e 1900°C la reazione va da sinistra a destra, sopra i 1900° va da destra a sinistra cioè il silicato tricalcico si dissocia in silicato bicalcico e calce. Il CS_3 presenta inoltre un limite inferiore di stabilità a 1300° per cui al di sotto dei 1300° si dissocia in CS_2 e CaO .

Se si operasse con raffreddamenti termodinamici non si potrebbe avere a temperature ordinarie il CS_3 , viceversa nei raffreddamenti industriali il CS_3 non ha il tempo di decomporsi data la lentezza della trasformazione. Ci troviamo di fronte quindi a un fenomeno di tempra tipo martensite, ottenendo a temperatura ordinaria una fase metastabile (stabile cinematicamente).



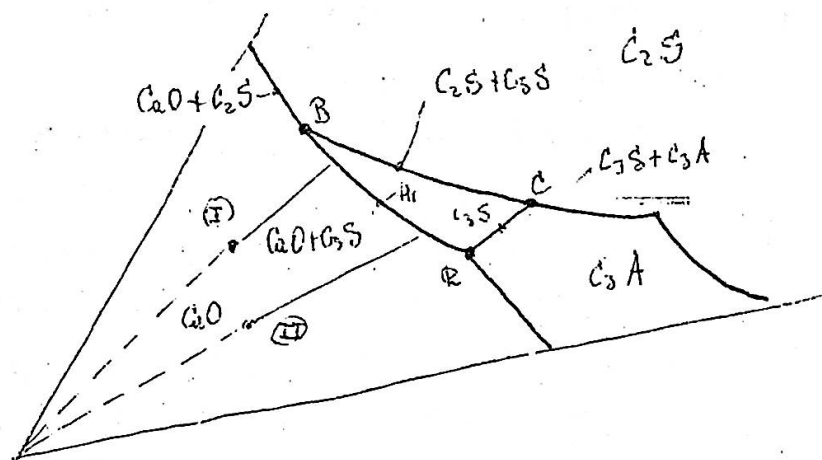
Il fatto dell'esistenza di due limiti di stabilità per il CS_3 si vede molto bene osservando in un diagramma l'energia libera in funzione della temperatura dei diversi componenti del diagramma binario $\text{CaO}-\text{SiO}_2$.

Si può infatti osservare come la linea dell'energia libera del CS_3 intersechi in due punti quella della lega bifasica $\text{C} + \text{CS}$ e che da 1300 a 1900° il valore minimo dell'energia libera compete alla CS_3 mentre fuori di

-37-

(C₅A₃)

nella massa fusa dando CS e CA secondo le reazioni $\text{CaO} + \text{CS} = \text{CS}$; $\text{CaO} + \text{alluminati} = \text{CA}$ per cui si avrà scomparsa del liquido che ha reagito totalmente con la calce. Per miscele tipo II contenenti poca calce si avrà una deposizione di calce molto minore per cui dopo la deposizione dell'eutettico $\text{C} + \text{CS}$, giunti al punto R invariante, si avrà la reazione di tutta la CaO con parte del liquido dando di nuovo CS e CA secondo le precedenti reazioni, con conseguente comparsa della fase CaO .



In questo caso il sistema non è più invariante e si avrà lungo la RC deposizione dell'eutettico $\text{CS} + \text{CA}$ fino al punto C anch'esso punto invariante ove si avrà la completa solidificazione della miscela. Il risultato finale del prodotto è quindi legato allo studio di questa zona del diagramma. La solidificazione totale avviene per le miscele ricche di CaO in R, per miscele povere di CaO in C.

Vediamo ora come si può studiare il clinker al microscopio. Ricordiamo che il clinker
ha una massa porosa e friabile. Si sono usati in passato metodi di petrografia ossia
si osservavano i campioni di clinker per trasparenza al microscopio. Questi metodi pre-
sentavano però numerosi inconvenienti erano complicati, si aveva la difficoltà di taglia-
re finemente la roccia, inoltre si aveva una visione non molta buona. Si erano trovati
4 tipi di cristalli i quali hanno avuto nomi empirici: alite(₃CS); belite (₂CS); celi-
te (₃CA+CAF); felite.

I primi tre sono quelli importanti ne ha una relativa.

Metodo del Travasoi per riflessione

Il travasci è riuscito in seguito ad ottenere dei campioni che si possono osservare al microscopio metallografico per riflessione come campioni di metalli. Si imbeve il clinker di un monomero che per l'azione della temperatura si polimerizza rendendo consistente il clinker. Come monomero si usano stirolo o benzolo. Il clinker imbevuto

del monomero viene scaldato a 70°C. Lo stirolo si trasforma in resina e fa sì che il provino si possa lucidare e attaccare come un provino di lega. Dall'esame al microscopio metallografico si sono riconosciuti tre tipi di cristalli:

alite, che è costituita essenzialmente da C_3S con qualche impurezza disciolta allo stato solido, si presenta in cristalli poliedrici esagonali.

belite, costituita da C_2S , cristalli tondeggianti striati

celite, è costituita dai fondenti, principalmente bromilite, si presenta bianca lucente e impasta i cristalli di alite e belite.

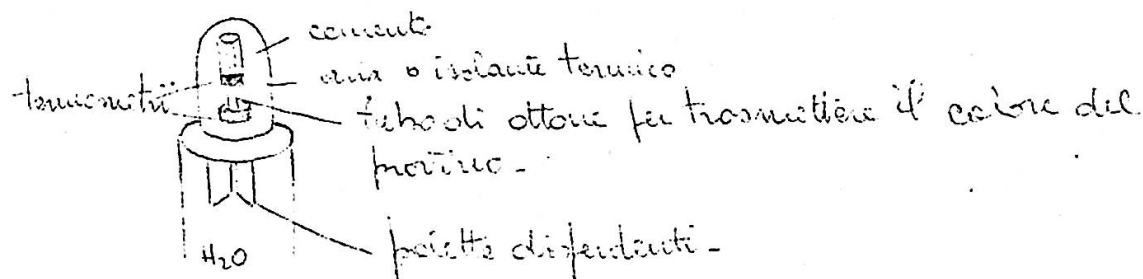
Il clinker passa poi nei reparti di macinatura, ove viene macinato finemente acquistando proprietà idrauliche che prima non aveva. Il clinker finemente macinato viene impastato con acqua e dopo un certo tempo si ha una solidificazione della massa con formazione del cemento (roccia artificiale). Il fenomeno di solidificazione è dovuto esclusivamente all'azione svolta dall'acqua e prende il nome di idratazione del cemento (presa). Questo processo di idratazione avviene con sviluppo di calore, infatti le reazioni che avvengono nella massa cementizia sono esotermiche, per cui per determinare le caratteristiche del cemento occorre misurare questo effetto. I metodi per misurare il calore di idratazione sono due: il metodo indiretto che si fa con un calorimetro normale, e quello diretto, in cui si usa un calorimetro per conduzione.

Metodo indiretto

Se impastiamo la polvere di clinker con il 40% di H_2O si ha una idratazione piuttosto lenta, per cui si devono fare delle misure al calorimetro in intervalli successivi di tempo. Il metodo non è diretto infatti non si ottiene direttamente il calore di idratazione ma questo viene calcolato come differenza. Si pone il cemento (pasta già idratata) nel calorimetro A insieme a HF e HCl . avviene quindi una reazione esotermica con sviluppo di calore che si può calcolare con i soliti metodi. Si pone poi polvere di cemento ~~separata~~ (più propriamente polvere di clinker) nella medesima quantità di quella prova precedente. Questa volta però il cemento non è idratato. Si fa effettuare di nuovo la reazione con HF, HCl e si misura nuovamente il calore di reazione. Per differenza si ottiene il calore di idratazione $= Q_{idratato} - Q_{quinto}$

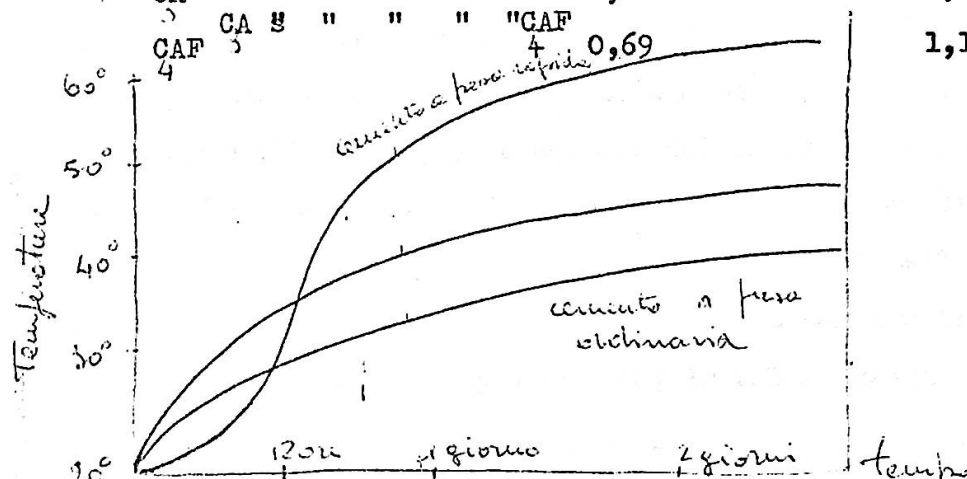
Metodo diretto

In questo caso si pone il cemento anidro in B che è isolato dall'esterno, si idrata il cemento e si effettuano ad intervalli di tempo misure di temperatura. Da queste nota la massa di cemento usata si risale al calore di idratazione.



Dalla tabella e dal grafico si può rilevare come varia il calore di idratazione dei componenti principali del cemento e l'andamento della temperatura rilevata con il metodo diretto per diversi cementi. ~~Esprer~~

Calori di idratazione dopo:	1 giorno	28 g.	6 anni
CS	0,58	0,98	1,17
CS svolge più calore di CS			
CS	0,12	0,25	0,53
CA	2,12	3,29	3,28
CAF	0,69	1,18	1,11



Ricordiamo che un cemento a presa rapida è un cemento ricco di CS. Il cemento in polvere si idrata per assorbimento di acqua? Questa acqua che entra a far parte del cemento e che ne produce l'indurimento si può distinguere in due tipi:

- 1) acqua di idratazione legata, cioè acqua che dopo l'idratazione è legata chimicamente con i componenti del cemento.
- 2) acqua non combinata di idratazione che è l'acqua che non è legata chimicamente al cemento, ma solo da fenomeni di capillarità, si introduce infatti nei pori del cemento. Questa distinzione lo vedremo nel seguito ha una notevole importanza. Notiamo intanto che vi è una relazione fra il calore di idratazione e la quantità di H₂O chimicamente combinata?

Vediamole ora dettagliatamente.

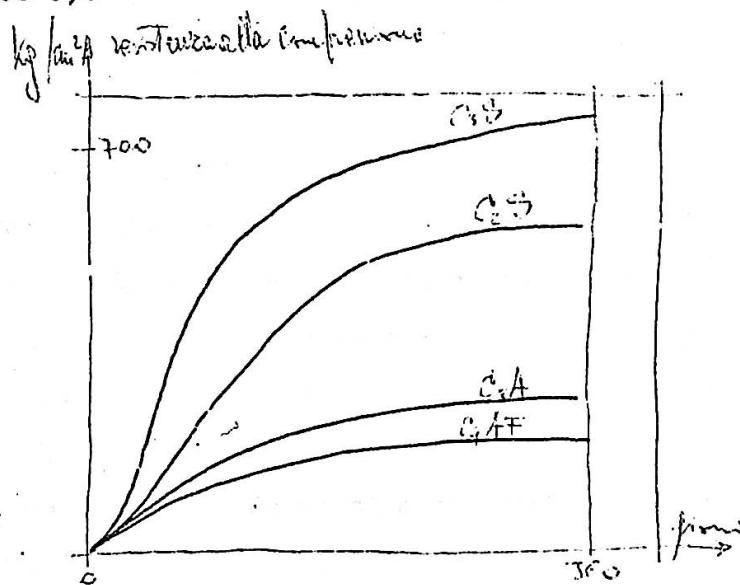
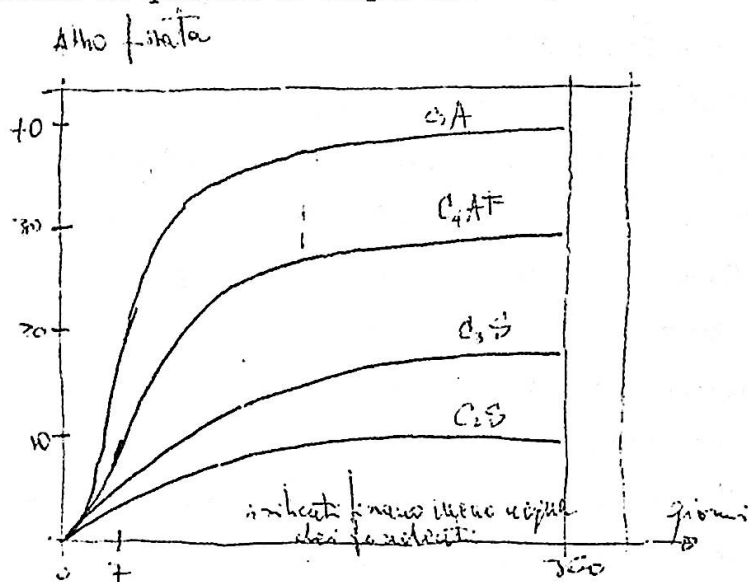
Il silicato bicalcico si idrata semplicemente cioè fissa acqua di cristallizzazione formando il sale idrato $2.CaO.SiO_2.nH_2O$ meno solubile. L'idratazione è però lentissima. La brownlerite si decompone in $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ e una fase amorfa $CaO.Fe_2O_3.nH_2O$. Il silicato tricalcico CS si idrolizza formando silicati più poveri di calci e liberando $Ca(OH)_2$, questo può reagire con il CAH_3 dando l'alluminato tetracalcico idrato $4CaO.Al_2O_3.12H_2O$ pochissimo solubile. L'alluminato tricalcico si idrata a CAH_3 .

Tecnica dell'indurimento

Nei primi momenti dell'impasto della polvere di cemento con H_2O gli alluminati idrati si formano rapidamente e coprono i bordi dei grani dei silicati impedendoli di idratarsi, questo provoca un abbassamento del rendimento di idratazione e quindi del rendimento del cemento. Occorre quindi rendere gli alluminati meno solubili e questo si ottiene con il gesso $CaSO_4.2H_2O$ che forma dei complessi solubili con gli alluminati. Gli alluminati accelerano la presa ma provocano una diminuzione delle caratteristiche dei cementi (indurimento). Notiamo che questi alluminati possono provenire sia dal CA sia dalla brownlerite CAF : $CAF + H = CAH_3 + CFH_n$. Ritorniamo sul problema del gesso e del rallentamento della presa degli alluminati. Il gesso deve essere introdotto quando si macin il clinker. Bisogna tener conto quindi della temperatura che si raggiunge durante la macinatura, infatti il gesso oltre i 120° perde acqua dando il gesso semidrato $CaSO_4.1/2H_2O$ che si idrata facendo presa (questo fenomeno è ovviamente dannoso dato che vogliamo rallentare la presa del cemento). Non si deve quindi durante la macinazione superare i 120° . Notiamo che l'azione del gesso è duplice in quanto elimina dalla soluzione l'allumina che viene precipitata sotto forma di sale complesso, il solfoalluminato $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.3H_2O$ che a sua volta avvolge con un film protettivo semipermeabile i granelli di cemento ritardandone l'idratazione. Alcuni clinker relativamente poveri di CA ed in alcali, ma ricchi in CS , possono presentare una presa lenta anche senza gesso ma è sempre consigliabile praticare anche per questi cementi una piccola aggiunta di gesso, dato che quest'ultimo oltre che come regolatore della presa agisce anche sull'indurimento iniziale. La velocità con cui si forma questo sale nella pasta di cemento che sta idratandosi si può calcolare mediante la determinazione del $CaSO_4$ presente nelle soluzioni stesse. Siccome i solfoalluminati sono praticamente insolubili in acqua di calce, la quantità di $CaSO_4$ insolubilizzata (rispetto al valore iniziale) può infatti essere assunta come indi-

ce della reazione. Il primo stadio con velocità molto elevata corrisponde alla reazione fra solfato, alluminato e calce che si presentano in soluzione appena iniziato l'impasto con l'acqua (formazione del solfosale). Giunti con la quantità di CaSO_4 solubile al punto CM (cui corrisponde l'insolubilizzazione di $\Delta\%$ di SO_4) la reazione viene enormemente rallentata e ciò a causa dell'azione protettiva del solfoalluminato che precipitando aderisce, ^{a mo di} ~~ad un~~ sottile film, ai granelli di cemento, ritardandone l'idratazione quindi l'invio in soluzione di CaO e Al_2O_3 . La conoscenza di questa curva di reazione permette di stabilire per via chimica la percentuale minima di solfato necessaria ad impedire la presa rapida. Questa quantità può essere definita come quella che permette di ottenere un curva che presenti ambo e due tratti caratteristici e cioè un valore di Δ che sia inferiore alla quantità di SO_4 (R) presente nella pasta all'inizio dell'impasto (da 2-5% di CaSO_4). Consideriamo ora la velocità di idratazione e le restenze meccaniche dei costituenti il cemento. (notiamo che si definisce acqua fissata la quantità di acqua non evaporabile a 100°C).

Vedi fig. a pag. 50



Teoria sull'indurimento del cemento

Ci resta ancora da spiegare perchè al procedere dell'idratazione aumenta la resistenza alla compressione e il perchè del notevolissimo divario tra la resistenza alla compressione e quella alla trazione. Seppure questo fenomeno sia stato notevolmente studiato non è stato sufficientemente chiarito dato che si cercava di illuminarlo solo attraverso criteri chimici. Nei libri classici sono enumerate due teorie qualitative:

- 1) quella così detta cristallina di Le Chatelier
- 2) quella detta colloidale di Michaelis.

Secondo Le Chatelier i componenti idratici del cemento passano in soluzione nell'acqua formando delle soluzioni sature. Questi composti entrano poi in reazione con l'acqua dando luogo a fenomeni di idrolisi, oppure semplicemente si idratano (le reazioni le abbiamo già viste). I prodotti di queste reazioni sono meno solubili e quindi si formano delle soluzioni soprassature dalle quali si separano i prodotti cristallizzati sotto forma di cristalli piccolissimi ma di forma allungata (cristalli di questa forma si ottengono in molti casi da soluzioni soprassature) i quali aderiscono fortemente gli uni agli altri formando una specie di feltro, cosicchè la massa diventa solida e compatta tuttociò però non era dimostrato e l'analisi microscopica non poteva dire nulla, dato che in un cristallo indurito non si riesce ad individuare altri cristalli all'infuori di tavole esagonali di $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Inoltre questa teoria non spiegava le diverse proprietà a trazione e compressione. In realtà lo studio con i cementi con il microscopio elettronico (20-30000 ϕ) ha dato dei risultati che possono suffragare in parte l'ipotesi di Le Chatelier infatti si sono osservati cristalli allungati e terminanti a pennello. Il Michaelis invece visto che i silicati idratandosi danno masse colloidali pensò che queste masse avessero azione preponderante nel processo di indurimento. Anche questa teoria era vaga e considerava il processo dal solo punto di vista chimico. Si deve riconoscere però che entrambi hanno intuito un qualcosa che in realtà vi è. Solo recentemente si è data una soluzione soddisfacente al fenomeno dell'indurimento da parte di studiosi americani (Bureau Standard 1948). Consideriamo la massa cementizia indurita (con fenomeno lento di indurimento). E' facile rilevare che si hanno tre fasi: una solida costituita dai silicati, una liquida costituita da acqua e la terza formata dalla parte porosa con vuoti capillari che contengono aria (e quindi presenza di una fase gassosa) e acqua. Si può quindi concludere che ci troviamo di fronte ad un sistema eterogeneo abbastanza complesso. Un grano di cemento macinato contiene circa 10^{10} granuli. Ciascuno di questi granuli si divide dopo la idratazione in 10^9 particelle (questo fenomeno di dispersione si può osservare bene al microscopio elettronico). Quindi l'idratazione del cemento non è solo un fenomeno chimico di idrolisi ma vi è anche un fenomeno fisico-chimico che disperde le particelle (peptizzazione del cemento sotto l'azione idratante). Si può arrivare anche a dimensioni di qualche centesimo di micron cioè a dimensioni dello stato colloidale. Si ha quindi una certa conferma della teoria colloidale del Michaelis. Notiamo ancora che la massa d'aria incide circa per un terzo della massa cementizia, quindi la parte che, man

mano che l'acqua si ritira, può essere sostituita dall'aria non è trascurabile.

Teoria moderna

Gli americani invece di lavorare sotto un criterio chimico hanno seguito un criterio chimico-fisico. Essi hanno definito, nella massa cementizia due tipi di acqua.

La W_e acqua evaporabile e la W_n acqua non evaporabile.

La W_e è la portata di acqua che si elimina per disidratazione in ambiente isoterma a bassissima tensione di vapore (vedi dopo).

La W_n è quella che resta comunque sia fissata.

Occorre fare la precisazione: "quella che comunque sia fissata" perchè dal punto di vista chimico la W_n è quella chimicamente combinata, in realtà è quella più stabilmente fissata, infatti vi sono dei silicati in cui l'acqua di cristallizzazione può essere facilmente asportata quando il cemento è soggetto ad una forte disidratazione.

Per poter misurare sperimentalmente la W_n occorre trovare un metodo per disidratare fortemente la pasta cementizia. Questo si ottiene ponendo il cemento in un mezzo con tensione di vapore estremamente più piccola di quella dell'acqua del cemento: l'acqua del cemento avendo una tensione di vapore superiore a quella dell'ambiente evapora.

Si usano due metodi.

1) Si mette la massa cementizia in vaso vicino ad una sostanza estremamente avida di acqua. Si usa una miscela di perclorato anidro di Mg e perclorato biidrato, agendo in modo da avere a disidratazione avvenuta una miscela di $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O + Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ la cui tensione di vapore è di otto micron di Hg.

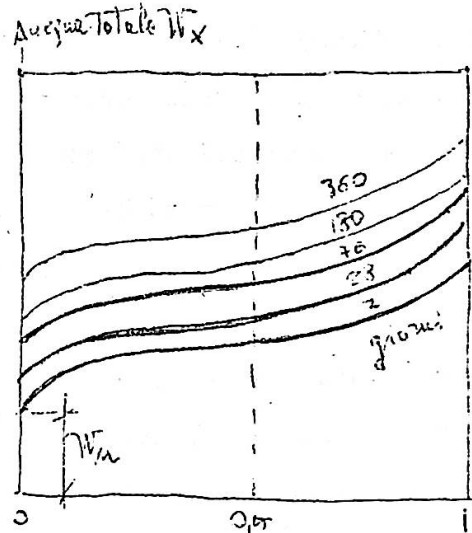
2) Utilizzare con mezzo disidratante il miscuglio di CO_2 solida e alcool metilico che porta ad una temperatura di $-79^\circ C$ e a una tensione di vapore di 0,5 micron di Hg.

Il valore di W_e ottenuti con i due metodi differiscono dell'8%. Il valore di W_n si ottiene per differenza essendo $W_t = W_n + W_e$ ove W_t è l'acqua totale di imbibizione.

Notiamo che $W_t \neq W_o$ (acqua originale) cioè dell'acqua che è stata immessa all'arto dell'impasto, dato che mentre si fissa nei silicati varia il suo volume specifico; lo stesso accade per quella che va a riempire i pori e i capillari che si formano nella massa cementizia.

Definiti i vari tipi di acqua che è contenuta nel cemento si sono eseguite da parte degli studiosi americani delle esperienze. Presa la massa disidratata (cioè dopo che è stata tolta la W_e) si fa riassorbire l'acqua e misurando man mano la quantità di acqua totale contenuta nel cemento e la pressione di equilibrio dell'acqua nella mas-

sa cementizia, considerando il rapporto $P/P_0=x$ (ove P_0 è la tensione del vapore saturo) si possono tracciare le cosiddette le isoterme di assorbimento per massa cementizie con diverso tempo di maturazione.



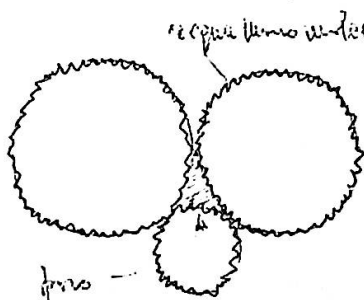
* Curva ottenuta da una parte misurata di W_x e sottoposta ad un assorbimento a gradienti che sono di tensioni parziali di vapore di H_2O .

$$\frac{P}{P_0} = x \text{ a } 25^\circ C$$

Osserviamo che l'acqua è all'origine W_m per cui poniamo $P=0$. In realtà ciò non è vero e $x \neq 0$. Dallo studio delle curve di assorbimento si può notare che la W_m aumenta con il passare del tempo. Quindi l'acqua chimicamente legata aumenta col tempo, infatti il processo di idratazione dei silicati è lento. Si può ancora osservare, e questo è il punto più notevole, che al di sotto di $x=0,5$ il fenomeno procede con un determinato meccanismo (la curva di assorbimento è concava) mentre per x maggiore di 0,5 il fenomeno di assorbimento è legato ad un altro meccanismo. Si tratta ora di interpretare questa curva. Si possono studiare con una certa equazione di B.E.T. $\frac{1}{W_m} \frac{x}{1-x} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} x$ ove C è una grandezza legata all'energia con cui è legata l'acqua.

W_m è l'acqua non evaporata. V_m è la quantità d'acqua che è assorbita in strato monomolecolare sulla superficie delle particelle che si ottengono dalla polverizzazione del granulo di cemento per idratazione. Quest'acqua ha proprietà chimiche e chimico-fisiche tutte particolari. Infatti se noi consideriamo un capillare sappiamo che vi è una relazione termodinamica fra la tensione di vapore del liquido contenuto (nel nostro caso acqua) e le dimensioni del menisco. Per l'acqua assorbita monomolecolare sulle particelle (che abbiamo visto hanno dimensioni di $8 \cdot 10^{-8}$ cm) l'azione delle forze superficiali è tale che la tensione di equilibrio è molto piccola ($x=0,30$). Attraverso il potenziale termodinamico di Gibbs, ove in esso si tenga conto di p , vediamo che quest'acqua congela alla temperatura di $-80, -90^\circ C$. Dato che la superficie occupata da una molecola di acqua è di $10 \text{ \AA}^2$, nota la quantità d'acqua assorbita allo stato monomoleco-

l'acqua si può calcolare la superficie su cui è ripartita tutta l'acqua. Si ottiene che per un grammo di cemento si ha una superficie assorbente di 200 m^2 . Possiamo ora dare una spiegazione al fatto che il cemento resiste molto a compressione mentre ha debbole resistenza a reazione. Infatti se noi cerchiamo di avvicinare due di queste particelle ricoperte da strati monomolecolari di acqua insorgono forze repulsive enormi (dovute alle forze superficiali) mentre se cerchiamo di allontanarle non essendovi forze chimiche di legame si ha piccola resistenza. Prende il nome di acqua di gel, l'acqua assorbita in strato monomolecolare sulle particelle e quella che riempie i pori formati fra le particelle (vedi figura)

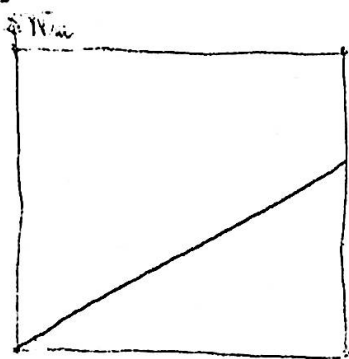


Si tenga presente che le dimensioni dei pori sono notevolmente più piccole di quelle dei capillari. Vedremo in seguito la grande importanza della distinzione fra l'acqua di gel e quella contenuta nei capillari.

Relazione tra V_m e W_n

È chiaro che vi è una relazione fra V_m acqua assorbita in strato monomolecolare e l'acqua chimicamente legata W_n , infatti la peptizzazione avviene per idratazione per cui tanto maggiore è W_n tanto maggiore è la peptizzazione e di conseguenza la superficie utile di assorbimento dell'acqua in strato molecolare. Questa relazione è lineare e la costante di proporzionalità dipende dalla composizione potenziale del cemento (capacità del cemento a idratarsi)

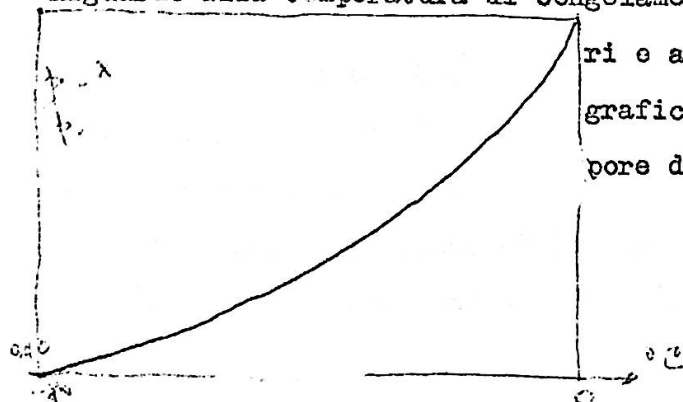
$$V_m = K W_n$$



Per un cemento normale $K=0,25-0,28$.

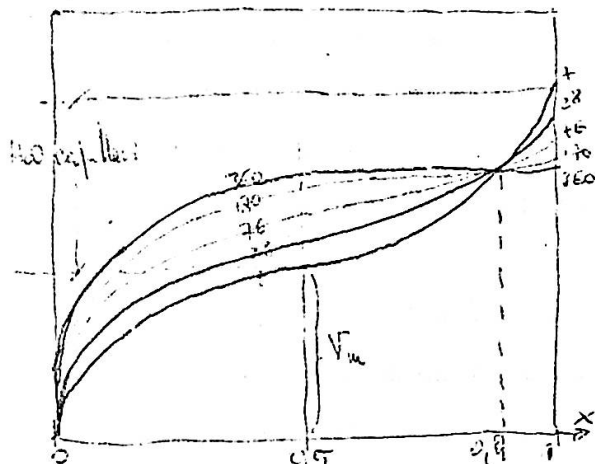
Ritornando alle curve di assorbimento si ha che la prima parte della curva ($0 \times 0,5$) è controllata dall'acqua di gel mentre la seconda dipende dall'acqua contenuta nei capillari. Notiamo che la tensione di vapore dell'acqua dei capillari è quasi uguale dell'acqua ordinaria ($x=0,9$).

Riguardo alla temperatura di congelamenti dell'acqua contenuta nei pori e nei capilla-



ri e allo stato monomolecolare si può osservare dal grafico come essa vari a seconda della tensione di vapore del cemento e quindi di x .

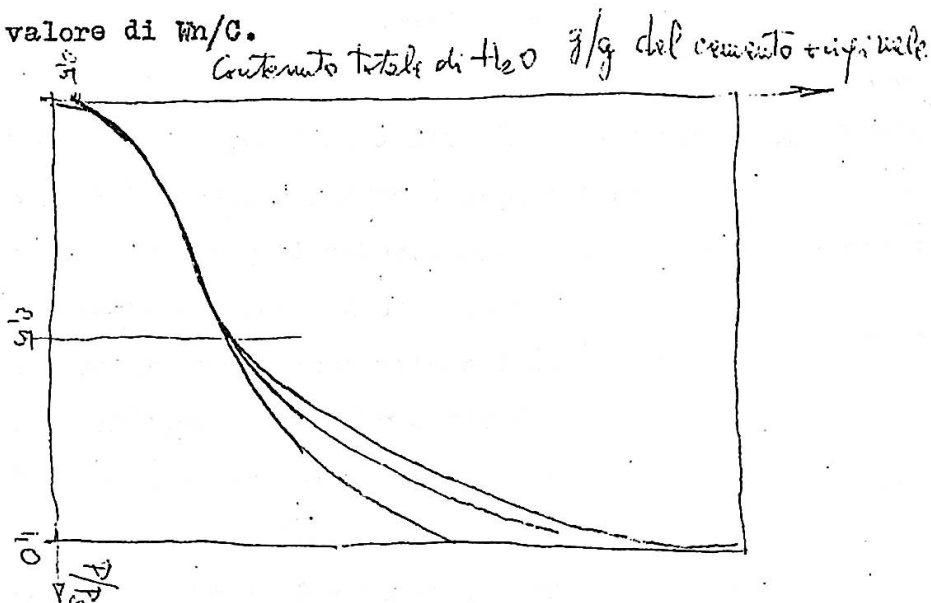
Prendiamo le isoterme di assorbimento prima ricavate e riportiamole tutte a partire



dalla stessa origine cioè senza tener conto della V_n .

Si osserva che in funzione del tempo di maturazione l'acqua di gel va aumentando (si veda come aumenta il massimo valore V_m). Viceversa nei capillari si ha maggiore acqua per tempi di maturazione piccoli. Dopo 7 giorni l'acqua si trova prevalentemente nei capillari, con il passare del tempo si ha una lenta trasformazione dell'acqua dei capillari in acqua di gel. A questo

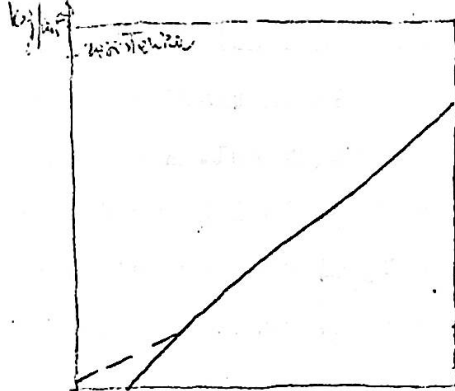
riguardo è stata fatta una esperienza dagli autori americani del B.S. Essi hanno fatto tre impasti di cemento. Il primo con $W/C = 0,582$ di acqua e 1g di cemento, gli altri con tenore in acqua minori e li hanno fatti maturare in tempi diversi fino a che si ha lo stesso valore di V_n/C .



Si nota che per il primo tratto le curve di assorbimento coincidono, cioè l'acqua di gel è la stessa per i diversi impasti. Quando passiamo invece alla zona ove si ha la acqua dei capillari si vede che per $x=1$ cioè per tensione di vapore di equilibrio le curve non coincidono più e vi è più acqua nei capillari per quel cemento che è stato impastato con più acqua. Notiamo che l'acqua dei capillari ha sì una funzione, ma non aumenta le caratteristiche del cemento. (ricordiamo che l'acqua dei pori è circa 2-3 volte monomolecolare). Dati W_t e V_n si può ricavare l'acqua di gel infatti $V_m = K V_n$ e per differenza la acqua dei capillari. (acqua capillare = $(W_t - V_n) - V_m$).

Dato che le caratteristiche meccaniche dei cementi sono date dall'acqua di gel non da quella dei capillari, il caso ideale sarebbe quello di avere tutta l'acqua di gel (que-

sto praticamente non è possibile, infatti occorrerebbe idratare i silicati in modo completo. Possiamo fare in modo però di avere la quantità minima possibile di acqua nei capillari, ciò corrisponde al massimo di compattezza della massa cementizia. Si definisce come fattore di rendimento del cemento (e dipende dalla compattezza del cemento) il rapporto V_m/W_m . Se tutto quello che si è detto è coerente dovremmo trovare una relazione fra resistenza a compressione e V_m/W_o .

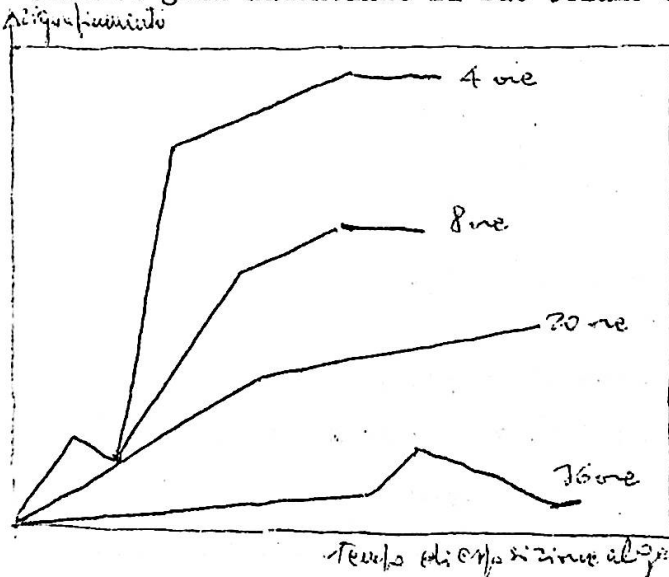


Si noti che in questo caso non si è tenuto apparentemente conto del tempo di maturazione dato che esso è incluso in V_m (che abbiamo visto varia in funzione del tempo di maturazione). Per la determinazione della resistenza a compressione per un determinato tempo di maturazione si usano formule empiriche.

Riportiamo quella di Bolomey per un tempo di maturazione di 28 giorni $R_{28} = X (C/W_o - Y)$ con X e Y costanti.

I significati dei simboli non sono stati spiegati a lezione.

Consideriamo un nuovo problema: a temperature molto basse l'acqua contenuta nel cemento gela aumentando il suo volume e compromettendo le proprietà del cemento.

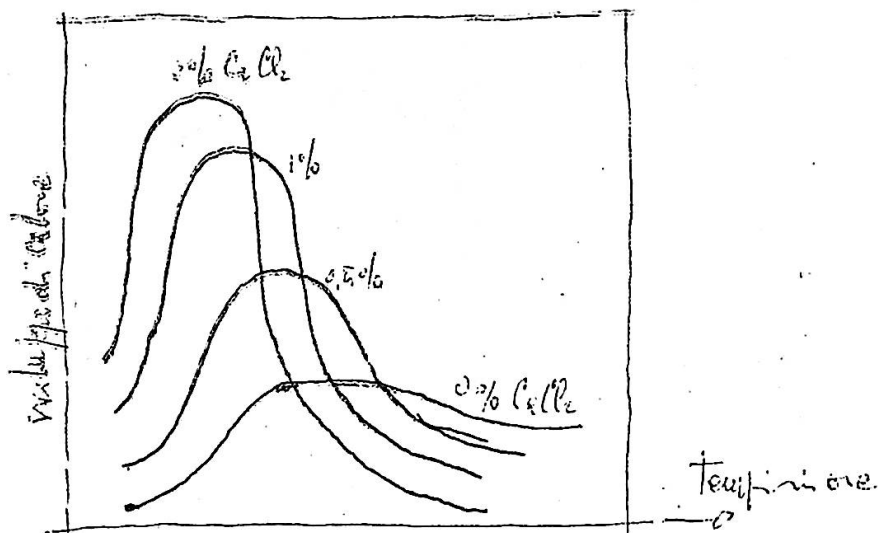


Dal grafico notiamo che l'impasto più attaccato è quello dopo 4 ore, infatti come abbiamo già visto nei primi tempi di maturazione l'acqua contenuta nel cemento è acqua dei capillari che abbiamo visto gela a temperature normali 0°C , viceversa dopo 36 ore una buona parte dell'acqua si è legata nei silicati passando ad acqua di gel e ha dato luogo ad una compattezza del cemento tale da restare all'aumento di

volume provocato dal congelamento dell'acqua dei capillari. L'acqua di gel praticamente non congela mai, essendo impossibile raggiungere $-80, -90^{\circ}\text{C}$. Per ovviare a questo inconveniente occorre:

- 1) evitare le basse temperature nelle prime ore di maturazione usando dei cementi con alto calore di reazione
- 2) accelerare le azioni di idratazione, aumentando W_m e questo si ottiene aggiungendo CaCl_2 . L'aggiunta di CaCl_2 porta due vantaggi
 - a) l'acqua contenendo dei sali disciolti solidifica a temperature più basse

b) accelera le reazioni di idratazioni dei silicati che essendo isoterme portano a uno sviluppo di calore concentrato nel primo periodo di maturazione (cioè nel periodo pericoloso). Osserviamo inoltre che le aggiunte di CaCl_2 non pregiudicano le caratteristiche meccaniche del cemento.



Fenomeno di ritiro dell'acqua

Le variazioni idrometriche agiscono evidentemente sull'acqua evaporabile come si è visto nelle isoterme di assorbimento. Con il variare dell'acqua evaporabile si modifica il volume della pasta le cui variazioni sembra siano legate in parte all'acqua di gel e in parte, se pure in minore misura all'acqua capillare. Si deve escludere che al ritiro di una pasta sia interessata l'acqua dello strato molecolare V_m (infatti se così fosse il ritiro di una pasta sarebbe di circa il 16% mentre in generale è del 2%). Sembra invece che l'acqua che influisce sulle variazioni di volume sia quella interreticolare (trova alloggio nei geli). Ciò non esclude naturalmente che nella pasta cementizia intervenga anche il ritiro capillare. Il ritiro è provocato dall'abbassamento di acqua nei capillari che causa a sua volta un aumento della superficie del menisco con conseguente messa in compressione della massa. A causa della elasticità dell'insieme si ottiene una diminuzione di volume. A capillari completamente vuoti si avrà evidentemente di nuovo dilatazione.

Sulla base di queste considerazioni e dai dati sperimentali si può ritenere che il ritiro è dovuto sia alla perdita di acqua capillare che a quella interreticolare o interstiziale. La perdita di acqua ad elevate umidità relative dovrebbe interessare l'acqua contenuta nei capillari: se l'essiccazione interessasse soltanto quest'acqua la sua completa eliminazione provocherebbe un rigonfiamento della massa. Ciò non avviene perché al ritiro capillare si sovrappone il ritiro interreticolare, che compensa il rigonfiamento dovuto nei capillari svuotati.

