



Cemento

Cemento... cenni storici:

Solitamente Aspdin¹ è considerato come l'inventore del cemento Portland (1824) ma questo cemento *Aspdin* non è stato prodotto a una temperatura alta abbastanza per essere il precursore del moderno cemento Portland. Ciononostante, la sua è stata una grande innovazione per questo le scoperte successive possono essere considerate come mera evoluzione.

Pochi anni dopo, nel 1845, Isaac Johnson² fece il primo cemento Portland ricavato dalla cottura di un miscuglio di gesso e argilla a temperature molto più alte (1400C-1500C), simili a quelle utilizzate oggi.

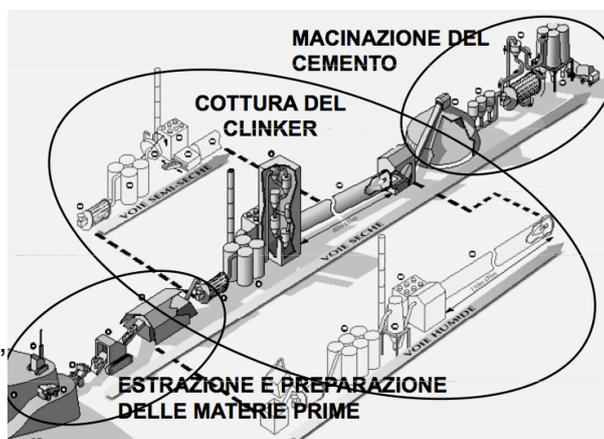
Fabbricazione del cemento Portland:

La fabbricazione avviene in tre fasi:

- 1) preparazione della miscela grezza dalle materie prime.
- 2) produzione del clinker³.
- 3) preparazione del cemento.

I minerali che servono per la produzione del Portland e le percentuali possibili sono:

| | | |
|----------------------------------|---------------------|----------|
| - CaO | ossido di calcio | (44%), |
| - SiO ₂ | ossido di silicio | (14,5%), |
| - Al ₂ O ₃ | ossido di alluminio | (3,5%), |
| - Fe ₂ O ₃ | ossido di ferro | (3%), |
| - MgO | ossido di magnesio | (1,6%). |



L'estrazione avviene in apposite cave vicine alla fabbrica, per eliminare la spesa del trasporto, le pietre estratte devono già avere la composizione desiderata, altrimenti è necessario aggiungere argilla o calcare, oppure minerale di ferro, bauxite o altri materiali residui di fonderia.

- 1) La pietra viene prima macinata come farina, poi riscaldata (calcinazione) a temperature di circa (800 - 900) gradi così il calcare si scinde in ossido di calcio (CaO) ed in biossido di carbonio (CO₂).
- 2) le polveri così ottenute continuano la salita in temperatura fino al limite della vetrificazione nel forno a cilindro denominato Klin, fino a temperature di 1500 C° così l'ossido di calcio reagisce con l'alluminato di tricalcio (Ca₃Al) e Alluminoferrite di tricalcio (Ca₃AlFe), ne risulta un materiale chiamato CLINKHER.
- 3) Per migliorare le caratteristiche del prodotto al clinker vengono aggiunti dei materiali quali (gesso, calcare, loppa⁴, pozzolana) così otteniamo tipologie diverse di cemento Portland.

¹Joseph Aspdin (dicembre? 1778-1720 marzo 1855) britannico produttore di cemento che hanno ottenuto il brevetto di cemento Portland il 21 ottobre 1824.

²Isaac Johnson Isaac Charles Johnson 28 Gen 1811 - 29 novembre 1911 è stato un produttore di cemento britannico, e un pioniere del cemento Portland industriale.

³Il clinker è il componente base per la produzione del cemento

⁴Loppa è un sottoprodotto del processo di produzione della ghisa, durante il quale si formano grandi quantità di scoria che raffreddata velocemente diventa fragile e porosa, poi frantumata diventa loppa.



Cemento

Nella tabella riportiamo i principali cementi comuni e le loro composizioni secondo le normative UNI EN 197/1 del 2001 che ne regolano la qualità.

La normativa prevede 5 tipologie di cementi Portland:

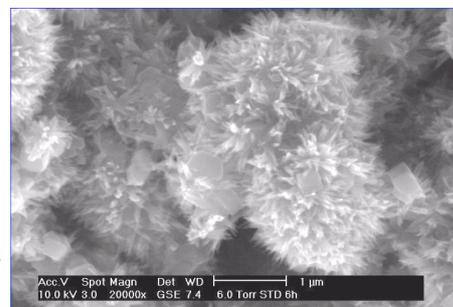
ordinario - **CEM I**; modificato - **CEM II**; a rapido indurimento - **CEM III**;
a basso calore di idratazione - **CEM IV**; resistente ai solfati - **CEM V**.

| Tipi principali | Denominazione dei 27 prodotti (tipi di cemento comune) | | UNI EN 197/1:2001 - Composizione (Percentuale in massa) ^a | | | | | | | | | | Costituenti secondari | |
|--|--|------------|--|--------------------|----------------|-----------|-------|----------------|-------|------------------|---------|---|-----------------------|-----|
| | | | Costituenti principali | | | | | | | | Calcare | | | |
| | | | Clinker | Loppa di altoforno | Fumi di silice | Pozzolana | | Genere volante | | Scisto calcinato | | | | |
| Naturale | Naturale calcinata | Silicea | | | | Calcica | T | L | LL | | | | | |
| | | K | S | D ^{b)} | P | Q | | | | V | W | | | |
| CEM I | Cemento Portland | CEM I | 95-100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 | |
| CEM II | Cemento Portland alla loppa | CEM II/A-S | 80-94 | 6-20 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 | |
| | | CEM II/B-S | 65-79 | 21-35 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 | |
| | Cemento Portland ai fumi di silice | CEM II/A-D | 90-94 | - | 6-10 | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 | |
| | Cemento Portland alla pozzolana | CEM II/A-P | 80-94 | - | - | 6-20 | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/B-P | 65-79 | - | - | 21-35 | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/A-Q | 80-94 | - | - | - | 6-20 | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/B-Q | 65-79 | - | - | - | 21-35 | - | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | Cemento Portland alle ceneri volanti | CEM II/A-V | 80-94 | - | - | - | - | 6-20 | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/B-V | 65-79 | - | - | - | - | 21-35 | - | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/A-W | 80-94 | - | - | - | - | - | 6-20 | - | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/B-W | 65-79 | - | - | - | - | - | 21-35 | - | - | - | - | 0-5 |
| | Cemento Portland allo scisto calcinato | CEM II/A-T | 80-94 | - | - | - | - | - | - | 6-20 | - | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/B-T | 65-79 | - | - | - | - | - | - | 21-35 | - | - | - | 0-5 |
| | Cemento Portland al calcare | CEM II/A-L | 80-94 | - | - | - | - | - | - | - | 6-20 | - | - | 0-5 |
| | | CEM II/B-L | 65-79 | - | - | - | - | - | - | - | 21-35 | - | - | 0-5 |
| CEM II/A-LL | | 80-94 | - | - | - | - | - | - | - | - | 6-20 | - | 0-5 | |
| | CEM II/B-LL | 65-79 | - | - | - | - | - | - | - | - | 21-35 | - | 0-5 | |
| Cemento Portland composito ^{c)} | CEM II/A-M | 80-94 | 6-20 | 6-20 | 6-20 | 6-20 | 6-20 | 6-20 | 6-20 | 6-20 | - | - | 0-5 | |
| | CEM II/B-M | 65-79 | 21-35 | 21-35 | 21-35 | 21-35 | 21-35 | 21-35 | 21-35 | 21-35 | - | - | 0-5 | |
| CEM III | Cemento d'altoforno | CEM III/A | 35-64 | 36-65 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 | |
| | | CEM III/B | 20-34 | 66-80 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 | |
| | | CEM III/C | 5-19 | 81-95 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0-5 | |
| CEM IV | Cemento pozzolanico ^{c)} | CEM IV/A | 65-89 | - | 11-35 | 11-35 | 11-35 | 11-35 | 11-35 | - | - | - | 0-5 | |
| | | CEM IV/B | 45-64 | - | 36-55 | 36-55 | 36-55 | 36-55 | 36-55 | - | - | - | 0-5 | |
| CEM V | Cemento composito ^{c)} | CEM V/A | 40-64 | 18-30 | - | 18-30 | 18-30 | 18-30 | - | - | - | - | 0-5 | |
| | | CEM V/B | 20-38 | 31-50 | - | 31-50 | 31-50 | 31-50 | - | - | - | - | 0-5 | |



Cemento (Ettringite)

L'ettringite gioca più ruoli nel determinare il comportamento del calcestruzzo. A seconda delle circostanze e delle condizioni la sua formazione può essere benefica o negativa. Da un punto di vista chimico l'ettringite è un trisolfo-alluminato di calcio idrato: $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O})$. Tuttavia il suo comportamento ed i suoi effetti sulle prestazioni del calcestruzzo sono poco correlabili con la sua composizione chimica, quanto piuttosto con le modalità ed i tempi di formazione.



Formazione di Ettringite

IL RUOLO POSITIVO: L'ETTRINGITE PRIMARIA

La formazione di ettringite svolge sicuramente un ruolo positivo nella regolazione della presa del cemento portland. Quest'ultimo è sostanzialmente costituito da due componenti: il clinker, ed il gesso (*solfo di calcio idratato* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) che viene aggiunto, in misura di circa il 5%, nel mulino di macinazione del cemento. In assenza di gesso, il clinker (ed in particolare un suo componente molto reattivo l'*ossido di alluminio tricalcico* abbreviato in **C3A**) provocherebbe una presa così rapida (subito dopo la miscelazione con acqua) da rendere impraticabile il trasporto del calcestruzzo. La presa rapida è associata alla trasformazione del **C3A** in lamine esagonali di *alluminati di calcio idrati* abbreviati in **C-A-H**. La funzione del gesso è quella di reagire proprio con il **C3A** in presenza di acqua provocando il deposito di ettringite (in forma di una pellicola che avvolge la superficie del **C3A**) ed arrestando momentaneamente, o comunque ritardando fortemente, l'ulteriore idratazione del **C3A** e la formazione di **C-A-H**. Il risultato di questo processo, altamente positivo, è quello di far avvenire la presa del cemento in un tempo più lungo (almeno un'ora). Per comodità definiremo primaria questa ettringite che si forma nella fase della presa del cemento.

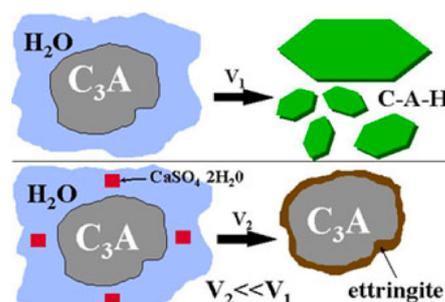
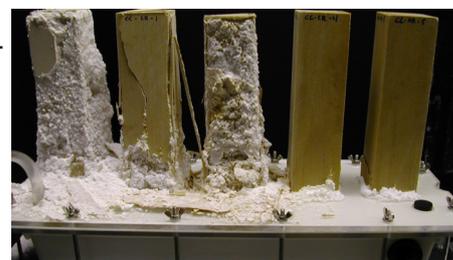


Fig.1 - Meccanismo di azione del gesso nel regolare la formazione di Ettringite Primaria

La formazione della pellicola di ettringite è però accompagnata da un aumento di volume, derivante dal fatto che l'ettringite è più voluminosa rispetto ai prodotti (**C3A**, acqua e gesso) che la generano. Se la formazione di ettringite è limitata e si esaurisce in breve tempo, cioè se si manifesta all'interno di un sistema deformabile (come è il calcestruzzo nella fase plastica nelle prime ore di vita), allora l'incremento di volume, oltre ad essere modesto, non provoca sostanzialmente tensioni all'interno del materiale. Se, invece, la formazione di ettringite fosse abbondante e si protrasse per molto tempo (quando ormai il calcestruzzo è diventato molto rigido), allora l'aumento di volume potrebbe provocare pericolose tensioni con conseguenti fessurazioni dei manufatti cementizi.



Distruzione da Ettringite/Taumasite



Cemento (Preso)

Reazioni all'idratazione del cemento (quando il cemento solidifica):

Il fenomeno di idratazione del cemento passa attraverso due fasi importanti quali, la presa e l'indurimento, tale processo è legato alle trasformazioni chimico-fisiche che avvengono tra il cemento e l'acqua d'impasto. Le reazioni chimiche più importanti, dal punto di vista della resistenza meccanica sono le seguenti:

Preso, (non prima di 45^{min} non dopo le 12^h dipendente dal clima):

La presa è un processo nel quale un cemento agglomerato (calcestruzzo o malta), a seguito di una reazione chimica con l'acqua, perde la propria lavorabilità e nel giro di qualche ora, si irrigidisce. Appena terminata la presa avremo un composto rigido non modellabile ma non ancora con i requisiti di resistenza meccanica peculiari. Le reazioni chimiche che avvengono in questo processo sono, schematizzando, le seguenti. Con la formazione della pasta cementizia l'acqua circonda le particelle di cemento le quali cominciano subito a reagire dando luogo ad uno strato di prodotti di reazione Ca_3Al (alluminato tricalcico) che continua ad aumentare velocemente di volume a spese dell'acqua e delle particelle stesse di cemento, fino a riempire tutto lo spazio disponibile irrigidendo il composto cementizio. Per rallentare la presa si aggiunge $CaSO_4$ (gesso) che libera SO_4^{--} (ioni solfato) e Ca_2^+ (ioni di calcio) che reagiscono con gli ioni di Ca_3Al (alluminato tricalcico) portando alla formazione di ETTRINGITE la quale ricopre le particelle di cemento che stanno reagendo rallentandone il processo di idratazione.

Le reazioni chimiche più importanti sono la formazione di alluminati e silicati idrati di calcio, i primi sono responsabili della presa, poiché si idratano molto rapidamente, (contribuiscono in maniera poco significativa allo sviluppo della resistenza meccanica tranne che durante le prime ore), i secondi invece determinano l'indurimento ed a questi ultimi sono dovute le proprietà leganti del cemento e di conseguenza la resistenza meccanica del materiale. Questo è dovuto principalmente alla morfologia dei prodotti idratati, infatti i cristalli alluminati idrati di calcio hanno una forma di lamine esagonali o cristalli cubici pertanto poco idonei allo sviluppo della resistenza meccanica che invece è facilitata dalla natura prevalentemente fibrosa dei cristalli di silicati idrati di calcio. Questo è spiegabile nel seguente modo: quando i cristalli dovuti all'idratazione dei composti alluminati, ispessendosi iniziano a toccarsi fra loro collegando i granuli di C3A e C4AF¹ adiacenti, il sistema perde la sua plasticità e inizia a fare presa



¹ C4AF allumino-ferrito tetracalcico



Cemento (Indurimento)

Indurimento, (28 giorni standardizzato per il 90%):

L'indurimento e pertanto il potere legante del cemento è dovuto in gran parte alla formazione dei silicati idrati di calcio (**CSH**) mentre la formazione dei silicati idrati di alluminio (**ASH**) sono la causa principale della presa.

Tra le tipologie di silicati, quello tricalcico **alite**¹ è più rapido nel reagire con l'acqua e nello sviluppare la resistenza meccanica.

Questo determina, a breve scadenza, un diverso comportamento dei cementi Portland in cui è maggiore la percentuale di silicato tricalcio rispetto a quello bicacalcico.

Infatti i cementi ricchi di alite (**silicato tricalcico $Ca_3O \cdot SiO_2$**) raggiungono una buona resistenza meccanica già a pochi giorni dal getto, e comportano, come vedremo in seguito, un maggiore sviluppo del calore di idratazione.

A lunghe maturazioni invece i prodotti di idratazione dei due silicati portano agli stessi valori della resistenza meccanica pertanto in tempi lunghi il comportamento meccanico del conglomerato cementizio è indipendentemente dal rapporto alite/belite².

Un'altra differenza fra i due silicati è che durante l'idratazione del silicato tricalcico viene prodotta una maggiore percentuale di $Ca(OH)_2$ ³ (30-40%) rispetto a quella prodotta durante l'idratazione del silicato bicalcico (10-15%).

Pertanto cementi più ricchi di silicato bicalcico sono più indicati nel caso ad esempio di acque dilavanti o attacco solfatico.

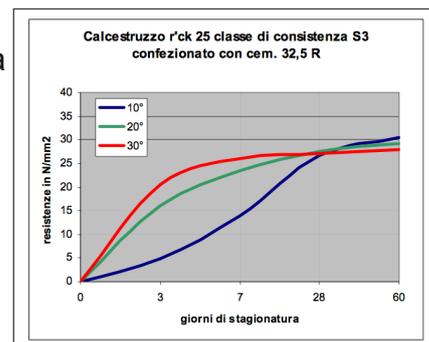
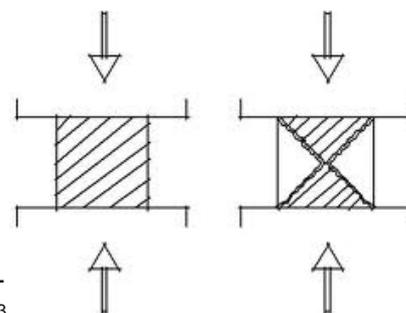


Grafico Presa e Indurimento RESISTENZA



¹ **alite** Sinonimo del silicato tricalcico ($3CaO \cdot SiO_2$, che nella chimica del cemento per brevità diventa C3S), uno dei costituenti principali del clinker di Portland. Il nome alite fu introdotto per la prima volta da Törneborn nel 1897.

² **belite** Sinonimo del silicato bicalcico ($2CaO \cdot SiO_2$ che nella chimica del cemento per brevità diventa C2S), uno dei costituenti principali del clinker di Portland. Il nome belite fu introdotto per la prima volta da Törneborn nel 1897.

³ **Ca(OH)₂** Idrossido di calcio, L'idrossido di calcio è un composto con formula chimica $Ca(OH)_2$. È un cristallo incolore o una polvere bianca



Cemento

Nella tabella che segue vediamo le classi di resistenza alla compressione secondo le **UNI EN 197/1**. I numeri evidenziati in rosso corrispondono alla forza espressa in MPa (MegaPascal), oppure N/mm² (Newton millimetro quadrato) che servono per raggiungere la rottura di un blocco test realizzato (secondo normativa) con rapporto Sabbia/Cemento pari a 3 ed un rapporto Acqua/Cemento pari a 0,5:

| | | |
|--------------|---|---|
| Classe 32,5N | Resistenza a compressione iniziale a 7 gg ≥ 16 | Resistenza a compressione a 28 gg $\geq 32,5 \leq 52,5$ |
| Classe 32,5R | Resistenza a compressione iniziale a 2 gg ≥ 10 | Resistenza a compressione a 28 gg $\geq 32,5 \leq 52$ |
| Classe 42,5N | Resistenza a compressione iniziale a 2 gg ≥ 10 | Resistenza a compressione a 28 gg $\geq 42,5 \leq 62$ |
| Classe 42,5R | Resistenza a compressione iniziale a 2 gg ≥ 20 | Resistenza a compressione a 28 gg $\geq 42,5 \leq 62$ |
| Classe 52,5N | Resistenza a compressione iniziale a 2 gg ≥ 20 | Resistenza a compressione a 28 gg $\geq 52,5$ |
| Classe 52,5R | Resistenza a compressione iniziale a 2 gg ≥ 30 | Resistenza a compressione a 28 gg $\geq 52,5$ |

Alcune controindicazioni del “cemento”:

- 1) tendenza a trattenere a lungo l’umidità, una volta idratato rilascia a fatica H₂O in forma di vapore
- 2) azione schermante dai campi elettromagnetici, per l’effetto (gabbia di Faraday), in quanto il cemento armato è costituito internamente da una intelaiatura di ferro. Ferma le trasmissioni a radiofrequenza; cellulari Tv etc..
- 3) mancanza di igroscopicità (come sopra punto 1) che rende i muri semi-impermeabili al passaggio del vapore, è quindi inesistente (il μ equivale a 70) lo scambio di umidità con l’ambiente; condensazione formazione di goccioline di superficie.
- 4) scarsa capacità isolante termica (trasmissione elevata) formazione di ponti termici.
- 5) fastidiosa trasmissione di rumori e vibrazioni, classe di assorbimento acustico (α_w 0,01).
- 6) scarsa inerzia termica, (dilatazioni repentine) difficoltà di collaborazione con i mattoni di argilla, con conseguenti crepe e distacchi.
- 7) rigidità che non asseconda gli assestamenti e causa la formazione di crepe;
- 8) in presenza di elementi ossidanti quali CL₂ (cloruri) unitamente ad un ambiente alcalino con presenza di HO⁺ (ossidrili) le armature interne in ferro FE⁺⁺ possono ossidarsi completamente e quindi essere inutili dal punto di vista statico.
- 9) non si può ignorare che la produzione del cemento e del calcestruzzo, opera una “demolizione” di montagne ed una “distruzione” di falde e letti fluviali.
- 10) dove avviene la produzione, la polvere prodotta dai processi industriali si deposita ovunque, sul suolo, sui fondali dei laghi e dei mari soffocandovi ogni forma vivente.



Capitolo 3° (Conoscenza base dei materiali)



Cemento

Diamo spazio ad altre due forme di cemento, nell'utilizzo generale troviamo:

Il cemento Bianco:

Si può dire equivalente al classico cemento grigio come resistenza alla compressione, si differenzia solamente nella sua assenza di colorazione perciò si presta ad essere pigmentato¹ oppure colorato con opportuni ossidi². La sua realizzazione contrariamente ai cementi ferrici (grigi), i cementi bianchi hanno un *modulo dei fondenti*³ (ossido di ferro/ossido di alluminio) molto alto, pari a 10. Essi conterranno dunque una percentuale bassissima di Fe_2O_3 . (Il colore bianco è dovuto appunto alla carenza di ferro che invece conferisce un colore grigiastro al portland ed un grigio più scuro al cemento ferrico). Ma poiché Fe_2O_3 è il componente che permette la fusione nella fase di cottura, la sua azione fondente sarà ripristinata aggiungendo fondenti quali la fluorite⁴ (CaF_2) e la criolite⁵ (Na_3AlF_6).

I cementi bianchi vengono spesso impiegati per confezionare calcestruzzi a vista dove vengono utilizzati anche inerti di colore chiaro. Vi è un nuovo cemento fotocatalitico⁶ (che reagisce con la luce del sole) **TX Active** del Gruppo Italcementi nel quale la luce induce i fotocatalizzatori di superficie alla formazione di reagenti fortemente ossidanti che sono in grado di decomporre le **sostanze organiche** (come le muffe), **inorganiche inquinanti**: polveri sottili, gli aromatici policondensati, gli ossidi di azoto, carbonio e zolfo (generati prevalentemente da fumi delle auto e dei riscaldamenti). Una volta decomposti possono essere dilavati dall'acqua piovana mantenendo pulite le superfici e l'atmosfera.

Cemento a presa rapida:

Il cemento a presa rapida, anche detto cemento di pronta, ha la caratteristica di solidificare in pochi minuti dal momento di miscelazione con acqua. Si produce in modo simile al cemento Portland, ma con temperature di cottura inferiori. La velocità di presa dipende sia dalla quantità e qualità degli additivi che dalla quantità di gesso di miscela. Varie combinazioni di (bicarbonato di calcio) CaC_2 , (calcio idrato) CH e cemento Portland portano alla rapida formazione di Ettringite, con abbondante assorbimento d'acqua e con accelerazione del fenomeno della presa. Questa particolare combinazione, se ci permette di avere prese rapide e particolarmente resistenti, al contempo, per la formazione di Ettringite (igroscopica) il composto subirà variazioni importanti di volume in presenza di H_2O ; sarà quindi tassativo l'utilizzo di questo cemento, in situazioni particolarmente assenti da umidità. Si utilizza da solo o miscelato con sabbia (malta) ed è indicato per piccoli lavori di fissaggio e riparazione, mai superficialmente perché non venga a contatto con l'umidità relativa dell'atmosfera.

¹**Pigmentare** chimica. Colorare qualcosa. con pigmenti, un pigmento è una sostanza utilizzata per cambiare colore ad un materiale. Ciò che distingue un pigmento da un colorante è l'incapacità di sciogliersi

²**L'ossido** è un composto chimico che si ottiene facendo reagire l'ossigeno con un altro elemento. Nel 18° secolo gli ossidi erano chiamati calci.

³**I moduli dei fondenti** sono valori caratteristici di ogni cemento o calce, che permettono di conoscere in che relazione stanno i diversi componenti in percentuale del prodotto finale.

⁴**fluorite** chiamata anche fluorina o spatofluore è un minerale piuttosto comune composto da fluoruro di calcio nota per la sua luminescenza.

⁵**criolite** è un sale complesso di alluminio, fluoro e sodio

⁶**fotocatalitico** è il fenomeno naturale attraverso il quale una sostanza, detta fotocatalizzatore, grazie all'azione della luce solare o artificiale, produce un forte processo di ossidazione che decompone le sostanze inquinanti organiche e inorganiche trasformandole in sostanze innocue.