



[www.gdsdolomiti.org](http://www.gdsdolomiti.org)  
[info.gdsdolomiti@gmail.com](mailto:info.gdsdolomiti@gmail.com)

---

# **ACQUA, CALCE E CEMENTO**

## **LA CHIMICA DEL MURATORE**

*Note integrative al seminario*

---

**Autore:** Dr. Fabiano Nart

---

*Dolomiti in Scienza 2014*

---

*A mio padre Giacomo Rino,  
artista prima ancora di mastro muratore*

### **Nota dell'autore**

Questo testo rappresenta una nota integrativa al seminario "Acqua, calce e cemento: la chimica del muratore" tenuto in occasione della manifestazione di divulgazione scientifica, organizzata dal GDS Dolomiti "E. Fermi", *Dolomiti in Scienza* il 25 gennaio 2014.

### **Dr. Fabiano Nart**

Fondatore e Presidente del GDS, il Dr. Fabiano Nart, nato a Belluno nel 1981, si è laureato in Chimica (indirizzo teorico) e successivamente in Fisica ed Astrofisica presso l'Università degli Studi di Ferrara. Iscritto all'Ordine dei Chimici e membro della Società Italiana di Fisica, dopo aver lavorato in collaborazione con centri di ricerca austriaci nel campo dei trattamenti superficiali PECVD e LASER (in questo campo ha all'attivo una pubblicazione su una nuova tecnica di deposizione di metalli preziosi), è ora responsabile di gruppo delle materie prime presso una importante multinazionale chimica svedese. È in possesso della certificazione *Six Sigma Black Belt*. Per il GDS ha all'attivo numerose conferenze di divulgazione scientifica, è impegnato in tutte le attività del gruppo e cura i laboratori didattici di chimica. Nel tempo libero si dedica all'alpinismo in Dolomiti e sulle Alpi e alla costante ricerca scientifica, in particolare di minerali. Pratica lo sci di fondo e lo sky-running. È stato correlatore di una tesi di laurea presso l'Università degli Studi di Venezia, con tema l'analisi isotopica dei minerali di pimbo del bellunese, trentino ed alto Adige.

# Indice

<b>I</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>2</b>
1.1	Definizioni . . . . .	2
1.2	Cenni storici . . . . .	2
<b>II</b>	<b>Calce &amp; Cemento</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Calce</b>	<b>5</b>
2.1	Introduzione . . . . .	5
2.1.1	Composizione chimica . . . . .	5
2.1.2	Materie prime . . . . .	5
2.2	Processo produttivo . . . . .	5
2.2.1	Calcinazione . . . . .	5
2.2.2	Spegnimento . . . . .	6
2.3	Malta bastarda . . . . .	6
2.4	Indurimento . . . . .	7
2.5	Presa . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Cemento</b>	<b>9</b>
3.1	Introduzione . . . . .	9
3.2	Processo produttivo klinker . . . . .	10
3.3	Composizione chimica . . . . .	10
3.4	Indurimento . . . . .	12
3.4.1	Idratazione dei silicati . . . . .	12
3.4.2	Idratazione di alluminite/ferrite . . . . .	13
3.4.3	“Il bacillo del cemento” - le crepe . . . . .	14

---

<b>III Calcestruzzo armato</b>	<b>15</b>
<b>4 Calcestruzzo</b>	<b>16</b>
4.1 Perché 28 giorni? . . . . .	16
4.2 Quanta $H_2O$ ? . . . . .	17
<b>5 Acciaio dell'armatura</b>	<b>18</b>
5.1 Il ferro . . . . .	18
<b>6 Corrosione dell'acciaio</b>	<b>20</b>
6.1 Carbonatazione del calcestruzzo . . . . .	20
6.2 Processo corrosivo . . . . .	21
6.2.1 Introduzione . . . . .	21
6.2.2 Dettagli . . . . .	22
<b>IV Bibliografia e indice analitico</b>	<b>I</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>II</b>
<b>Indice analitico</b>	<b>III</b>

**Parte I**  
**Introduzione**

# Capitolo 1

## Introduzione

### 1.1 Definizioni

In edilizia per sistema legante si intende una miscela inorganica di vari composti rocciosi granulari quali sabbia, ghiaia e frammenti di roccia, i quali ridotti in forma pulverulenta e con l'aggiunta di acqua reagiscono legandosi insieme a formare una "roccia sintetica".

I sistemi leganti si possono dividere in base al processo di indurimento in:

- leganti non idraulici  
perchè possono indurire solo all'aria e non immersi in acqua, e in
- leganti idraulici  
perchè possono indurire anche sotto acqua.

Nel primo caso esempi sono i gessi e le calce aeree, nel secondo invece i cementi e le calce idrauliche.

### 1.2 Cenni storici

La storia dei sistemi leganti può farsi iniziare attorno al 9000 a.C. in Anatolia quando, molto probabilmente, del gesso lasciato vicino ad un focolare si è deidratato ed in seguito ad idratazione dovuta alla pioggia si è indurito. Ritrovamenti di gesso in Israele sono fatti risalire al 7000 a.C., mentre nel 2500 a.C. è stato utilizzato nella costruzione della torre di Gerico. Il gesso venne utilizzato anche

nelle piramidi, mentre i primi ritrovamenti di calce in Mesopotamia si fanno risalire al 2000 a.C. circa.

Sono i greci che sviluppano il primo sistema legante completo (*gyposos*), ma i romani sviluppano la tecnologia di cottura della calce sviluppando una prima sorta di cemento, diverso da come noi lo conosciamo ora e che viene chiamato *Opus Caementitum*.

La storia moderna dei sistemi leganti comincia invece nel quadriennio 1756/59 quando J. Smeaton scopre il ruolo dell'argilla nel calcare, quindi i fattori idraulici. Nel 1824 il mastro muratore inglese Joseph Aspdin scopre il primo cemento Portland, una formulazione comunque diversa dall'odierno Portland; arriva alla formulazione grazie alla cottura di una miscela calce-argilla e viene chiamato Portland perché il colore ne ricorda quello delle rocce bianche dell'isola di Portland. Fu invece il figlio William Aspdin a sviluppare il moderno cemento Portland cuocendo la miscela calce-argilla ad una temperatura superiore a quella di sinterizzazione, fase necessaria per la creazione di una fase molto importante del klinker e che vedremo più avanti. Infine nel 1862 E. Langen scopre le proprietà di idraulicità latente.



**Parte II**  
**Calce & Cemento**

# Capitolo 2

## Calce

### 2.1 Introduzione

#### 2.1.1 Composizione chimica

La calce che compriamo nei negozi di materiale edile è principalmente composta da  $Ca(OH)_2$  e  $Mg(OH)_2$ , con minori quantità di  $CaO$  e  $MgO$  come residuo di lavorazione e aggiunte di  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ .

#### 2.1.2 Materie prime

Le materie prime principali per la produzione della calce, nello specifico per i due ingredienti principali  $Ca(OH)_2$  e  $Mg(OH)_2$ , sono:

- calcare,  $CaCO_3$ ;
- dolomia,  $CaMg(CO_3)_2$ ;
- calcare argilloso,  $CaCO_3/Al_2O_3/Fe_2O_3/SiO_2$ .

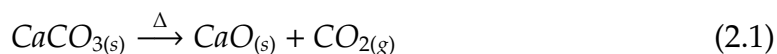
### 2.2 Processo produttivo

#### 2.2.1 Calcinazione

La calcinazione è la prima fase del processo produttivo della calce e consiste nella cottura della roccia a temperature tra i 900 ed i 1200°C, un range di temperature ben al di sotto della temperatura di sinterizzazione, fattore importante per

evitare problemi di assorbimento d'acqua nella successiva fase di spegnimento (o idratazione).

La calcite a causa delle alte temperature si decompone in  $CaO$  e in anidride carbonica secondo la seguente reazione

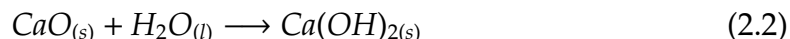


che ha un rendimento  $\eta = 56\%$ , vale a dire per ogni 100g di  $CaCO_3$  si formano 56g di  $CaO$  e 44g di  $CO_2$ . La reazione è molto endotermica, difatti si deve somministrare una grande quantità di calore affinché avvenga, con un consumo energetico pari a  $\Delta H = +178kJ/mol$  (variazione di entalpia). La calce così ottenuta si dice calce viva.

La massa che si ottiene è molto porosa, il 52% del volume è composto da pori e questo è molto importante per l'assorbimento di acqua nella fase successiva.

### 2.2.2 Spegnimento

La fase di spegnimento consiste nell'aggiungere acqua alla calce viva, favorendo la reazione



di produzione della  $Ca(OH)_2$ , calce spenta.

La reazione è molto esotermica ( $\Delta H = -65,2kJ/mol$ ), per avere un'idea, mescolando 1kg di  $CaO$  con 2,8l di  $H_2O$  si produce un  $\Delta T = 100^\circ C$ .

L'acqua entra nei pori dei granuli di calce, il volume dei granuli aumenta del doppio ( $2,24 < \rho < 3,34g/cm^3$ ), quindi si sbriciolano producendo una polvere molto sottile, i cui granuli hanno un diametro  $0,01 < \phi < 10\mu m$ . Siamo in presenza quindi di una dispersione colloidale, in gergo chimico di un *sol*.

## 2.3 Malta bastarda

La calce spenta è l'ingrediente principale che si trova nella calce che compriamo e come scritto precedentemente ha una dimensione particellare di una dispersione colloidale. Per colloide si intende un sistema costituito da una fase dispersa, con dimensioni tra i  $10^{-9}$  e i  $10^{-6}m$ , in una fase disperdente, creando un equilibrio eterogeneo.

Quindi quando aggiungiamo l'acqua (e la sabbia) alla calce per preparare la malta bastarda, si crea un colloide con l'acqua ad essere la fase disperdente e la

calce la fase dispersa. Se si nota, lasciando riposare la malta bastarda per un periodo di tempo corto si rapprende, ma basta scuoterla con la cazzuola affinché ritorni più liquida; siamo in presenza del comportamento tixotropico del sistema colloidale della malta, cioè si passa da un sistema disperso con particelle legate insieme (gel) ad un sistema disperso con particelle non legate insieme (sol).

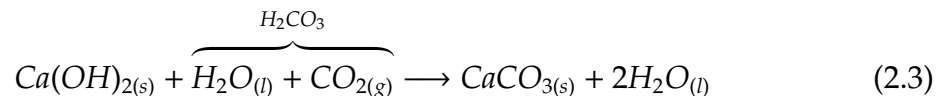
Ciò che cambia passando dalla fase gel a quella sol è la viscosità, nello specifico aumentando lo sforzo di taglio (mescolando con la cazzuola) si diminuisce la viscosità; questo vuol dire che la malta bastarda è un fluido non newtoniano, ma pseudoplastico (se la viscosità aumenta si dice fluido dilatante, se invece diminuisce secondo un'iperbole si dice fluido tipo Bingham).

Il comportamento tixotropico è ricercato e voluto in molti fluidi/prodotti di interesse quotidiano, ad esempio quando si desidera un prodotto che non cola se si apre e capovolge il contenitore ma che esce con l'esercitazione di una pressione con la mano (sforzi di taglio sulle pareti dell'orificio d'uscita), troviamo esempi nel ketchup e nel dentrificio. Un altro esempio sono le creme o alcuni prodotti cosmetici per donne; in questo caso il prodotto non deve colare se viene capovolto il contenitore, ma deve essere fluido quando si crea il movimento rotativo con la mano sul viso (sforzi di taglio).

## 2.4 Indurimento

Quando si costruisce un muro in mattoni, la malta ha un processo di indurimento abbastanza rapido che permette un primo consolidamento della struttura.

L'indurimento è dovuto alla  $CO_2$  che dall'aria diffonde (ottima solubilità nell'acqua dell'impasto) e produce acido carbonico  $H_2CO_3$  grazie all'interazione con l'acqua, avviene quindi una reazione di titolazione acido base che in base alla seguente reazione



produce calcite,  $CaCO_3$ , proprio lo stesso materiale rigido di partenza.

La reazione di carbonatazione avviene solo in presenza di  $CO_2$ , se questa non fosse presente nell'aria non avverrebbe l'indurimento della malta. In passato era pratica assai comune quella di accendere dei piccoli fuochi una volta dati gli intonaci, questi servivano a produrre un eccesso di  $CO_2$ , quindi accelerare l'indurimento.

Quanto dura il processo affinché sia completo? Circa un anno a casua della bassa % di  $CO_2$  in aria (circa  $0,04\%v/v$ ), fino a 10 anni in caso di fughe molto profonde ma può durare anche solo 4 mesi in caso di facciate rivolte al sole durante i mesi estivi.

La quantità di acqua nel sistema è fondamentale, difatti un fondo o un mattone molto secchi sottraggono acqua dall'impasto, quindi la  $CO_2$  diffonde con più difficoltà e parimenti si forma meno  $CaCO_3$ , quindi si formano le crepe!

## 2.5 Presa

Le particelle di calce spenta sono molto piccole, come detto prima, quindi hanno una grande area superficiale ( $10/30m^2/g$ ) che favorisce l'adsorbimento d'acqua (le molecole d'acqua sono solo parzialmente "immerse" nel granulo). Tra l'acqua adsorbita sui granuli e quella assorbita sui mattoni si instaurano delle grandi forze di Van der Waals, ovvero interazioni tra dipoli che sono responsabili della presa della malta bastarda sul muro. Ecco quindi spiegato le proprietà di fissaggio al muro della calce.

Lo stesso principio, ovvero le forze di Van der Waals, permette al geko di camminare sui muri in verticale.

Quanto sopra spiega perché la malta bastarda per fare i muri non è fatta di sola cale o di solo cemento: il cemento da molta struttura ma è troppo rigido mentre la calce pagando in proprietà meccaniche fornisce più plasticità ed elasticità grazie alla grande porosità.

Anche se le interazioni chimico-fisiche sono diverse, si può fare un analogo con il castello di sabbia: non a caso per costruirlo usiamo la sabbia bagnata, l'acqua crea le interazioni necessarie che fanno da collante e tengono in piedi la struttura!

# Capitolo 3

## Cemento

### 3.1 Introduzione

Secondo la norma EN 197-1, il cemento è un legante idraulico, ovvero un materiale inorganico finemente macinato che mescolato con l'acqua produce un limo di cemento, il quale attraverso l'idratazione irrigidisce ed indurisce e che dopo l'indurimento rimane rigido e indeformabile anche sotto acqua.

I componenti principali sono:

- klinker cemento Portland;
- loppa di altoforno ( $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ );
- pozzolana ( $SiO_2$ [25%],  $Al_2O_3$ );
- scisto calcinato (bitume [10-29%],  $CaCO_3$ [40%], argilla [25 – 27%],  $SiO_2$ [11 – 13%]);
- polvere di silice.

Per loppa di altoforno si intende la scoria di fusione del processo di riduzione del ferro dalla ganga attraverso processo d'altoforno, mentre per pozzolana si intende una terra vulcanica particolarmente ricca di  $SiO_2$  (come dice il nome stesso tipica, ad esempio, della zona di Pozzuoli). Il scisto calcinato corrisponde al prodotto di calcinazione dei calcari bituminosi, quindi contenente policicli aromatici.

In questa presentazione verrà trattato il processo di produzione del klinker che riveste un ruolo cruciale nella formazione del principale componente del cemento Portland.

## 3.2 Processo produttivo klinker

Le materie prime di partenza sono il calcare,  $CaCO_3$  e l'argilla/sostanze argillose, ovvero calcari argillosi quali le marne.

Il processo produttivo del klinker è molto complicato in quanto avvengono reazioni chimiche in stato solido, ecco perché le materie prime devono essere ridotte in polvere molto fina (il 90% delle polveri deve avere un  $\phi < 90\mu m$ ). La prima fase quindi è la macinazione e l'omogenizzazione delle materie prime a formare la farina, la quale viene cotta in un tubo rotante riscaldato in controcorrente. Ne esce il klinker, così detto dall'olandese *klinken*, suonare/tintinnare.

Il klinker ha l'aspetto di chicchi del diametro di qualche mm fino al cm.

Durante la cottura avvengono molte, diverse e complicate reazioni chimiche:

- $500 < T < 800^\circ C$ , de-idratazione del minerale argilloso, emergono i fattori idraulici  $Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3$ ;
- $600 < T < 900^\circ C$ , decomposizione del calcare  
 $CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ ;
- $800 < T < 900^\circ C$ , formazione di nuovi "legami" (in realtà fasi submicrocristalline)  
 $2CaO * SiO_2, 4CaO * Al_2O_3 * Fe_2O_3, etc \dots$ ;
- $T > 1200^\circ C$ , le fasi alluminite e ferrite si sciolgono;
- $T < 1450^\circ C$ , sinterizzazione e formazione del klinker, inoltre la  $CaO$  residua reagisce con  $2CaO * SiO_2$   
 $2CaO * SiO_2 + CaO \longrightarrow 3CaO * SiO_2$ ;
- fase di raffreddamento a  $T_{amb}$  per cristallizzare le fasi.

La fase di raffreddamento deve avvenire molto veloce per evitare il ritorno della fasi submicrocristalline ai componenti iniziali.

## 3.3 Composizione chimica

Durante la fase di cottura avvengono reazioni in stato solido tra la  $CaO$  ed i fattori idraulici  $Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3$ , di seguito una composizione media tipo Portland.

Tab. 3.1: composizione media klinker Portland.

fase	formula ossido	simbolo	% media
alite	$3CaO * SiO_2$	$C_3S$	52-85
belite	$2CaO * SiO_2$	$C_2S$	0,2-27
alluminite (celite)	$3CaO * Al_2O_3$	$C_3A$	7-16
ferrite	$4CaO * (Al_2O_3, Fe_2O_3)$	$C_4AF$	4-18

I nomi delle fasi minerali alite, belite e celite vennero dati perchè non corrispondendo a nessun minerale noto in natura, lo studioso Törnebohm nel 1897 prese spunto dalle prime tre lettere dell'alfabeto; mentre la fase ferrite corrisponde al minerale brownmillerite ed è il responsabile della colorazione grigio/verde del cemento Portland. Si vede che il componente principale è l'alite. Nella chimica del cemento, per rendere più pratica la scrittura delle varie fasi e delle reazioni chimiche si preferisce utilizzare dei simboli convenzionali, quali ad esempio  $C_3S$ .

È esperienza comune che dopo la miscelazione del cemento con l'acqua ed altri componenti, ad esempio nel calcestruzzo, si sprigiona calore ed avviene un irrigidimento seguito dall'indurimento. Le reazioni di idratazione delle varie fasi sono molto esotermiche, di seguito una tabella riassuntiva.

Tab. 3.2: effetto delle varie fasi.

fase	calore liberato [J/g]	rigidità
alite	500	alta all'inizio e alla fine
belite	250	bassa all'inizio, alta alla fine
alluminite	900	bassa all'inizio, alta alla fine
ferrite	420	bassa all'inizio e alla fine

L'effetto sulla rigidità durante la fase di indurimento è diversa in funzione della fase idratata. Per la fase alite la rigidità è alta sia nella fase iniziale che in quella finale dell'indurimento, per la belite invece è bassa all'inizio ma raggiunge quello dell'alite alla fine del processo. La rigidità dell'alluminite è invece bassa all'inizio, aumenta alla fine ma non ai livelli di alite e belite mentre la ferrite ha un contributo minimo alla rigidità.

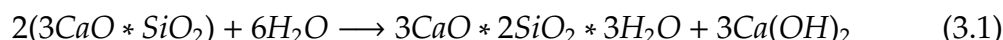


## 3.4 Indurimento

### 3.4.1 Idratazione dei silicati

Alite e belite producono l'80% dell'indurimento, mentre la velocità d'idratazione dipende sia da alite e che da alluminite.

I silicati (in questo caso si considera l'alite, la belite è analoga) reagiscono con l'acqua dell'impasto secondo la seguente reazione



che dimostra come l'acqua venga legata all'alite (acqua di idratazione) liberando idrossido di calcio  $3Ca(OH)_2$  che in gergo tecnico viene chiamato portlandite. La nuova fase minerale che si forma,  $3CaO * 2SiO_2 * 3H_2O$ , è detta *CSH*.

Fotografie al microscopio mostrano come la fase portlandite cristallizzi in forme tabulari, mentre la fase *CSH* forma cristalli aciculari, sono proprio loro i responsabili delle proprietà meccaniche eccellenti, difatti i cristalli aciculari possono compenetrare formando una rete intensa. Da notare come i cristalli di *CSH* cristallizzino sui granuli di alite/belite quindi formano delle sfere, poi la cristallizzazione procede anche verso l'interno del granulo, ma questo richiede molti giorni.

La fase portlandite cristallizza solo quando la concentrazione nell'acqua dei pori eguaglia il prodotto di solubilità,  $K_{ps}$ , in tale condizione il pH è di circa 12,5, un valore che cade nel range 9,5-13,8 di passivazione dell'acciaio d'armatura del calcestruzzo armato prevenendone la corrosione.

Non si forma un'univoca fase *CSH*, ma diverse in funzione delle varie condizioni e stechiometrie e le cui formule chimiche possono essere ricondotte a minerali noti, di seguito le principali.

Tab. 3.3: le varie fasi *CSH*

fase	minerale	formula
$C_2SH$	hillebrandite	$2CaO * SiO_2 * H_2O$
$C_2S_3H_2$	gyrolite	$2CaO * 3SiO_2 * 2H_2O$
$C_3S_2H_3$	afwillite	$3CaO * 2SiO_2 * 3H_2O$
$C_4S_3H$	foshagite	$4CaO * 3SiO_2 * H_2O$
$C_6S_6H$	xonotlite	$6CaO * 6SiO_2 * H_2O$

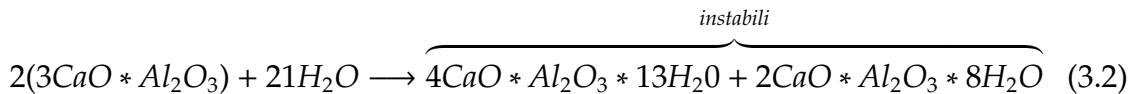
Analizzando lo sviluppo termodinamico delle fasi di irrigidimento ed indurimento, si possono riconoscere cinque fasi:

- induzione;
- riposo;
- accelerazione;
- ritardo;
- fine.

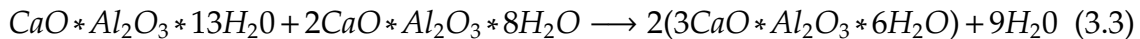
Durante la fase di induzione si ha un improvviso sviluppo di calore nei primi minuti dopo l'aggiunta dell'acqua all'impasto, ne segue una fase di riposo o dormiente che dura circa 30 minuti. Dopo circa 5/6 ore, corrispondente alla fine della fase di irrigidimento, segue una fase di accelerazione con un nuovo e marcato sviluppo di calore che raggiunge un massimo dopo circa 10 ore, il processo quindi rallenta nella fase di ritardo, quindi la fine dopo circa 28 giorni.

### 3.4.2 Idratazione di alluminite/ferrite

La fase alluminite,  $C_3A$ , come visto precedentemente possiede la reazione di idratazione più esotermica, difatti è la responsabile dell'irrigidimento o presa iniziale del cemento (del calcestruzzo). Di seguito si riporta la reazione d'idratazione dell'alluminite, la ferrite,  $C_4AF$ , ha un chimismo analogo.



La prima fase viene indicata come  $C_4AH_{13}$  e la seconda come  $C_2AH_8$ ; sono entrambe instabili per cui reagiscono tra di loro secondo la seguente reazione per formare un composto stabile riconducibile al minerale caotite.



I cristalli di caotite sono molto tozzi, cristallizza in lamelle poco regolari e difatti il contributo finale alla rigidità è molto basso. Si noti come, a differenza dei silicati, in questo caso viene liberata dell'acqua.

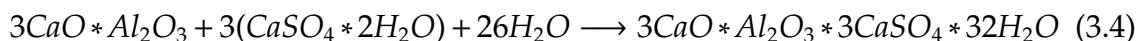
Il motivo dell'alta esotermia e dell'influenza sulla presa (irrigidimento iniziale) è da ricercare nella struttura cristallografica dell'alluminite. Difatti questa è composta da anelli di tetraedri  $[AlO_4]$  di formula  $[Al_6O_{18}]^{18-}$ ; i gruppi cicloesalluminati

sono legati insieme dagli ioni  $Ca^{2+}$  a formare una struttura geometrica ottaedrica (formula completa  $Ca_9Al_6O_{18}$ ). Le strutture create presentano una sorta di "cavità" dove le molecole d'acqua possono entrare, venir bloccate e quindi reagire velocemente.

### 3.4.3 "Il bacillo del cemento" - le crepe

Le reazioni viste precedentemente per la fase alluminite (e ferrite) sono valide in assenza di solfato,  $SO_4^{2-}$ .

Difatti in sua presenza, quindi spesso dato che si trova nelle acque o in aria (quindi trasportabile dall'acqua) si forma una nuova fase minerale detta ettringite o *Aft*. Il solfato è tipicamente presente sottoforma di gesso,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  e questo in presenza della fase  $C_3A$  reagisce secondo la seguente reazione:



La fase *Aft* viene detta anche trisolfato, ma non è detto che sia la fase finale e stabile, difatti dal trisolfato può anche formarsi il monosolfato. La fase *Aft* è detta anche ettringite in analogia alla fase minerale  $Ca_6Al_2[(OH)_4/SO_4]_3 \cdot 26H_2O$  ritrovata sulla torre a Ettringen/Eifel, paese della Renania in Germania.

L'ettringite contribuisce alle proprietà meccaniche del calcestruzzo, ma può anche avere un effetto negativo. Difatti se il solfato entra nei pori del calcestruzzo a indurimento terminato, quindi con struttura stabile, forma le crepe. Questo è dovuto al fatto che l'ettringite cristallizza attorno ai granuli di  $C_3A$  formando cristalli aciculari disposti radialmente e che hanno una densità circa  $\frac{1}{3}$  rispetto all'alluminite ( $\rho = 1,75$  vs  $3,04 g/cm^3$ ). Questo corrisponde ad un aumento del volume molare fino ad otto volte, quindi una forte espansione con conseguenti brecce nella struttura, le crepe appunto. Il solfato viene per questo detto "bacillo del cemento".

Anche la fase ferrite,  $C_4AF$  è in grado di reagire col solfato, ma la velocità di reazione è inferiore rispetto a quella dell'alluminite.

# **Parte III**

## **Calcestruzzo armato**

# Capitolo 4

## Calcestruzzo

Il calcestruzzo è una roccia artificiale creata attraverso indurimento di una miscela composta da acqua, sabbia e cemento. Se viene utilizzato materiale a base d'acciaio, come tondini o gabbie, si ha il calcestruzzo armato che si utilizza nel caso sia necessario costruire, ad esempio, solai o strutture verticali, ad ogni modo ogni qualvolta serve potenziare le proprietà meccaniche.

### 4.1 Perché 28 giorni?

Perché quando si getta un solaio in calcestruzzo armato bisogna aspettare 28 giorni prima di disarmare?

La risposta risiede nello sviluppo delle fasi minerali. Subito con l'aggiunta di acqua il cemento inizia ad idratarsi, quindi a sviluppare le reazioni di cui sopra e a liberare calore. Subito si forma ettringite,  $Aft$ , e portlandite,  $Ca(OH)_2$  dalla reazione tra acqua e  $CaO$  residua dalla produzione del klinker. Questa fase dura circa 5/6 ore, è la prima fase di idratazione che corrisponde alla fase di irrigidimento o presa e che è composta dall'induzione e dal riposo (è esperienza comune che dopo questo intervallo si può camminare sopra un getto).

Da questo momento fino alle 24 ore si ha la seconda fase di idratazione che corrisponde al massimo sviluppo del trisolfato e all'abbondante sviluppo della fase  $CSH$  sottoforma di cristalli aciculari lunghi. Questa è la fase di accelerazione e con essa comincia il processo di indurimento .

Il processo di indurimento prosegue con la terza fase di idratazione che vede il calo della concentrazione di trisolfato a favore del monosolfato, la crescita continua della fase  $CSH$  sottoforma però di cristalli corti, lo sviluppo di portlandite, ma anche quello degli idrati di alluminite e ferrite. Questa terza fase va a *plateau*,

cioè non ci sono più contributi significativi dopo 28 giorni! Dopo 28 giorni si ha il massimo della resistenza meccanica, questo è anche il tempo dopo il quale si fanno i test meccanici previsti dalle norme. Il cemento Portland 32,5R si chiama così perchè dopo 28 giorni deve avere un modulo a compressione di almeno  $32,5N/mm^2$ .

Col procedere dell' idratazione i pori diminuiscono e si rimpiccioliscono a favore delle nuove fasi minerali.

## 4.2 Quanta $H_2O$ ?

La quantità d'acqua nella formulazione del calcestruzzo è fondamentale, difatti le proprietà meccaniche finali dipendono da essa, o meglio dal rapporto tra i pori di tipo capillare ed i pori di tipo gel.

I pori di tipo gel sono i pori che si formano dentro le strutture minerali create durante l'idratazione e sono molto più piccoli di quelli di tipo capillare che si formano invece tra le varie fasi minerali. I pori di tipo capillare aumentano se si eccede la quantità di acqua ed indeboliscono la struttura perchè allontanano le varie fasi minerali.

Esiste un parametro, il rapporto  $w/z$  (dal tedesco *wasser/zement*, acqua/cemento) che descrive il comportamento:

$$w/z = \frac{kg/m^3 H_2O}{kg/m^3 cemento} \quad (4.1)$$

In base ai calcoli stechiometrici, quindi per la sola idratazione, basterebbe un quantitativo di acqua pari al 25% ( $w/z = 0,25$ ); ma solitamente se ne aggiunge il 15% per rendere l'impasto lavorabile. Praticamente se ne aggiunge il 50% circa ( $w/z = 0,50$ ).

Nella pratica i pori di tipo capillare sono sempre presenti, anche con il quantitativo minimo di acqua, quindi l'obiettivo è quello di avere nel calcestruzzo un quantitativo di tali pori inferiore al 25%. Così facendo si crea una discontinuità tra i pori di tipo capillare, quindi non si permette la creazione di una rete che ridurrebbe le proprietà meccaniche.

# Capitolo 5

## Acciaio dell'armatura

### 5.1 Il ferro

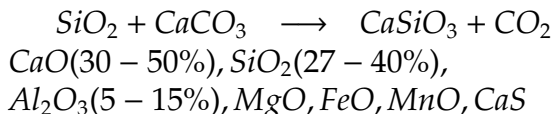
Il ferro presenta polimorfia, ovvero può cristallizzare sottoforma di varie strutture cristallografiche.

Dal ferro fuso si ha una prima cristallizzazione a 1536°C di  $\delta - Fe$ , cubico a corpo centrato, a 1392°C cristallizza il  $\gamma - Fe$  cubico a facce centrate e a 911°C cristallizza il  $\alpha - Fe$  ancora cubico a corpo centrato ma con distanza cristallografica minore rispetto a  $\delta - Fe$ , quindi con maggior peso specifico. A 769°C si ha il punto di Curie, a questa temperatura il ferro perde le sue proprietà ferromagnetiche.

Il ferro non si presenta puro in natura ma sottoforma di vari minerali quali siderite, limonite etc ... che devono essere trattati nell'altoforno per estrarlo. La ganga di minerale viene caricata in alto insieme al carbone; a causa delle alte temperature il carbone lega l'ossigeno degli ossidi di ferro e libera il ferro puro. Il ferro fuso viene estratto dal fondo ed appena sopra galleggia la scoria di fusione detta loppa di altoforno. Nell'altoforno avviene sia una riduzione diretta del ferro grazie al C, sia una indiretta favorita dalla CO; esiste un equilibrio endotermico importante tra CO e CO<sub>2</sub> che contribuisce alla riduzione della temperatura verso l'alto e che viene chiamato equilibrio di Boundouard:



La loppa di altoforno contiene vari composti, alcuni sono



Tutti hanno proprietà di idraulicità latente, ovvero reagiscono in presenza di acqua solo se finemente macinati. Al contrario la pozzolana reagisce con l'acqua solo se in presenza di "attivatori", come ad esempio  $Ca(OH)_2$ . Come detto in occasione della produzione del cemento, la loppa di altoforno viene spesso aggiunta al klinker per migliorarne le proprietà.

Il ferro così ottenuto ha un tenore di C variabile tra il 2,5 ed il 4%, quindi non si tratta di acciaio ma di ghisa. Il tenore di carbonio viene ridotto attraverso riduzione con sufflaggio di ossigeno (processo Bessemer-Birne) che lega il C a formare  $CO_2$ . Si parla di acciaio se  $C < 2,06\%$ , in questo caso è lavorabile a caldo e formabile. Si tratta di una miscela solida  $Fe - C$  che può dar vita a varie fasi cristalline, l'acciaio tipico per il calcestruzzo armato ha un tenore di  $C \approx 0,8\%$  corrispondente alle fasi ferrite (da non confondere con la ferrite del klinker) e perlite.

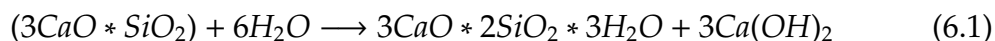


# Capitolo 6

## Corrosione dell'acciaio

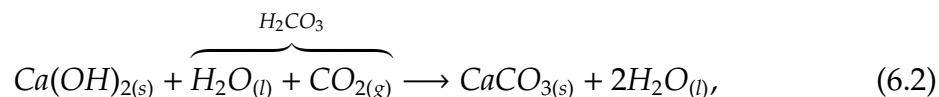
### 6.1 Carbonatazione del calcestruzzo

Come visto nel paragrafo relativo all'idratazione dell'alite, si forma portlandite,  $Ca(OH)_2$ , secondo la seguente reazione:



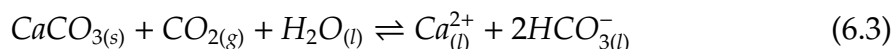
La portlandite crea un ambiente basico nei pori del calcestruzzo con  $13,0 < pH_{H_2O \text{ nei pori}} < 13,8$ , in questo ambiente si forma uno strato di  $Fe_2O_3$  di circa  $50nm$  che protegge l'acciaio da ulteriore corrosione, si ha quindi la passivazione, tipicamente stabile con  $11,5 < pH < 13,8$ . La passivazione è comunque una corrosione, ma il prodotto di reazione ha una bassissima porosità, è molto compatto e quindi impedisce all'ossigeno di penetrare e senza ossigeno non ha luogo il processo corrosivo.

La  $CO_2$  ha un'ottima solubilità nell'acqua e reagisce con la portlandite secondo una reazione acido base di neutralizzazione che produce calcite,  $CaCO_3$



abbassando anche il pH.

La calcite così formata può ancora reagire con la  $CO_2$  andando in equilibrio con il bicarbonato



La reazione acido base può abbassare il pH fino a 9,5, ma già a 11,5 si ha la depassivazione dell'acciaio per formazione di  $FeO(OH)$  a causa della presenza di  $O_2$  e  $H_2O$ . Il prodotto di corrosione aumenta il proprio volume fino a due volte, con conseguente degradazione dell'opera in calcestruzzo armato; se l'armatura è vicina alla zona esterna del calcestruzzo si possono avere gravi scrostamenti con emersione a luce delle strutture armate.

## 6.2 Processo corrosivo

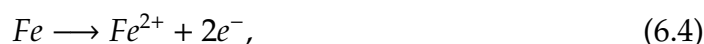
### 6.2.1 Introduzione

Secondo la norma DIN 509, la corrosione è una reazione di un materiale metallico con il proprio ambiente circostante che ha un effetto misurabile sul cambiamento del materiale e che può interferire sulla funzione di un componente da costruzione metallico o sull'intero sistema.

In presenza di una corrosione si ha tecnicamente una cella elettrochimica, nello specifico una cella galvanica con due zone distinte che sono:

- anodo, dove avviene l'ossidazione;
- catodo, dove avviene la riduzione.

All'anodo, nel caso della corrosione dell'acciaio dell'armatura, avviene la seguente reazione di ossidazione



mentre al catodo possono avvenire diverse reazioni in funzione del pH dell'ambiente; nella tabella seguente un prospetto riassuntivo.

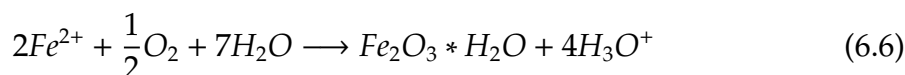
Tab. 6.1: reazioni al catodo.

pH	corrosione tipo	reazione
< 4	idrogeno	$2H_3O^+ + 2e^{-} \longrightarrow H_2 + 2H_2O$
4 - 7	misto	$O_2 + 4H_3O^+ + 4e^{-} \longrightarrow 6H_2O$
> 7	ossigeno	$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \longrightarrow 4OH^{-}$

Le reazioni al catodo sono molteplici in quanto l'acqua ha carattere anfotero, ovvero si comporta sia da acido che da base. In un ambiente come quello dell'acqua nei pori del calcestruzzo, quindi abbastanza basico come visto nei paragrafi precedenti, prevale la reazione di corrosione "tipo ossigeno", con l' $O_2$  che prende gli  $e^-$  liberati dal  $Fe$  ed in presenza di acqua si riduce a  $OH^-$ . In realtà si formerebbe  $O^{2-}$  ( $O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$ ) una specie però molto instabile che si lega con l' $H_2O$  immediatamente.

### 6.2.2 Dettagli

Come detto precedentemente, il pH dell'acqua dei pori del calcestruzzo è tale da creare un ambiente basico favorevole alla passivazione dell'acciaio in quanto si forma uno strato di  $FeO(OH)$  e di  $Fe_2O_3$  che impedisce un'ulteriore corrosione; tra i due composti il più importante è  $Fe_2O_3$  che risulta in equilibrio con un altro importante composto,  $Fe_3O_4$ , secondo l'equilibrio  $3Fe_3O_4 \rightleftharpoons 4Fe_2O_3 + Fe^{2+} + 2e^-$ .



La passivazione, che comunque è una corrosione dal punto di vista chimico, è favorita dal fatto che l'ossigeno ha una buona solubilità nell'acqua ma, se si considera una goccia, la concentrazione di ossigeno sarà maggiore ai lati e minore al centro in virtù del fatto che la velocità di effusione non è infinita. Una diversa concentrazione in zone tra di loro comunicanti è una buona causa per la formazione di una pila a concentrazione.

La parte centrale dell'acciaio, quindi dove c'è scarsità di ossigeno funge da anodo ed avviene la reazione di ossidazione  $Fe \longrightarrow Fe^{2+}$  con  $Fe^{2+}$  che passa in soluzione; le due parti esterne invece fungono da catodo e qui l' $O_2$  passa a  $OH^-$  secondo la reazione riportata in Tab. 6.1

A questo punto il  $Fe^{2+}$  si combina con  $OH^-$  ed in presenza di  $O_2$  si forma  $FeO(OH)$ , quindi il  $Fe^{2+}$  viene ulteriormente ossidato a  $Fe^{3+}$ , specie ionica molto più stabile a pH basico.  $FeO(OH)$  poi tramuta in  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  (e quindi si forma anche  $Fe_3O_4$ ). Si forma quindi uno strato di ossido superficiale (in realtà ossidi misti, comunque la conoscenza attuale non è completa sul meccanismo della passivazione) a contatto con l'acciaio sottostante, quindi si è creata una nuova pila che può dare corrosione per contatto se gli equilibri cambiano, nello specifico se il pH scende sotto il valore teorico di 9,5 ma pratico già sotto 11,5.

Se, come detto precedentemente, avviene la carbonatazione ed il pH scendesse sotto la soglia di 11,5, lo strato di passivazione è a rischio in quanto l'equilibrio tra i potenziali redox,  $\Delta E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}$ , cambia ( $Fe^{3+}$  viene liberato in soluzione). Si forma prevalentemente  $FeO(OH)$  che è molto più poroso di  $Fe_2O_3$  e quindi favorisce l'ingresso di  $O_2$ , questo in combinazione al fatto che esiste un contatto tra  $Fe$  e i suoi ossidi stimola la corrosione secondo i principi visti precedentemente.

Ma con la condizione che non si forma più lo strato passivante di  $Fe_2O_3$  ma ossidi/idrossidi (ruggine) e si consideri il fatto che gli ossidi/idrossidi di un metallo sono sempre più nobili del metallo puro, quindi il metallo puro è destinato alla corrosione.

Il chimismo di questo particolare equilibrio  $\Delta E$  vs pH è descritto dal diagramma di Pourbaix.

**Parte IV**

**Bibliografia e indice analitico**

# Bibliografia

- [1] *Bauchemie*. R. Benedix. Vieweg + Teubner, 2011.
- [2] *Bauchemie*. T, Mallon. Vogel Buchverlag, 2005.
- [3] *Chimica Fisica*. P. W. Atkins. Zanichelli, 1997.
- [4] *Chimica Generale*. P. Atkins, L. Jones. Zanichelli, 1998.
- [5] *Chimica Analitica Qualitativa, equilibri in soluzione*. G. Charlot. Piccin, 1977.
- [6] <http://it.wikipedia.org>

# Indice analitico

## simboli

*Aft*, 14, 16

*CSH*, 12, 16

$C_2AH_8$ , 13

$C_3A$ , 13

$C_4AF$ , 13

$C_4AH_{13}$ , 13

28 giorni, 13, 16, 17

## A

accelerazione, 13, 16

acciaio, 16, 19–22

acciaio d'armatura, 12

alite, 11, 12, 20

alluminite, 10–14, 16

altoforno, 9, 18

Anatolia, 2

anodo, 21, 22

argilla, 3, 9, 10

armatura, 21

## B

belite, 11, 12

Bessemer-Birne, 19

bicarbonato, 20

Bingham, 7

## C

calcare, 3, 5, 10

calcare argilloso, 5

calcare-argilla, 3

calce, 3, 5–8

calce spenta, 6

calce viva, 6

calcestruzzo, 11–14, 16, 17, 19–22

calcestruzzo armato, 16

calcinazione, 5, 9

calcite, 6, 7, 20

caotite, 13

capillare, 17

carbonatazione, 7, 23

catodo, 21, 22

celite, 11

cemento, 3, 8, 9, 11, 13, 16, 17, 19

cicloesaalluminati, 13

colloide, 6

corrosione, 12, 20–23

cottura, 3

crepe, 8, 14

## D

dispersione colloidale, 6

dolomia, 5

## E

equilibrio di Boundouard, 18

ettringite, 14

## F

fattori idraulici, 3, 10

ferrite, 10, 11, 13, 16, 19

ferro, 9, 18, 19

## G

gel, II, 7, 17

gesso, 2

ghisa, 19

*gypsos*, 3

## I

idratazione, 2, 6, 9–13, 16, 17, 20

idraulicità latente, 3, 19

il bacillo del cemento, 14

indurimento, 2, 7, 9, 11, 12, 14, 16

induzione, 13, 16

irrigidimento, 11–13, 16

## J

Joseph Aspdin, 3

## K

klinker, 3, 9–11, 16, 19

## L

legante idraulico, 9

leganti idraulici, 2

leganti non idraulici, 2

limonite, 18

loppa di altoforno, 9, 18, 19

## M

malta bastarda, 6–8

Mesopotamia, 3

monosolfato, 14, 16

## O

*Opus Caementitum*, 3

ossidazione, 21, 22

## P

passivazione, 12, 20–23

pila, 22

piramidi, 3

poliциcli aromatici, 9

Portland, 3, 9–11, 17

portlandite, 12, 16, 20

pozzolana, 9, 19

presa, 8, 13, 16

pseudoplastico, 7

## R

riduzione, 9, 18, 19, 21

rigidità, 11, 13

riposo, 13, 16

ritardo, 13

roccia sintetica, 2

## S

scisto calcinato, 9

siderite, 18

silicati, 12, 13

sinterizzazione, 3, 5, 10

sistema legante, 2

Smeaton, 3

solfato, 14

spegnimento, 6

## T

Törnebohm, 11

tixotropico, 7

torre di Gerico, 2

trisolfato, 14, 16

## V

Van der Waals, 8

## W

wasser/zement, 17

William Aspdin, 3