

Materiali tradizionali

II Parte

Leganti idraulici

□ Il cemento

Origini del cemento Portland

- Il moderno cemento Portland, brevettato in Inghilterra nel 1824, fu ottenuto, a partire dalla prima metà dell'800, attraverso la cottura a 1300°C di marne argillose fino ad ottenere un materiale che non conteneva più la vecchia calce viva da spegnere.
- Nel 1844 si determinò l'esatta composizione della miscela da cuocere e si stabilì che si ottengono prodotti migliori se si raggiunge una parziale fusione delle materie prime; tale fusione produce l'agglomerazione del prodotto cotto "**clinker**" così definito perché analogo alla scoria vetrosa che si forma nelle stufe in cui brucia l'antracite.
- In Italia la produzione del primo cemento si è avuta nel 1892; quella del primo cemento d'altoforno nel 1906 e quella del cemento pozzolanico nel 1920.
- La prima normativa italiana sul cemento e sul cemento armato risale al 1908.

Il cemento

La norma europea EN 197-1 definisce **cemento**: "un materiale inorganico finemente macinato che, mescolato con acqua, forma una pasta che rapprende e indurisce a seguito di reazioni e processi di idratazione e che una volta indurita mantiene la sua resistenza e stabilità anche sott'acqua".

Il cemento Portland è il tipo di cemento di gran lunga più importante.

L'Italia si colloca all'ottavo posto tra i maggiori produttori mondiali e al 3° posto tra quelli in Europa.

Per usi particolari trovano impiego anche cementi speciali: cementi alluminosi, cementi soprasolfatati, cementi ferrici....

Materie prime e combustibili

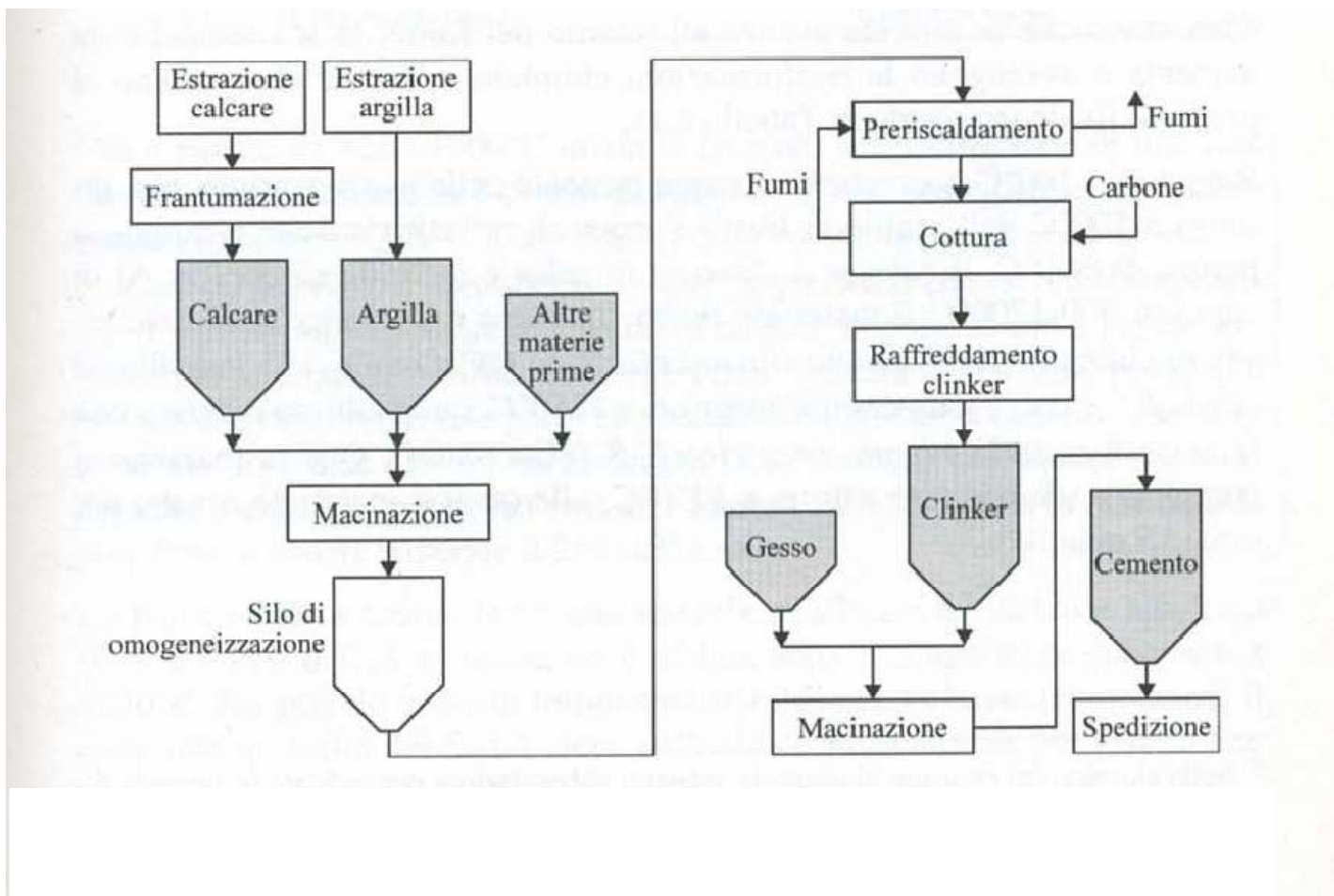
MATERIE PRIME

- Calcare (componente calcareo)~75%
- Argilla (componente argilloso) ~25%
- ❖ Correttivi della farina cruda:
 - Sabbia silicea
 - Bauxite
 - Minerali di ferro
- 🌸 Aggiunte al clinker:
 - Pietra da gesso (come ritardante della presa)
 - Componenti secondari (pozzolana, loppa,)

COMBUSTIBILI

- Carbone fossile
- Coke di petrolio
- Olio combustibile
- Gas naturale

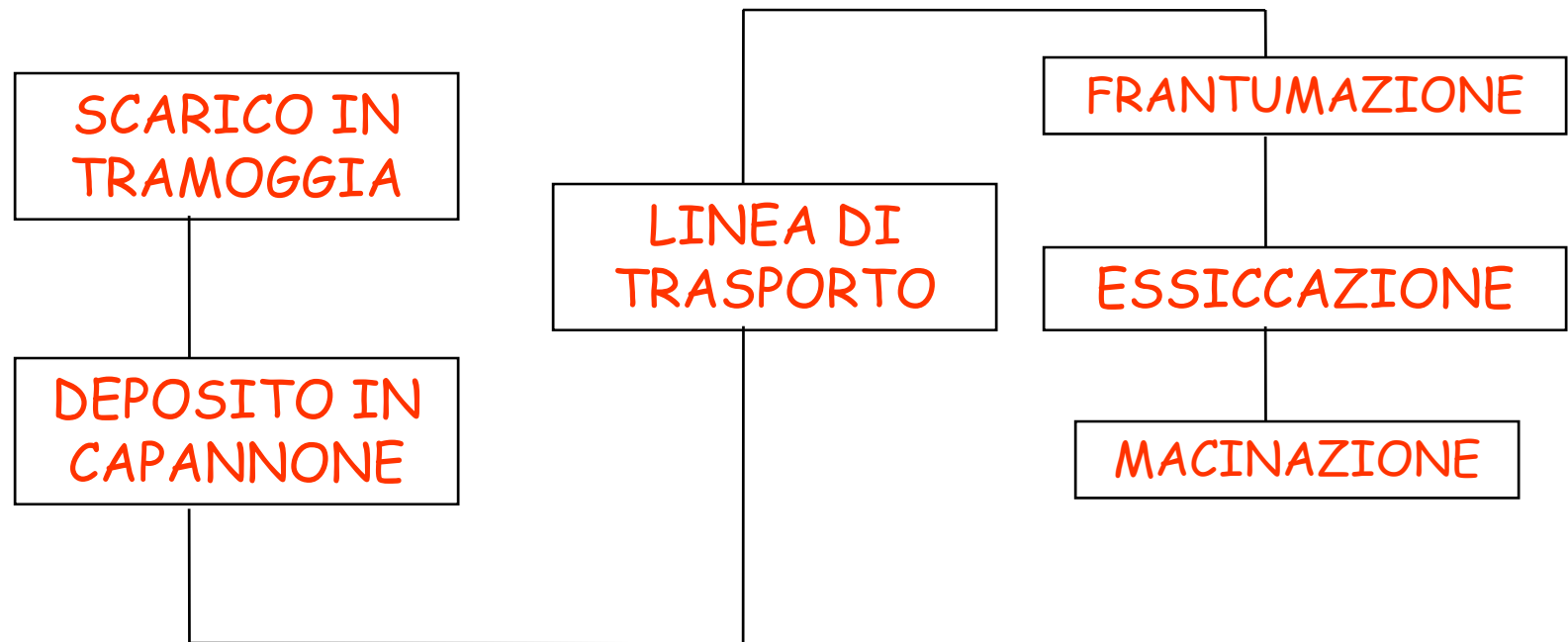
Ciclo tecnologico di produzione del cemento



Ricevimento, deposito e macinazione

MATERIE PRIME E COMBUSTIBILI

Carbone, calcare, argilla, correttivi (sabbia silicea, bauxite, ceneri di pirite...)

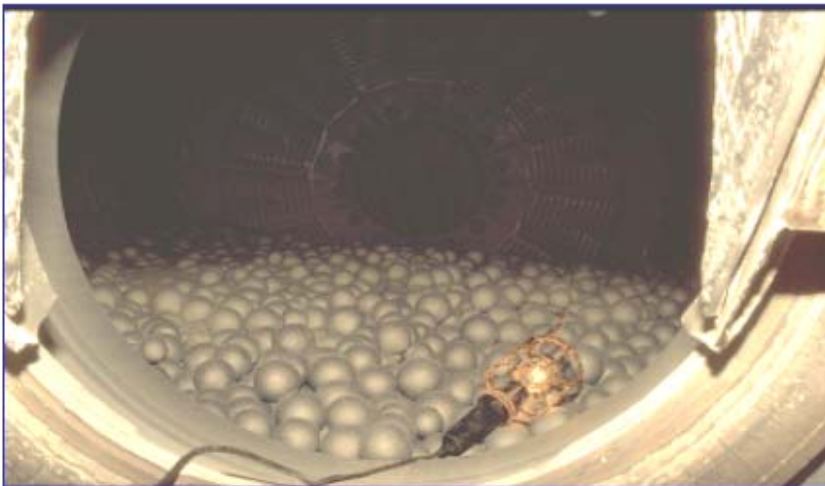


La macinazione della "farina"

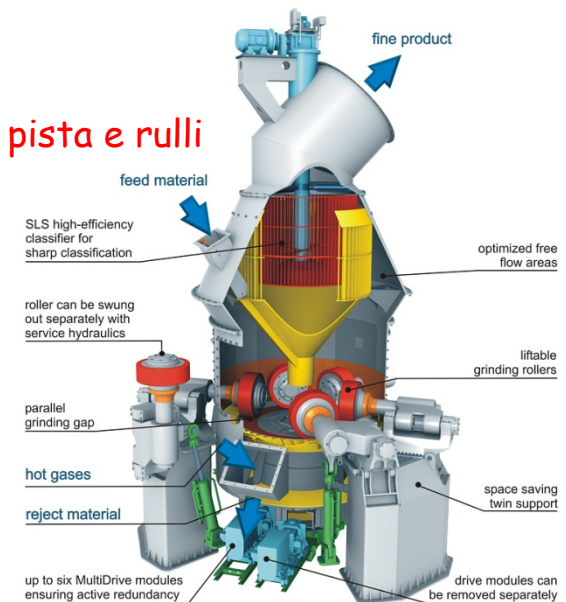
Le materie prime vengono omogeneizzate e macinate in molini a circuito chiuso. Il prodotto macinato (farina cruda) viene allontanato una volta raggiunta una determinata finezza; il materiale che non ha ancora raggiunto la giusta granulometria viene nuovamente riciclato nel molino.



Molino tubolare a sfere



Molino verticale a pista e rulli



Cottura e raffreddamento del clinker

La farina cruda preriscaldata entra nel forno di cottura. Si tratta di un forno rotante rivestito di materiale refrattario nel quale si realizzano trasformazioni con notevole fabbisogno energetico ad altissima temperatura. Il forno di cottura è composto da tre parti:

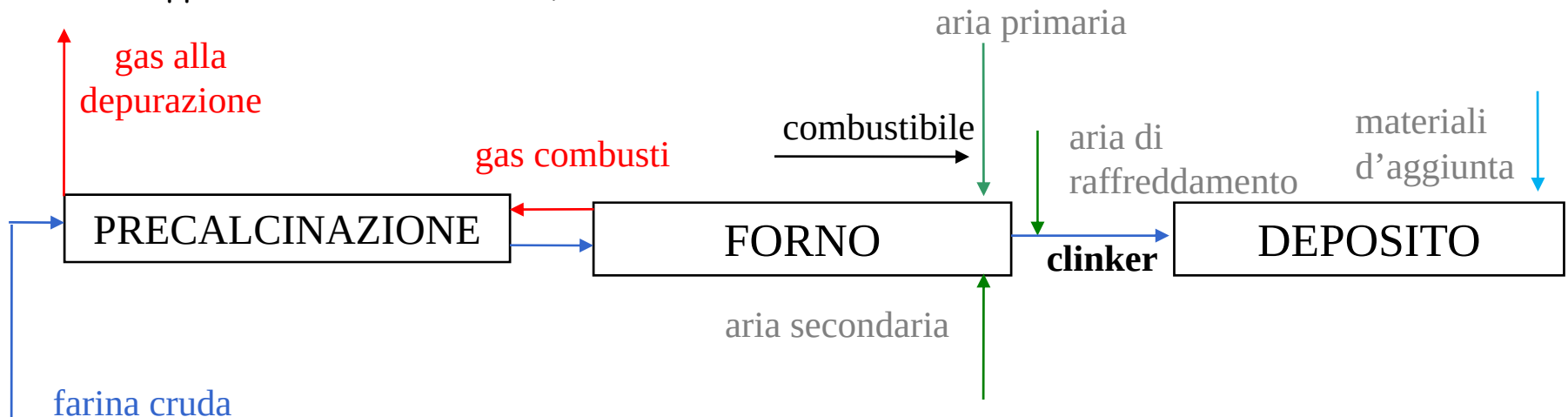
scambiatore di calore, a griglia o a cicloni sovrapposti, avente la funzione di preriscaldare/decarbonatare (precalcinare) parzialmente la farina cruda, in controcorrente con i gas caldi;

forno rotante, nel quale la farina preriscaldata completa la sua decarbonatazione ed arriva alla sinterizzazione alla temperatura di 1450°C alla quale si completano le reazioni che portano alla formazione dei minerali del clinker.

raffreddatore a griglia, in cui il clinker, uscente dal forno rotante ad una temperatura di $1000-1200^{\circ}\text{C}$, viene rapidamente raffreddato con insufflaggio di aria che attraversa lo strato del materiale.

L'energia necessaria al processo viene fornita sia dal bruciatore principale, posto all'estremità del forno rotante, sia, eventualmente, dal bruciatore secondario posto alla base dello scambiatore termico per aumentare il grado di decarbonatazione della farina prima dell'entrata nel forno.

Il clinker raffreddato è quindi stoccato in **deposito** assieme agli altri materiali d'aggiunta (gesso, pozzolana, loppa d'altoforno, calcare....)

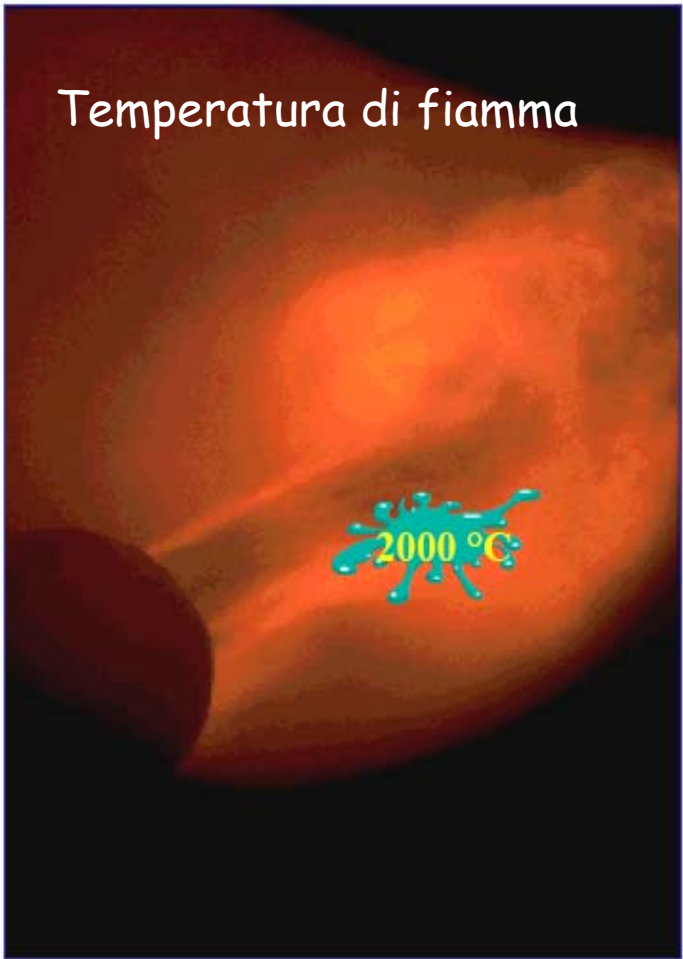




La cottura

Temperatura di fiamma

2000 °C

A thermal image showing a bright orange and yellow flame against a dark background. A blue, splatter-like graphic with the text '2000 °C' is overlaid on the lower part of the flame.

Temperatura del materiale in cottura

1450 °C

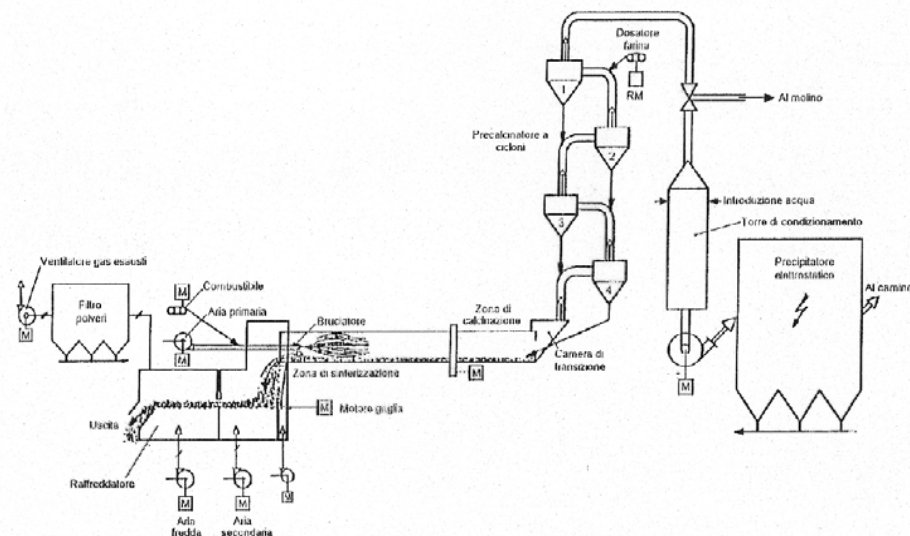
A thermal image showing a bright orange and yellow material being cooked against a dark background. A blue, splatter-like graphic with the text '1450 °C' is overlaid on the lower part of the material.

La cottura

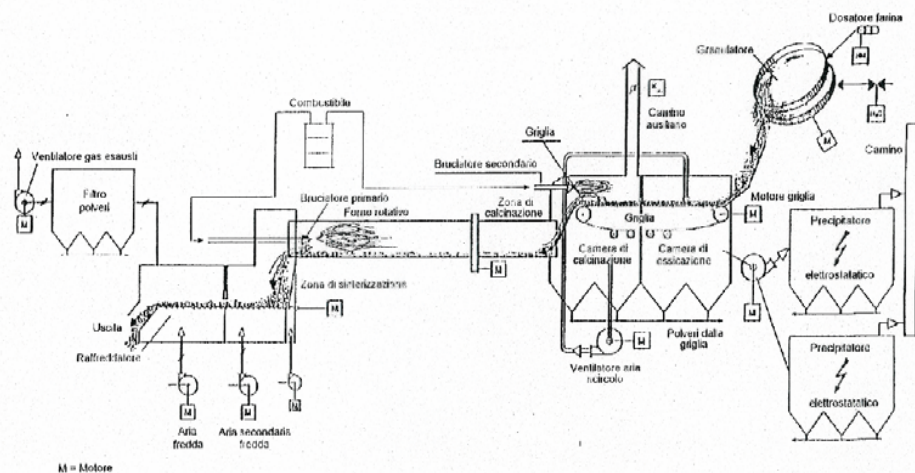
Il processo di cottura può avvenire per: a) "via secca" in cui le materie prime macinate ed omogeneizzate hanno un tenore di umidità inferiore all'1% ; b) "via semisecca" , in cui la farina ha un contenuto di umidità del 10%. I processi tecnologici più diffusi in Italia utilizzano forni con scambiatori di calore a *cycloni* o a *griglia*

Nel forno *a cycloni* il preriscaldamento viene operato direttamente per scambio termico, all'interno dei cycloni, tra la farina cruda immessa dall'alto ed il flusso dei gas caldi ascendenti dal forno rotante.

Il forno *Lepol* (processo per via semisecca) prevede l'istallazione di una griglia sulla quale uno strato di 15-20 cm di granuli, ottenuti con l'aggiunta di acqua alla farina cruda, viene attraversato dai gas di scarico del forno che preriscaldano ed essiccano il materiale in ingresso.



Forno per cemento a via secca (sistema Prepol)

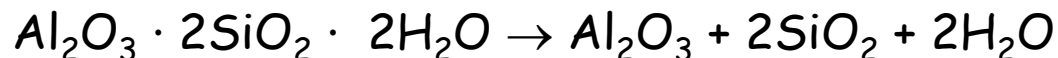


Forno per cemento a via semisecca (sistema Lepol)

Fasi della cottura del clinker

1. Essiccazione
2. Disidratazione
3. Decarbonatazione
4. Reazioni in fase solida
5. Reazioni in presenza di un 25 % circa di massa fusa

1. Raggiunti i 100 °C viene persa l'acqua presente nelle materie prime che costituiscono la farina
2. A partire dai 450 °C i minerali argillosi si decompongono perdendo acqua di cristallizzazione formando silice (SiO_2), allumina (Al_2O_3) e rendendo disponibile l'ossido di ferro (Fe_2O_3) :



3. A 900-1000°C il carbonato di calcio del calcare si decompone in ossido di calcio e anidride carbonica secondo la reazione di calcinazione:



Principali reazioni chimiche nel forno di cottura

4. A partire da circa 1000°C si verificano reazioni tra l'ossido di calcio e gli ossidi dell'argilla con formazione dei seguenti composti: allumino ferrito tetracalcico C_4AF , alluminato tricalcico C_3A e parte del silicato bicalcico C_2S



5. A circa 1300°C si realizza la fusione del C_4AF e del C_3A , continua la formazione del C_2S e, a temperature superiori ai 1350°C, si ha la formazione del silicato tricalcico (C_3S)

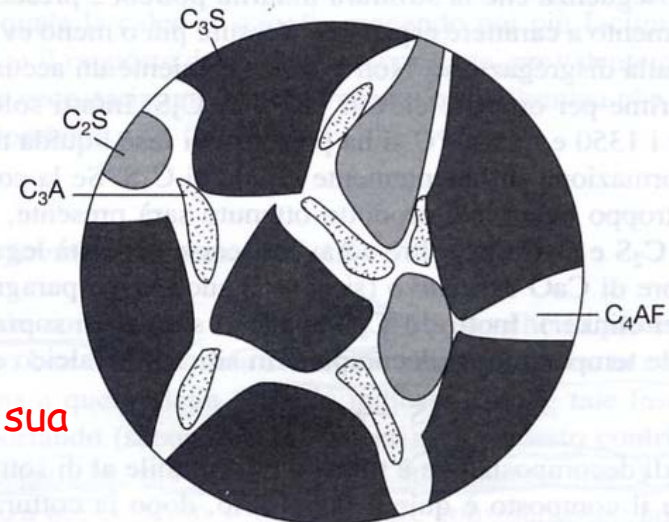


Composizione mineralogica del clinker di Portland

Silicato tricalcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	45-60%
Silicato bicalcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	5-30%
Alluminato tricalcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	6-15%
Ferroalluminato tetracalcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	6-8%

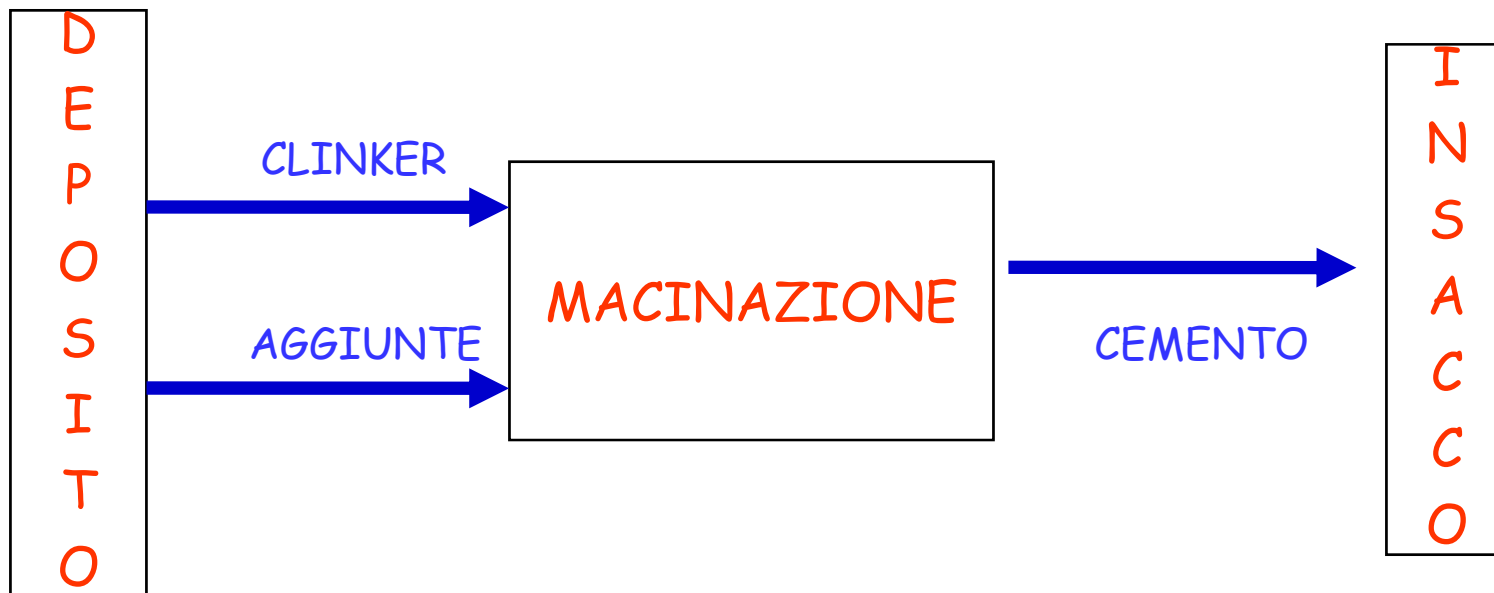


Immagine di un clinker e sua micrografia



Macinazione, deposito, insaccaggio e spedizione del cemento

Il clinker viene macinato in molini rotanti a sfere assieme alla pietra da gesso ed eventuali aggiunte. Il cemento prodotto passa quindi ai silos di stoccaggio e da questi al reparto insacco per la sua commercializzazione

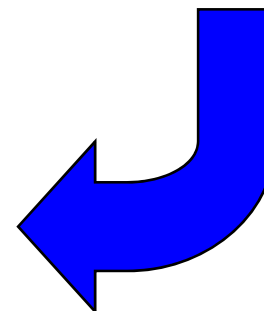




+



+



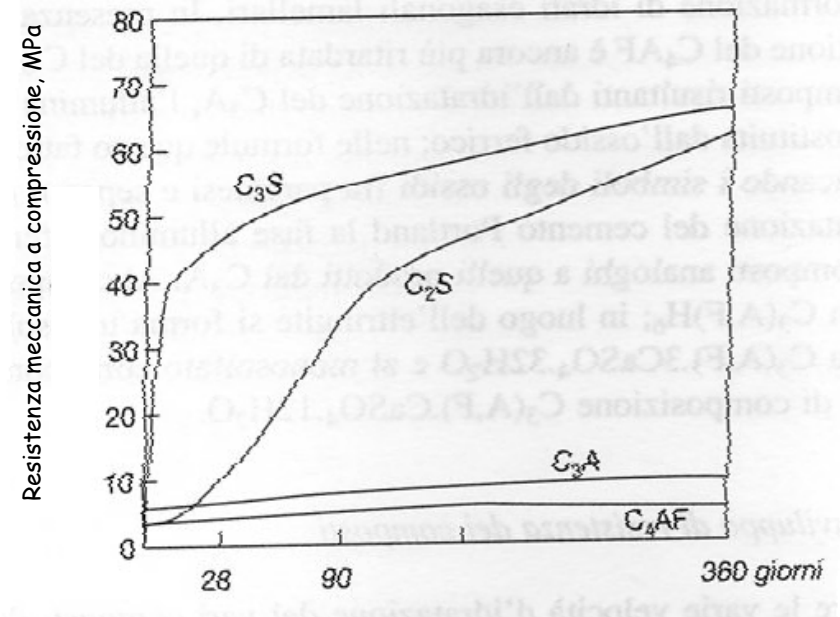
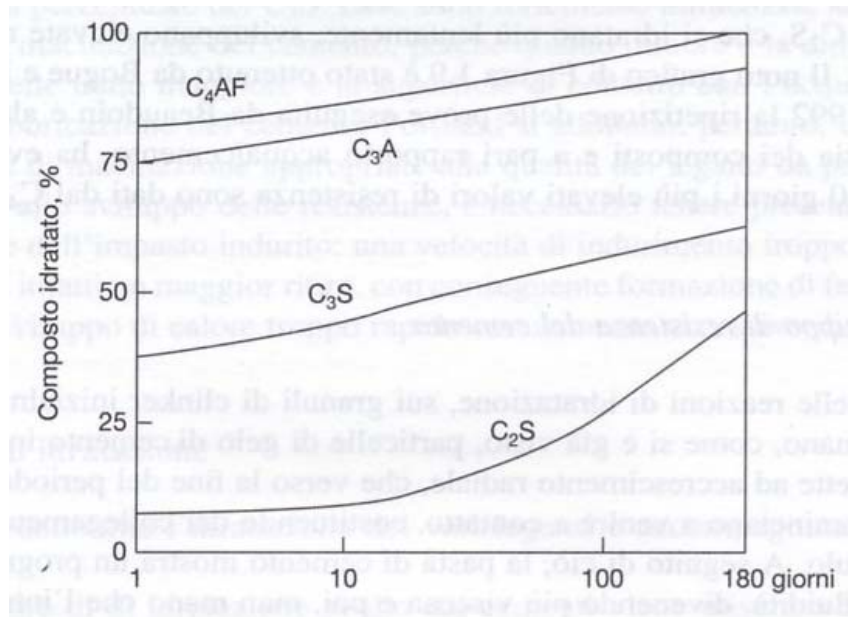
Idratazione dei costituenti del cemento Portland

Il silicato tricalcico è il composto più importante perché si idrata rapidamente e conferisce agli impasti induriti elevate resistenze meccaniche grazie alla formazione di un composto altamente insolubile e di notevole resistenza meccanica.

Il silicato bicalcico presenta tempi di idratazione più lunghi ed il suo contributo in termini di resistenza meccanica si manifesta solo dopo lunghi periodi di stagionatura.

Il C_3A è il composto che si idrata più rapidamente però fornisce insieme al C_4AF , un modestissimo contributo alle resistenze meccaniche. I due composti hanno tuttavia l'importante funzione di generare nel forno una certa quantità di fase liquida nella quale la calce si scioglie reagendo più facilmente con la silice per generare i due silicati

Idratazione e sviluppo di resistenza (costituenti mineralogici puri)

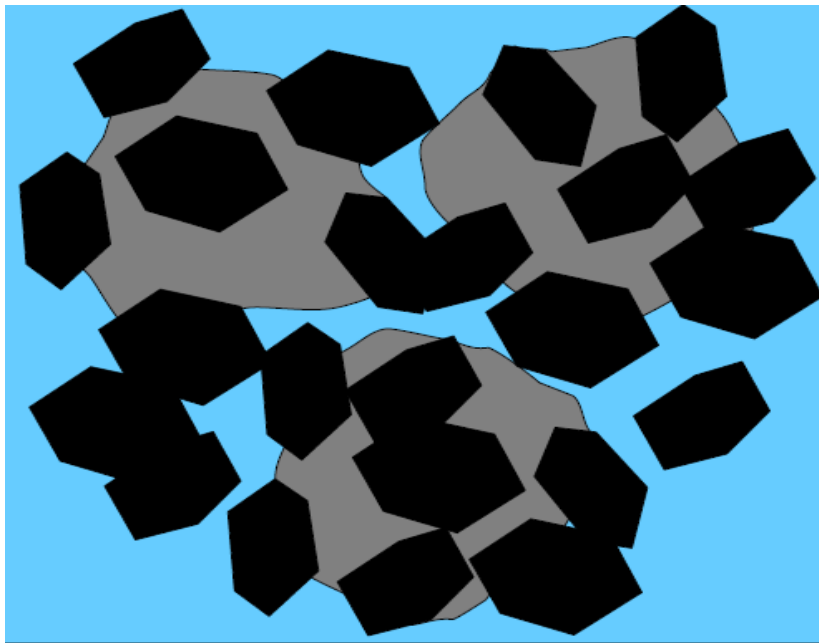


Indicativamente, la resistenza dopo 3-7 giorni raggiunge un valore pari al 30-60% di quella a 28 giorni, aumentando di circa il 20-40% nell'anno successivo, in funzione del contenuto di C₃S e C₂S nel cemento

Reazioni di idratazione degli alluminati



Gli alluminati presenti nel clinker giocano un ruolo fondamentale nelle prime ore di reazione tra acqua e cemento. Il C_4AF ed il C_3A reagiscono con l'acqua per dare una famiglia di prodotti di idratazione indicati genericamente con la sigla CAH.



Placchette di CAH

Alla rapida reazione degli alluminati con l'acqua si accompagna un'immediata perdita di plasticità (presa rapida), senza però un rilevante incremento della resistenza meccanica. Questo comportamento dipende dalla morfologia dei cristalli del CAH, prevalentemente basata sulla presenza di lamine esagonali.

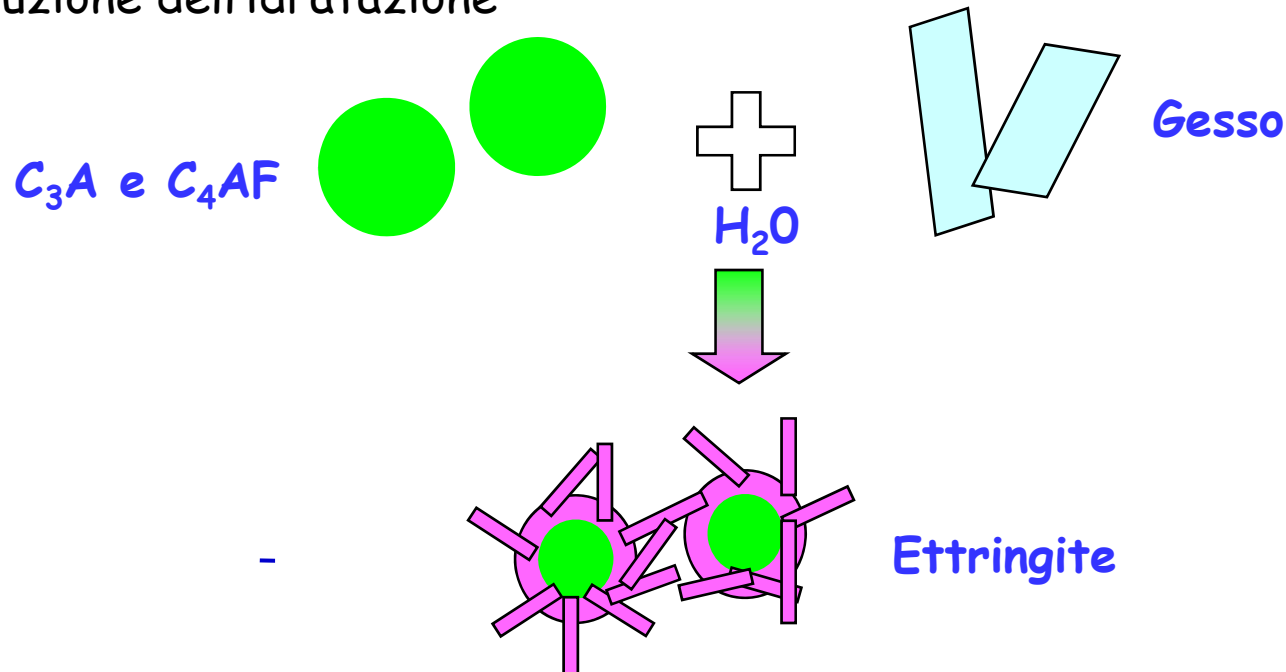
Per rallentare le reazioni viene aggiunto circa il 3-5 % di gesso

Idratazione degli alluminati e alluminoferriti di calcio in presenza di gesso

In assenza di gesso si forma immediatamente il CAH che provoca la immediata perdita di plasticità.

La presenza del gesso, invece, porta alla formazione di un composto, denominato *ettringite* ($C_3A * 3CaSO_4 * H_{32}$), che provoca un ritardo dell'idratazione del cemento in quanto si deposita sulle sue superfici formando un velo e impedendo temporaneamente il contatto con l'acqua.

Con il tempo la pellicola di ettringite diviene permeabile e consente la prosecuzione dell'idratazione



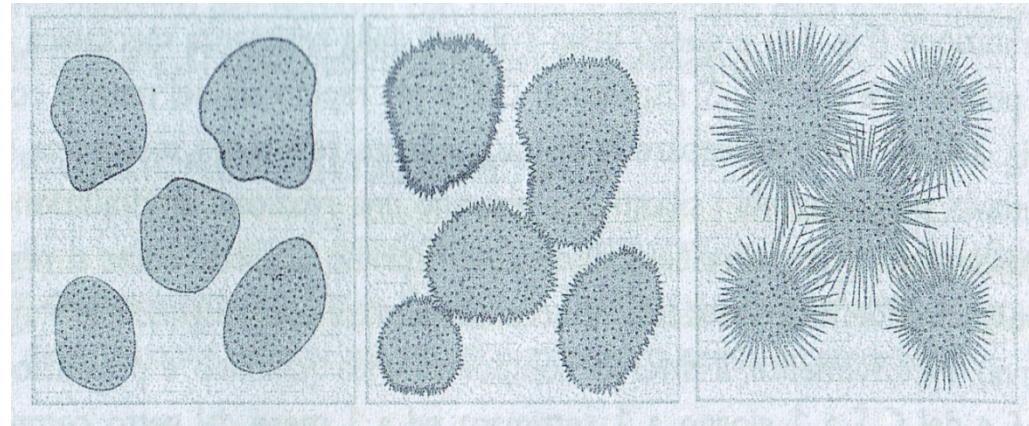
Idratazione dei silicati

I silicati di calcio (C_3S e C_2S) presenti in un clinker conferiscono la resistenza meccanica alla pasta di cemento indurita. A contatto con l'acqua, si idratano portando alla formazione di *silicati idrati di calcio* ($C-S-H$), e di *idrossidi di calcio* $Ca(OH)_2$:



Tra i due prodotti della reazione di idratazione, solo il $C-S-H$ è determinante per l'indurimento. Dal punto di vista morfologico, il $C-S-H$ si presenta sotto forma di fibre ed è proprio questa caratteristica che permette il fenomeno dell'indurimento e l'elevato sviluppo delle resistenze meccaniche.

Con il progredire delle reazioni d'idratazione, le fibre di $C-S-H$, formatesi sui grani del C_2S e del C_3S adiacenti, prima si toccano e poi si intrecciano tra loro conferendo al materiale maggior resistenza meccanica



Proprietà meccaniche

Lo sviluppo delle proprietà meccaniche è dunque legato alla cinetica di idratazione del C_3S e del C_2S e perciò dipende da:

- Finezza del cemento
- Temperatura
- Rapporto acqua/cemento
- Additivi acceleranti o ritardanti

Influenza della **finezza** del cemento sulla resistenza meccanica a compressione di una malta normalizzata, Kg/cm²

Stagionatura	Finezza Blaine, $\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$			
	3000	4000	5000	6000
1 giorno	160	210	260	300
2 giorni	230	280	320	360
3 giorni	270	320	360	400
7 giorni	360	400	440	480

Normativa per i cementi comuni

UNI EN 197-1

Composizione, specifiche e criteri di conformità

- clinker di Portland: almeno i 2/3 di $C_3S + C_2S$;
 $MgO < 5\%$

Materiali d'aggiunta

- pozzolane
- scisti calcinati
- calcari
- loppa granulata d'altoforno
- ceneri volanti
- fumi di silice
- costituenti secondari
- additivi
- solfato di calcio

Tipo di cemento	Denominazione	Sigla	Clinker	Loppa granulata d'altoforno	Fumi di silice	Pozzolana		Cenere volante		Scisto calcinato	Calcare		Costituenti secondari ²⁾
			K	S	D	Naturale P	Naturale Calcinata Q	Silicica V	Calcica W	T	L	LL	
I	Cemento Portland	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-		0-5
II	Cemento Portland alla loppa	II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-		0-5
		II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-		0-5
	Cemento Portland alla microsilice	II/A-D	80-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-		0-5
	Cemento Portland alla pozzolana	II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-		0-5
		II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-		0-5
		II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-		0-5
		II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-		0-5
	Cemento Portland alle ceneri volanti	II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-		0-5
		II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-		0-5
		II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-		0-5
		II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-		0-5
	Cemento Portland allo scisto calcinato	II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-		0-5
		II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-		0-5
	Cemento Portland al calcare	II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20		0-5
		II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35		0-5
	Cemento Portland composito	II/A-M	80-94	6-20									
		II/B-M	65-79	21-35									
III	Cemento d'altoforno	III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-		0-5
		III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-		0-5
		III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-		0-5
IV	Cemento pozzolanico	IV/A	65-89	-	11-35				-	-	-		0-5
		IV/B	45-64	-	36-55				-	-	-		0-5
V	Cemento composito	V/A	40-64	18-30	-	18-30			-	-	-		0-5
		V/B	20-39	31-50	-	31-50			-	-	-		0-5

•I valori del prospetto si riferiscono al nucleo del cemento, escludendo solfato di calcio e gli additivi.
2) I costituenti secondari possono essere filler oppure uno o più costituenti principali, sempre che questi non siano inclusi come costituenti principali nel cemento.

UNI EN 197-1

REQUISITI CHIMICI

Proprietà	Metodo di riferimento	Tipo di cemento	Classe di resistenza	Requisiti
Perdita al fuoco	EN 196-2	CEM I CEM III	Tutte le classi	$\leq 5,0 \%$
Residuo insolubile	EN 196-2	CEM I CEM III	Tutte le classi	$\leq 5,0 \%$
Solfati, SO_3	EN 196-2	CEM I CEM II CEM IV CEM V	32,5 N 32,5 R 42,5 R	$\leq 3,5 \%$
			42,5 R 52,5 N 52,5 R	$\leq 4,0 \%$
Cloruri	EN 196-21	Tutti	Tutte le classi	$\leq 0,1 \%$
Pozzolanicità	EN 196-5	CEM IV	Tutte le classi	Esito positivo della prova

UNI EN 197-1

REQUISITI MECCANICI E FISICI

Classe di resistenza	Resistenza alla compressione, MPa				Tempo di inizio presa	Stabilità
	Resistenza normalizzata		Resistenza normalizzata			
	2 giorni	7 giorni	28 giorni		min	mm
32,5 N	--	≥ 16	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 R	≥ 10	--				
42,5 N	≥ 10	--	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 R	≥ 20	--				
52,5 N	≥ 20	--	≥ 52,5		≥ 45	
52,5 R	≥ 30	--				