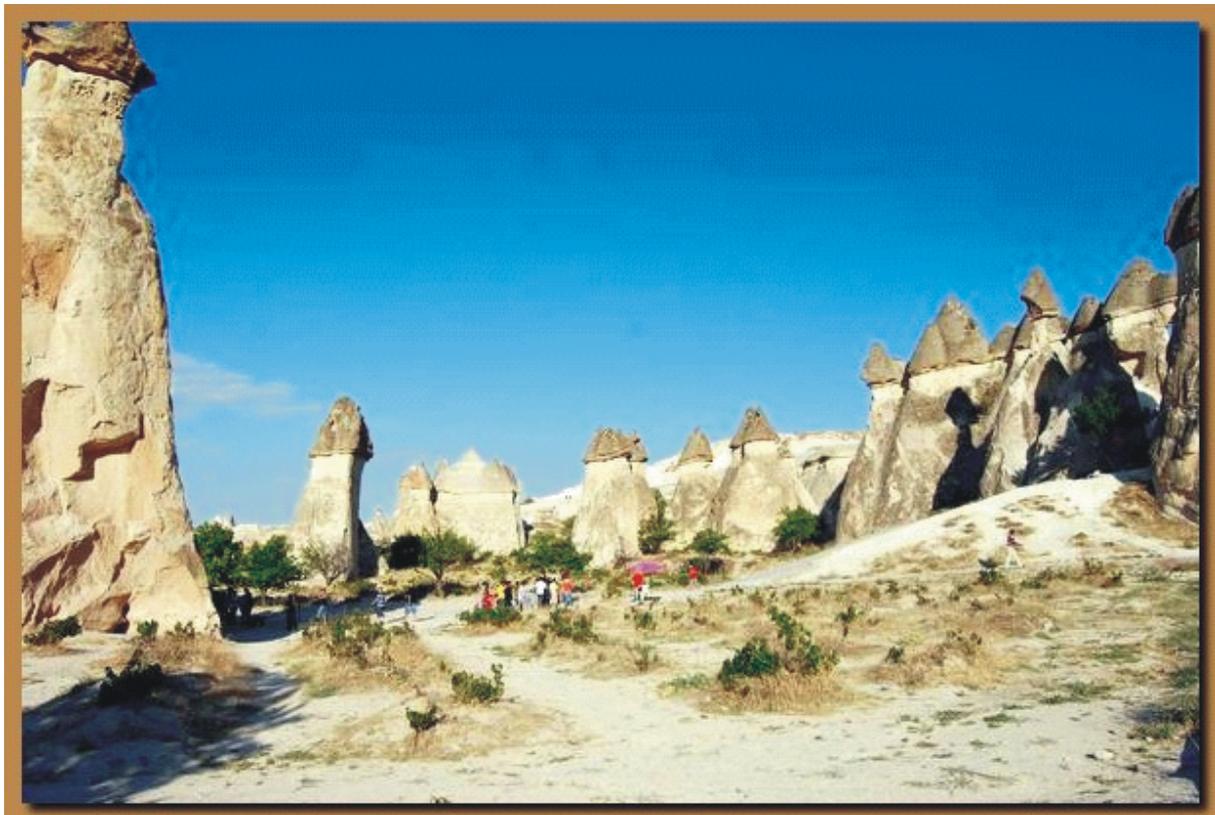


ELEMENTI DI PETROGRAFIA APPLICATA

Piero Comin-Chiaramonti & Maurizio Mazzucchelli



Camini delle Fate: effetti della erosione eolica nei tufi della Cappadocia (Turchia)

ELEMENTI PETROGRAFIA APPLICATA

PIERO COMIN-CHIARAMONTI¹, MAURIZIO MAZZUCHELLI²

¹ Dipartimento di Matematica e Geoscienze della Università degli Studi di Trieste

² Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche della Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia

PREMESSA

Questi appunti vogliono essere un complemento alle nozioni di Mineralogia, Petrografia e Geotecnica acquisite dagli Allievi dei Corsi di Laurea in Scienze Geologiche, in Ingegneria dell'Ambiente e del Territorio e Scienze e/o Ingegneria dei Materiali.

Senza avere la pretesa sistematica di un trattato, i concetti esposti possono costituire un utile ausilio per chi si propone di utilizzare le risorse del territorio e dell'ambiente in modo adeguato ai fini applicativi.

Gli argomenti vengono suddivisi in quattro argomenti principali: (1) "minerali e pietre industriali", (2) "argille e materiali ceramici", (3) "materiali leganti: calce e cementi" e (4) "vetri".

Piero Comin-Chiaramonti

Maurizio Mazzucchelli

Novembre, 2017

INDICE DEL VOLUME

PARTE I - ROCCE E MINERALI INDUSTRIALI

| | |
|--|-----|
| 1. INTRODUZIONE | 157 |
| 2. PROPRIETÁ FISICHE, METODOLOGIE E PROVE TECNICHE COMUNI | 159 |
| 2.1 PESO SPECIFICO | 159 |
| 2.1.1 Metodi | 160 |
| 2.1.2 Normativa | 163 |
| 2.2 GRANULOMETRIA | 167 |
| 2.2.1 Metodi | 168 |
| 2.3 POROSITA' | 170 |
| 2.3.1 Metodi | 172 |
| 2.4 CAPACITA' DI ASSORBIMENTO | 172 |
| 2.4.1 Acqua di adsorbimento | 173 |
| 2.4.2 Acqua pellicolare | 173 |
| 2.4.3 Acqua capillare | 173 |
| 2.4.4 Acqua gravifica | 173 |
| 2.5 PERMEABILITA' | 174 |
| 2.5.1 Permeabilità all'acqua | 174 |
| 2.5.2 Metodi | 176 |
| 3. PROPRIETÁ TERMICHE | 178 |
| 3.1 PUNTO DI FUSIONE | 178 |
| 3.2 CONDUTTIVITÀ TERMICA | 179 |
| 3.2.1 Misura dell'anisotropia e di conduttività | 181 |
| 3.3 ISOLANTI TERMICI E ACUSTICI | 181 |
| 3.4 CAPACITÀ TERMICA | 181 |
| 3.5 DILATAZIONE TERMICA | 181 |
| 3.6 RESISTENZA AL FUOCO | 182 |
| 4. CARATTERISTICHE MECCANICHE DELLE ROCCE COERENTI | 182 |
| 4.1 RESISTENZA ALLA COMPRESSIONE | 182 |
| 4.2 RESISTENZA DEI PIETRISCHI | 184 |
| 4.3 RESISTENZA ALLA TRAZIONE | 185 |
| 4.4 RESISTENZA AL TAGLIO | 186 |
| 4.5 RESISTENZA ALLA FLESSIONE | 186 |
| 4.6 RESISTENZA ALL'URTO (O TENACITÀ) | 187 |
| 4.6.1 Misure | 187 |
| 4.7 DUREZZA | 187 |
| 4.8 RESISTENZA ALL'USURA | 188 |
| 4.8.1 Usura al getto di sabbia | 188 |
| 4.8.2 Resistenza al rotolamento | 189 |
| 4.9 LAVORABILITA' | 189 |
| 4.9.1 Perforabilità | 190 |
| 4.9.2 Spaccabilità | 190 |
| 4.9.3 Segabilità | 190 |
| 4.9.4 Scolpibilità | 190 |
| 4.9.5 Lucidabilità | 191 |
| 4.10 DIVISIBILITA' | 191 |
| 5. COLORE | 194 |
| 5.1 IL COLORE DELLE ROCCE | 194 |
| 5.2 DURATA E ALTERAZIONE DEI COLORI | 196 |
| 6. DUREVOLEZZA | 197 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.1 | FATTORI ATTIVI | 197 |
| 6.1.1 | Agenti fisici della degradazione | 197 |
| 6.1.2 | Agenti chimici della degradazione | 198 |
| 6.1.3 | Agenti biologici della degradazione | 200 |
| 6.1.4 | Clima | 200 |
| 6.2 | FATTORI PASSIVI | 200 |
| 6.2.1 | Caratteristiche petrografiche | 200 |
| 6.2.2 | Condizioni di posa in opera | 201 |
| 6.3 | PROVE DI DUREVOLEZZA | 202 |
| 6.3.1 | Gelività | 202 |
| 6.3.2 | Resistenza alla salsedine | 202 |
| 6.4 | SCALE DI DUREVOLEZZA | 202 |
| 7. | PRINCIPALI IMPIEGHI DELLE ROCCE COME MATERIALI DA COSTRUZIONE | 204 |
| 7.1 | MURATURE | 204 |
| 7.1.1 | Murature ordinarie | 204 |
| 7.1.2 | Murature speciali | 205 |
| 7.2 | RIVESTIMENTI | 205 |
| 7.3 | COPERTURE | 206 |
| 7.4 | PAVIMENTI | 206 |
| 7.5 | ELEMENTI ORNAMENTALI | 208 |
| 7.6 | SOVRASTRUTTURE STRADALI | 208 |
| 7.6.1 | Massicciate semplici | 208 |
| 7.6.2 | Massicciate asfaltate | 210 |
| 7.6.3 | Pavimentazioni in pietra | 211 |
| 7.7 | SCOGLIERE E MOLI | 212 |
| 7.8 | INERTI PER CALESTRUZZO | 212 |
| 8. | MINERALI E ROCCE | 215 |
| 8.1 | MINERALI COMPONENTI DELLE ROCCE | 215 |
| 8.2 | STRUTTURE E TESSITURE | 216 |
| 8.3 | DESCRIZIONE DI ALCUNE ROCCE USATE COME MATERIALI DA COSTRUZIONE E RELATIVE TIPOLOGIE | 217 |
| 8.3.1 | Rocce magmatiche o ignee | 217 |
| 8.3.2 | Rocce intrusive | 217 |
| 8.3.3 | Rocce effusive | 218 |
| 8.3.4 | Rocce sedimentarie | 218 |
| 8.3.5 | Rocce metamorfiche | 221 |
| | BIBLIOGRAFIA DELLA PARTE I | 224 |
| | PARTE II - ARGILLE E MATERIALI CERAMICI | |
| 1. | MINERALI ARGILLOSI E MATERIALI CERAMICI | 225 |
| 1.1 | CENNI DI MINERALOGIA | 225 |
| 2.1 | MINERALI ARGILLOSI DAL PUNTO DI VISTA CERAMICO | 228 |
| 2.1 | SUDDIVISIONE "INDUSTRIALE" DEI MATERIALI ARGILLOSI | 228 |
| 2.1.1 | Argille per laterizi | 228 |
| 2.1.2 | Argille "cuocenti rosso" | 229 |
| 2.1.3 | Argille per ceramica fine | 230 |
| 2.1.4 | Le Argille del Bacino della Charente | 231 |
| 2.1.5 | Argille per Refrattario | 232 |
| 3. | PRODOTTI E MATERIALI CERAMICI | 233 |
| 3.1 | ARGILLE E CAOLINI NORMALI | 234 |
| 3.1.1 | Impurezze | 235 |
| 3.1.2 | Ricerca delle impurezze | 235 |

| | | |
|---|---|------------|
| 3.2 | PARAMETRI FISICI | 235 |
| 3.2.1 | Granulometria e analisi granulometrica | 235 |
| 3.2.2 | Plasticità | 236 |
| 3.2.3 | Misura della plasticità | 237 |
| 3.2.4 | Limiti di Atterberg | 238 |
| 3.2.5 | Limite plastico | 239 |
| 3.3 | FLUIDIFICAZIONE DELLE ARGILLE | 240 |
| 3.4 | ESSICCAZIONE DELLE ARGILLE | 240 |
| 3.5 | COTTURA DELLE ARGILLE | 241 |
| 3.6 | PROVA DI FUSIONE | 242 |
| 3.7 | COMPOSIZIONE CHIMICA E PUNTO DI FUSIONE | 242 |
| 3.8 | SUDDIVISIONE TECNICA DELLE ARGILLE | 243 |
| 3.9 | STRUTTURA MICROSCOPICA | 243 |
| 4. | LAVORAZIONE DEI MINERALI ARGILLOSI | 244 |
| 4.1 | PREPARAZIONE DELLE MATERIE PRIME | 244 |
| 4.2 | DOSATURA E MISCELAZIONE | 245 |
| 4.3. | FORMATURA | 246 |
| 4.3.1 | Formatura a secco, in pasta e per colaggio | 246 |
| 4.4 | ESSICCAZIONE | 246 |
| 4.5 | COTTURA E RAFFREDDAMENTO | 247 |
| 5. | MATERIALI INDUSTRIALI | 247 |
| 5.1 | TIPI DI LATERIZI | 247 |
| 5.2 | FABBRICAZIONE DEI LATERIZI | 249 |
| 5.3 | LAVORAZIONE | 250 |
| 5.3.1 | Influenza della temperatura di cottura | 250 |
| 5.3.2 | Prove tecniche | 250 |
| 5.4 | MATERIALI CERAMICI A PREVALENTE USO DOMESTICO E INDUSTRIALE | 251 |
| 5.4.1 | Terrecotte | 251 |
| 5.4.2 | Faenze e Maioliche | 251 |
| 5.4.3 | Terraglie | 252 |
| 5.4.4 | Vernici | 252 |
| 5.4.5 | Materiali a pasta compatta | 253 |
| 5.4.6 | Grès | 253 |
| 5.4.7 | Porcellana | 254 |
| 5.4.8 | Proprietà e prove | 255 |
| 5.4.9 | Fire Clay | 256 |
| 5.4.10 | Chamotte | 256 |
| 5.5 | MATERIALI REFRATTARI: SUDDIVISIONE E PROVE | 257 |
| 5.5.1 | Refrattari Silico-Alluminosi | 258 |
| 5.5.2 | Dinas | 259 |
| 5.5.3 | Refrattari magnesiaci e cromomagnesiaci | 259 |
| 5.5.4 | Pigiate refrattarie | 260 |
| BIBLIOGRAFIA DELLA PARTE II | | 260 |
| PARTE III - I MATERIALI LEGANTI: CALCE E CEMENTI | | |
| 1. | I MATERIALI LEGANTI | 261 |
| 1.1 | SUDDIVISIONE | 261 |
| 1.2 | CALCI AEREE | 261 |
| 1.3 | REQUISITI E PROVE SULLA CALCE | 263 |
| 1.4 | LE MALTE | 263 |
| 1.5 | MALTE DA INTONACI | 264 |
| 1.6 | CALCI IDRAULICHE | 265 |
| 1.7 | TIPOLOGIE | 266 |

| | |
|--|-----|
| 2. PRODUZIONE | 267 |
| 2.1 COTTURA | 267 |
| 2.2 ESTINZIONE | 267 |
| 2.3 PROVE E REQUISITI | 267 |
| 2.3.1 Prove chimiche | 267 |
| 2.3.2 Prove fisiche | 268 |
| 2.4 CEMENTO ROMANO | 268 |
| 3. I CEMENTI | 269 |
| 3.1 EVOLUZIONE NORMATIVA IN ITALIA | 269 |
| 3.2 TIPI DI CEMENTO | 269 |
| 3.2.1 Cemento Portland | 270 |
| 3.2.2 Reazioni di formazione dei clinker | 271 |
| 3.2.3 Sistema CaO-SiO ₂ | 271 |
| 3.2.4 Sistema CaO-Al ₂ O ₃ | 272 |
| 3.2.5 Sistema CaO-Fe ₂ O ₃ | 272 |
| 3.2.6 Sistema CaO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ | 273 |
| 3.2.7 Sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 274 |
| 3.2.8 Aspetti compositivi | 275 |
| 3.2.9 Struttura microscopica del cemento portland | 275 |
| 3.2.10 Caratteristiche tecniche dei costituenti | 275 |
| 3.2.11 Cemento bianco | 277 |
| 3.2.12 Malte e calcestruzzi | 277 |
| 4. GRANULOMETRIA DEGLI AGGREGATI | 278 |
| 4.1 CRITERI PER IL CALCOLO DELLE MISCELE | 280 |
| 4.2 RAPPORTI DI MISCELA | 281 |
| 4.2.1 Materiali per metro cubo di calcestruzzo fresco costipato | 282 |
| 4.3 PROPRIETÀ DEL CALCESTRUZZO | 282 |
| 4.3.1 Resistenza meccanica | 282 |
| 4.3.2 Resistenza Meccanica a compressione: il ruolo di a/c e a | 283 |
| 4.3.3 Resistenza caratteristica R _{ck} | 284 |
| 4.3.4 Resistenza meccanica a flessione ed a trazione | 286 |
| 4.3.5 Ritiro | 288 |
| 4.3.6 Calore di idratazione | 289 |
| 4.4 CORROSIONE DEL CALCESTRUZZO | 289 |
| 5. GESSO | 290 |
| 5.1 LA PRODUZIONE DEL GESSO | 290 |
| 5.2 PROPRIETÀ LEGANTI DELLE VARIE FORME | 291 |
| 5.3 GESSO E DERIVATI | 292 |
| BIBLIOGRAFIA DELLA PARTE III | 294 |
| PARTE IV - IL VETRO | |
| 1. LO STATO VETROSO | 295 |
| 1.1 I VETRI COMUNI | 296 |
| 1.2 IL SISTEMA TERNARIO Na ₂ O- SiO ₂ -CaO | 297 |
| 1.3 AGGIUNTE DI ELEMENTI CHIMICI NEI VETRI | 299 |
| 1.4 LA DEVETRIFICAZIONE | 300 |
| 1.4.1 Nucleazione | 301 |
| 1.4.2 Nucleazione omogenea | 301 |
| 1.4.3 Nucleazione eterogenea | 303 |
| 1.4.4 Velocità di nucleazione | 303 |
| 2. LA PRODUZIONE DEL VETRO | 305 |
| 2.1 VETRIFICANTI | 305 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 2.2 | FONDENTI | 305 |
| 2.3 | STABILIZZANTI | 306 |
| 2.4 | AFFINANTI | 306 |
| 2.5 | DECOLORANTI | 306 |
| 2.6 | COLORANTI | 307 |
| 3. | FUSIONE | 307 |
| 3.1 | FORNI A CROGIOLO E A VASCA | 307 |
| 3.2 | FORNI A BACINO | 308 |
| 4. | TIPI DI VETRO | 309 |
| 5. | PROPRIETÀ DEI VETRI | 313 |
| 5.1 | STABILITÀ E PROVE CHIMICHE | 313 |
| 5.1.1 | Dipendenza dalla composizione | 316 |
| 5.1.2 | Metodi di controllo e trasformazioni superficiali dei vetri | 318 |
| 5.1.3 | Principali cause del deterioramento del vetro | 320 |
| 6. | PROPRIETÀ FISICHE | 320 |
| 6.1 | MODULI FISICI | 320 |
| 6.2 | PROPTIETÀ MECCANICHE | 321 |
| 6.3 | ROPRIETÀ TERMICHE | 322 |
| 6.4 | PROPRIETÀ ELETTRICHE. | 323 |
| | BIBLIOGRAFIA DELLA PARTE IV | 324 |

PARTE I - ROCCE E MINERALI INDUSTRIALI

CAPITOLO 1 - INTRODUZIONE

Un materiale viene definito *industriale* quando può essere "convenientemente" utilizzato nell'industria. È evidente la connessione culturale spazio-temporale di tale concetto: ad esempio le *marne da cemento* che duemila anni fa rappresentavano pietre ordinarie da costruzione, attualmente costituiscono materiali industriali di alto valore aggiunto. Non tutti i *giacimenti* di materiali industriali risultano economicamente utilizzabili, in quanto il *bilancio* costi-benefici risulta funzione non solo del *valore unitario di mercato* del materiale, ma anche della localizzazione del giacimento, della sua *potenzialità*, delle spese complessive di estrazione, di trasporto, di distribuzione *etc.*, cioè del valore "geografico", "estrattivo" e "distributivo del giacimento". In definitiva, considerando che qualsiasi materiale naturale può risultare utile, compito della Petrografia Applicata è anche di inserire un determinato materiale nel corretto ambito applicativo. I materiali naturali che rivestono un particolare valore commerciale si possono suddividere in quattro categorie principali:

- (1) i giacimenti *metalliferi*,
- (2) i giacimenti di combustibili fossili,
- (3) le acque,
- (4) altre sostanze che non rientrano nelle tre categorie precedenti.

La maggior parte delle *rocce e minerali industriali* (detti anche *materiali non-metallici*) fanno parte della quarta categoria, come ad esempio sabbie, ghiaie, marmi (in senso litologico), abrasivi, argille, fosfati *etc.* (Tab. 1).

Tabella 1 - Elenco di alcuni dei principali materiali *non-metallici*.

| | | | |
|-----------------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| Alunite | Criolite | Minerali di Litio | Sabbie e ghiaie |
| Abrasivi | Diamante | Minerali di Magnesio | Sale |
| Argille | Diatomite | Minerali di Potassio | Sienite nefelinica |
| Argilloscisti | Feldspati | Minerali di Sodio | Silicati di alluminio |
| Asbesti | Feldspato potassico | Peridotiti | Smeriglio |
| Barite | Fluorite | Perlite | Solfo |
| Bauxite | Gesso | Pietrisco | Talco |
| Berillo | Grafite | Pomice | Tripoli |
| Borace e borati | Granati | Pozzolana | Vermiculiti |
| Calce | Leucite | Quarzo e polimorfi SiO ₂ | Zeoliti |
| Cementi | Magnesite | Rocce da taglio | Zircone |
| Corindone | Mica | Rocce fosfatice | |

L'origine e le giaciture relative ai materiali industriali possono essere estremamente varie, e l'operatore tecnico deve possedere conoscenze adeguate che coprano varie esigenze (reperimento, potenzialità, convenienza della coltivazione, *etc.*). L'operatore industriale si preoccupa generalmente solo delle caratteristiche del materiale che "vuole" impiegare: pertanto in una classificazione delle sostanze non metalliche sarebbe necessario considerare sia l'*affinità geologica* che l'*affinità industriale*. Tali categorie non sono di immediata applicazione, in quanto la terminologia industriale si è evoluta secondo un linguaggio tecnico proprio, al quale l'operatore si deve adeguare. Ad esempio, rocce e materiali industriali possono essere denominati con termini molto generali (refrattari, abrasivi, pietre da taglio), o con il termine del materiale prodotto (cementi). Inoltre, materiali già considerati sotto voci più generali possono ricomparire con dizioni riferite ad un uso specifico (per esempio l'argilla, oltre ad essere un generico materiale "non-metallico", risulta compresa anche fra le materie prime dei cementi). Tuttavia l'analisi di alcune semplici caratteristiche consente una suddivisione dei materiali non-metallici in due gruppi principali (Tab. 2).

I due gruppi riflettono una differente importanza economica, in quanto al secondo gruppo appartengono in genere i materiali a più elevato costo unitario (*materiali più pregiati*).

Gli AA. anglosassoni attribuiscono le definizioni "rocce industriali" e "minerali industriali" al primo e al secondo gruppo, rispettivamente. È da osservare che il primo gruppo comprende rocce in senso stretto (includendovi anche gli aggregati sciolti o incoerenti: le "terre"), mentre il secondo gruppo comprende anche molti tipi di rocce.

Tabella 2 - Gruppi definiti dalle caratteristiche dei giacimenti dei materiali non-metallici

| Caratteristiche | I GRUPPO (rocce industriali) | II GRUPPO (minerali industriali) |
|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| Grandezza del giacimento | Grande | Piccolo |
| Valore unitario del materiale | Basso | Alto |
| Valore geografico | Alto | Basso |
| Esportazione e importazione | Scarsa | Ampia |
| Distribuzione | Larga | Ristretta |
| Caratteri geologici del giacimento | Semplici | Complessi |
| Lavorazione | Semplice | Complessa |

Comunque l'interesse della classificazione proposta consiste nella possibilità di una ulteriore suddivisione, di tipo geologico convenzionale, basata sui tre principali processi litogenetici (magmatico, metamorfico e sedimentario; Tab. 3). Inoltre la suddivisione proposta non comporta che i minerali industriali siano estratti in "miniere" e le rocce industriali in "cave". La distinzione tra cave e miniere, almeno in Italia, è di carattere giuridico e non tecnico (cf. R.D. n. 1443 del 29.7.27 e successive modifiche; Tab. 4).

Tabella 3 - Classificazione dei materiali naturali "non-metallici".

| ROCCE INDUSTRIALI | MINERALI INDUSTRIALI | |
|--|-------------------------------|---|
| ROCCE IGNEE | MINERALI IGNEI | MINERALI IN VENE, DI SOSTITUZIONE E DI ALTERAZIONE IDROTERMALE |
| Graniti | Nefelina e sienite nefelinica | Quarzo |
| Porfidi | Feldspato | Barite |
| Trachiti, tufi vulcanici e rocce simili | Mica | Fluorite |
| | Minerali di Litio | Magnesite |
| | Berillo e fenacite | Vermiculite |
| ROCCE METAMORFICHE | MINERALI METAMORFICI | MINERALI INDUSTRIALI "MINORI" |
| Gneiss, argilloscisti, quarziti e porfiroidi | Grafite | Alumite |
| Marmi s.s. | Asbesto | Criolite |
| Rocce verdi | Talco | Celestina |
| | | Cordierite |
| ROCCE SEDIMENTARIE | MINERALI SEDIMENTARI | Granato |
| Sabbie e ghiaie | Corindone e smeriglio | Silicati di Alluminio |
| Argille | Sabbie diamantifere | Leucite |
| Arenarie | Diatomite e tripoli | Vesuviana |
| Calcarei e dolomie | Minerali di Potassio | Wolastonite |
| Rocce fosfatiche | Minerali di Sodio | Zircone |
| Gessi e anidriti | Minerali di Magnesio | |
| Sale | Borace e borati | |
| Rocce asfaltiche e bituminose | Nitrati | |
| | Solfo | |

Tabella 4 - R.D. n° 1443, 29.7.27 e successive modifiche

Art. 1. La ricerca e la coltivazione di sostanze minerali e delle energie del sottosuolo, industrialmente utilizzabili, sotto qualsiasi forma o condizione fisica, sono regolate dalla presente legge.

Art. 2. Le lavorazioni indicate nell'art. 1 si distinguono in due categorie: miniere e cave. Appartengono alla prima categoria la ricerca e la coltivazione delle sostanze ed energie seguenti: a) minerali utilizzabili per l'estrazione di metalli, metalloidi e loro composti, anche se detti minerali siano impiegati direttamente; b) grafite, combustibili solidi, liquidi e gassosi, rocce asfaltiche e bituminose; c) fosfati, sali alcalini e magnesiaci, allumite, miche, feldspati, caolino e bentonite, terre da sbianca, argilla per porcellana e terraglia forte, terre con grado di refrattarietà superiore a 1630°C; d) pietre preziose, granati, corindone, bauxite, leucite, magnesite, fluorina, minerali di bario e di stronzio, talco, asbesto, marna da cemento, pietre litografiche; e) sostanze radioattive, acque minerali e termali, vapori e gas. Appartiene alla seconda categoria la coltivazione a) delle torbe; b) di materiali per costruzioni edilizie, stradali e idrauliche; c) delle terre coloranti, delle farine fossili, del quarzo e delle sabbie silicee, delle pietre molari, delle pietre coti; d) degli altri materiali industrialmente utilizzabili ai termini dell'art.1 e non compresi nella prima categoria.

Art. 3. Sull'appartenenza all'una o all'altra categoria di sostanze non indicate nell'art. precedente si provvede con decreto del Presidente della Repubblica promosso dal Ministro per l'Industria e il Commercio, sentito il consiglio Superiore delle Miniere. Con decreto del Presidente della Repubblica, promosso dal Ministro per l'Industria e il Commercio di concerto con il Ministro di Grazia e Giustizia, sentito il consiglio Superiore delle Miniere e il Consiglio di Stato, le sostanze comprese nella seconda delle categorie suddette possono essere incluse nelle prime.

CAPITOLO 2 - PROPRIETÀ FISICHE, METODOLOGIE E PROVE TECNICHE COMUNI

2.1 *Peso specifico*

La conoscenza del peso specifico dei materiali naturali, oltre a costituire un parametro diagnostico, consente l'esecuzione di calcoli relativi all'impiego cui il materiale è destinato (per es. analisi dei carichi, stabilità dei pendii, *etc.*), la predisposizione dei mezzi più idonei per il sollevamento e il trasporto, le operazioni di conversione del prezzo per unità di peso in prezzo per unità di volume e viceversa. Inoltre la determinazione del peso specifico può fornire un elemento approssimato relativo al comportamento tecnico di una roccia: rocce ad elevato peso specifico sono mediamente più "dure", resistenti e durevoli rispetto a rocce a basso peso specifico. La conoscenza del *peso specifico apparente*, cioè del peso dell'unità di volume di una roccia allo stato di "integrità", è di particolare interesse applicativo.

Il *peso specifico reale*, cioè dell'unità di volume della roccia alla quale venga detratto il volume dei vuoti (pori, cavità, fessure) non trova applicazioni dirette, ma, se confrontato con il peso specifico apparente, fornisce indicazioni relative alla compattezza del materiale. Può essere utile conoscere anche il peso "in mucchio" di rocce incoerenti (pietrame, pietrischi, *etc.*).

Il *peso specifico* o *peso unitario* di un materiale rappresenta il rapporto tra peso e volume di un suo frammento ($g = P/V$); in unità tecniche viene espresso in kgf/m^3 [kgf = chilogrammo forza o chilogrammo peso (simbolo kg_f , kgp , kgf o semplicemente kg , benché propriamente kg sia il simbolo del chilogrammo di massa: nel mondo anglosassone anche abbreviato in kp , da kilopond che è una misura ingegneristica adottata comunemente per misurare una forza)].

Generalmente si usano rapporti tra loro equivalenti (grammi-peso/cm^3 , $\text{chilogrammi-peso/dm}^3$, $\text{tonnellate-peso/m}^3$). Poiché il peso di una sostanza varia con la gravità, il peso specifico rappresenta il parametro meno indicato per confrontare dati ottenuti in laboratori diversi. Tuttavia la precisione richiesta non comporta errori rimarchevoli quando si assuma come peso specifico una densità o viceversa (da notare che solo nei luoghi in cui l'accelerazione di gravità corrisponde al valore medio assunto per il geoide, $9,8066 \text{ ms}^{-2}$, i due valori sono numericamente equivalenti).

Il "peso" misurato con un'ordinaria bilancia analitica, è comunque una massa e rappresenta il peso che lo stesso frammento di sostanza presenterebbe in un luogo a gravità campione. Il vero peso, corrispondente alla misura eseguita con un dinamometro, si può ottenere da "peso" misurato con la bilancia, cioè dal valore della massa moltiplicato per il fattore "gravità locale". Tale correzione si avverte a partire dalla terza cifra significativa del rapporto "peso"/volume, per cui esprimere la corrispondente caratteristica come densità o peso specifico non comporta conseguenze rilevanti, almeno sino a determinati limiti. In ogni caso il valore numerico determinato mediante una bilancia ordinaria, corrisponde sicuramente a una densità.

Il *peso specifico* di una sostanza può essere confrontato con quello di una sostanza di riferimento e il rapporto corrispondente viene definito *peso specifico relativo*.

Se i confronti vengono eseguiti sempre nello stesso laboratorio, sia che si utilizzi una bilancia ordinaria, sia che si usi un dinamometro, si ha:

$$\text{Peso Specifico Relativo} = g_1/g_2 = P_1/P_2 = m_1/m_2 = \text{Densità Relativa},$$

dove $P_{1,2}$ e $m_{1,2}$ sono i pesi e le masse di eguali volumi delle due sostanze confrontate.

Se si assume come sostanza di riferimento l'acqua (a) alla temperatura di 0°C , si ha:

$$\text{Densità Assoluta} = \rho_a^{t_0} * P / P_a^{t_0}$$

dove $\rho_a^{t_0}$ è la densità dell'acqua alla temperatura t_0 .

Pertanto il peso specifico relativo corrisponde alla densità relativa e consente di risalire alla densità assoluta.

2.1.1 Metodi

Possono essere eseguiti due tipi di misure che portano rispettivamente alla determinazione del *peso specifico apparente* e del *peso specifico reale*. Il *peso specifico apparente* si ottiene dal campione allo "stato naturale" ed è comprensivo del volume dei vuoti e dell'acqua di imbibizione. Da questo punto di vista si possono distinguere due tipi di pesi specifici apparenti che si riferiscono al *campione saturo d'acqua* e al *campione secco*. Il *peso specifico reale* si ottiene da un campione privo di vuoti che si realizza polverizzando il materiale originario, a meno che non appaia già compatto ad un esame al microscopio, come nel caso delle gemme e delle "pietre dure". La determinazione del peso specifico si traduce quindi nella determinazione di masse e volumi. Mentre la massa si può determinare facilmente mediante una bilancia analitica, i volumi si possono misurare direttamente (ad esempio mediante un calibro) solo quando sia possibile ottenere un campione della sostanza con una forma geometrica semplice. Usualmente i volumi dei corpi si misurano mediante immersione in liquidi. Il metodo più speditivo, ma meno preciso, è quello del cilindro graduato, come esemplificato dalla Fig. 1.

Il metodo più preciso consiste nel *metodo del picnometro*, ma questo non si presta per misure di densità e pesi specifici apparenti delle rocce. Il picnometro consiste infatti di una boccettina di foggia speciale (Fig. 2) dove è possibile mantenere l'acqua a livello costante (utilizzando ad esempio della carta bibula) mediante un tubicino laterale di riscontro, aperto verso l'alto. Il tappo della boccettina contiene anche un termometro per il controllo della temperatura. Non è possibile introdurre campioni di grandi dimensioni e di solito per le misure si utilizzano polveri o graniglie.

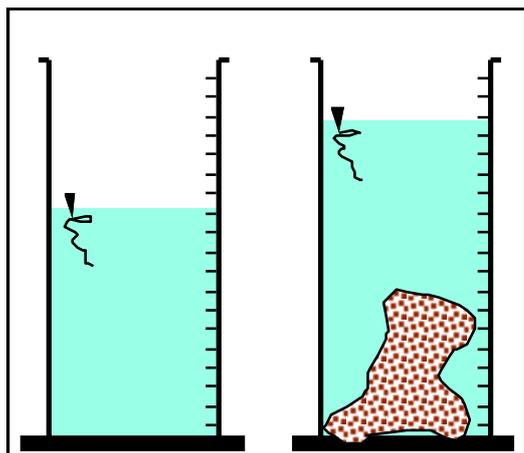


Fig. 1 - Determinazione del peso specifico.
Metodo dell'immersione di un corpo in un cilindro graduato.

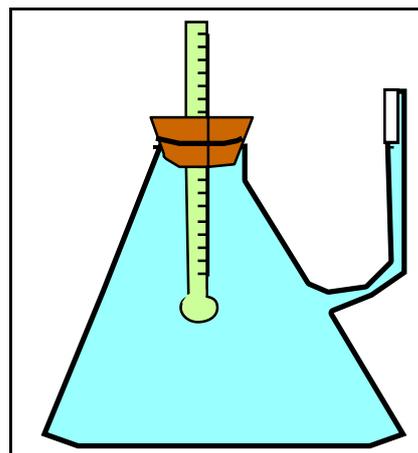


Fig. 2 - Determinazione del peso specifico. Metodo del Picnometro.

Il metodo consiste nel misurare la quantità d'acqua spostata dal campione quando viene introdotto nella boccetta piena. Ciò viene determinato con delle pesate prima e dopo l'introduzione del campione (preventivamente essiccato a 110°C), avendo cura di riportare il livello dell'acqua sempre alla stessa altezza mediante il tubicino di riscontro. Si deve usare acqua priva di aria (cioè distillata o sottoposta a una preventiva bollitura), mentre le bollicine di gas aderenti ai granelli del materiale si eliminano facendo bollire la sostanza nel picnometro con un po' d'acqua. La misurazione della densità di un campione solido, utilizzando una bilancia analitica e il metodo della tara richiede le seguenti fasi:

- i) Si misura la massa del picnometro riempito di acqua distillata a una certa temperatura: m_1 ;
- ii) Si misura la massa del picnometro con accanto il campione da misurare: $m_2 = m_1 + m_x$;
- iii) Si introduce il campione all'interno del picnometro, riportando il livello dell'acqua al segno di riferimento
- iv) Si misura la massa del picnometro col campione all'interno: m_3 .

Quindi la densità ρ viene calcolata mediante la seguente formula (n.b.: questa misura sarà accurata solo per campioni che non assorbono acqua), dove $t^{\circ}C$ è la temperatura di sperimentazione:

$$\rho_{\text{campione}} = \rho_{\text{acqua}}^{t^{\circ}C} * (m_2 - m_1) / (m_2 - m_3)$$

Il peso specifico, a meno di qualche unità oltre la terza cifra significativa, è numericamente eguale alla densità soprariportata.

Un metodo speditivo e piuttosto preciso, anche se non paragonabile al metodo del picnometro, è quello della **bilancia idrostatica**. Si può adattare anche alle polveri, ma la sua efficacia si esprime soprattutto su frammenti grossolani di minerali e rocce. La bilancia idrostatica per rocce è costituita da una comune bilancia ad un piatto, della capacità di almeno 1 kg, con sensibilità ± 0.02 g, sulla quale è montato un cestello forato portacampioni. Il cestello può essere immerso in un vaso di acqua distillata che poggia su una base solidale con il tavolo. La sequenza delle operazioni ("pesate" di masse) è schematizzata in Fig. 3.

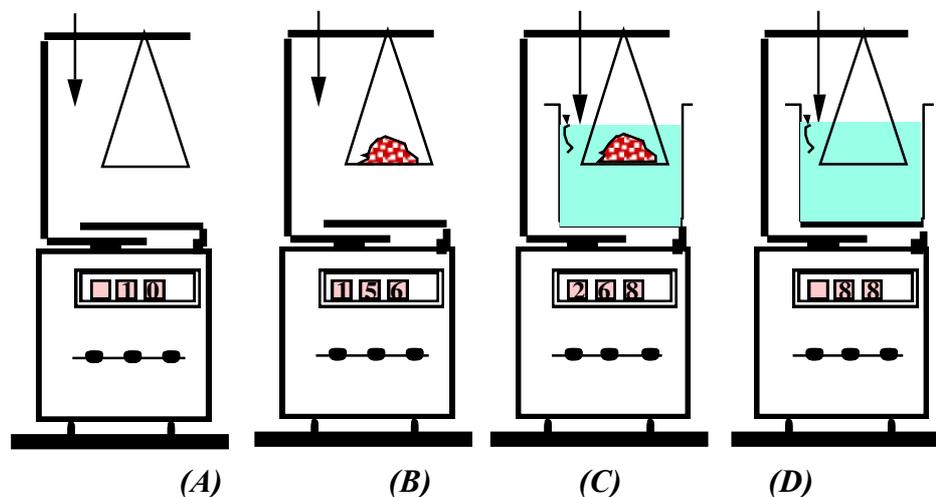


Fig. 3 - Metodo della bilancia idrostatica. In (A) si determina il peso del cestello vuoto e dei suoi sostegni (P_{cest}), oppure lo si annulla con la tara; in (B) si determina il peso del campione (P_c) per differenza con il precedente o direttamente, se si è usata una tara; in (C) si misura il peso $I_{\text{campione+cestello}}$, alla temperatura $t^{\circ}C$, relativo al campione e al cestello immerso e si porta l'indicatore del livello dell'acqua a contatto con la superficie liquida; in (D) si misura il peso I_{cestello} , alla temperatura $t^{\circ}C$, del cestello immerso, avendo cura di riportare il livello dell'acqua a contatto con la punta dell'indicatore.

Siano:

- [1] P_{Vc} = peso del volume di acqua spostato dal campione;
- [2] $P_{V\text{cestello}}$ = peso del volume d'acqua spostato dal cestello;
- [3] $P_{V\text{totale}}$ = peso del volume d'acqua spostato dal campione + cestello;

Da cui:

- [4] $P_{V\text{totale}} = P_{Vc} + P_{V\text{cestello}}$ e: $P_{Vc} = P_{V\text{totale}} - P_{V\text{cestello}}$
- [5] $I_{\text{campione+cestello}} = P_{\text{campione}} + P_{\text{cestello}} - P_{V\text{totale}}$ (peso del campione e del cestello immersi in acqua distillata).
- [6] $I_{\text{cestello}} = P_{\text{cestello}} - P_{V\text{cestello}}$ (peso del cestello immerso), e: $P_{V\text{cestello}} = P_{\text{cestello}} - I_{\text{cestello}}$
- [7] $P_{V\text{totale}} = P_{\text{campione}} + P_{\text{cestello}} - I_{\text{campione+cestello}}$

e da:

$$P_{Vc} = P_{\text{campione}} + P_{\text{cestello}} - I_{\text{campione+cestello}} + I_{\text{cestello}} - P_{\text{cestello}},$$

si ottiene:

$$[8] \quad P_{Vc} = P_{\text{campione}} - I_{\text{campione+cestello}} + I_{\text{cestello}}$$

Poiché la densità relativa all'acqua è espressa dalla relazione $G^{t_0} = P_{\text{campione}}/P_{Vc}$, risulta:

$$\rho^{t_0} = \rho_a^{t_0} * P_{\text{campione}}/P_{Vc},$$

da cui:

$$\rho^{t_0} = \rho_a^{t_0} * P_{\text{campione}} / (P_{\text{campione}} - I_{\text{campione+cestello}} + I_{\text{cestello}})$$

Campioni paraffinati

Nella determinazione della densità e dei pesi specifici apparenti bisogna impedire che l'acqua penetri nel campione. Ciò si ottiene immergendo i provini in cera liquida (Fig. 4). Tali determinazioni hanno significato solo se si eseguono ad una scala proporzionata alla entità e dimensione dei pori. Quando si "incera" un campione si possono ipotizzare due casi limite.

Nel primo caso si suppone che la cera penetri nel campione, otturando i pori, ma senza formare una pellicola "esterna" al volume del campione (Fig. 4B). Utilizzando la tecnica del picnometro si eseguono quattro pesate con la bilancia analitica:

$$[1] P_{\text{Picnometro}} + P_{\text{acqua}} + P_1 = T \quad (P_1: \text{ tara n. 1})$$

$$[2] P_{\text{Picnometro}} + P_{\text{acqua}} + P_{\text{campione}} + P_2 = T \dots (P_2: \text{ tara n. 2; con } P_2 < P_1)$$

$$[9] P_{\text{Picnometro}} + P_{\text{acqua}} + P_{\text{campione}} + P_{\text{paraffina}} + P'_2 = T$$

$$[10] P_{\text{Picnometro}} + P_{\text{acqua}} + P_{\text{campione}} + P_{\text{paraffina}} - P_{\text{acqua uscita}} + P_3 = T \quad (P_3: \text{ tara n. 3, con } P_3 > P_2)$$

da cui:

$$\rho_{\text{campione}} = [P_1 - P_2] / [P_3 - P'_2] * \rho_a^{t^\circ C}$$

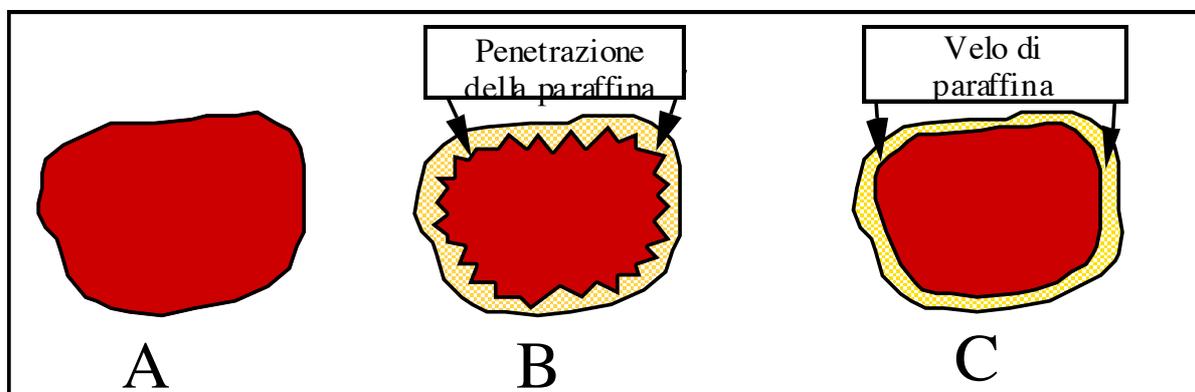


Fig. 4 - A): campione "naturale"; B): campione paraffinato senza pellicola esterna; C): campione paraffinato con pellicola esterna.

Utilizzando la *bilancia idrostatica*, il "peso" complessivo del campione paraffinato e del cestello immerso in acqua è:

$$I'_{\text{campione+cestello}} = P_{\text{campione}} + P_{\text{cestello}} + P_{\text{cera}} - P_{V\text{totale}} \quad [11]$$

$$e: P_{V\text{totale}} = P_{\text{campione}} + P_{\text{cera}} + P_{\text{cestello}} - I'_{\text{campione+cestello}} \quad [12]$$

e, in analogia con il caso precedente, si avrà:

$$\rho_{\text{campione}} = \rho_a^{t^\circ C} P_{\text{campione}} / \{P_{\text{campione paraffinato}} - I'_{\text{campione+cestello}} + I_{\text{cestello}}\}$$

Nel secondo caso si suppone che la cera formi una pellicola esterna (Fig. 4C). Col metodo del picnometro si ha:

$$[13] P_{\text{Picnometro}} + P_{\text{acqua}} + P_1 = T \quad (P_1: \text{ tara n. 1})$$

$$[14] P_{\text{Picnometro}} + P_{\text{acqua}} + P_{\text{campione}} + P_2 = T \quad (P_2: \text{ tara n. 2 con } P_2 < P_1)$$

$$[15] P_{\text{Picnometro}} + P_{\text{acqua}} + P_{\text{campione}} + P_{\text{paraffina}} + P'_2 = T,$$

$$\text{da cui: } P_{\text{paraffina}} = P_2 - P'_2 \text{ e } P_{\text{campione}} = P_1 - P_2,$$

$$[16] P_{\text{Picnometro}} + P_{\text{acqua}} + P_{\text{campione}} + P_{\text{paraffina}} - P_{\text{acqua uscita campione}} - P_{\text{acqua uscita paraffina}} + P_3 = T$$

$$(P_3: \text{ tara n. 3 con } P_3 > P_2),$$

e da {[13] - [9]}:

$$P_{\text{acqua uscita campione}} = P_3 - P'_2 - P_{\text{acqua uscita paraffina}},$$

e poichè la densità della paraffina è $0,89 - 0,90 \text{ g/cm}^3$, si ha:

$$(P_2 - P'_2)/\text{paraffina} = (P_2 - P'_2)/0,89 = P_{\text{acqua uscita paraffina}}$$

e, in definitiva:

$$\rho_{\text{campione}} = \rho_a^{t^\circ\text{C}} (P_1 - P_2) / \{P_3 - P'_2 - (P_2 - P'_2)/0,89\}$$

Col metodo della *bilancia idrostatica*, detto $I''_{\text{c+cest}}$ il "peso" complessivo del campione paraffinato e del cestello immersi, si ha:

$$[17] I''_{\text{c+cest}} = P_{\text{campione}} + P_{\text{cestello}} + P_{\text{cera}} - P'_{\text{Vtotale}}$$

$$[18] P'_{\text{Vtotale}} = P_{\text{Vcampione}} + P_{\text{Vcestello}} + P_{\text{Vcera}},$$

da cui:

$$P_{\text{Vcampione}} = P'_{\text{Vtotale}} - P_{\text{Vcestello}} - P_{\text{Vcera}}$$

Dall'ultima relazione, dalla [14] e dalla [6] si ricava:

$$[19] P_{\text{Vcampione}} = P_{\text{campione}} - I''_{\text{c+cest}} + I_{\text{cestello}} - P_{\text{Vcera}}$$

$$[20] P_{\text{Vcampione}} = P_{\text{campione paraffinato}} - P_{\text{cera}}/0,89 - I''_{\text{c+cest}} + I_{\text{cestello}}, \text{ e:}$$

$$\rho_{\text{camp.}} = \rho_a^{t^\circ\text{C}} * P_{\text{campione}} / \{ P_{\text{campione paraffinato}} - P_{\text{campione paraffinato}} - P_{\text{campione}} / 0,89 - I''_{\text{c+cest}} + I_{\text{cestello}} \}$$

Campioni saturi d'acqua

Si pesa il campione essiccato a 110°C , poi lo si immerge per almeno 100 ore in acqua distillata. Dopo averlo asciugato con un panno, lo si pesa ($P_{\text{c-sat}}$). Quindi si eseguono le solite pesate col picnometro o con la bilancia idrostatica. Le misure relative al campione saturo d'acqua consentono di ricavare il volume della "parte solida" del campione e la *densità reale*. Se P_W è il peso dell'acqua contenuto nei pori, il suo volume è dato da:

$$V_{\text{pori}} = P_W / \rho_a^{t^\circ\text{C}},$$

dove, essendo $P_W = P_{\text{c-sat}} - P_{\text{campione}}$, *volume* e *densità reali* sono:

$$V_{\text{reale}} = (P_{\text{Vcampione}} - P_W) / \rho_a^{t^\circ\text{C}} \text{ e } r_{\text{reale}}^{t^\circ\text{C}} = P_{\text{campione}} / (P_{\text{Vcampione}} - P_W)$$

2.1.2 Normativa

Le norme tecniche prescrivono metodologie ben precise nella determinazione della massa volumica. Per i *minerali litici da costruzione* il R.D. del 16.11.39 indica che per determinare il "peso specifico reale" (γ) di una

pietra, occorrono almeno 30-50 g di materiale ridotto successivamente in polvere (passante al vaglio da 900 maglie per cm^2 , pari a 0,2 mm di maglia), seccato a 110°C . Il peso specifico reale viene definito come rapporto tra il peso della polvere e quello dell'acqua distillata spostata dalla sua massa (si esige la seconda decimale approssimata) Per la stessa grandezza le norme del CNR del 1953 per i *pietrisci* prescrivono l'uso di un volumetro ad acqua distillata (picnometro) e inoltre che la misura venga effettuata a 20°C e che l'aria venga espulsa per agitazione coadiuvata da palline di vetro e per prolungata ebollizione. Si consiglia anche di evitare che la polvere passante al setaccio contenga una porzione notevole di materiale molto fine, dell'ordine di 5 mm, per la difficoltà di eliminazione dell'aria.

La *massa volumica reale dei granuli di un aggregato* (γ_r) va determinata (Norme Tecniche CNR n. 64) a $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ mediante un picnometro della capacità di 100—500 cm^3 . La bilancia deve avere una sensibilità non inferiore a 0,01 g. La quantità di materiale da trattare, ottenuto per quartatura di un campione rappresentativo, è di 2000 g e di 1000 g per dimensioni massime dei granuli > 25 mm e < 25 mm, rispettivamente. Il materiale, dopo polverizzazione, deve passare per un vaglio da 0,2 mm. I prelievi di 20-50 g, essiccati a 110°C , vengono pesati con una precisione di $\pm 0,01$ g. Il materiale introdotto nel picnometro, riempito per metà di acqua distillata, va lasciato "a riposo" per almeno quattro ore; si estrae successivamente l'aria per ebollizione, per non meno di 20', con agitazione coadiuvata da palline di vetro. Il rapporto tra i pesi della sostanza e del volume di acqua spostata viene moltiplicato per la densità dell'acqua alla temperatura di misura.

Il *peso specifico reale di una terra* (γ_r) si determina (Norme CNR-UNI 10010) come nel caso precedente (2 kg per diametro dei granuli > 25 mm; 1 kg, se il diametro dei granuli è compreso tra 5 e 25 mm; 200 g, per diametro dei granuli < 5 mm). Per il "*peso di volume*" (Γ), o peso specifico apparente, è prescritto (R.D. N° 2232 del 16.11.1932) che le pesate siano approssimate allo 0,1% e che il volume venga determinato per via geometrica. Nel caso di elementi di *pietrisci*, le Norme Tecniche del CNR per i *pietrisci* (1953) prescrivono che gli elementi debbano avere il peso di circa 30 g ognuno e che la prova vada ripetuta su tre elementi, riportando sul certificato i tre risultati. Il valore da assumere agli effetti dei requisiti di accettazione, è la loro media.

La *massa volumica apparente di un aggregato non addensato* è definita dalla massa di un volume unitario di materiale, inclusi i vuoti intergranulari e i pori, e può definire il *peso in mucchio*. Le Norme Tecniche CNR, N° 63, richiedono l'uso di una bilancia con sensibilità non inferiore allo 0,5% (5 g/kg), l'essiccamento del materiale a 110°C , l'uso del "passante" al crivello da 71 mm. Si pesa il contenuto di un cilindro colmo di materiale, la cui capacità è indicata nella Tab. 5.

Tabella 5 - Massa volumica apparente dei granuli di un aggregato:
quantità di materiale prelevato rispetto ai materiali totalmente trattenuti al crivello da 10 mm

| Dimensione massima dei granuli (mm) | Capacità minima del recipiente (dm^3) |
|--|--|
| 10 | 2 |
| 40 | 10 |
| 71 | 20 |
| Peso in mucchio: volume dei cilindri contenitori in funzione della granulometria | |
| Dimensione massima dei granuli (mm) | Quantità (kg) |
| 25 | 2 |
| 40 | 5 |
| 70 | 10 |

Per la determinazione della massa volumica apparente dei granuli di un aggregato (γ_g), definita come massa del volume unitario del materiale solido, inclusi i pori interni ai granuli non saturabili d'acqua, le Norme Tecniche CNR N° 63 distinguono tre casi:

a) *Materiali totalmente passanti al crivello da 10 mm*

Si deve utilizzare il metodo del picnometro. Sono necessari 50 g di materiale prelevato da un campione rappresentativo mediante "quartazione". Questo materiale va essiccato a 110°C e quindi introdotto in un picnometro riempito per metà di acqua distillata.

Dopo almeno quattro ore si estrae l'aria, come esposto in precedenza (si prescrive di lasciare raffreddare il picnometro per non meno di sei ore). La bilancia deve avere sensibilità non inferiore a 0,5% (5 g/1 kg) e la temperatura dell'acqua deve essere misurata con una precisione di $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Il rapporto tra le "pesate" viene moltiplicato per la densità dell'acqua alla temperatura di misura.

b) *Materiali totalmente trattenuti al crivello da 10 mm*

Si deve utilizzare il metodo della bilancia idrostatica. Questa deve avere una precisione dello 0,5%. Dopo quartazione di un campione rappresentativo si prelevano aliquote granulometriche, come indicate da Tab. 5.

Il materiale così prelevato viene lavato sul setaccio e quindi posto sulla bilancia idrostatica entro un apposito cestello. Si ricopre per almeno 2 cm con acqua sia il materiale che il cestello. Si procede alle pesate, come già indicato. Il materiale del cestello va pesato dopo essiccazione a 110°C. Il rapporto tra le "pesate" va moltiplicato per la densità dell'acqua alla temperatura di misura e si arrotonda alla seconda decimale.

c) *Materiali parzialmente passanti al crivello da 10 mm*

Si procede al prelievo come nel caso precedente. Poi si effettua una separazione delle due frazioni mediante il crivello.

Dopo essiccazione a 110°C si determinano le % in peso delle due frazioni (% a, % b). Queste vengono trattate con il metodo del picnometro e con quello della bilancia, a seconda della granulometria.

La massa volumica sarà data da:

$$\gamma_g = (\% a \gamma_{ga} + \% b \gamma_{gb})/100$$

Densità e pesi specifici di rocce e minerali

Le tabelle relative alle proprietà fisiche dei minerali riportano solitamente valori di *densità assoluta* (reale), mentre per le rocce vengono tabulati i *pesi specifici apparenti*. Il peso specifico reale di una roccia è una quantità poco usata, anche se il suo rapporto rispetto a quello apparente dà una "idea" del *grado di compattezza* [$c = (\text{Peso specifico apparente})/(\text{Peso specifico reale})$]. Inoltre il peso specifico apparente è correlabile con la resistenza e la durezza delle rocce (Fig. 5).

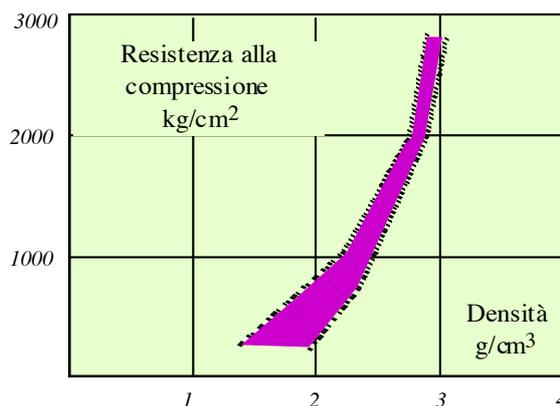


Fig. 5 - Correlazione tra densità e resistenza alla compressione.

La densità e il peso specifico apparenti delle rocce variano in funzione della composizione mineralogica, della tessitura, dell'acqua di imbibizione, *etc.* La *tessitura* influenza in modo determinante la densità di una roccia, in quanto la presenza di "vuoti", congeniti o acquisiti, contribuisce ad abbassare il peso specifico apparente. Una medesima roccia dotata di tessitura vacuolare o bollosa può presentare un peso di volume sensibilmente inferiore rispetto al peso di volume relativo alla varietà compatta. Ad esempio un *calcare*

"tufaceo" può avere una densità pari a 1,10 g/cm³, mentre un calcare compatto può presentare una densità pari a 2,75 g/cm³. Una *pomice* liparitica o trachitica ha un peso di volume < 1 g/cm³, nonostante sia costituita da materiale vetroso con peso specifico reale > 2,4 g/cm³.

Nelle *rocce lapidee* i processi che tendono a diminuire il volume complessivo dei pori risultano definiti dai processi *diagenetici*, *metamorfici* e *metasomatici* (per es. pneumatolitico-idrotermali). Nelle *rocce incoerenti* è invece molto importante l'assortimento delle dimensioni dei granuli, le loro dimensioni assolute, la loro forma, il costipamento e la presenza d'acqua. Ad esempio, quanto più è vario l'assortimento, tanto più elevati sono il peso specifico e la densità apparenti. Sulla base della densità apparente le rocce lapidee si possono classificare (Calvino, 1966) in: *i*) Molto leggere (< 1,0 g/cm³); *ii*) Leggere (1,0 – 1,5 g/cm³); *iii*) Mediamente pesanti (1,5 – 2,5 g/cm³); *iv*) Pesanti (2,5 – 3,0 g/cm³); *v*) Molto pesanti (> 3,0 g/cm³).

In Tab. 6 vengono riportati rispettivamente i valori di densità assoluta dei componenti minerali più comuni delle rocce, i valori delle densità apparenti delle rocce più comuni e i valori delle densità apparenti di rocce "italiane". Il *pietriscio* presenta differenze di densità ridotte rispetto alla composizione mineralogica, specie se si tratta di materiali grossolani e poco assortiti, per cui la percentuale dei vuoti è superiore al 50%. Per la pezzatura 30-60 mm il peso per metro cubo si riduce alla metà dei valori elencati in precedenza. Ad esempio il *peso in mucchio* del *pietriscio* (30-60 mm di pezzatura) è di 1,25-1,35 ton/m³ per quarziti e arenarie; 1,30-1,40 ton/m³ per graniti, porfidi, serpentini e calcari compatti; 1,40-1,50 ton/m³ per dioriti, gabbri e basalti.

Tabella 6. A) Densità assoluta dei componenti minerali più comuni delle rocce (Jakoski, 1961); B) Densità apparente delle rocce più comuni delle rocce (Jakoski, 1961); C: Peso specifico di rocce italiane (Calvino, 1966).

| A MINERALI | g/cm3 | | g/cm3 | | g/cm3 | | g/cm3 |
|--|-----------|------------|-----------|---|------------|------------|-----------|
| Quarzo | 2,65 | Anidrite | 2,95 | Serpentino | 2,55-2,60 | ematite | 4,90-5,30 |
| Calcite | 2,70 | Salgemma | 2,20 | Anfiboli | 3,00-3,50 | apatite | 3,20-3,30 |
| Dolomite | 2,90 | Muscovite | 2,80-3,00 | Pirossemi | 3,00-3,60 | corindone | 3,90-4,00 |
| K-Feldspato | 2,55 | Biotite | 2,79-3,20 | Olivine | 3,20-4,40 | zircono | 4,00-4,90 |
| Plagioclasti | 2,60-2,80 | Cloriti | 2,00-3,00 | Granati | 3,50-4,30 | pirite | 4,90-5,20 |
| Argille | 1,30-2,40 | Nefelina | 2,60-2,70 | Magnetite | 5,20 | calcedonio | 2,60 |
| Gesso | 2,20-2,60 | Leucite | 2,47-2,50 | Ilmenite | 4,40-4,90 | fluorite | 3,15 |
| B: TIPO DI ROCCIA | | Variazione | MEDIA | TIPO DI ROCCIA | Variazione | MEDIA | |
| Pirossemi | | 3,10-3,22 | 3,20 | Basalti | 2,70-3,30 | 3,00 | |
| Peridotiti | | 3,15-3,28 | 3,23 | Andesiti | 2,40-2,80 | 2,60 | |
| Gabbri | | 2,85-3,12 | 2,98 | Daciti | 2,40-2,80 | 2,60 | |
| Noriti | | 2,72-3,02 | 2,98 | Trachiti | 2,40-2,80 | 2,60 | |
| Diabasi | | 2,80-3,11 | 2,97 | Fonoliti | 2,40-2,70 | 2,55 | |
| Dioriti | | 2,72-2,96 | 2,84 | Vetrofiri | 2,40-2,50 | 2,45 | |
| Quarzo Dioriti | | 2,68-2,96 | 2,81 | Ossidiane | 2,20-2,40 | 2,30 | |
| Sieniti | | 2,63-2,90 | 2,76 | Porfidi | 2,45-2,70 | 2,58 | |
| Granodioriti | | 2,67-2,79 | 2,72 | Tufi | 1,10-2,30 | - | |
| Anortositi | | 2,64-2,92 | 2,73 | Pomici | 0,50-1,10 | - | |
| Graniti | | 2,52-2,81 | 2,67 | Quarziti | | | |
| Calcari "Tufacei" | | 1,10-2,40 | - | Eclogiti | 3,30-3,40 | 3,35 | |
| Calcari Compatti | | 2,40-2,76 | - | Anfiboliti | 2,90-3,00 | 2,95 | |
| Travertini | | 2,20-2,50 | - | Filladi | 2,70-2,80 | 2,75 | |
| Dolomie | | 2,04-2,85 | - | Gneiss | 2,60-3,00 | 2,82 | |
| Arenarie | | 1,60-2,68 | - | Marmi | 2,60-2,90 | 2,75 | |
| Grovacche | | 2,60-2,70 | 2,65 | Scisti | 2,40-2,90 | 2,65 | |
| | | | | Serpentini | 2,40-2,90 | 2,60 | |
| | | | | Quarziti | 2,50-2,60 | 2,55 | |
| C: TIPO DI ROCCIA | | MEDIA | | TIPO DI ROCCIA | MEDIA | | |
| Tufo giallo" trachitico (Napoli) | | 1,20-1,70 | | Gneiss di Luserna (Torino) | 2,61 | | |
| Tufo vulcanico "Peperino" (Roma Viterbo) | | 1,50-2,30 | | Calcare "Pietra di Aurisina" (Trieste) | 2,62 | | |
| Calcare "Pietra Gallina" (Verona) | | 2,05 | | Argilloscisto "Verde Roia" (Cuneo) | 2,63 | | |
| Arenaria tenera di Viganò (Como) | | 2,20 | | Quarzite "Bargiolina" di Barge (Cuneo) | 2,63 | | |
| Puddinga "Ceppo Rustico" di Brembate (Bergamo) | | 2,22 | | Arenaria "Macigno" di Grizzana (Bologna) | 2,65 | | |
| Travertino del Senese | | 2,30 | | Calcare "Pietra Di Trani" (Bari) | 2,65 | | |
| Trachite "Masegna" di Zovón (Padova) | | 2,45 | | Sienite di Balma (Vercelli) | 2,68 | | |
| Calcare "Pietra di Finale" (Savona) | | 2,46 | | Lava Tefritica Vesuviana "Pietrarsa" | 2,68 | | |
| Porfido di Cuasso al Monte (Varese) | | 2,52 | | Marmo di Lasa (Bolzano) | 2,69 | | |
| Arenaria "Pietra Serena" (Firenze) | | 2,55 | | Calcare "Rosso di Verona" | 2,74 | | |
| Calcare "Bronzetto" (Verona) | | 2,57 | | Serpentino di Montjojet (Aosta) | 2,74 | | |
| Granito di Baveno (Novara) | | 2,58 | | Lava Leucitica Laziale "Selce Romano" | 2,77 | | |
| Porfidi Quarziferi Atesini (Trento-Bolzano) | | 2,58 | | Diorite di Malanaggio (Torino) | 2,77 | | |
| Granito di San Fedelino (Sondrio) | | 2,59 | | Dolomia di Palermo | 2,81 | | |
| Granito di Montorfano (Novara) | | 2,60 | | Basalto di Montecchia di Crosara (Verona) | 2,85 | | |
| Gneiss "Bevola" di Beora (Novara) | | 2,60 | | "Diorite di Anzola" (Novara) | 3,10 | | |

Per i materiali sciolti il *peso in mucchio* presenta i seguenti valori (ton/m³): Argilla soffice, 0,80; Argilla secca normale, 1,10-1,30; Argilla secca compressa, 1,60-1,90; Limo secco, 1,35-1,50; Sabbia secca, 1,40-1,60; Sabbia secca limosa, 1,60-2,10; Sabbia secca ghiaiosa, 2,00-2,20; Ghiaia asciutta, 1,80-2,00.

2.2 Granulometria

Per *grana* si intende il diametro dei granuli, mentre la distribuzione % delle frazioni con diversa grana, componenti un materiale, viene definita *granulometria*. Nelle rocce coerenti, grana e granulometria si possono determinare su sezioni sottili mediante microscopio da petrografia e "contatore a punti". Per le rocce coerenti le tecniche si basano su vagliatura delle "pezzature". La *granulometria* viene illustrata mediante diagrammi semilog (ascissa: diametri sferici equivalenti delle particelle in mm, in ordine decrescente; ordinata: % in peso delle frazioni ottenute mediante vagliatura meccanica o sedimentica).

I dati definiscono una *curva granulometrica* (Fig. 6) che indica anche il "grado di uniformità" della grana: curve verticali indicano grana unica, curve "inclinate" indicano variabilità. Il *coefficiente di uniformità* viene definito dal rapporto $= D_{60}/D_{10}$, dove D_{60} rappresenta il diametro attraverso il quale "passa" il 60% del materiale, mentre D_{10} (diametro efficace) corrisponde al diametro attraverso il quale "passa" il 10% del materiale. La "forma" della curva granulometrica viene definita anche dal coefficiente di curvatura $C = (D_{30})^2 / (D_{60} * D_{10})$. Per quanto riguarda la determinazione pratica della granulometria di una roccia incoerente, per frazioni "grossolane" ($F > 0,074$ mm) si ricorre a *vagli* (*crivelli* e *setacci*), mentre per le frazioni "fini" si ricorre a metodi di sedimentazione in mezzo liquido (solitamente acqua: *classificazione idraulica* o *sedimentologica*; Fig.7).

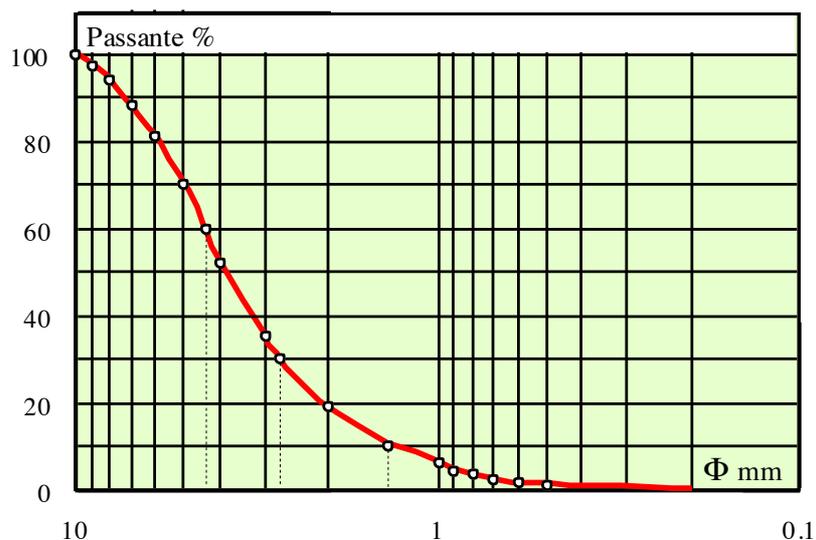


Fig. 6 - Esempio di curva granulometrica. $D_{60} = 4,35$ mm; $D_{30} = 2,75$ mm; $D_{10} = 1,37$ mm; coefficiente di uniformità: 3,18; coefficiente di curvatura: 1,27.

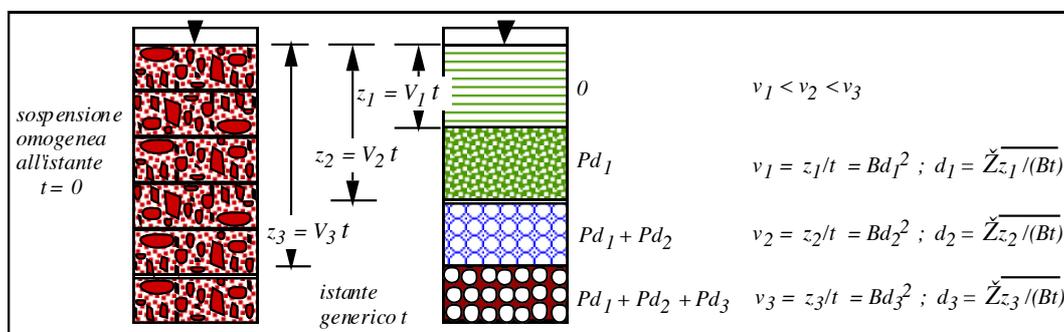


Fig. 7 - Schema di determinazione di granulometrie fini mediante sedimentometria. Le classi granulometriche sono determinabili per $0,0002 < d < 0,2$ mm.

Crivelli

Si usano per le frazioni a grana "grossa". Sono costituiti da lamierino forato, con fori tondi, quadrati, rettangolari (i fori tondi sono i più diffusi). Il crivello è quindi caratterizzato da: diametro del foro, interasse tra foro e foro, spessore della lastra perforata. La serie italiana di crivelli (UNI, Ente Nazionale Italiano di Unificazione, N° 2333-2334) comprende 27 crivelli con fori da 1 a 100 mm. La serie americana (ASTM, American Society for Testing Materials, E11-64) comprende 22 crivelli con fori da 1,58 a 203,2 mm.

Setacci

Sono costituiti da una trama e da un ordito di fili di metallo o di plastica come una "tela" o "rete" (net) costituita da maglie (mesh) quadrate. L'elemento distintivo è l'*apertura* o *luce netta* di ogni maglia. Per indicare il setaccio viene utilizzato il numero di maglie per cm² o di maglie per pollice quadrato, espresso anche come numero di maglie per pollice lineare (*mesh number* o *mesh*). In quest'ultimo caso il numero di maglie per unità di lunghezza corrisponde al numero di "fili" per unità di lunghezza. È evidente che il mesh dipende non solo dalla luce netta della maglia, ma anche dal diametro del filo.

La serie italiana (UNI 2331-2332) è costituita da 40 setacci (N° 1 = 4 mm, N° 40 = 0,04 mm). In particolare il N°7 presenta luce di 2 mm e il N°38 presenta luce di 0,063 mm (limiti delle *sabbie*).

La serie americana (ASTM E11 - 61) comprende una "*fine series*" e una "*coarse series*". La "serie grossolana" comprende 22 setacci classificati mediante la luce delle maglie, espressa in pollici. In N°1 ha luci da 4,24" (107,6 mm), il N°22 ha luci pari a un quarto di pollice (6,35 mm). La "serie fine" viene classificata mediante il "mesh" e comprende 30 setacci, il N°1 da 3,5 mesh (luci da 5,66 mm), il N°30 da 400 mesh (luci da 0,074 mm).

Classificazione idraulica o sedimentologica

Si basa sulla velocità di sedimentazione in acqua delle particelle, velocità che dipende dal diametro, dalla forma e dalla densità (*cf.* Fig. 7). La velocità di sedimentazione viene espressa dalla relazione di Stokes (teoricamente valida per sfere e granulometrie comprese tra 0,005 e 0,07 mm, rappresentanti il campo dei *limi*):

$$v = 1/18 * [gD^2 (\rho_s - \rho_l)] / \eta$$

con: v = velocità di caduta o di sedimentazione (cm/s); g = accelerazione di gravità (980,665 cm/s²); D = diametro delle particelle (cm); ρ_s = densità delle particelle (g/cm³); ρ_l = densità del liquido alla t°C di sperimentazione (g/cm³); η = viscosità del liquido in poise [(dine*s*cm⁻²)] [si ricorda che il *poise* viene definito come la forza, in dine (g*cm*s⁻²), necessaria per spostare, con velocità unitaria di 1 cm al secondo, un filetto liquido piano con superficie unitaria di 1 cm², rispetto a un filetto parallelo e fermo di pari superficie e distante dalla prima di un centimetro, *cf.* Tab. 7].

La suddetta formula, nel caso in cui l'acqua abbia temperatura + 20,2°C (*cf.* Tab. 7) risulta:

$$v = 5448 \Delta\rho * D^2$$

e, nel caso di sfere di quarzo ($r = 2,65$), si ricava $v = 8989,2 * D^2$. Il coefficiente "8989,2" viene definito come *coefficiente di trascinamento* (C_D).

Dalla $v = C_D * D^2$ si ricavano i tempi di sedimentazione delle particelle caratterizzate da un diametro determinato (*diametro minimo del sedimentato - diametro massimo del materiale in sospensione*): $v = h/t$, $t = h/v = h/(C_D * D^2)$, oppure il diametro delle particelle più fini sedimentate dopo un certo tempo t , o delle particelle più "grosse" ancora in sospensione:

$$D = [h / (t * C_D)]^{1/2}$$

2.2.1 Metodi

Prelievo

Per sedimenti grossolani (ghiaioni) si può seguire il metodo della misura lineare. Si sceglie una traccia (o più tracce) sull'affioramento, lunga 10-40 volte rispetto al diametro massimo dell'elemento più grande (si

possono evidenziare le seguenti classi: > 40, 40-30, 30-20, 20-15, 15-10, 10-7,1, < 7,1 cm), utilizzando una cordella metrica. Lungo la traccia si misurano i segmenti individuati dai ciottoli o dai blocchi di una classe scelta e si calcola la percentuale dalla somma dei segmenti competenti a ciascuna classe rispetto alla lunghezza della traccia.

Tabella 7 - Valori della viscosità dell'acqua a varie temperature (centipoise).

| T°C | viscosità | T°C | viscosità | T°C | viscosità |
|-----|-----------|------|-----------|-----|-----------|
| 10 | 1,3077 | 16 | 1,1111 | 21 | 0,9810 |
| 11 | 1,2713 | 17 | 1,0828 | 22 | 0,9579 |
| 12 | 1,2363 | 18 | 1,0559 | 23 | 0,9358 |
| 13 | 1,2028 | 19 | 1,0299 | 24 | 0,9142 |
| 14 | 1,1709 | 20 | 1,0050 | 25 | 0,8937 |
| 15 | 1,1404 | 20,2 | 1,0000 | 26 | 0,8545 |

Esempio: particelle di quarzo ($r = 2,65 \text{ g/cm}^3$); sedimentazione in acqua a 20,2°C ($h = 0,01$ poise); tubo cilindrico con colonna d'acqua di 20 cm di altezza (h).

Si ha $Dr = (2,65-1,00) = 1,65$; $C_D = (5448 Dr) = 8989,2$ e quindi:

| F (mm) | v (cm/s) | t (s) |
|--------|-------------|---------|
| 1,0 | 89,892 | 0,22 |
| 0,5 | 22,493 | 0,80 |
| 0,1 | 0,89892 | 22 |
| 0,05 | 0,22473 | 89 |
| 0,01 | 0,008989 | 2253* |
| 0,002 | 0,000359568 | 55622** |

* 37 minuti; ** 15,45 ore

Per le ghiaie vengono consigliati prelievi di materiale pari a 1,5-2 kg quando gli elementi più grossolani presentano un diametro di 20-25 mm, e 550 g quando i granuli maggiori hanno dimensioni ≤ 12 mm.

Per campioni di sabbia sono sufficienti 100-200 g di campione e per campioni molto eterogenei la parte "fine" deve essere di almeno 100-200 g.

Preparazione

Dopo una grossolana disaggregazione a mano, o usando delicatamente un pestello, se la quantità è "eccessiva", si procede a una riduzione con il metodo della *quartazione* (che rispetta la proporzione delle varie classi granulometriche e di densità). Questo metodo consiste nel dividere in quattro parti il campione stesso, dopo averlo raccolto "a mo' di polenta", prelevando due settori opposti. L'operazione può essere ripetuta più volte, sino a raggiungere la quantità desiderata. Dopo la quartazione si passa alla vagliatura con crivelli, in modo tale che le maglie stiano tra loro in ragione geometrica, di solito con rapporto 1,2-1,5 (le Norme Tecniche del CNR prescrivono crivelli con luce netta di 5, 10, 25, 40, 71 mm per foro). Tale operazione si esegue appilando i crivelli e sottoponendoli a scuotimento su un vibratore per tempi non inferiori a otto minuti (ghiaie: 15'; sabbie quarzose e feldspatiche: 15'; sabbie con elementi calcarei: 10'). Le varie frazioni ottenute vanno lavate, per eliminare le particelle aderenti agli elementi maggiori. La sospensione di lavaggio va essiccata e aggiunta alle frazioni fini. Le classi ottenute vanno essiccate a 110°C sino a peso costante, e pesate. La parte fine, inferiore a 2 mm, si riduce a 100-200 g e si vaglia con setacci a maglie in proporzione geometrica, a partire da 0,063 mm (limite delle sabbie). Le Norme CNR prescrivono setacci con luce netta di 2, 1, 0,425, 0,18, 0,075 mm per maglia.

Le frazioni inferiori a 0,063 mm (limi e argille), prima di essere separate, vengono sottoposte a vari trattamenti. Comunque, quantità di solido dell'ordine di 15-20 g vanno disperse in 500-1000 cc di acqua distillata. Per distruggere la eventuale sostanza organica che ostacolerebbe la dispersione successiva, si aggiunge acqua ossigenata a 100 volumi e alla temperatura di 85-90 °C, sino a scomparsa di effervescenza. I cloruri si eliminano per lavaggio in acqua distillata. Si procede poi ad un'energica *dispersione meccanica* con un frullatore magnetico o in una vaschetta ad ultrasuoni. Dopo di ciò si effettua una *dispersione chimica* (deflocculazione). Le

argille in generale sono elettronegative, per cui vengono flocculate dai cationi, nell'ordine, Ba, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Rb, K, Na, Li. Al contrario i minerali argillosi vengono respinti da ioni OH, in ambiente basico.

In presenza di frazioni carbonatiche, da accertare mediante calcimetria, si procede in due modi, a seconda che si voglia eliminare o conservare la frazione carbonatica. Nel primo caso i carbonati si eliminano con HCl 2%. Dopo energica lavatura (eventualmente con centrifuga), si alcalinizza a pH 8,7-9 con pirofosfato sodico (esametafosfato), con citrato di sodio o con ammoniaca. Nel secondo caso si satura la frazione fine con ioni K o Na, bagnando la polvere tre volte con una soluzione di KCl 10 normale ($7,4 \text{ g/dm}^3$), in modo da sostituire gli ioni Ca e Mg. Dopo il lavaggio con acqua, si disperde come nel caso precedente. Dopo questi trattamenti chimici è necessario procedere mediante un'energica dispersione meccanica per molte ore.

I metodi per determinare la granulometria delle frazioni fini sono molti (bilancia di sedimentazione, "pipetta di Anderson", levigatore di Appiani, *etc.*). Viene qui illustrato il metodo dell'idrometro (densimetro di Lambe, 1951). I *densimetri* sono costituiti da speciali galleggianti che si immergono in modo differenziato in funzione della densità della sospensione (Fig. 8).

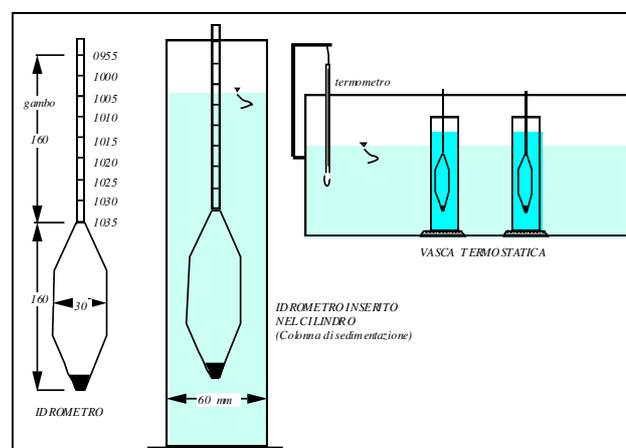


Fig. 8 - Densimetro di Lambe (1951).

Poiché la densità della sospensione aumenta verso il basso, esiste un *piano*, nella colonna di sedimentazione dove la densità sarà esattamente quella indicata dal densimetro, detto *piano di profondità effettiva*. La distanza di questo piano dalla superficie della sospensione è l'*altezza apparente di caduta* (h_a). Essa è leggermente superiore a quella effettiva "h" durante le immersioni temporanee, a causa dell'aumento di volume indotto dall'introduzione dell'idrometro, di una quantità pari a V/S , dove V è il volume del galleggiante e S è l'area della sezione della colonna di liquido. Le letture vengono eseguite a 15", 30", 1', 2', 3', 4', 15', 30', 1^h, 2^h, 3^h, 4^h, 8^h, 24^h. La "h", letta con riferimento al gambo dell'idrometro, e il tempo "t" permettono di ricavare "v", e quindi il diametro massimo delle particelle in sospensione:

$$D = [(18\eta_{\text{acqua}}) / (\rho_s - \rho_{\text{acqua}})]^{1/2} = [h_{\text{cm}} / t_{\text{minuti}}]^{1/2}$$

La proporzione di tali particelle si ricava dalla relazione:

$$N\% = G / (G-1) * V / W_s * \rho_{\text{acqua}} * (r - r_a) * 100$$

con: G = densità dell'idrometro; V = volume della sospensione (1000cc); W_s = densità del solido "secco"; r = lettura dell'idrometro in sospensione; r_a = lettura dell'idrometro in acqua (alla stessa temperatura della sospensione).

2.3 Porosità

La porosità reale è definita dal rapporto percentuale: $p_v\% = [V_v / V] * 100$ (V_v = volume dei pori; V = volume apparente del campione: v. Fig. 9). Poiché $V_v = V - V_s$, si ha: $p\% = (r_{\text{reale}} - r_{\text{apparente}}) / r_{\text{reale}} * 100 = (1 - C) * 100$, dove C esprime il grado di compattezza.

Nel caso di *aggregati incoerenti* si definisce una "porosità dei granuli dell'aggregato": $p\% = (V_v/V_g) * 100$, dove V_v = volume dei vuoti interni ai granuli e V_g = volume apparente dei granuli, e la percentuale dei vuoti: $v\% = (V_{int}/V_{agg}) * 100$ con V_{int} = vuoti intergranulari e V_{agg} = volume totale dell'aggregato, per cui:

$$p\% = [\rho_{apparente\ granuli} - \rho_{apparente\ aggregato}] / \rho_{apparente\ granuli}$$

L'indice dei pori delle rocce coerenti è dato dal rapporto $e = V_v/V_s$ (V_v = volume dei pori o dei vuoti intergranulari, V_s = volume della "parte" solida). Nel caso degli aggregati, si definisce un indice analogo, l'indice dei vuoti $i_v = V_{int}/V_g$ (V_{int} = vuoti intergranulari, V_g = volume apparente dei granuli). Da ciò:

$$C = [[\rho_{reale} - \rho_{apparente}] / \rho_{apparente};$$

$$i = [\rho_{apparente\ granuli} - \rho_{apparente\ aggregato}] / \rho_{apparente\ aggregato}$$

Da notare che la porosità è inversamente proporzionale alla grana e direttamente proporzionale alla "non sfericità" (da granuli perfettamente sferici a granuli molto "angolosi"). Questi fattori sono da considerare solo se i granuli non siano legati tra di loro. La cementazione, o comunque l'adesione tra granuli, determina la scomparsa di pori intergranulari (per es. arenarie e sabbie). Qualitativamente è necessario distinguere la *porosità primaria* da quella *secondaria*. La prima è propria della litogenesi (risultato dei fenomeni di accumulo, solidificazione e metamorfismo); la seconda si sviluppa attraverso processi di fratturazione, dissoluzione chimica, etc.

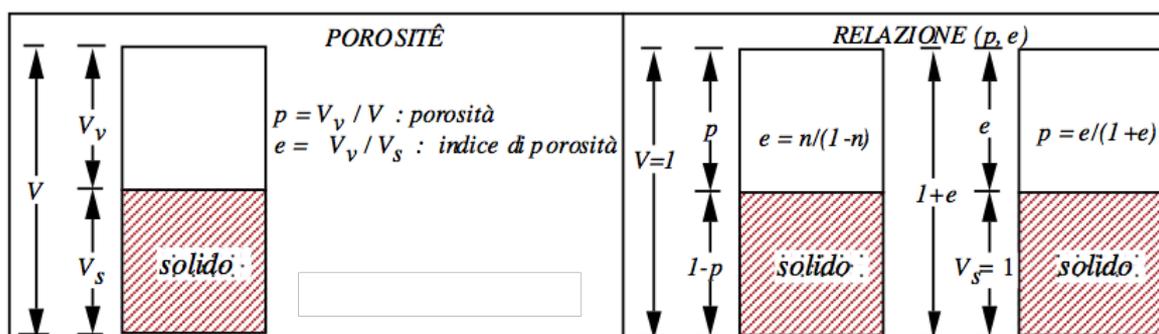


Fig. 9 - Porosità

Secondo Calvino (1966) le rocce, dal punto di vista della porosità, si possono classificare in: *estremamente porose* ($p > 20\%$), *molto porose* ($p = 10-20\%$), *abbastanza porose* ($p = 5-10\%$), *mediamente porose* ($p = 2,5-5\%$), *poco porose* ($p = 1-2,5\%$), *molto compatte* ($p < 1\%$) (Tab. 8).

Non sempre la porosità reale è una proprietà significativa dal punto di vista idraulico. Infatti i pori spesso non sono comunicanti fra loro, per cui una parte della roccia non viene interessata da eventuali fluidi permeanti. Si definisce quindi una *porosità apparente* (effettiva o *utile*): $P_{utile} = V_w/V_{totale}$ (V_w = volume dell'acqua di impregnazione completa) dove V_w si determina sottoponendo il provino ad una pressione d'acqua di 150 atm, dopo aver espulso l'aria mediante riscaldamento a bagnomaria. Se si opera a 4°C, numericamente si ottiene:

$$P_{utile} = V_w/V_{totale} = \text{Peso}_w / V_{totale}$$

Tabella 8 - Valori indicativi di porosità reale di terre e rocce (Calvino, 1966).

| MATERIALE | POROSITÀ % | MATERIALE | POROSITÀ % |
|-------------------|------------|------------------|------------|
| Ghiaie | 35,0 | Travertini | 5,0-12,0 |
| Sabbie (F 1-2 mm) | 37,0 | Calcari compatti | 0,4-2,0 |
| Sabbie (F 1-3 mm) | 41,0 | Tufi vulcanici | 20,0-30,0 |
| Limi | 35,0-45,0 | Gneiss | 0,4-2,0 |
| Argille | 45,0-50,0 | Graniti | 0,4-1,5 |
| Arenarie | 7,0-34,0 | Basalti | 0,2-0,9 |
| Argilloscisti | 0,4-10,0 | Serpentini | 0,1-0,6 |

La misura si esegue sul campione sottoposto alle condizioni sopracitate, col metodo della bilancia idrostatica:

$$P_{\text{utile}} = [P_{\text{secco}}/P_W]/V_{\text{totale}} - P_{\text{secco}}/V_{\text{totale}} = \rho_{\text{saturo}} - \rho_{\text{secco}}$$

La *porosità efficace* o *portata specifica* viene espressa dal rapporto tra il volume $V_{g \text{ sat}}$ di "acqua gravifica" del campione saturato per semplice immersione in acqua a pressione atmosferica e il volume totale del campione stesso:

$$P_g = V_{g \text{ sat}}/V_{\text{totale}}, \text{ da cui: } P_{\text{utile}} = P_g + (\text{acqua di ritenzione})$$

Con riferimento alle "rocce in posto", la porosità efficace viene anche detta *coefficiente di percolazione*.

2.3.1 Metodi

La determinazione della porosità o della percentuale dei vuoti consiste nella misura di masse volumiche reali o apparenti. Ciò implica la distruzione del campione. Se si intende conservare parte del campione, oppure interessa la permeabilità apparente o le dimensioni dei pori, si utilizzano altre tecniche. Si è accennato al fatto che si forza l'acqua a 150 atm per impregnare il campione. Però lo strumento più idoneo e più preciso, soprattutto per le misure dei micropori, è costituito dal *porosimetro a mercurio* (C. Erba, Spa). Se si vuole far penetrare il mercurio nel capillare è necessario applicare una pressione tanto più elevata quanto minore è il raggio del capillare r :

$$P(\text{pressione}) = (2 \text{ scosq})/r \quad (P = \text{kgf/cm}^2; s = 484 \text{ dine/cm a } 25^\circ\text{C}; q = 141,3^\circ)$$

da cui si può ricavare il raggio del capillare $r (\text{\AA}) = 75000/P$.

Il porosimetro a mercurio misura quindi, oltre alla porosità, anche le dimensioni dei pori. Nel porosimetro Carlo ERBA i campioni vengono trattati sotto forma di cubetti di un cm di lato. Dapprima vengono introdotti in un dilatometro in vetro, la cui parte superiore è costituita da un tubo mobile con sezione calibrata costante. Con un dispositivo apposito i cubetti (essiccati a 110°C) vengono degassati, mentre il dilatometro viene riempito di mercurio. Per i pori più piccoli è necessario esercitare una pressione sul mercurio (Fig. 10) la quale viene applicata al dilatometro posto in una piccola autoclave. Il mercurio contenuto nel dilatometro e che riempie in parte il tubo calibrato sovrastante, viene toccato da un ago collegato con un meccanismo di avanzamento elettrico. Pertanto se un aumento di pressione fa diminuire il livello di mercurio, l'ago avanza, ristabilendo il contatto. Questo avanzamento è collegato con un registratore circolare sul quale compare il livello di mercurio (in ordinata). La pressione è applicata con due pistoni, l'uno per le "basse" pressioni (1-100 kgf/cm^2), l'altro per le alte pressioni (100-1000 kgf/cm^2). Le pressioni si leggono in ascissa. Vengono registrate da due curve, l'una di bassa, l'altra di alta pressione. I dati si possono riportare in curve cumulative della ripartizione dei volumi dei pori in funzione del loro raggio di entrata.

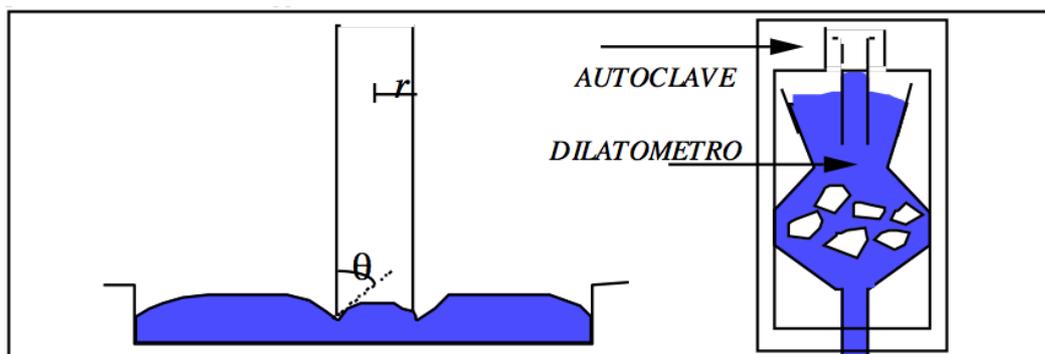


Fig. 10 - Schema essenziale relativo al porosimetro a mercurio (v. testo).

2.4 Capacità di assorbimento

L'attitudine ad assorbire acqua di un materiale naturale (in posto o in opera), in senso molto ampio viene definita *capacità di assorbimento*. I pori con diametro $< 0,2 \mu\text{m}$ e le fessure $< 0,1 \mu\text{m}$ si dicono *subcapillari*; pori

compresi tra 0,2 e 500 μm sono detti *capillari*; pori e fessure con diametri maggiori vengono definiti *supercapillari*.

L'acqua contenuta in un materiale litico può essere distinta secondo quattro tipi: "acqua di adsorbimento", "pellicolare", "capillare" e "gravifica".

2.4.1 Acqua di adsorbimento

È fissata nelle cavità submicroscopiche dei granuli (superficiali o interne) per effetto attrattivo di legami non saturi sulle molecole bipolari di acqua, oppure negli spazi "interstrutturali", come nelle zeoliti e nelle argille. È difficilmente eliminabile e bisogna ricorrere a un riscaldamento prolungato a temperatura relativamente elevata. La *igroscopicità* è un fenomeno di adsorbimento nei riguardi del vapor d'acqua e la *deliquescenza* si osserva quando il fenomeno risulta così intenso da portare il solido in soluzione acquosa.

2.4.2 Acqua pellicolare

Sopra l'acqua igroscopica si forma un altro velo d'acqua, detta *pellicolare*, per fenomeni di adesione superficiale ("bagnatura"). Questo tipo di acqua può essere rimosso mediante centrifugazione e, come la precedente, è insensibile alla forza di gravità e non trasmette pressioni di tipo idrostatico. Se la roccia è incoerente, la sua quantità è inversamente proporzionale alla granulometria.

2.4.3 Acqua capillare

È fissata negli spazi tra granulo e granulo per effetto combinato della adesione alle superfici granulari e della propria tensione superficiale. Può costituire un insieme continuo o formare delle masserelle isolate. Può anche muoversi per azione della gravità e quando è continua trasmette le pressioni idrostatiche. Quando è "isolata" in genere forma attorno al contatto tra due granuli un anello ("anello pendulo") e si parla di stato di saturazione "*pendulare*". Quando è continua, anche se con percorso tortuoso, lo stato di saturazione si dice "*funicolare*".

Il fenomeno della capillarità è molto importante nelle rocce a contatto con acqua, sia nelle costruzioni sia nei terreni "naturali". Nelle costruzioni provoca non solo la comparsa di zone umide, ma anche il movimento di sali che producono aggressioni chimiche. È ovvio che le rocce più assorbenti sono quelle con pori abbondanti e piccoli.

2.4.4 Acqua gravifica

L'acqua gravifica riempie i pori maggiori, è soggetta alla gravità e si muove in funzione di spinte idrostatiche. Può quindi essere "pompata" dalla roccia o scola spontaneamente dal campione posto a "sgocciolare". In riferimento alle rocce in posto, si usa il termine *capacità di percolazione* per indicare l'attitudine di un terreno saturo d'acqua a cederla per effetto della gravità, cioè l'attitudine a perdere acqua gravifica. L'acqua gravifica può essere costituita in parte da acqua capillare (Fig. 11).

Si definisce come *acqua di ritenzione* o di *ritenuta* la somma dell'acqua capillare e dell'acqua di adsorbimento, mentre il *coefficiente di ritenzione* (K_r) viene definito da:

$$K_r = V_{\text{reale}}/V_{\text{tot}} \%$$

Se il campione viene essiccato a 110°C e viene poi immerso in atmosfera satura d'acqua, si definisce *coefficiente igroscopico* il rapporto: $K_{\text{igroscopico}} = P_w/P_s$ (P_w = peso dell'acqua, P_s = peso del campione secco). Il *contenuto naturale dell'acqua* è definito dal rapporto tra il peso dell'acqua contenuta nel campione e il peso della parte solida essiccata a 110°C:

$$W = (P_{\text{acqua}}/P_{\text{solido essiccato}})\%.$$

L'acqua contenuta in un materiale, in posto o meno, può essere dunque suddivisa in due porzioni: *l'acqua di ritenzione* e *l'acqua gravifica*. Se il campione è saturo d'acqua la somma delle due quantità è uguale alla porosità apparente.

Quando il campione è saturo viene definito come *coefficiente di imbibizione il rapporto*:

$$W_{\text{saturazione}} = P W_{\text{saturazione}} / P_{\text{solido essiccato}}$$

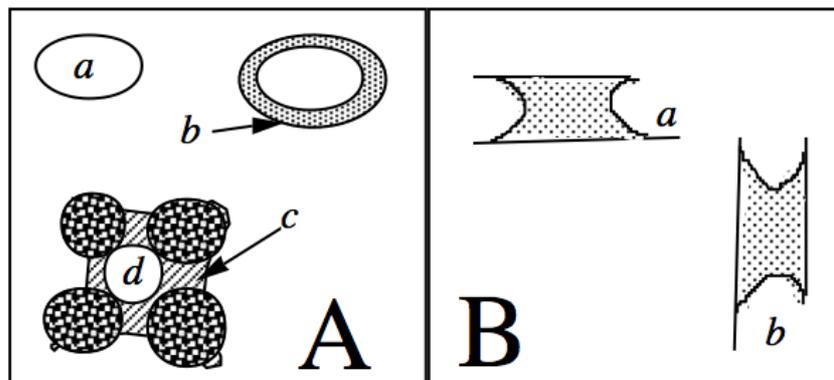


Fig. 11 - A) Acqua adsorbita (a); acqua pellicolare (b); acqua gravifica (c); acqua capillare isolata (d); B) Equilibrio indifferente (a) e acqua capillare soggetta a gravità (b).

La determinazione di $W_{\text{saturazione}}$ è molto importante nella caratterizzazione delle proprietà delle rocce per usi edili. Il valore dipende dalla pressione d'acqua esercitata e dal tempo di immersione. In genere 100 ore di immersione a pressione atmosferica sono sufficienti per saturare un campione al 90% (*coefficiente di imbibizione convenzionale*; Tab. 9).

Tabella 9 - Coefficienti di imbibizione convenzionale (CIC) di alcuni tipi di rocce italiane.

| TIPO DI ROCCIA | CIC | TIPO DI ROCCIA | CIC |
|------------------------|-----------|-------------------|----------|
| Argilla Soffice | 70,0 | Calcari | 0,2-10,0 |
| Argilla Compatta | 22,0 | Calcari e Doloie | 0,2-0,5 |
| Sabbia Sciolta | 32,0 | Ardesie | 0,5-1,8 |
| Sabbia Densa | 16,0 | Graniti e Gabbri | 0,2-0,5 |
| Arenaria | 0,2-9,0 | Gneiss | 0,2-0,6 |
| Calcari "Tufacei" | 25,0 | Anfiboliti | 0,1-0,4 |
| Travertino | 2,0-5,0 | Rioliti E Porfidi | 0,2-0,7 |
| Tufo Vulcanico | 25,0-50,0 | Basalti Compatti | 0,1-0,3 |
| Conglomerato Cementato | 6,0-12,0 | | |

2.5 Permeabilità

Viene definita come l'attitudine dei materiali a lasciarsi attraversare dai fluidi.

2.5.1 Permeabilità all'acqua

Viene descritta dalla relazione di Darcy: $v = k \cdot i$, dove "v" è la velocità di permeazione, "k" il coefficiente di permeabilità e "i" il gradiente idraulico. Il coefficiente idraulico è un numero adimensionale che rappresenta la differenza di carico piezometrico tra due sezioni della corrente di flusso rapportata alla distanza fra le due sezioni (Fig. 12). Ne consegue che k ha le dimensioni di una velocità.

La relazione di Darcy è applicabile a situazioni in cui la saturazione del materiale supera l'85% e il flusso è laminare. In caso di flusso turbolento, o turbolento-laminare (rocce fessurate o sistemi carsici) la relazione è del tipo: $v = k(i)^{1/2}$.

Il *coefficiente di permeabilità* dipende dalla tessitura del mezzo poroso e dalla viscosità del fluido. In generale si ha una correlazione significativa con la grana, se il materiale è sciolto. Il tentativo sperimentale più noto per correlare il coefficiente di permeabilità k con le caratteristiche del mezzo poroso e del fluido ha dato luogo alla formulazione di Hazen (1892):

$$k = 0,00151 \gamma \cdot D_c^2 / \mu \text{ (cm/s)}$$

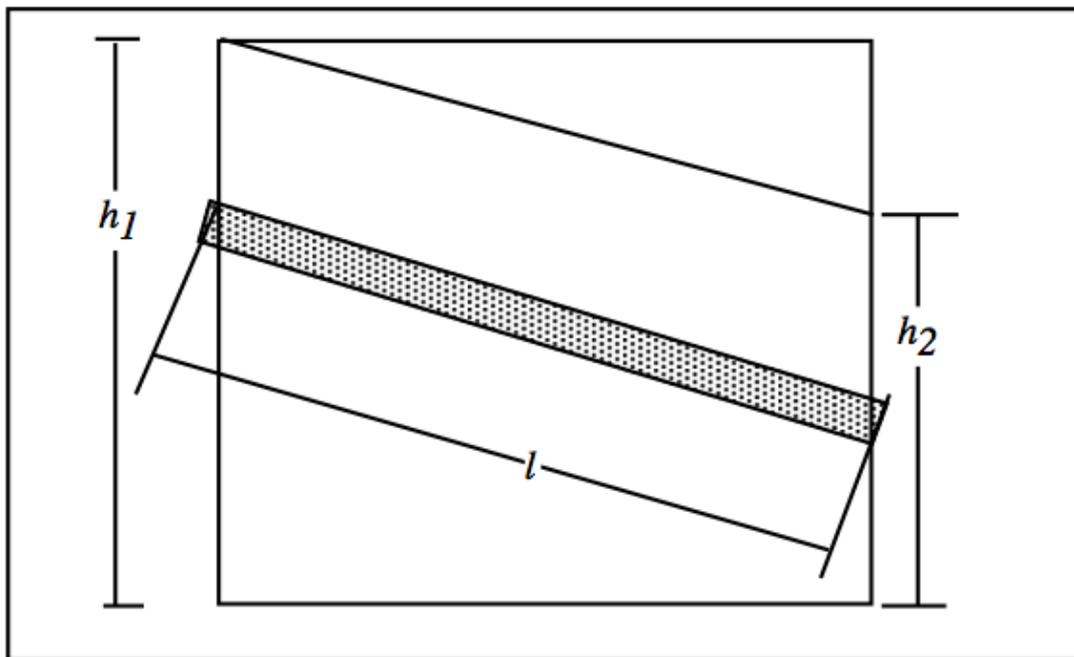


Fig. 12 - Gradiente idraulico: $i = (h_1 - h_2) / l$

dove D_e è il cosiddetto *diametro efficace*, cioè la lunghezza del lato del setaccio che, nelle analisi granulometriche di un mezzo incoerente, trattiene il 90% dei granuli. In Tab. 10 vengono riportati i gradi di permeabilità delle rocce coerenti e incoerenti più comuni.

Tabella 10 - Gradi di permeabilità di rocce coerenti e incoerenti comuni.

| $K (Cm/S)$ | 10^3 | 10 | 10^{-1} | 10^{-3} | 10^{-5} | 10^{-7} | 10^{-9} |
|-----------------------|---------------|------|--|---|--------------------|--------------|-----------|
| Grado di permeabilità | molto alto | alto | medio | basso | molto basso | impermeabile | |
| | ghiaia pulita | | sabbia pulita miscele di ghiaia e sabbia | Sabbia fina limi miscele di sabbia, limi e argilla | argille | | |
| | | | | | argilloscisti | | |
| | | | | | quarzite gabbro | | |
| | | | | granito basalto marmo | | | |
| | | | arenarie calcari argille fessili | | | | |

2.5.2 Metodi

Gli strumenti di laboratorio atti allo scopo sono i *permeametri* (a carico costante o variabile; Fig. 13).

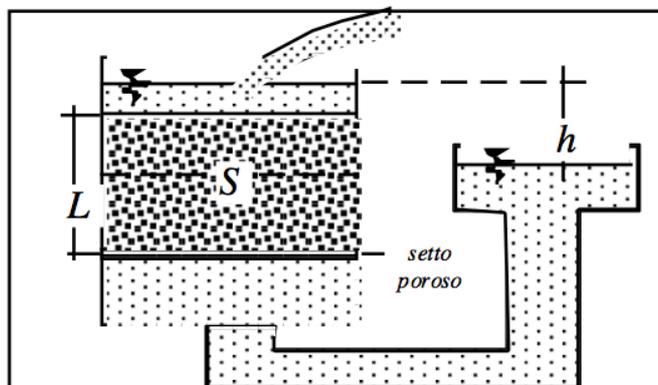


Fig. 13 - Schema di permeametro a carico costante (cf. anche Fig.15)

Permeametri a carico costante

Vengono usati per materiali a permeabilità medio-elevata ($k > 10^{-3}$). Se "S" è la sezione trasversale in m^2 del permeametro (Fig. 13), C il volume in m^3 di acqua raccolta nel tempo "t" e "h" il carico piezometrico, si ha:

$$Q = C/t = \text{portata} (m^3s^{-1}); \text{ e } Q/S = v \text{ (portata per unità di superficie),}$$

Essendo il gradiente idraulico $i = h/L$, per la relazione di Darcy, $k = v/i$, si ottiene:

$$k = (Q/S) \cdot (L/h) = (Q/S) \cdot (i) \text{ (ms}^{-1}\text{)}$$

Permeametri a carico variabile

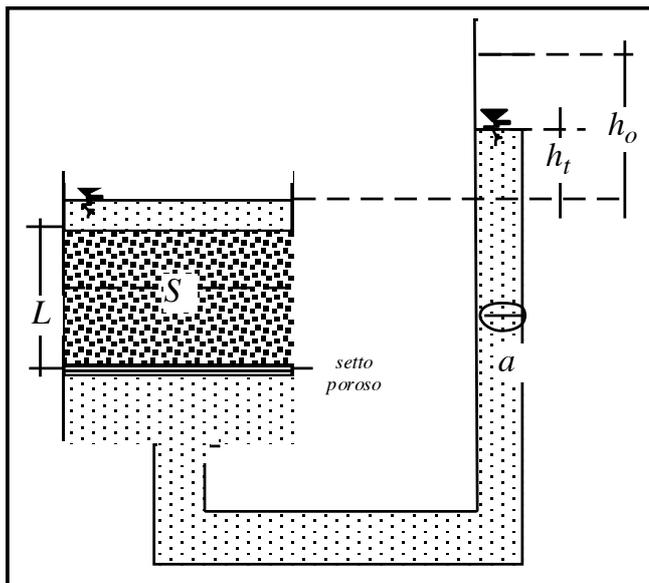
Vengono impiegati su materiali a bassa permeabilità (sino a $k = 1 \text{ cms}^{-1}$). nel tempo dt l'acqua del piezometro si abbassa di dh, per cui la quantità di acqua che attraversa la superficie S (Fig. 14 e 15) è $C = a dh$. La portata per unità di superficie sarà: $Q/S = (a/dt) (dh/S) = v$, essendo $Q = a (dh/dt)$ Per la relazione di Darcy si ha $v = ki$, dove $i = h/L$, per cui:

$$k = (v/i) = (a/dt)(dh/S)(L/h) = [(aL)/(Sdt)](dh/h),$$

e nel tempo t:

$$k = (aL) / (tS) \int_{h_2}^{h_1} (1/h) dh = (aL) / (tS) \ln(h_0 / h_1) \text{ (m/s)}$$

NB.: per rocce incoerenti a bassissima permeabilità si usano metodi indiretti (prove edometriche) che trovano una più conveniente collocazione nei Corsi di Geotecnica (cf. Lancelotta, 1987).



a = sezione del tubo di vetro
 S = sezione del provino (m^2)
 L = lunghezza del provino (m)
 h_0 = carico iniziale (m)
 h_t = carico finale (m)

Fig. 14 - Schema di permeametro a carico variabile (cf. anche Fig.15)

| | |
|---|---|
| <p>PERMEAMETRI A CARICO COSTANTE PER TERRENI DI ALTA PERMEABILITÀ</p> <p>$H = h_1 - h_2$ $q = \text{cost}$ livello costante campione area A filtro di sabbia piastra porosa p. riferimento quote piezometriche</p> <p>Si realizzano le condizioni della esperienza di Darcy: $K = (Lq)/(AH)$ Noti L ed A si misurano q e H</p> | <p>PERMEAMETRI A CARICO VARIABILE PER TERRENI DI BASSA PERMEABILITÀ</p> <p>livello variabile $t = t_0$ t $t + dt$ t_1 H_0 H H_1 livello costante campione area A filtro di sabbia piastra porosa p. riferimento quote piezometriche</p> <p>Se dà il volume che filtra nel tempo dt, deve essere per la continuità: $dv = K(H/L) A dt = - a dH$ Separando le variabili e integrando tra $t=0$ e un generico t_1: $K(A/L) \int_0^{t_1} dt = - a \int_{H_0}^{H_1} (dH/H)$ da cui: $K = (La)/(At) \ln(H_0/H_1)$ Noti L, A, a e H_0 si misurano t_1 e H_1</p> |
| <p>Per terreni di media permeabilità con la PROVA di CAPILLARITÀ ORIZZONTALE</p> <p>$t=0$ t $x(t)$ pressione atmosferica h_1 h_c h_2 p. riferimento quote piezometriche</p> <p>In un campione inizialmente asciutto immerso in un liquido, questo si muove per capillarità sotto un gradiente piezometrico che, se si trascura il piccolo battente ha la seguente espressione: $i = (h_1 - h_2)/x - h_c/x$</p> <p>Per la legge di Darcy $v_f = dq/dt = K h_c/x$; $x^2 = (2K/n) h_c t + c$; per $t=0, x=0$ } $c=0$</p> <p>quindi $x^2 = (2K/n) h_c t = mt$; m e quindi K si ricavano dalla misura della $x(t)$ utilizzando le relazioni $h_c(n)$</p> | <p>DIFFICOLTÀ ED ERRORI SPERIMENTALI</p> <p>(*) nelle sabbie e ghiaie è difficile il prelievo di campioni intatti e spesso si procede ricostituendo campioni rappresentativi in laboratorio. (*) necessità di tener conto dell'anisotropia nei terreni fittamente stratificati come le argille con intercalazioni di sabbia (*) limitazioni gradiente piezometrico $i_0 < i < i_c$; i_c = gradiente critico (sifonamento) i_0 = gradiente minimo per l'inizio della filtrazione (*) effetti chimici sulla fase solida (*) effetti sulla presenza di bolle d'aria per variazioni di temperatura e pressione (*) perdite di carico nei filtri (*) evaporazione metalli induriti per la valutazione della permeabilità (*) da relazioni semiempiriche con la composizione granulometrica e la porosità (*) dall'interpretazione delle curve cedimenti-tempo con la teoria della consolidazione</p> |

Fig. 15 - Misura della permeabilità in laboratorio.

Permeabilità all'aria

Ha interesse per le rocce messe in opera. Infatti attraverso muri non intonacati si ha generalmente passaggio di aria per effetto della differenza di temperatura tra esterno ed interno. La ventilazione naturale può

anche quadruplicarsi per effetto del vento, o può diminuire sino a dimezzarsi, a causa della pioggia, se questa ostruisce parzialmente i pori. Valori indicativi della quantità di aria (m³) passanti in un'ora per un m² di superficie e per uno spessore di 72 cm per ogni grado di differenza di temperatura (T °C), sono i seguenti (Calvino, 1966): "tufo" calcareo, 3,64; mattoni, 2,83; arenaria 2,32; calcare, 1,69 m³/h.

CAPITOLO 3 - PROPRIETÀ TERMICHE

3.1 Punto di fusione

Il punto di fusione rappresenta una proprietà fondamentale per alcuni impieghi dei materiali naturali, in particolare nel campo dei refrattari, del cemento e delle ceramiche.

Trattando questa proprietà è necessario conoscere il comportamento delle sostanze solide sottoposte a riscaldamento. Infatti non tutte le sostanze solide sottoposte a riscaldamento presentano un vero punto di fusione, altre si comportano in modo particolare. Ad esempio alcune sostanze ad alta temperatura diventano "plastiche" per cui non è facile determinare il vero passaggio di fase (per es. il quarzo). Altre sostanze si dissociano a temperature relativamente moderate liberando una fase gassosa e lasciando di solito un residuo refrattario. In questo caso può interessare sia la temperatura di dissociazione, sia quella di fusione del residuo.

Altre sostanze fondono incongruentemente, producendo un liquido che non ha la loro composizione e che contiene un residuo solido "complementare" che comincia a fondere solo dopo che si è dissociata totalmente la sostanza di partenza (es.: K-feldspato \leftrightarrow leucite + liquido).

Sulla base del *grado di fusibilità* si possono distinguere le seguenti categorie di sostanze: *molto fusibili* (100-400°C); *facilmente fusibili* (400-700°C); *fusibili* (700-1000°C); *difficilmente fusibili* (1000-1300°C); *molto difficilmente fusibili* (1300-1600°C); *infusibili* (< 1600°C).

In Tab. 11 vengono riportate le temperature di fusione dei minerali più importanti, le temperature relative a fusione incongruente, di dissociazione e fusione del residuo dei minerali che non presentano un vero punto di fusione.

Nel caso di sistemi polifase (come ad esempio le rocce), una definizione del punto di fusione è ancora più aleatoria, e, in ogni caso, si tratta di punti di inizio di fusione (che si svolge in un ampio intervallo di temperatura).

Campo di vetrificazione

Viene così definito l'intervallo di temperatura compreso tra la comparsa dei primi prodotti della fusione (gocce di liquido) e l'estensione del fenomeno sino a che la sostanza in esame comincia a perdere la forma iniziale.

Misura della temperatura

In campo industriale vengono effettuate con coppie termoelettriche, con pirometri ottici, con termometri a dilatazione, a resistenza, *etc.* e con "Coni Pirometrici Standard" o "Coni Seger" (*cf.* Fig. 15A e Caruso, 2003). Questi ultimi sono piccoli coni confezionati con sostanze standard che diventano "molliti" a temperatura prefissata; la temperatura di fusione, o di caduta, corrisponde a quella necessaria per far piegare la punta del cono sino a lambire la base su cui è appoggiato.

Il numero del cono che si "piega" ad una data temperatura rappresenta la temperatura stessa (*cf.* Comin-Chiaramonti, 1998). I coni coprono un intervallo di temperature compreso tra 600 e 2000°C circa e sono poco più di una quarantina.

Tabella 11 - Fusione incongruente: "punti" e intervalli di dissociazione relativi ad alcuni minerali comuni.

| Fusione | T°C | | T°C | | T°C |
|--|---|---------------------|---|--------------------------|-----------|
| Allumina | 2050 | <i>Grossularia</i> | 1345 | Orpimento | 300 |
| Anidrite | 1450 | Halite | 801 | Realgar | 307 |
| Anglesite | 1170 | Ilmenite | 1400 | Rame | 1083 |
| Antimonite | 546 | Leucite | 1686 | Rutilo | 1825 |
| Argento | 961 | Nefelina | 1526 | Silice | |
| Argentite | 825 | Magnetite | 1597 | <i>Quarzo</i> | 1470 |
| Baritina | 1580 | Molibdenite | 1185 | <i>Tridimite</i> | 1670 |
| Berillo | 2450-2585 | Mullite | 1850 | <i>Cristobalite</i> | 1713 |
| Cassiterite | 1127 | Olivine | | Silvite | 776 |
| Celestina | 1650 | <i>Forsterite</i> | 1890 | Spinello | 2135 |
| Criolite | 1000 | <i>Fayalite</i> | 1205 | Solfo | 112,8 |
| Calce | 2570 | Plagioclasa | | Stagno | 232 |
| Fluorite | 988 | <i>Albite</i> | 1118 | Wollastonite | 1544 |
| Galena | 1114 | <i>Anortite</i> | 1543 | Titanite | 1382 |
| Giadeite | 1000-1060 | Periclasio | 2800 | Pirite | 1171 |
| Grafite | 4827 | Piombo | 327,5 | Platino | 1772 |
| Granati | | Pirosseni | | Oro | 1064 |
| <i>Piropo</i> | 1525 | <i>Diopside</i> | 1391 | Zircone | 2220-2550 |
| <i>Almandino</i> | 1130 | <i>Hedembergite</i> | | | |
| Fusione Incongruente | | | | | |
| K-Feldspato | 1150° = Leucite + Liquido | | Totalmente fuso A | 1530°C | |
| Enstatite | 1557° = Forsterite + Liquido | | Totalmente fuso A | 1580°C | |
| TEMPERATURE DI DISSOCIAZIONE (°C) | | | | | |
| Calcite | 898,6° = CaO + CO ₂ , | | fusione di CaO a 2570 in 100% CO ₂ a 1 bar | | |
| Aragonite | a 520° si trasforma in calcite, | | poi come sopra | | |
| Siderite | 500° = FeO + CO ₂ , | | fusione di FeO a 1380° | | |
| Magnesite | 402-480° = MgO + CO ₂ , | | fusione di MgO a 2800° | | |
| Dolomite | 500-800° = MgO + CaCO + CO ₂ , | | fusione di CaO + MgO a 2300-2490° | | |
| Andalusite | 1325-1410° = Mullite + SiO ₂ | | fusione tra 1595 e 1850° | | |
| Cianite | 1000-1325° = Mullite + SiO ₂ | | fusione tra 1595 e 1850 | | |
| Sillimanite | 1345-1550° = Mullite + SiO ₂ | | fusione tra 1595 e 1850 | | |
| Serpentino | 600-660° = Perdita H ₂ O; | | 800-830° dissociazione; | fusione tra 1557 e 1780° | |
| Caolinite | 600° = Perdita H ₂ O; | | 950° dissociazine; | fusione tra 1595 e 1800° | |
| Illite | 500° = Perdita H ₂ O; | | 850° dissociazine; | fusione tra 950 e 1300° | |
| Montmorillonite | 400-950° = Perdita H ₂ O; | | 950° dissociazine; | fusione tra 950 e 1300° | |

TEMPERATURA DI FUSIONE

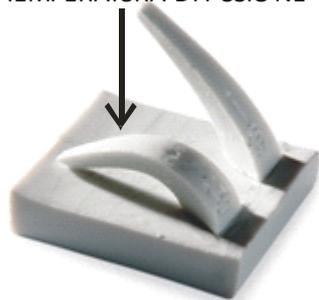


Fig. 15A - Coni di Seger

3.2 Conduttività termica

È la quantità che esprime la capacità di un materiale di propagare calore. L'unità più usata viene espressa nel sistema cgs: *conduttività termica* = cal/cm s °C, ed è la quantità di calore (cal) che fluisce in un secondo attraverso un cm² di superficie sotto un gradiente di temperatura di 1°C per cm di spessore.

Si consideri una lastra a facce piane e parallele (Fig. 16); le due superfici esterne abbiano temperature q_0 e q_1 , rispettivamente. In tale situazione (postulato di Fourier), la quantità di calore che passa nel tempo " dt " attraverso " dS " nel senso delle temperature decrescenti e nella direzione normale a " dS ", risulta:

$$[1] dQ = k \cdot \text{grad } \theta \cdot dS \cdot dt = -k \cdot \frac{d\theta}{dn} \cdot dS \cdot dt,$$

dove Q è la quantità di calore, "n" rappresenta una distanza misurata lungo la linea di flusso nel senso delle temperature decrescenti, "k" è una costante caratteristica del corpo che ne misura la *conduttività termica interna*.

Assumendo dQ, dS e dt costanti la [1] diventa : $k (dq/dn) = \text{costante e}$:

$$[2] Q = k \cdot S \cdot t \cdot \frac{\theta_0 - \theta_1}{h}$$

che rappresenta la quantità di calore che attraversa l'area finita S del muro nel tempo t. Da ricordare che nei mezzi *anisotropi* k è funzione della direzione. Nella Tab. 12 vengono riportati i valori di conduttività termica di alcuni materiali.

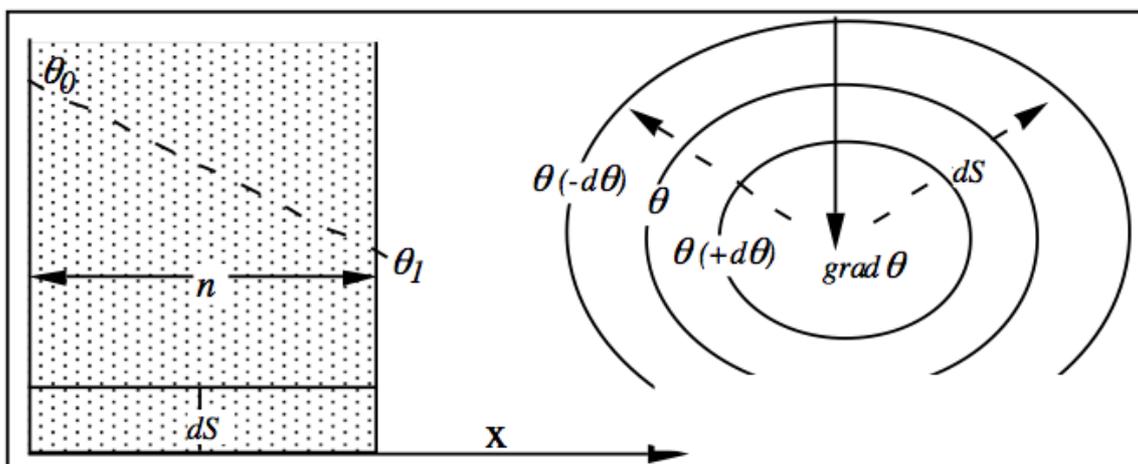


Fig. 16 - Schema relativo alla conduttività termica di un "muro"

Le differenze di comportamento termico delle rocce sono molto sensibili alle caratteristiche di *tessitura* : la conduttività è in generale inversamente proporzionale alla porosità reale e proporzionale al diametro medio dei pori. Cioè risultano più *coibenti* le rocce a pori fitti, minuti e indipendenti, delle rocce compatte o con pori ampi intercomunicanti. Infatti in ciascun poro sufficientemente piccolo per ostacolare i moti convettivi, o isolato dagli altri, è presente aria praticamente "in quiete" ($k=0,00006$) che abbassa la conduttività del sistema aria-roccia. Se la roccia è *umida*, la conduttività aumenta in funzione del contenuto d'acqua dei pori: una sabbia con il 7% di umidità presenta $k=0,003$, se satura $k=0,007$. Da ricordare infine che nelle rocce stratificate o scistose la conduttività è massima parallelamente ai piani di stratificazione o scistosità ("verso"), minima in direzione perpendicolare.

Tabella 12 - Valori di conduttività termica in cal/cm s °C.

| MATERIALE | CONDUTTIVITÀ | MATERIALE | CONDUTTIVITÀ |
|------------------|---------------|-------------------|---------------|
| Calcite | 0,005—0,015 | Sabbie asciutte | 0,0008—0,0009 |
| Argille asciutte | 0,002—0,003 | Arenarie asciutte | 0,002—0,003 |
| Argille umide | 0,003—0,004 | Arenarie umide | 0,005—0,007 |
| Feldspati | 0,005 | Basalti | 0,003—0,007 |
| Gneiss | 0,005—0,006 | Trachiti | 0,002—0,005 |
| Graniti | 0,008—0,010 | Argilloscisti | 0,0047—0,0057 |
| Gessi | 0,002—0,006 | Tufi vulcanici | 0,001—0,004 |
| Ghiaccio | 0,005—0,008 | Arenarie quarzose | |
| Calcari | 0,005—0,007 | (secche) | 0,001—0,003 |
| Marmi | 0,0009—0,0018 | (umide) | 0,005—0,007 |
| Miche | 0,005—0,009 | Acqua | 0,0015 |
| Porfidi | | | |

3.2.1 Misura dell'anisotropia di conduttività

Si foggia un cubetto di roccia ritagliato normalmente alle superfici di discontinuità e lo si spalmi di cera. Appoggiando una punta metallica arroventata la fusione si propaga secondo un'ellisse allungata al "verso" ed il rapporto tra i due assi può variare da 1,1 a 1,8.

3.3 Isolanti termici (e acustici)

Nell'industria trovano applicazione materiali molto porosi e leggeri (10-500 kg/m³) come isolanti termici (e al tempo stesso come coibenti acustici e antivibranti), sia allo stato "sciolto" che in diversi stati di aggregazione (gommapiuma, polistirolo espanso, lana di vetro, fibre di legno, sughero, *etc.*). Tra i prodotti litici vengono o venivano utilizzati la pomice ($k=0,0003$), l'amianto ($k=0,0005$), la perlite ($k=0,0001$), la vermiculite ($k=0,0001$), la "lana di basalto" ($k=0,0001$). La *pomice* è costituita da un prodotto vulcanico di tipo liparitico o trachitico, a struttura vetrosa, di tessitura cellulare, che si rinviene in strati o in frammenti entro le formazioni piroclastiche. Viene impiegata "tal quale", previa riduzione meccanica in granuli ed eventuale agglomerazione con leganti. La pomice italiana proviene soprattutto da Lipari. Pomici artificiali si ricavano per riscaldamento attorno ai 1000°C di sabbia grossolana ottenuta per macinazione delle *perliti* (vetri vulcanici dalla caratteristica fessurazione microscopica in "gusci" sferoidali simili a perle). Per effetto del calore i granuli vetrosi sprigionano materie volatili (acqua, gas) e si espandono in globuletti spugnosi, aumentando di volume 15-20 volte (il peso di volume si abbassa sino a valori inferiori a quello delle pomici naturali). La *vermiculite* costituisce il prodotto di alterazione idrotermale di biotite o flogopite. L'acqua "inter-strato" e l'ossidazione del Fe bivalente a trivalente, provocano col riscaldamento la dilatazione del minerale, e le lamelle si gonfiano a "fisarmonica" sino a raggiungere un volume 16 volte maggiore dell'originario. La vermiculite espansa si presta alla confezione di pannelli prefabbricati di cemento. Le lane di roccia si possono produrre da diversi tipi di roccia per trafilazione successiva a fusione. Basalti, marne arenacee, talco possono costituire i materiali di impiego. Le fibre (ottenute colando la roccia fusa sull'orlo di un disco metallico ad asse verticale, ruotante a velocità elevata: la forza centrifuga sfilaccia e frantuma il getto fuso proiettandolo in tutte le direzioni; lungo le traiettorie i filamenti, dapprima liquidi, poi plastici, si stirano e quindi, solidificati per raffreddamento, vengono aspirati da un camino e riuniti) vengono adoperate sciolte in materassi cuciti o in pannelli agglomerati con resine.

3.4 Capacità termica

Si può definire come la proprietà dei materiali di immagazzinare o cedere calore. Essendo k la capacità termica [$= \text{cal}/^\circ\text{C} = \text{cM}$ (calorie per massa)], si definisce il *calore specifico* $= k/M = c$ ($\text{cal}/\text{g}^\circ\text{C}$), cioè il calore specifico è direttamente proporzionale all'energia fornita al sistema per portare un dato materiale alla temperatura $t^\circ\text{C}$. La definizione di *caloria* (quantità di calore Q necessaria per aumentare da 14,5 a 15,5°C la temperatura di un grammo di acqua o di un kg di acqua, *piccola caloria* (cal) e *grande caloria* (Cal), rispettivamente) suggerisce le modalità di misura della quantità di calore: fare assorbire integralmente il calore da una quantità d'acqua, determinandone la variazione di temperatura: un corpo di massa M , alla temperatura " t " venga immerso in acqua con temperatura t_0 ; dopo un certo tempo acqua e corpo avranno assunto una temperatura uniforme " t_1 ", intermedia tra t_0 e t . Se C è il calore specifico medio tra t_1 e t , il corpo ha ceduto calore $Q = MC (t - t_1)$ e indicando con K la capacità termica complessiva del recipiente e con c il calore specifico medio dell'acqua tra t_0 e t_1 , si ha: $Q = (mc + K) (t_1 - t_0)$, da cui $MC (t - t_1) = (mc + K) (t_1 - t_0)$ e, in definitiva:

$$MC = (mc + K) (t_1 - t_0) / (t - t_1).$$

I calori specifici di alcuni materiali sono riportati in Tab. 13.

3.5 Dilatazione termica

Il volume dei corpi varia con la temperatura. Si definisce pertanto come dilatazione termica lineare il rapporto $(Dl/l)/Dt^\circ$ e come dilatazione termica di volume il rapporto $(DV/V)/Dt^\circ$. In Tab. 14 vengono riportate le variazioni % di volume per riscaldamento a partire da 20°C, sino alle temperature indicate, di alcuni materiali.

Tabella 13 - Calori specifici [cal/(G°C)] di alcune sostanze

| MATERIALE | CALORE SPECIFICO | MATERIALE | CALORE SPECIFICO |
|---------------|------------------|------------|------------------|
| Acqua (15°) | 1,0000 | Quarzite | 0,167-0,225 |
| Aria | 0,2404 | Caolino | 0,222 |
| Ferro | 0,106 | Granito | 0,132-0,222 |
| Alluminio | 0,215 | Gneiss | 0,176-0,240 |
| Rame | 0,092 | Ardesia | 0,170 |
| Argento | 0,057 | Scisti | 0,185 |
| Gesso | 0,245 | Marmi | 0,185-0,210 |
| Argilla umida | 0,360 | Serpentino | 0,208 |
| Limo | 0,540 | Basalto | 0,150-0,213 |
| Sabbia fine | 0,230 | Calcarea | 0,150-0,240 |
| Arenaria | 0,174-0,222 | Dolomia | 0,174 |

Tabella 14 - Variazione % di volume per riscaldamento a partire da 20°C.

| MATERIALE | 100°C | 200°C | 400°C | 600°C |
|--------------|--------|--------|--------|--------|
| Acciaio | 0,270% | 0,600% | 1,470% | 2,430% |
| Alluminio | 0,562 | 1,317 | 3,049 | 5,115 |
| Rame | 0,425 | 0,976 | 2,110 | 3,338 |
| Corindone | 0,143 | 0,354 | 0,858 | 1,400 |
| Quarzo | 0,360 | 0,780 | 1,890 | 4,520 |
| Ortoclasio | 0,049 | 0,140 | 0,480 | 0,900 |
| Plagioclasii | 0,130 | 0,340 | 0,710 | 1,110 |
| Diopside | 0,150 | 0,410 | 0,950 | 1,530 |
| Olivine | 0,205 | 0,500 | 1,160 | 1,880 |
| Calcite | 0,105 | 0,285 | 0,765 | 1,395 |
| Gesso | 0,544 | 2,118 | 4,935 | = |

3.6 Resistenza al fuoco

La resistenza meccanica e la coesione delle rocce subiscono in generale una diminuzione quando siano sottoposte all'azione del calore. Si dicono refrattari i materiali che resistono al fuoco senza disgregarsi. I requisiti che favoriscono la refrattarietà in un materiale sono la grana fine, la piccolezza e l'uniformità dei pori (tali da consentire la dilatazione dei singoli minerali), l'abbondanza dei minerali ad alto punto di fusione.

Come materiali da costruzione le rocce carbonatiche (calcari e dolomie) o rocce con quantità sensibili di carbonati (oficalci, arenarie a cemento calcarea) sono molto diffuse. Calcari e dolomie cominciano a dissociarsi a circa 300°C e si dissociano completamente a circa 900°C, con riduzione di volume di circa un sesto, trasformandosi in calce. L'incendio del 15-16 luglio 1823 distrusse così le colonne (costituite da "marmo" brecciato) della Basilica di San Paolo in Roma. Anche il gesso, utilizzato soprattutto in lastre da rivestimento (alabastro gessoso) e per statue o bassorilievi, si decompone a temperature relativamente basse: inizia a perdere acqua a 65°C, a 102°C dà il semiidrato ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a 170°C diventa anidro (CaSO_4). La disidratazione è accompagnata da contrazione e dalla assunzione di consistenza pulverulenta. Le rocce ricche di alcali (graniti, porfidi, trachiti) vetrificano e fondono attorno ai 1000°C.

L'effetto della diversa dilatabilità termica dei minerali costituenti le rocce polimineraliche provoca disgregazione per annullamento della coesione tra granuli e cemento, o tra i cristalli stessi. La scarsa conducibilità termica causa temperature e dilatazioni maggiori all'esterno dei manufatti rispetto agli interni, con conseguente *defoliazione* superficiale. Le rocce arroventate investite da getti d'acqua, si raffreddano improvvisamente e si contraggono bruscamente, con produzione di fratture. Nell'incendio della Pasta dei Cavalli in Milano (1832), per l'intervento dei pompieri, le colonne di "granito di Baveno" si ruppero e caddero in frammenti. Non così le arenarie (quarzose o porose) che resistettero benissimo ad eguale trattamento durante l'incendio di Chicago del 1871.

CAPITOLO 4 - CARATTERISTICHE MECCANICHE DELLE ROCCE COERENTI

4.1 Resistenza alla compressione.

E' la resistenza che i materiali oppongono alle forze che tendono a fratturarli per schiacciamento. La resistenza alla compressione viene espressa mediante il carico unitario minimo necessario per provocare la

rottura (*carico di rottura*) di provini opportunamente sagomati, mediante presse idrauliche. Per carico unitario si intende il carico riferito all'unità di superficie ortogonale alla forza agente :

$$\sigma_R = P/A \text{ (kg/cm}^2\text{)}.$$

La resistenza alla compressione in prima approssimazione è funzione del litotipo. Tuttavia altri fattori possono influenzare la resistenza alla compressione, a parità di litotipo: fattori intrinseci (struttura, tessitura) ed estrinseci (grado di umidità, durata e modalità di applicazione del carico, esistenza o meno di superfici libere).

Struttura

Le dimensioni e l'aggregazione dei granuli determinano lo stato di coesione di una roccia. Dato che la coesione si esplica ai contatti intergranulari, questa sarà maggiore nelle rocce che hanno le stesse superfici "individuali" per unità di volume, cioè nelle rocce a grana fine e microcristallina. Perciò la resistenza risulterà maggiore in un microgranito rispetto a un granito porfiroide; in un calcare microcristallino rispetto a un marmo saccaroide; in un'arenaria fine rispetto a un'arenaria grossolana.

Tessitura

Se sono presenti dei "vuoti", questi non partecipano alla resistenza meccanica. Il carico di rottura è quindi proporzionale alla compattezza. Se sussistono superfici di più facile divisibilità (superfici di scistosità o di stratificazione), il carico di rottura è diverso a seconda della direzione dello sforzo. È massimo se esercitato ortogonalmente a tali superfici, minimo se parallelo. Oltre a ciò possono sussistere piani di *divisibilità latente* per fessurazione, fratturazione o foliazione.

Anche le *venature* (corrispondenti ad antiche fratture rinsaldate per ricristallizzazione) possono costituire superfici di minore resistenza. Lo stato di conservazione ha una notevole influenza sulla resistenza alla compressione.

L'alterazione chimica o la degradazione fisica, sia congenita, sia acquisita dopo la posa in opera, abbassano sempre le capacità meccaniche delle rocce. Particolarmente "pericolosa" è l'alterazione argillosa delle rocce allumosilicatiche, per il noto comportamento dei minerali argillosi in presenza di umidità.

Umidità

Legata al coefficiente di imbibizione, può provocare notevoli diminuzioni nel carico di rottura alla compressione, poiché l'acqua limita gli attriti interni, lubrificando granuli e cristalli.

Durata di applicazione dei carichi

Di fronte a carichi permanenti, si constata che la rottura tende a prodursi per sollecitazioni pari a un terzo di quelle misurate in laboratorio. Le rocce sottoposte a compressione subiscono un piccolo accorciamento nella direzione del carico, mentre si dilatano lateralmente. Se le dilatazioni laterali sono ostacolate, il carico di rottura aumenta. Sotto pressioni idrostatiche le rocce reagiscono con deformazioni plastiche e resistono a carichi dieci volte superiori a quelli orientati.

Modalità di prova

Le norme italiane prescrivono (cf. Atto C. 2948 del 10 aprile 1961, Legislatura della Repubblica Italiana; cf. anche "raccomandazioni ISRN della Rivista Italiana di Geotecnica): "*La resistenza alla compressione viene eseguita su quattro provini cubici aventi il lato di cm 7,1 (sezione 50 cm²) per pietre di grana fine e di 10 cm (sezione di 100 cm²) per pietre di grana grossa, aventi facce esattamente piane e parallele, normalmente alle quali si esercita lo sforzo di pressione. La macchina di prova è munita di snodo sferico e il carico di prova sale con velocità di 20 kg/cm² al secondo. Lo sforzo di pressione è esercitato perpendicolarmente alle facce parallele al piano di posa della pietra in cava, per quanto ne sia possibile la determinazione, e anche nella direzione del detto piano. La resistenza è espressa in kg per cm² prendendo la media di quattro provini. La prova si fa tanto con provini allo stato asciutto, quanto con provini allo stato di saturazione di acqua, inteso nei limiti fissati dall'art. 7. Nel certificato della prova viene indicato anche l'aspetto della rottura del provino.*

Le norme CNR per i pietrischi prescrivono (art.10 e 22): "Il laboratorio provvede alla preparazione dei provini regolamentari... ricavando i cubi richiesti per le prove di compressione... mediante taglio con sega a dischi di materiale abrasivo e successive rettificazione con mole abrasive. In relazione alla difficoltà di preparare provini delle esatte dimensioni sopra stabilite, la prova potrà essere eseguita anche su provini aventi lunghezza degli spigoli differente da quella prescritta di non oltre il 5%, purché sia mantenuto il parallelismo fra le due facce sottoposte a pressione. ...La resistenza è... riferita in ogni caso alla effettiva superficie del provino. Per ciascuna delle due sopradette direzioni di compressione si assume come valore della resistenza la media dei risultati di 4 provini. ...La prova si fa con materiale allo stato asciutto".

Valori numerici

Da quanto esposto risulta che la definizione petrografica di una roccia non è sufficiente per individuarne la resistenza alla compressione. Questa può variare non solo in funzione della diversa provenienza di rocce analoghe, ma anche in funzione delle diverse località di prelievo da una stessa cava, della diversa collocazione geologica, *etc.* L'accuratezza di campionatura è indispensabile per certificare valori attendibili. Vengono considerati scadenti le rocce con caratteristiche nettamente inferiori alla media.

Le Ferrovie dello Stato hanno stabilito i minimi tollerabili di *resistenza alla compressione* per diverse categorie di rocce utilizzate nelle opere ferroviarie: graniti compatti, rocce cristalline a grana fine, 1000 kg/cm²; graniti comuni, marmi, arenarie forti, 800 kg/cm²; calcari ordinari, travertini compatti, arenarie, trachiti bollose, 400 kg/cm²; calcari leggermente marnosi, travertini spugnosi, molasse 200 kg/cm²; calcari marnosi, tufi vulcanici 100 kg/cm². In Tab. 15 vengono riportati i carichi di rottura a compressione riscontrati in litotipi utilizzati in edilizia.

4.2 Resistenza dei pietrischi

La resistenza di una roccia da utilizzare come pietrisco sciolto (per es. "massicciate") si può sperimentare su materiali in frammenti. La prova si esegue schiacciando uno strato di granulato mediante rotolamento di un pesante cilindro metallico.

L'effetto di questa sollecitazione, nella quale intervengono in minore misura anche azioni di urto e di abrasione, è espresso dalla quantità di materiale fine prodotto. Si definisce come *coefficiente di frantumazione* la somma delle %, rispetto al peso iniziale del materiale, passanti attraverso una serie di setacci a maglie sempre più fitte.

Tabella 15 - Carichi di rottura a compressione in pietre da costruzione.

| CARICHI DI ROTTURA ALLA COMPRESSIONE | kg/cm ² | CARICHI DI ROTTURA ALLA COMPRESSIONE | kg/cm ² |
|--|--------------------|--|--------------------|
| Granito di Baveno (Novara) | 1400 | Marmo "Statuario di Serravezza" (Lu) | 1000-1200 |
| Granito di Alzo (No) | 1350 | Marmo di Lasa (Bz) | 1100 |
| Granito di Montorfano (No) | 1350 | Calcere "Botticino" (Br) | 1200-1400 |
| Granito di San Fedelino (Sn) | 1550 | Calcere "Pietra Aurisina" (Ts) | 1350 |
| Granito di La Maddalena | 1250-1650 | Calcere "Pietra di Trani" (Ba) | 1300-1700 |
| Sienite di La Balma (Vc) | 1300 | Calcere "Bronzetto di Verona" | 1300 |
| Granodiorite "Serizzo Ghiandone" (Sn) | 1000 | Calcere "Rosso Chiaro" (Vr) | 850 |
| Diorite di Anzola (No) | 1900 | Calcere "Rosa Corallo" (Vr) | 800 |
| Diorite di Malanaggio (To) | 1350-1600 | Calcere "Mandorlato" (Vr) | 800 |
| Pomice di Lipari | 50-150 | Breccia "Pernice" (Vr) | 800 |
| Tufo Giallo" di Napoli | 50-60 | Calcere "Perlato Rosa" di Chiampo (Vr) | 1000 |
| Tufo "Peperino" Laziale | 50-300 | Travertino di Tivoli (Roma) | 300-1200 |
| Porfido Quarzifero di Cuasso Al Monte (Va) | 1600 | Calcere "Pietra di Finale" (Sv) | 400-600 |
| Porfido Quarzifero di Bolzano | 1800-2200 | Calcere "Pietra Leccese" (Puglia) | 75-200 |
| Trachite "Masegna" di Zovon (Pd) | 1400-1800 | Calcere "Pietra Gallina" di Avesa (Vr) | 200-250 |
| Trachite "Masegna" di Montemerlo (Pd) | 1500 | Calcere "Pietra di Vicenza" | 250 |
| Tefrite del Vesuvio ("Pietra Rsa") | 1650 | Arenaria di Sarnico (Bg) | 750-900 |
| Leucite Laziale "Selce Romano" | 1900 | Arenaria "Macigno" di Grizzana (Bo) | 950 |
| Basalto dei Lessini (Vr) | 3300 | Calcere di Boccadifalco (Pa) | 810-1700 |
| Quarzite "Bargiolina" Di Barge (Cn) | 3600-4000 | Calcere di Terrasini (Pa) | 900-1530 |
| Argilloscisto "Verde Roia" (Cn) | 1200-1800 | Calcere di Caprileone (Me) | 1300-1900 |
| Gneiss Di Luserna (To) | 1650-1850 | Calcere di Sciacca (Ag) | 700-1000 |
| Serpentino "Verde Champ De Praz" (Aosta) | 1350 | Calcere di Tommaso Natale (Pa) | 800-1100 |

Le norme CNR, applicate a materiali preparati mediante frantoi (art.10), prescrivono (art.19): "Dal materiale campionato vanno ricavati 500 g di elementi passanti al setaccio Tyler (2/8) e trattenuti al setaccio Tyler n.4. Detto materiale viene disteso, nel modo più uniforme possibile, su una superficie piana, rigida, metallica lunga 50 cm, larga 14 cm e munita di ali laterali di contenimento. Una ruota metallica, munita nel mezzo di una fascia sporgente, della lunghezza di 5 cm, è fatta passare sopra il materiale con moto alterno e con velocità praticamente uniforme, sei volte in un senso e sei volte in senso opposto, evitando urti sulla graniglia. Ciò si ottiene spostando per quattro volte la ruota stessa lateralmente in modo che tutta la superficie venga coperta. Si ripete tale operazione tre volte. La ruota metallica deve essere tale da trasmettere al materiale, durante la prova, un carico effettivo di 400 kg.

Il frantumato, così ottenuto è quindi setacciato per 10 minuti, usando un setacciatore meccanico oscillante avente le seguenti caratteristiche: altezza del punto di oscillazione sul piano di appoggio dei setacci, cm 80; ampiezza della semi-oscillazione dalla posizione verticale a quella di urto contro i riscontri laterali, cm 5,5; numero di colpi 190 al minuto.

Nella setacciatura devono essere usati i setacci Tyler N. 4, 8, 14, 28, 48, 100. La somma delle % dei passanti ai detti setacci esprime il coefficiente di frantumazione".

Si osserva che l'introduzione di tale prova fu giustificata dalle particolari sollecitazioni a cui i pietrischi vengono sottoposti quando utilizzati come materiali di aggregazione e di chiusura nelle "massicciate" stradali. Più la graniglia è resistente, minori sono i valori dei passanti e quindi il valore del coefficiente, mentre se la roccia è molto "tenera" il valore risulterà più elevato (il limite massimo teorico è 600).

Per rocce "tenaci" (diabasi, basalti) il valore oscilla da circa 70 a 120; per calcari compatti, da 120 a 140; per calcari teneri, da 140 a 180. Per i pietrischi da utilizzare nelle costruzioni stradali (in particolare come manti di usura) il coefficiente di frantumazione non dovrebbe superare 140.

4.3 Resistenza alla trazione

È la resistenza che i corpi oppongono alle forze che tendono a smembrarli per stiramento. Viene espressa in kg/cm² mediante il carico unitario di rottura di provini assoggettati a trazione (rapporto tra carico assoluto di rottura e la sezione normale allo sforzo).

Attualmente viene preferita alla prova di trazione diretta la cosiddetta "prova brasiliana" o prova di trazione indiretta, in quanto quelle dirette sono poco attendibili, essendo influenzate dalla preparazione dei provini, dalla presenza di anisotropie, dalla esecuzione della prova.

Nella prova brasiliana i provini cilindrici vengono compressi (Fig. 17A; per i valori cf. Tab. 16): in tal modo si genera uno sforzo di trazione sul piano diametrale passante per la direzione del carico. La resistenza alla trazione (Str) è data da: $Str = P / (prl) = 2P / (pDI)$, dove D e l sono il diametro e la lunghezza, rispettivamente, del provino cilindrico.

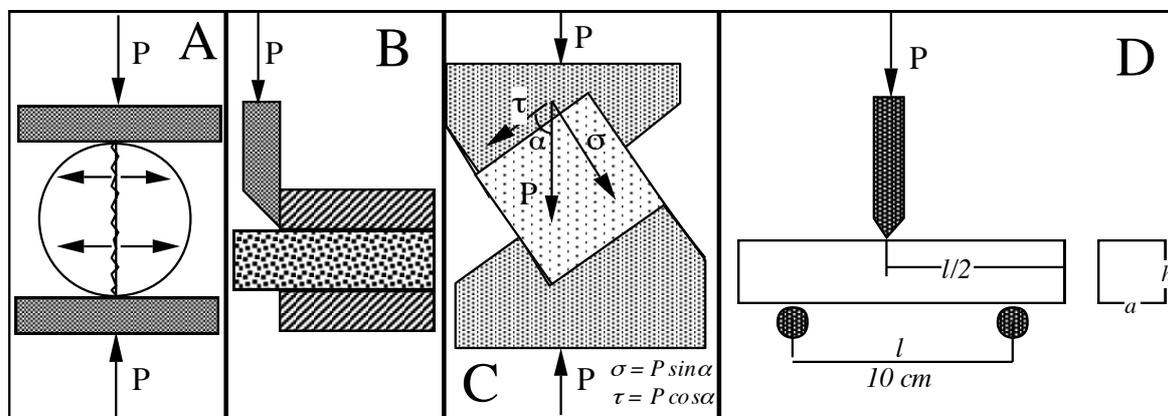


Fig. 17 - A) Resistenza alla trazione, prova "brasiliiana"; B e C) Resistenza al taglio; D) Resistenza alla flessione (cf. testo).

4.4 Resistenza al taglio

È la resistenza che i corpi oppongono alle forze che tendono a fenderli per scorrimento lungo un piano (espresso in kg/cm^2 è circa 1/10-1/20 della resistenza alla compressione e il doppio della resistenza alla trazione). Le misure si eseguono in vari modi. Su un prisma incastrato ad un'estremità si può agire con uno scalpello in corrispondenza dell'incastro (Fig. 17B).

La resistenza al taglio S_s è data da: $S_s = P/(b \cdot h)$, con P, b e h, carico di rottura, larghezza del provino e altezza del provino, rispettivamente. Per evitare vari inconvenienti (effetti collaterali di flessione, difficoltà di foggiate campioni "perfetti", etc.) si possono eseguire misure su campioni cilindrici (Fig. 17C), in cui si ottengono valori di resistenza al taglio in funzione del variare della sollecitazione normale al piano di taglio. Se P è il carico di rottura, $P \sin \alpha / A$ è la resistenza alla compressione (A = superficie della sezione di taglio). Variando, si ottengono valori di resistenza al taglio (= $P \cos \alpha / A$) differenti, in funzione del carico normale, per cui è possibile costruire la curva di carico normale contro la resistenza al taglio, ed estrapolare la resistenza al taglio "puro" (carico normale = 0; Tab. 16).

4.5 Resistenza alla flessione

È la resistenza che i corpi oppongono alle forze che tendono a incurvarli. Espressa in kg/cm^2 , si determina su campioni foggiate a parallelepipedo e appoggiati a due sostegni arrotondati (raggio di curvatura = 1 cm), distanti 10 cm, ed esercitando una pressione sulla mezzeria con un coltello arrotondato (raggio di curvatura = 0,5 cm; Fig. 17D). La resistenza alla flessione si ricava dalla:

$$S_f = (3 \cdot P_r \cdot l_z) / (2 \cdot b \cdot h) = 15 \cdot P_r / (b \cdot h^2).$$

Tabella 16 - Resistenza alla trazione, al taglio e alla flessione delle rocce più comuni.

| RESISTENZA ALLA TRAZIONE DELLE ROCCE PIU' COMUNI | | | | |
|---|------------------|---------------|------------------|-----------------------------------|
| | kg/cm^2 | | kg/cm^2 | |
| GRANITO | 70-250 | CALCARE | 50-250 | |
| DIORITE | 150-300 | DOLOMIA | 150-250 | |
| GABBRO | 150-300 | QUARZITE | 100-300 | |
| DOLERITE | 150-300 | GNEISS | 50-200 | |
| BASALTO | 100-300 | MARMO | 70-200 | |
| ARENARIA | 40-250 | ARGILLOSCISTO | 70-200 | |
| ARGILLITE | 20-100 | | | |
| RESISTENZA AL TAGLIO | | | | |
| GRANITO | 140-500 | ARGILLITE | 30-300 | |
| DOLERITE | 250-600 | CALCARE | 100-500 | |
| BASALTO | 200-600 | QUARZITE | 200-600 | |
| ARENARIA | 80-400 | MARMO | 150-300 | |
| RESISTENZA ALLA FLESSIONE | | | | |
| GRANITI | 150 | QUARZITI | 450 | |
| PORFIDI | 190 | ARENARIE | 60 | |
| TRACHITI | 90 | ARMI | 150 | |
| TUFI VULCANICI | 6 | GNEISS | 180 | |
| CALCARI E DOLOMIE | 125 | SERPENTINI | 470 | |
| RESISTENZA ALLA FLESSIONE RELATIVA A MICASISTI | | | | |
| MICA DISTRIBUITA CON DISCONTINUITÀ | | | 200 | |
| LAMELLE MICACEE INTERCONNESSE, IN "LETTI" | | | 400 | |
| MICA DISTRIBUITA A RETICOLATO CONTINUO | | | 500 | |
| LETTI CONTINUI IN LAMELLE BEN SVILUPPATE | | | 600 | |
| RESISTENZA A: | | Fless. | Compress. | Modulo elast. E alla flessione |
| ARENARIA A GRANA MEDIA, CEMENTO MARNOSO, GRANULI DISPOSTI IRREGOLARMENTE | | 30 | 180 | 25000 |
| ARENARIA A GRANA FINE, CEMENTO SILICEO, GRANULI BEN STRATIFICATI | | 100 | 500 | 300000 |
| GRANITO A GRANA GROSSA, CON CRISTALLI IPIDIOMORFI | | 90 | 1480 | 300000 |
| GRANITO A GRANA MEDIA, CON CRISTALLI IPIDIOMORFI | | 260 | 2090 | 600000 |

I valori che si riscontrano sono 1/5-1/25 rispetto a quelli relativi alla resistenza alla compressione (cf. Tab. 16). Misurando l'abbassamento in mezzeria è possibile misurare anche il modulo di elasticità alla flessione:

$$E_f = (P \cdot l^3) / (4 \cdot b \cdot h^2 \cdot E) = 250 \cdot P / (b \cdot h^3 \cdot E); \text{ (con } E = \text{ modulo di elasticità)}$$

La resistenza alla flessione, come anche alla trazione, è influenzata da vari fattori. La presenza di minerali fibrosi (allungati o lamellari come le miche), soprattutto se isoorientati rispetto al modello di trave cui si riferisce l'elemento inflesso, dà luogo a valori nettamente differenti (cf. "micascisto" in Tab. 16). Così la grana di una roccia, o nelle rocce clastiche la forma dei granuli e la natura del cemento, sono altri fattori della coesione che interessano la resistenza e il modulo elastico E alla flessione (cf. "resistenza a..." in Tab. 16).

4.6 Resistenza all'urto (o tenacità)

È la resistenza che i corpi oppongono alla rottura mediante un colpo di martello o altro oggetto contundente. Rappresenta il lavoro minimo necessario per provocare la rottura per urto in provini di forma e volume prestabiliti. Può essere espressa dal lavoro specifico riferito al volume ($\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$) o da coefficienti proporzionali a tale lavoro. La tenacità di una roccia dipende dalla struttura (massima nelle rocce microcristalline) ed è influenzata negativamente da umidità e alterazione.

4.6.1 Misure

Nelle prove di *compressione dinamica*, un grave viene lasciato cadere su un provino cubico o cilindrico ($D = L$), attraverso la interposizione di un percussore appoggiato al provino ("maglietta di Page"). Nella normativa CNR è prescritta la forma cubica del provino ($L = 30 \text{ mm}$), il peso del battente (2 kgf), il peso del percussore (1 kgf) e la sua forma che è sferica verso il provino ($r = 20 \text{ mm}$) e piatta verso la massa battente. L'altezza iniziale di caduta è di un centimetro, e successivamente crescente di 1 cm alla volta (frequenza dei colpi: uno ogni 10 secondi).

La resistenza all'urto è data dal numero di colpi necessari per rompere il provino e risulta uguale all'altezza in cm raggiunta dalla massa battente, per cui, essendo 27 il volume del provino in cm^3 , *coefficiente di tenacità* = $2/27 \times N^\circ \text{colpi}$ (kg/cm^2). Sulla base di tale coefficiente (CdT) le rocce si possono qualificare (Calvino, 1966) in: discrete (CdT = 7-10), buone (CdT = 10-15) e ottime (CdT > 15).

Si possono eseguire anche prove di *flessione dinamica*, in cui la massa battente, sferica, colpisce una lastra di materiale appoggiata su un letto di sabbia. Il calcolo della tenacità si esegue analogamente al caso precedente.

4.7 Durezza

Vene definita come la resistenza alla deformazione permanente della superficie di un materiale. Con tale termine vengono compresi differenti tipi di risposta meccanica delle rocce (resistenza all'incisione, al logoramento, alla penetrazione, alla segatura, alla lucidatura, alla scolpibilità, etc.). Spesso la durezza viene confusa con la tenacità, ma i due termini non sono sinonimi: ad esempio il quarzo è duro, ma relativamente fragile, il talco e il gesso sono teneri, ma tenaci. La durezza dei minerali, intesa come resistenza alla scalfittura, può variare sensibilmente rispetto all'orientazione cristallografica. Nelle esperienze qualitative la scala di confronto più nota è la scala *empirica di Mohs* (1-Talco; 2-Gesso; 3-Calcite; 4-Fluorite; 5-Apatite; 6-Ortoclasio; 7-Quarzo; 8-Topazio; 9-Corindone; 10-Diamante), in cui ogni minerale viene scalfito dal successivo e scalfisce il precedente (Tab. 17). Attualmente questa scala è stata "aumentata" sino a 15 elementi (Tab. 17B). Nelle esperienze quantitative, tra i vari metodi, si può citare la *durezza Vickers* (HV), data dalla $HV(\text{kg}/\text{mm}^2) = (1854,4 \cdot P) / (d^2)$, dove P è il carico applicato alla punta (di forma piramidale) e d = semisomma delle diagonali dell'impronta in mm (Tab. 17).

Il concetto di durezza dei minerali non è facilmente applicabile ai loro aggregati in quanto, definendo la durezza delle rocce, è necessario considerare oltre alla durezza e alle percentuali dei componenti, anche le caratteristiche tessiturali (grana, orientazione dei granuli e loro rapporti, alterazione, cementazione). Si può misurare la durezza delle lastre di materiali lapidei con vari tipi di utensili penetranti (tipo prove "Vickers"), tra i

quali un utensile penetrante di forma sferica (ad es. "durezza Brinell", DB, kg/mm²). In quest'ultimo metodo si ha $DB = P/\{D[D - (D^2 - d^2)]\}$, in cui "D" rappresenta il diametro della sfera penetrante, "d" il diametro dell'impronta e "P" il carico applicato (cf. Calcatelli e Germak per dettagli).

Tabella 17- A) Relazione tra scala di durezza Mohs e valori di durezza Vickers (vecchia sala); B) Nuova scala di Mohs.

| A | MOHS | VICKERS | B - Vecchia | Nuova | |
|------------|------|-----------|-------------|-------|------------------------------|
| TALCO | 1 | 47 | 1 | 1 | talc |
| GESSO | 2 | 60 | 2 | 2 | gypsum |
| CALCITE | 3 | 105-136 | 3 | 3 | calcite |
| FLUORITE | 4 | 175-200 | 3,5 | | copper penny |
| APATITE | 5 | 659 | 4 | 4 | florspar (fluorite) |
| ORTOCLASIO | 6 | 714 | 5 | 5 | apatite |
| QUARZO | 7 | 1103-1260 | 5,5 | | glass, knife steel |
| TOPAZIO | 8 | 1648 | 6 | 6 | orthoclase, file steel |
| CORINDONE | 9 | 2085 | 6,5 | | novaculite (silicon dioxide) |
| DIAMANTE | 10 | >6500 | 7 | 8 | vitreous pure silica, quartz |
| | | | 8 | 9 | topaz |
| | | | | 10 | garnet |
| | | | | 11 | fused zirconium oxide |
| | | | 9 | | sapphire or corundum |
| | | | 9,2 | 12 | fused alumina |
| | | | 9,4 | 13 | silicon carbide |
| | | | 9,6 | 14 | boron carbide |
| | | | 9,8 | | cubic boron nitride |
| | | | 10 | 15 | diamond |

4.8 Resistenza all'usura

I materiali lapidei sottoposti a frequente "sfregamento" (reciproco o da parte di altri materiali) si logorano per distacco progressivo di particelle. L'attitudine delle rocce a sopportare lo sfregamento (*resistenza all'usura*) si misura con prove di attrito radente e con getti di sabbia per i materiali da impiegare in elementi di forma regolare e con prove di rotolamento per i pietrischi. Le prime due si effettuano su materiali per pavimentazione, la terza per materiali da massicciata.

I campioni di roccia, con base quadrata di 7,1 cm di lato, vengono montati su portacampioni rotanti e molati su disco di ghisa (50 cm di diametro) rotante (1 giro del portacampione corrisponde a 50 giri del disco), mediante uno smeriglio standardizzato (carborundum 0,15-0,20 mm). Si può lavorare a secco o con liquido standardizzato (olio a viscosità 5-7 gradi Engler a 50°C). Il campione viene caricato con un peso fisso (0,3 kg/cm²) e sottoposto a un numero di giri pari 0,5 km di percorso, a velocità costante (1 m/s). Si misura lo spessore dello stato abraso, che espresso in mm dà il *coefficiente di abrasione*.

Si può anche valutare la perdita in peso o in volume, oppure si può esprimere la "durezza" come il rapporto tra l'usura del provino e quella di una roccia campione (granito di San Fedelino: gSF):

$$\text{Coefficiente di abrasione relativo} = \text{usura gDF/usura del provino (Tab. 18)}.$$

Le rocce con coefficiente di abrasione >1 son più "dure" di gSF. La superficie abrasa, di regola è quella corrispondente al verso. Lo strumento di prova viene detto *tribrometro*. In Gran Bretagna, invece del tribrometro si usa l'apparecchio Dorry con cui si opera mediante una sabbia silicea. Il coefficiente di usura in questo caso è dato dalla riduzione in peso del provino dopo 1000 giri.

Tabella 18 - Coefficienti relativi di abrasione.

| | | | | | |
|-------------------------|------|----------------------------|------|-----------------|-----------|
| Granito di Montorfano | 0,70 | Sienite di La Balma | 1,04 | Basalti Sardi | 0,54—0,82 |
| Granito di Alzo | 0,77 | Porfido di Bolzano | 1,08 | Basalti Laziali | 0,61—0,90 |
| Granito della Maddalena | 0,98 | Porfido di Cuasso al Monte | 0,76 | Basalti Campani | 0,80—0,99 |

4.8.1 Usura al getto di sabbia

Si esegue proiettando con aria compressa a 1,5-2 atm una quantità standard di sabbia del litorale pesarese (0,5-1,2 mm) pari a 50 g per cm² di superficie colpita, o, in alternativa, per 2 minuti di durata (cioè anziché

fissare la quantità di sabbia, si può fissare la durata del getto). Da notare però che la sabbia del litorale pesarese non si trova attualmente in commercio con la necessaria costanza di caratteristiche.

Il campione deve presentare una base quadrata di 7,1 cm di lato ed è protetta da uno schermo con foro centrale di 6 cm di diametro. È interessante determinare sia la perdita di peso, sia lo spessore dello strato abraso, sia l'aspetto della superficie.

4.8.2 Resistenza al rotolamento

È particolarmente indicata per i materiali impiegati sotto forma di pietrisco o di ghiaia nelle massicciate ferroviarie o stradali. In pratica si sottopone il materiale a un insieme di urti e sfregamenti. Per meglio comprendere l'importanza di queste prove è da ricordare che nell'interno della massicciata (e principalmente nel "ballast" o zavorra ferroviaria) gli elementi di pietrisco durante il passaggio dei carichi sono "costretti" a muoversi di moto relativo. Durante tali movimenti i singoli "pezzi" si strofinano l'un l'altro originando un detrito molto fine la cui quantità dipende dalla entità dei carichi, dalla loro ripetizione, nonché dalla natura della roccia e dalla sua pezzatura. La prova si esegue immettendo il materiale in un cilindro metallico lungo 34 cm con diametro di 20 cm, ruotato attorno ad un asse inclinato di 30° sull'asse del cilindro (*apparecchio di Deval*). Si può coadiuvare l'azione di rotolamento mediante l'introduzione di apposite biglie di acciaio del peso di 400 g ciascuna. Si misurerà quindi il peso della polvere ottenuta. La prova è ovviamente normalizzata: per i pietrischi si usano 5 kg di materiale, di grana 40-60 mm e si compiono 10000 giri a 30 giri al minuto (5^h 33' 20"). Il materiale, trattenuto da un setaccio a fori tondi da 15 mm, viene lavato, essiccato e pesato. La differenza di peso è ovviamente pari alla perdita cercata che viene espressa sotto forma di perdita% C. Si esprime un coefficiente di qualità mediante la relazione: Coefficiente di qualità = 40/C. La costante "40" deriva da un'assegnazione arbitraria di un coefficiente di qualità 20 dato ai materiali che hanno una perdita del 2%. Sulla base del coefficiente di qualità (CQ) si distinguono (Tab.a 19) rocce scadenti (<7), rocce discrete (7-12), rocce buone (12-18), rocce ottime (>18).

Tabella 19 - Coefficienti di qualità (CQ) per rocce di vario genere.
I coefficienti riportati possono ridursi di due terzi se i campioni sono umidi.

| | CQ | | CQ |
|---------|-----------|----------------|-----------|
| GRANITI | 11,4-18,5 | SERPENTINI | 14,7-26,3 |
| PORFIDI | 13,5-22,9 | CALCARI | 5,1-16,4 |
| BASALTI | 21,0-32,8 | CALCARI TENERI | 2,8 |

Le normative CNR (Boll. Uff. N° 34 del 28 marzo 1973) prescrivono, per gli aggregati lapidei da usarsi per le strade, la prova di usura per abrasione mediante l'apparecchiatura "Los Angeles" (LA), simile a quella descritta. L'apparecchiatura LA consiste di un cilindro orizzontale di diametro 710 mm e lungo 510 mm, con un asse cilindrico di 150 mm di diametro. Sulla parete interna della camera, lungo una direttrice, è fissata una mensola sporgente di 90 mm. La velocità di rotazione è di 30-33 giri/minuto. Sfere di acciaio con diametro di 47,6 mm e peso di 390-445 g coadiuvano l'azione disgregatrice. La rotazione è fissata in 1000 giri, il numero delle sfere in 12 per un peso complessivo di 5 kg. Il materiale *trattenuto* al setaccio 1,68 mm, lavato ed essiccato (P_1) viene riferito al peso iniziale (P_2) mediante la relazione: $LA\% = (P_2 - P_1)/P_1$.

In Francia la normalizzazione prevede la prova "Mannheim", eseguita con modalità analoghe alle precedenti; si determina la curva granulometrica prima e dopo la prova e si traccia la curva delle differenze (ordinate comprese tra le due curve suddette). L'area delimitata dalla curva delle differenze costituisce il parametro che caratterizza la prova.

4.9 Lavorabilità

È l'attitudine a subire un "lavoro". I materiali lapidei da costruzione, dalla cava alla posa in opera, subiscono una serie di operazioni e lavorazioni: all'abbattimento seguono eventualmente la spaccatura, la squadratura, la scultura o la segatura. Se la roccia è adatta a subire una lavorazione accurata si cercherà di abbattearla in elementi di forma regolare e di volume sufficiente, altrimenti ci si accontenta di ottenerla in

frammenti uniformi di qualsiasi dimensione. L'abbattimento può essere ottenuto per fissione, segatura o mediante esplosivo; esplosivo o cunei vengono introdotti in fori praticati con martelli perforatori pneumatici. Nel determinare la lavorabilità delle rocce interviene di regola il fattore *durezza* accanto ad altre proprietà meccaniche, non sempre facilmente individuabili. Un'elevata durezza, impegnando maggiori energie per ottenere lo scopo voluto, è un elemento negativo, a meno che non sia compensato da maggiori caratteristiche di resistenza, aspetto e durata del manufatto.

4.9.1 Perforabilità

Il costo di abbattimento delle rocce dei fronti cava con sforzi di trazione, provocati da mine o cunei (a percussione o idraulici) introdotti in una serie di fori cilindrici allineati che trapassano il blocco, è condizionato dal tempo richiesto dalla perforazione e dal consumo delle punte dei "fioretti". Attualmente vengono utilizzate aste di perforazione a percussione ("fioretti") con tagliente in carburo di tungsteno (widia), molto più duro dell'acciaio, ma sempre logorabile col tempo. La perforabilità si può esprimere mediante la velocità di avanzamento del fioretto che, nelle rocce dure, è di qualche cm al minuto, e in quelle tenere può raggiungere il metro al minuto, usando normali martelli pneumatici. Composizione mineralogica, struttura e tessitura, in quanto fattori della coesione, e grado di alterazione condizionano la suddetta sollecitazione meccanica, impegnando tanto la durezza quanto la tenacità e la resistenza all'usura. Prove di laboratorio, condotte su piccoli campioni con trapani verticali, possono dare indicazioni relative alla perforabilità delle rocce e consentire preventivi di spesa, non solo per lavori di cava, ma anche per sbancamenti e gallerie.

4.9.2 Spaccabilità

Si riferisce all'attitudine delle rocce a rompersi secondo superfici ~piane sotto l'azione di appositi utensili a percussione (mazze, martelli, scalpelli pneumatici). Corrisponde in parte alla divisibilità, ma può essere indipendente dall'esistenza di piani di divisibilità precostituiti. Mentre una roccia divisibile si lascia suddividere solo secondo determinate superfici, da una roccia spaccabile si possono ricavare solo superfici grossolanamente piane. La spaccabilità dipende dalla struttura e tessitura, le quali devono contribuire a stabilire un giusto rapporto fra durezza e tenacità. Un eccesso di tenacità porta a una difficile spaccabilità, secondo superfici ad andamento imprevedibile, mentre un eccesso di durezza non consente il distacco di elementi di sufficienti dimensioni. Viceversa, se queste due proprietà difettano, le rocce si spaccano troppo facilmente e si sbriciolano. La spaccabilità costituisce la caratteristica propria delle *pietre da taglio*, di quei materiali che si prestano ad essere squadrate in masselli parallelepipedi.

4.9.3 Segabilità

È l'attitudine delle rocce ad essere tagliate con vari tipi di seghe. Le rocce tenere sono segabili con seghe dentate d'acciaio (tufi vulcanici, tufi calcarei, gessi); le rocce semidure si tagliano con seghe a denti di carburo di tungsteno (calcarei poco compatti, calcarei argillosi); le rocce dure si segano ancora con seghe lisce e sabbia quarzosa (calcarei compatti, marmi, serpentini, oficalci); le rocce molto dure si tagliano con seghe lisce e polvere di carborundum, oppure con sega diamantata (porfidi, graniti).

Anche la segabilità dipende dalla durezza e dai caratteri tessiturali dei materiali lapidei. In genere le rocce a grana fine risultano più dure di quelle a grana grossa. Per esempio la selce si taglia con molta difficoltà anche con disco diamantato. Nel concetto di segabilità rientra anche la possibilità di ottenere tagli in qualsiasi direzione, superfici atte ad essere spianate e lastre. Pertanto la segabilità risulta condizionata da caratteristiche quali l'uniformità e l'isotropia strutturale del materiale segato. Se si usa il filo elicoidale, ad esempio, la presenza di noduli duri o di variazioni composizionali, provoca la deviazione del filo. L'anisotropia rende una roccia più segabile in certe direzioni piuttosto che altre e, soprattutto, non consente di segare lastre in tutte le direzioni.

4.9.4 Scolpibilità

È l'attitudine delle rocce a lasciarsi sagomare secondo superfici di andamento vario, ricurve o regolarmente accidentate. Rocce a grana minuta e uniforme (v. marmo di Carrara) sono più "scolpibili" di rocce

di eguale composizione mineralogica, ma a struttura grossolana ed eterogenea . Una tessitura orientata rende meno scolpibili le rocce rispetto a quelle dotate di tessitura isotropa (per esempio gli gneiss sono talora adatti per colonne, ma non per forme più elaborate).

La durezza generalmente rappresenta un fattore nocivo: porfidi e diaspri risultano difficilmente scolpibili. La durezza dei componenti mineralogici, invece, non rappresenta un elemento negativo, purché non sia associata a un'elevata coesione. Arenarie e calcari sono in genere ben scolpibili e così pure i basalti vacuolari. Rocce molto tenere si prestano alla scultura, purché la scarsa durezza non sia accompagnata da scarsa coesione. L'alabastro gessoso si può lavorare secondo qualsiasi forma, mentre un tufo vulcanico o calcareo è troppo fragile per sopportare la scultura.

4.9.5 Lucidabilità

È l'attitudine delle rocce ad assumere superfici "lisce" sino a speculari, in seguito a trattamento con opportuni abrasivi (la levigatura inizia con abrasivi grossolani disposti su dischi di ghisa e procede via via con abrasivi più "fini"; la lucidatura si esegue successivamente utilizzando dischi di piombo o di feltro e con abrasivi finissimi; poi con ossido di stagno o con zolfo o con acido ossalico. Quest'ultimo tende a formare sui calcari un velo lucente di ossalato di calcio).

Non tutte le rocce si prestano ad essere lucidate. Le rocce lucidabili vengono commercialmente indicate "marmi" ("ogni pietra che lucidata assume bell'aspetto") o "graniti" ("ogni pietra che lucidata assume bell'aspetto"); i "marmi" si riferiscono a tutte le rocce a composizione carbonatica: calcari, marmi stricto sensu, etc.; i "graniti" lato sensu si riferiscono a tutte le rocce con aspetto granulare; rocce magmatiche intrusive, ma anche gneiss, etc.), riservando la denominazione "pietre" alle rocce non meritevoli di lavorazione accurata (cf. i termini latini "marmora" e "lapides"). In genere le rocce più omogenee e compatte si prestano maggiormente alla lucidatura rispetto alle rocce molto porose o poco coerenti.

La durezza non costituisce un fattore sfavorevole: infatti rocce molto resistenti all'usura (per esempio diaspri o porfidi) danno luogo a superfici speculari perfette. È importante invece che non si riscontrino notevoli differenze di durezza tra i componenti o tra varie zone di una stessa superficie (ad esempio, si può levigare, ma non lucidare un calcare a noduli di selce, un'arenaria quarzosa a cemento calcareo, un conglomerato con costituenti di diversa durezza, etc.). È da notare comunque che la durezza determina il costo in termini di energia e di tempo necessari per la levigatura e lucidatura: il costo medio, comprensivo anche del costo di segatura, di lastre lucide di calcare risulta meno della metà rispetto a quello di lastre lucide di granito. In compenso, le superfici più "dure" conservano più a lungo la lucidatura.

4.10 Divisibilità

La divisibilità è l'attitudine delle rocce coerenti a "spaccarsi" secondo direzioni naturali definite. Può essere *palese*, se si manifesta con aspetti strutturali visibili a occhio nudo, o *latente*, quando si manifesta solo alla percussione o è individuabile mediante microscopia. Qualunque carattere strutturale di una roccia si definisce *pervasivo* (*penetrativo*) se, ad una scala predeterminata, risulta omogeneamente distribuito. A scala mesoscopica, faglie, giunti di strato, contatti magmatici, discordanze, etc., costituiscono caratteri non-penetrativi; alla stessa scala, stratificazioni, lineazioni di corrente, foliazioni, lineazioni metamorfiche e ignee costituiscono invece caratteri pervasivi.

La divisibilità è legata alle strutture pervasive, in quanto si tratta di una caratteristica che deve riscontrarsi alla scala del manufatto o a quella del fronte di cava.

La stratificazione si può manifestare in modo marcatamente palese sotto forma di *giunti* irregolari e mal spaziati (*bedding joints*), oppure con *piani* più continui e ritmici (quale effetto di deposito, di variazioni granulometriche) o da variazioni mineralogiche (*bedding s.s.*). Correnti di flusso possono determinare anche la comparsa di *lineazioni di corrente*, cioè l'isoorientamento di granuli inequidiametrici. Essi possono disporsi con l'asse di maggior allungamento parallelo alla corrente, oppure trasversalmente. Generalmente tali lineazioni giacciono nei piani di stratificazione. Talora piani e giunti di stratificazione non sono visibili, e la stratificazione

si manifesta su superfici trasversali erose, dove si individuano livelli variamente incisi e modellati. Il comportamento fragile delle rocce si evidenzia durante una deformazione con la comparsa di *fratture*. Queste sono di due tipi, a seconda del tipo di spostamento subito dalle parti adiacenti alle discontinuità. Quando vi è un sensibile movimento in senso trasversale alla normale al piano di discontinuità si hanno le *faglie* (faults) e il piano stesso si definisce come *piano di faglia*. Quando non si ha uno spostamento sensibile tra le parti, si hanno *giunti o litoclasti* (joints). Questi si distinguono in funzione delle dimensioni in *leptoclasti* (da qualche cm a qualche metro) e in *diaclasti* (sino a centinaia di metri). Le fratture minute si definiscono "peli" (cracks). I *leptoclasti* vengono distinti in *piezoclasti* (se di origine tettonica) e in *sinclasi* (se originati per contrazioni singenetiche determinate da cause termiche o per essiccamento, come nelle rocce eruttive e nelle argille, rispettivamente). I *sinclasi* vengono comunemente definiti come *fessurazioni* dagli Autori italiani, mentre gli anglosassoni usano il termine "joint".

Nei corpi plutonici sono costantemente presenti "famiglie" di giunti subverticali e orizzontali, correlabili a rilasci di tensione causati dalla tipologia del raffreddamento e successiva diminuzione di carico (erosione della "copertura", denudamenti tettonici, scioglimento dei ghiacciai, *etc.*). Da notare che i giunti subverticali costituiscono generalmente due sistemi quasi normali tra loro (sistemi "coniugati"). Se sono evidenti *lineazioni di flusso*, i giunti paralleli a tali strutture vengono definiti *giunti trasversali* o *maestri* e sono solitamente paralleli alle "mozzature". I giunti suborizzontali sono detti *coricati* (unloading joints o sheeting) e determinano la suddivisione in banchi delle masse eruttive parallelamente alla superficie topografica, carattere che tende a scomparire con la profondità.

La *fessurazione* (jointing) costituisce una caratteristica strutturale connessa con contrazioni determinate da effetti termici o di essiccamento. Alla prima categoria appartengono le fessure che si formano nelle rocce magmatiche durante il raffreddamento: tipica è la fessurazione colonnare (columnar jointing) delle colate laviche, delle ignimbriti, dei laccoliti, sills e altri corpi subvulcanici e consiste in una fessurazione che suddivide le masse magmatiche in corpi colonnari a base esagonale o pentagonale, di dimensione estremamente variabile, talora con suddivisione trasversale in *rocchi*. Le colonne sono normali alle superfici di raffreddamento. Nei basalti le colonne hanno altezza variabile da alcuni decimetri a decine di metri, con diametri variabili da dieci a cinquanta cm. Le colate più spesse o i grandi sills possono presentare orditure triple di colonne sovrapposte. Nelle trachiti e nelle fonoliti, usualmente si riscontrano le colonne a dimensioni maggiori, con diametri da 50-100 cm sino a 2-3 metri; nelle rioliti, il diametro è generalmente inferiore (20-30 cm), ma taluni affioramenti di "porfidi" (ad esempio nella zona di Predazzo) sono caratterizzati da una fessurazione colonnare imponente (diametri sino a 2-3 m). Nelle ignimbriti tufacee le colonne sono di media grandezza (30-40 cm di diametro), mentre nelle ignimbriti vetrose (pitchstones) le colonne sono piuttosto piccole e tortuose.

Nei "porfidi" delle regioni italiane compare spesso una fessurazione prismatica a forma di parallelepipedo rombico (o monoclinico o triclinico) che isola corpi con dimensioni variabili da poco meno di un decimetro, a molti decimetri. Tale fessurazione può essere più o meno latente, ed è da imputarsi a fenomeni tettonici e costituisce il carattere più "prezioso" per lo sfruttamento dei porfidi.

Nelle rocce metamorfiche sono presenti molti tipi di tessiture planari penetrative, la cui origine non sempre è evidente. Si tratta di discontinuità definite da granuli anisodiametrici isoorientati, da superfici di microfrazzature, da bande o aggregati allungati. Tali tessiture vengono definite con il termine non genetico di "*foliazioni*" o "*piani-s*". Il tipo di foliazione più nota è la *scistosità*, cioè l'attitudine di una roccia a scindersi secondo piani, a causa della isoorientazione di fasi minerali (miche, anfiboli) acquisita in un processo metamorfico a carattere regionale. Spesso queste rocce si "rompono" secondo una direzione preferenziale, senza tuttavia "spaccarsi in tavole". In questo caso si tratta di rocce metamorfiche *lineate*. Le *lineazioni* costituiscono in genere delle tessiture lineari penetrative, di origine qualsiasi, come le foliazioni. Come è noto, la scistosità è in gran parte determinata dalla isoorientazione in piani di componenti lamellari (fillosilicati) e/o prismatici (inosilicati). In casi meno frequenti questa suddivisione può essere causata dalla isorientazione dei piani di sfaldatura o dei limiti granulari di minerali isodiametrici.

Mentre la scistosità è determinata da caratteri tessuturali visibili ad occhio nudo, sotto forma di una isoorientazione di limiti granulari, la fratturazione laminare ("*slaty cleavage*") rappresenta una fenomenologia le cui cause strutturali sono riscontrabili microscopicamente solo in sezione sottile. Lo *slaty cleavage* si manifesta in rocce debolmente metamorfiche e mediamente deformate, a grana fine o finissima, e in genere non presenta relazioni con la bandatura sedimentaria. Solitamente la scistosità è parallela a una bandatura o a una laminazione litologica (*layering* e *lamination*) che viene identificata con quella di sedimentazione (*bedding foliation*). A questo proposito è da sottolineare che esistono bande e laminazioni litologiche originate da processi tetto-metamorfici. Per esempio la differenziazione metamorfica produce uno spostamento massivo di componenti con caratteristiche contrastanti (*granoblasti* contro *lepidoblasti* o *nematoblasti*); la struttura *gneissica* o *gneissica a bande* (alternanza di "letti" *granoblastici* e *lepidoblastici* di qualche mm di spessore nel primo caso, di ordine da centimetrico a metrico nel secondo caso) costituisce un esempio di differenziazione metamorfica. In altri casi, la trasposizione di una originaria *bandatura*, a causa di una intensa deformazione tettonica, provoca la comparsa di un "*bedding*" secondario. Pertanto è necessaria molta cautela nel riferire a un processo sedimentario una "bandatura" litologica di una roccia metamorfica. In ogni caso, la bandatura sedimentaria (*bedding foliation*) si osserva chiaramente solo nelle zone poco "trasposte" e poco interessate da fenomeni di differenziazione metamorfica.

Il *clivaggio per frattura* (*fracture cleavage*) è una foliazione determinata da un sistema di microfaglie e microfratture uniformemente spaziate e molto serrate. Generalmente mostra una orientazione diversa da quella della bandatura sedimentaria o di qualche altra foliazione. I corpi tabulari individuati dalle microfratture sono denominati *microlitomi*. Il clivaggio per frattura è tipico di rocce poco o mediamente metamorfiche, anche se la sua presenza non è rara in altri domini del metamorfismo.

Il *clivaggio per crenulazione* (*crenulation cleavage*) si forma invece quando una serie di micropieghe simili viene "costipata", con conseguente stiramento e rottura dei fianchi (Fig. 18). È evidente che tale tessitura si forma solo se è preesistente una foliazione, e in tal caso si tratta quindi di una *foliazione secondaria*. Il clivaggio per crenulazione si forma in tutti gli stadi del metamorfismo: nei bassi gradi evidenzia tutte le transizioni verso il clivaggio per frattura. Questi tipi di clivaggio possono evolversi in una vera e propria scistosità per progressiva ricristallizzazione dei componenti mineralogici. I clivaggi descritti rappresentano dei casi limite, e in natura compaiono spesso associati.

Un tipico caso di foliazione-scistosità secondaria si può verificare nelle cerniere delle pieghe meso- e macroscopiche, in cui le foliazioni risultano pressoché parallele al piano assiale delle pieghe maggiori (*axial plane cleavage, axial plane schistosity*).

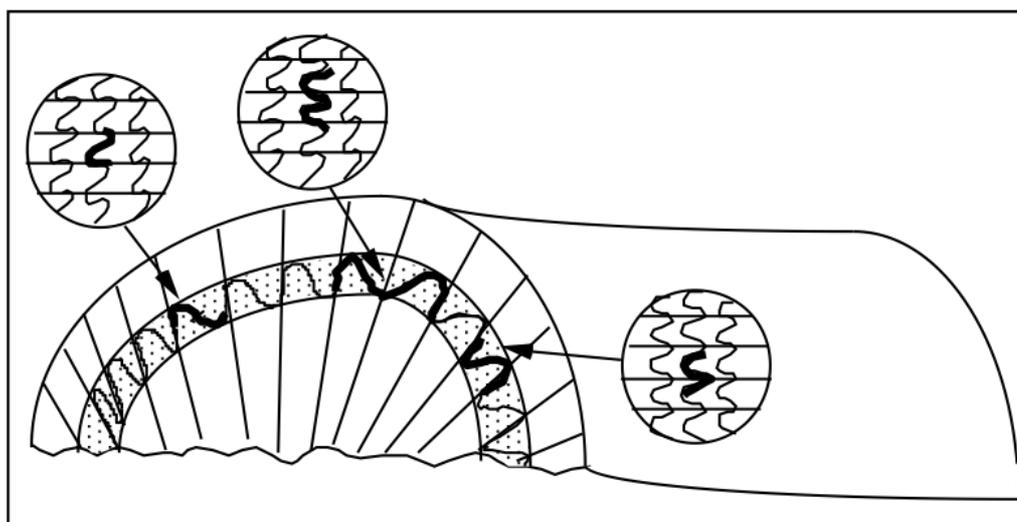


Fig. 18 - Clivaggio per crenulazione (v. testo).

Lungo i fianchi di tali pieghe, il clivaggio o la scistosità secondaria possono risultare ancora subparalleli al piano assiale, ma in genere formano un piccolo angolo, dando origine a ventagli (*fan*) convergenti o divergenti. Le relazioni tra clivaggio-foliazione secondaria e la bandatura sedimentaria variano sistematicamente nelle diverse porzioni della piega e sono di ortogonalità nella cerniera e trasversali nei fianchi. In particolare le *pieghe parassite* (*parasitic folds*) che individuano il clivaggio di crenulazione, perfettamente simmetriche rispetto alla piega principale, risultano coricate in senso opposto sui fianchi della piega maggiore. Tali pieghe parassite (*drag folds* o pieghe di trascinamento), in una sezione normale all'asse della piega, mostrano pertanto delle forme a S o a Z o a M, a seconda del fianco della cerniera e a seconda del lato da cui si "guarda" la cerniera stessa. Di solito "si sceglie" il lato in modo da "guardare" la sezione della piega nel senso dell'immersione dell'asse (Fig. 18). Se il clivaggio non è per crenulazione, ma per frattura, un analogo rapporto geometrico si riscontra tra la bandatura sedimentaria e le superfici di clivaggio. Mappando in campagna le zone a pieghe M, S, Z o a clivaggio normale (a S e a Z) è possibile ricostruire le pieghe macroscopiche occulte.

I caratteri di divisibilità adatti all'utilizzazione di una roccia lapidea in campo industriale sono differenti in funzione dell'utilizzazione. Una roccia destinata a pietrisco dovrà essere caratterizzata da giunti abbastanza vicini, in modo che il materiale risulti di pezzatura non troppo rilevante prima dell'avvio ai frantoi. Una eccessiva vicinanza ai piani S è indesiderabile in quanto il singolo elemento del pietrisco deve essere privo di superfici di potenziale facile rottura. Se il materiale è destinato a opere di difesa marittima (scogliere, *etc.*), dove sono richiesti blocchi di grandi dimensioni, la spaziatura dei piani di facile divisibilità, presenti o latenti, dovrà essere molto ampia, così come nel caso di blocchi destinati al taglio. Nell'estrazione di solito non si sfruttano in modo sistematico le discontinuità già esistenti, ma piuttosto quelle latenti, con impiego di cunei e altri utensili, o di cariche di esplosivo.

Dato che il piano di coltivazione di una cava si basa fundamentalmente sui caratteri della divisibilità, è evidente la importanza economica e tecnica che assume tale caratteristica del materiale.

CAPITOLO 5 - COLORE

La colorazione dei materiali industriali naturali assume una rilevanza particolare nelle pietre ornamentali e nei pigmenti minerali. La colorazione delle rocce viene generalmente distinta secondo due categorie, l'una detta *idiocromatica*, l'altra *allocromatica*. La colorazione idiocromatica è determinata dal colore proprio dei minerali fondamentali che costituiscono la roccia. In tal senso il colore verde scuro di una anfibolite è idiocromatico, in quanto deriva dall'anfibolo, costituente principale di tale roccia. Al contrario, la colorazione di un granito rosso o quella di un calcare nero è detta allocromatica, in quanto prodotta da finissimi individui cristallini o da sostanze amorfe (pigmenti), distinti da quelli fondamentali che costituiscono la roccia. Nel granito rosso la colorazione è determinata da microscopiche inclusioni di ossido di ferro nel feldispato potassico, nel calcare nero è dovuto a una dispersione di sostanze organiche. Le colorazioni idiocromatiche discendono in genere dal processo genetico principale, quelle allocromatiche da processi secondari. Queste ultime colorazioni sono spesso molto instabili, per cui è conveniente conoscere i loro campi di stabilità e i fattori che governano questi ultimi.

5.1 - Il colore delle rocce

Le rocce ornamentali presentano colori vivaci, cioè molto "saturi" (Fig. 19). Le eccezioni in genere hanno una notevole incidenza sul valore commerciale di una pietra ornamentale, indipendentemente dal "valore estetico" del colore stesso. Perciò, quando vengono indicati "marmi" blu, gialli, rossi *etc.*, nella maggior parte dei casi si tratta di rocce a colorazione "attenuata", vale a dire "tendente" al blu, al giallo, al rosso *etc.* Questi colori sono ravvivati sulle superfici bagnate o lucidate, e uno dei sistemi per apprezzare l'aspetto che potrebbe avere una pietra grezza quando fosse tagliata e lucidata, è di osservarne delle superfici bagnate o verniciate con una lacca trasparente. I componenti comuni che determinano la comparsa delle tipiche colorazioni idiocromatiche sono elencati in Tab. 20.

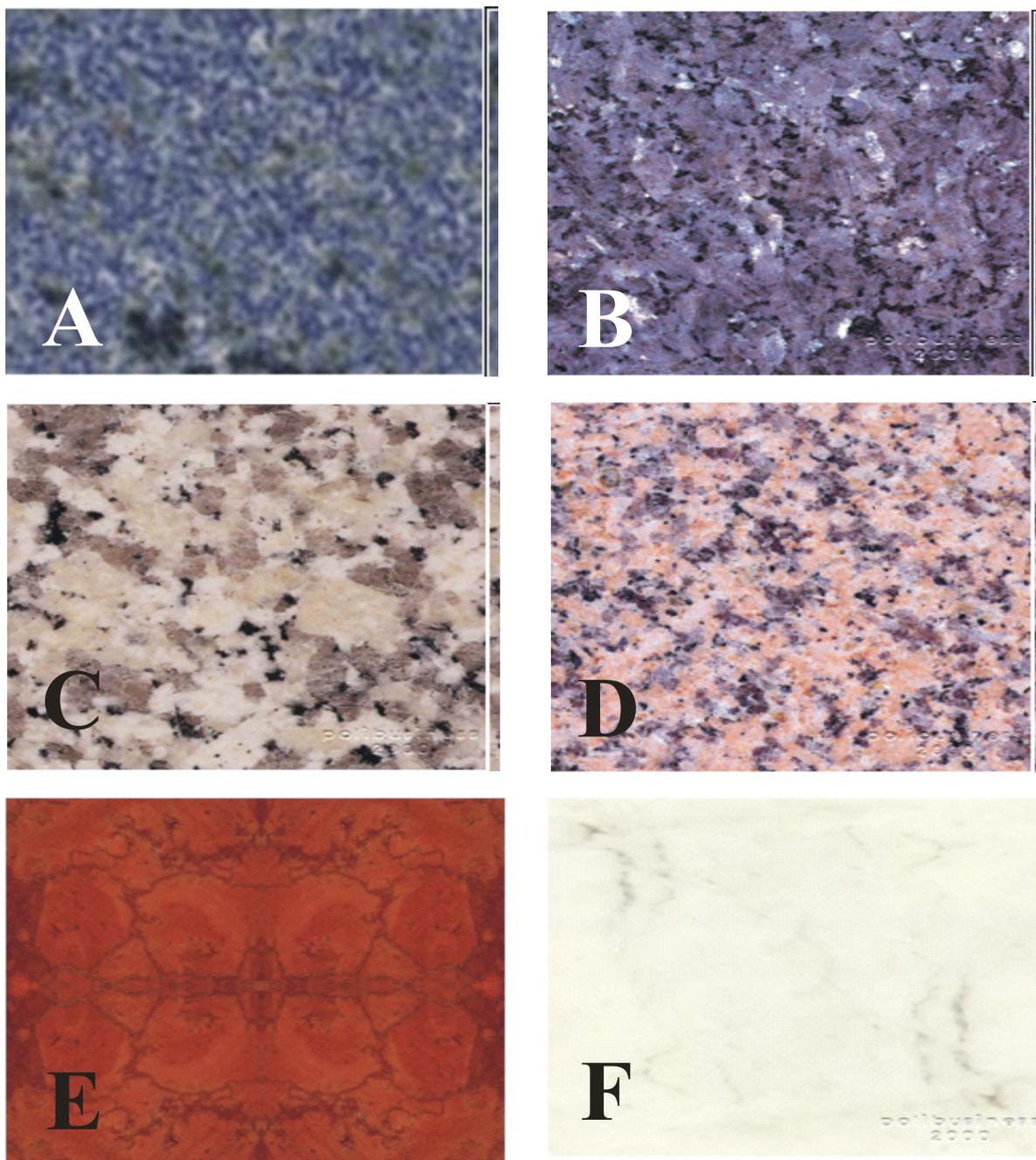


Fig. 19 - Varie colorazione di rocce lucidate usate per rivestimenti: A, Blue: Foidite, Salvador de Bahia, Brasile; B, Azzurro scuro: Labradorite, Norvegia; C, Bianco-grigio: Granito, Sardegna, Italia; D, Rosa: Granito, Spagna; E, Rosso: Calcere, rosso di Verona; F: Bianco: Marmo di Carrara

Le colorazioni *allocromatiche* sono determinate dalla presenza di sostanze cristalline o amorphe (pigmenti), finemente disperse nei costituenti principali o nelle matrici, e la cui comparsa non è strettamente correlata con quella dei componenti fondamentali, qualunque sia la grana di questi ultimi. Le sostanze pigmentanti talora compaiono con sistematicità in alcuni minerali, essendo legate alla loro genesi. Tipico è il pigmento rosso-mattone del feldspato potassico, causato dalla presenza di ematite finemente dispersa nel minerale ospite. Il feldspato potassico può assumere colori viola, azzurro, azzurro-viola, rosso-viola probabilmente legati alla presenza di inclusi di vario tipo (per es. epidoti manganesiferi nel caso del “porfido rosso antico”). L'allocromatismo legato a prodotti ematitici, talora associato a minerali argillosi (“ocre”), è forse

uno dei più comuni, specie nei calcari (“rosso ammonitico”) e può dare luogo a transizioni verso tinte giallo-arancio o bruno-violetto. Le colorazioni gialle sono correlabili con minerali argillosi limonitici (“ocre”) o con la presenza di limonite (miscela di goethite, $\alpha\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$, e lepidocrocite, $\gamma\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$, con un lieve eccesso di acqua rispetto alla stechiometria). Gli idrossidi di Al, la silice colloidale e le argille risultano usualmente presenti nelle “limoniti”. La limonite, essendo uno dei più comuni e più stabili prodotti dell'alterazione superficiale, costituisce un pigmento praticamente inalterabile. Nelle rocce carbonatiche, il rapporto limonite/argilla condiziona la vivacità della tinta (saturazione) e la lucidabilità, sempre maggiori quando l'argilla è scarsa.

La pigmentazione ematitica può dar luogo a colorazione bruna, ma in genere le variazioni cromatiche brunastre o violente sono determinate da altri pigmenti bruni, neri o violetti. Per esempio per esempio gli ossidi e gli idrossidi di manganese, come la pirolusite (MnO_2 ; nero-terroso), la hausmannite (Mn_3O_4 ; bruno-castano sino a nero) il manganomelano (gruppo di minerali parzialmente idrati, tra cui lo psilomelano) la manganite, ($\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$; marrone scuro), il "Wad" o "Vaad" (miscuglio di ossidi e idrossidi Mn-Fe, generalmente colloidale, terroso o dendritico di colore bruno nero). Le colorazioni allocromatiche violente sono piuttosto rare e di difficile correlazione con minerali specifici; tra quelli relativamente comuni va ricordato l'allofane. Anche le colorazioni allocromatiche azzurre sono poco frequenti: i minerali pigmentanti più comuni sono costituiti da argille, serpentini, scapoliti, idrossidi di alluminio, glauconite, sodalite, *etc.* I pigmenti verdi risultano relativamente comuni, specie quelli di natura cloritico-serpentinosa e glauconitica. Anche i minerali argillosi producono spesso tinte verdi, mentre idrossidi di Al, epidoti, prehnite, talco, sericite e scapolite risultano subordinati come frequenza. Per quanto riguarda i pigmenti grigi o neri, oltre alla magnetite e agli ossidi-idrossidi Fe-Mn, si devono considerare anche sostanze a base di carbonio "organico" (bitume e carbone). Da rilevare che la partecipazione alla pigmentazione risulta generalmente “fornita” dagli ioni a medio potenziale ionico; tuttavia anche ioni "mobili" possono essere intrappolati in taluni minerali, specie nelle argille (per es. il Ni).

Tabella 20 - Componenti mineralogici comuni determinanti colorazioni idiocromatiche.

| COLORE IDIOCROMATICO | COMPONENTI MINERALI |
|---|--|
| BIANCO O INCOLORE (TRASLUCIDO O OPACO) | Quarzo, Feldspatoidi, Calcite, Gesso, Feldspati, Miche chiare Dolomite, Anidrite |
| GIALLO | Minerali argillosi, pirite, pirrotina |
| ARANCIO o BRUNO-ARANCIO | Flogopite |
| ROSSO | Granato, spinello |
| BRUNO | Biotite, granato, vesuviana, staurolite, pirosseni, anfiboli |
| VERDE CHIARO | Olivina, clorite, fengite, serpentino, epidoto, diopside, tremolite, omfacite, glauconite |
| VERDE SCURO | Pirosseni, anfiboli, olivina, clorite, malachite |
| AZZURRO-BLU | Glaucofane, sodalite, quarzo, feldspati, azzurrite |
| VIOLA | Ametista, granato, andalusite |
| GRIGIO | Minerali argillosi, plagioclasti |
| NERO | Magnetite, cromite, anfibolo, ilmenite, pirosseno, oligoclasio |

Le colorazioni allotriomorfe, da quanto esposto, interessano relativamente le rocce plutoniche (con la eccezione dei graniti “rossi”), marginalmente le rocce metamorfiche (con la eccezione dei marmi *s.s.* e degli oficalci) e intensamente le rocce sedimentarie che raramente presentano la colorazione propria dei minerali componenti (generalmente bianchi). Un caso particolare è costituito dalle rocce effusive acide che evidenziano colorazioni allocromatiche estremamente variabili.

Le rocce effusive scure (ossidiane, “pitchstones”) rappresentano l'effetto di un vetro ad alta percentuale di inclusioni fluide. Talora alcune rioliti vetrose ricche di acqua hanno colore marrone e lucentezza resinosa (resiniti). Le colorazioni rosate, rosse, verdi delle altre vulcaniti può essere determinato dagli stessi pigmenti delle rocce sedimentarie, prodotti nella fenomenologia deuterica, tardovulcanica.

5.2 - Durata e alterazione dei colori

Poche rocce conservano il colore originario se esposte a lungo agli agenti atmosferici. Solitamente le rocce allocromatiche risultano più sensibili all'alterazione: tra i pigmenti, i meno stabili sono i pigmenti organici

neri, suscettibili a sbiadire per ossidazione causata dall'ossigeno atmosferico e accelerata dalla insolazione e dall'umidità. I calcari neri o grigi mantengono il proprio colore molto a lungo se vengono usati negli interni, ma perdono rapidamente la tinta, specie se a pigmento bituminoso, se sono esposti agli agenti atmosferici, diventando di colore grigio sempre più chiaro, poi giallastro a chiazze. I calcari rossi, rosati o aranciati per pigmenti ematitico-limonitici, tendono a sbiadire per prolungata esposizione all'esterno, a causa della progressiva idratazione degli ossidi. L'ossidazione del ferro bivalente porta alla limonitizzazione di molti minerali che lo contengono (magnetite, olivine, granati, pirosseni, anfiboli, biotite, glauconite, clorite). I solfuri ferrosi (pirite, marcasite) sono i più "sensibili" ed è sufficiente un unico individuo cristallino per formare macchie di "ruggine" in poco tempo e su una vasta superficie, se la roccia è esposta agli agenti atmosferici. Così pure le arenarie azzurre tendono ad ingiallire. Nei "marmi bianchi" si può osservare ingiallimento per ossidazione del ferro ferroso se supera le 1500 ppm nel carbonato. I materiali da costruzione modificano il colore anche per "invecchiamento", specie quelli più chiari. All'esterno (soprattutto in climi umidi) le superfici diventano opache e si ricoprono di una patina più o meno scura, maggiormente concentrata nelle zone protette dal dilavamento pluviale. All'acquisizione di tale colore del tempo contribuiscono tanto gli agenti chimici contenuti nell'atmosfera, quanto le particelle di polvere e idrocarburi e l'attecchimento di organismi vegetali.

Per assorbimento di soluzioni saline dal suolo, o da leganti, o dalla umidità atmosferica, le rocce possono coprirsi di patine o di efflorescenze biancastre, costituite di solito da carbonato, ossalato e solfato di calcio \pm cloruri, solfati e nitrati di sodio, potassio, magnesio o da silicati di calcio e alluminio.

CAPITOLO 6 - DUREVOLEZZA

L'esposizione all'aria di una roccia fresca estratta da una cava provoca l'inizio delle stesse azioni disgregatrici che gli agenti atmosferici esercitano sulla superficie affiorante delle rocce nella loro sede naturale. Le conseguenze della degradazione consistono nella perdita progressiva, più o meno lenta, delle qualità meccaniche ed estetiche della roccia, con effetti di *desquamazione*, *infrollimento*, *fissione*, *decolorazione*, *macchiatura*, *etc.* I materiali che meglio resistono alla complessa alterazione operata dagli agenti atmosferici vengono definiti *durevoli*. La *durevolezza* rappresenta dunque la resistenza che una roccia offre alle azioni chimico-fisiche operate dagli agenti atmosferici e non costituisce solo una caratteristica tecnica delle rocce intese come materiali da costruzione, ma anche riveste importanza geologico-applicativa nel determinare la stabilità delle superfici degli scavi e dei tagli esterni o sotterranei eseguiti in rocce lapidee o sciolte. Infatti questa proprietà si collega anche alla attitudine delle pareti rocciose non rivestite di sopportare la prolungata esposizione agli agenti atmosferici, senza dar luogo a desquamazioni o a distacco di blocchi o crostoni. I fattori che determinano la durevolezza si possono suddividere in *attivi* e *passivi*. Sono fattori attivi gli agenti fisici, chimici, biologici della degradazione e del clima. Sono fattori passivi le caratteristiche petrografiche delle varie rocce e le loro condizioni di posa in opera.

6.1 Fattori attivi

6.1.1 Agenti fisici della degradazione

a) *Acqua*. L'acqua piovana, la neve, la nebbia, l'acqua che risale per capillarità dal suolo o si condensa dall'aria per raffreddamento, agevola l'opera degli agenti chimici fungendo da solvente nelle reazioni di alterazione e asportandone i prodotti per via meccanica o in soluzione. Nella nebbia delle città (smog) si concentrano anche gli aggressivi chimici dispersi nell'aria dagli scarichi domestici, industriali, dai motori a combustione interna. L'acqua provoca il distacco di particelle appesantendole, diminuendone la coesione e trascinandole meccanicamente dalle superfici già "infrollite". Azioni meccaniche di urto e abrasione si manifestano sulle costruzioni esposte ai flutti o lambite da correnti d'acqua, soprattutto per opera dei materiali solidi trasportati dall'acqua.

b) *Alternanze di stato umido e secco*. I minerali argillosi tendono a "gonfiarsi", se inumiditi, e a "ritirarsi", se essiccati. Un essiccamento troppo rapido, per esempio per esposizione al sole dopo una pioggia,

può fendere o sbriciolare, soprattutto in superficie, le rocce contenenti minerali argillosi: quindi argille, argilloscisti, marne, arenarie e calcari marnosi, rocce a feldspati alterati (argillificati o saussuritizzati) rientrano in questa categoria di materiali.

c) *Fuliggine*. Costituita da particelle carboniose e catramose provenienti da impianti di combustioni industriali e domestici, la fuliggine concorre a trattenere l'umidità, la polvere ed eventuali sostanze aggressive contenute nei fumi.

d) *Escursioni termiche*. A causa della bassa conduttività, forti sbalzi di temperatura tra giorno e notte si ripercuotono soprattutto nelle parti superficiali delle rocce che si dilatano e si contraggono maggiormente rispetto alle porzioni più interne, dalle quali finiscono per staccarsi sotto forma di croste o squame (desquamazione).

Fenomeni analoghi si producono quando un temporale estivo bagna all'esterno le rocce arroventate dal sole. Dato che i minerali si dilatano in modo differente, e uno stesso minerale può presentare dilatazioni differenziate in funzione della direzione, sia rocce polimineraliche che monomineraliche possono presentare sgretolamento per dilatazione contrastata o per relativo scorrimento dei cristalli se si cumulano gli effetti di insistenti escursioni termiche periodiche.

e) *Insolazione*. Oltre a provocare desquamazioni e sgretolamenti, i raggi del sole o la luce diurna intensa contribuiscono allo sbiadimento di varie rocce colorate, soprattutto dei calcari a pigmento organico, e di alcune rocce serpentinosi.

f) *Gelo e disgelo*. L'acqua che occupa i vuoti (pori, fessure) di una roccia, gelando nel periodo invernale aumenta di volume del 9%. Questa espansione può generare sulle pareti dei vuoti delle sollecitazioni che finiscono col determinare il distacco di particelle delle superfici esterne, soprattutto dagli spigoli, o l'allargamento progressivo delle fessure fino alla completa scissione degli elementi in pietra. Le particelle distaccate cadono al disgelo, più sollecitamente se sbattute dal vento o dalla pioggia, e lasciano scoperte le parti sottostanti, destinate a subire col tempo la stessa sorte. Le rocce che più "soffrono" gli effetti del gelo si dicono *gelive*; la loro sensibilità al gelo è detta *gelività*. La gelività si riscontra di preferenza in alcuni calcari, in varie arenarie, nei tufi calcarei e vulcanici, in rocce effusive e argillose.

g) *Vento, pioggia e grandine*. I fattori dinamici dell'atmosfera svolgono un'azione meccanica, asportando parti già distaccate dall'azione di altri fattori della degradazione ed esponendo nuove superfici al loro attacco. Il vento inoltre può veicolare particelle solide e dure che esercitano abrasione superficiale (Fig. 20) o di goccioline d'acqua salza in vicinanza del mare o di specchi d'acqua salmastra.

h) *Salsedine*. L'azione della salsedine è principalmente fisica. Si esercita su quelle rocce che ricevono, sotto forma di spruzzi o di pulviscolo eolico, acqua marina o salmastra o comunque contenente discrete quantità di sali in soluzione. Questi sali si concentrano gradualmente nell'acqua contenuta nei vuoti dei minerali litici da costruzione, acqua soggetta a lenta evaporazione nel corso delle stagioni asciutte. L'accumulo di soluzioni sempre più saturate e la cristallizzazione dei sali provoca un effetto analogo a quello del gelo.

6.1.2 Agenti chimici della degradazione

Trasformazioni di carattere chimico (alterazioni) dei componenti principali o accessori si risolvono sempre in decadimento della qualità delle rocce.

a) *Acqua*. Alcuni minerali "assumono" acqua con relativa facilità, aumentando di volume. Al solito l'espansione dei minerali si traduce nella disgregazione della roccia che li contiene. L'*anidrite* si idrata, gessificandosi con espansione del 62% ($\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Per esempio, la *volpinite* (anidrite saccaroide lucidabile del Trias inferiore, estratta a Volpino in Val Camonica, detta anche "bardiglio di Bergamo" per il suo colore grigio-azzurrognolo) deve essere esclusa dagli impieghi all'esterno perché vi perde il lucido dopo poche settimane e tende a coprirsi di un velo di gesso biancastro.

L'idratazione di *ossidi di ferro*, primari o secondari, è accompagnata da disgregazione per aumento di volume. Nel caso dell'ematite l'aumento di volume causato dalla formazione di limonite è del 60,72% [$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (ematite) \rightarrow (limonite) $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]. I minerali argillosi e le zeoliti che adsorbono acqua e si

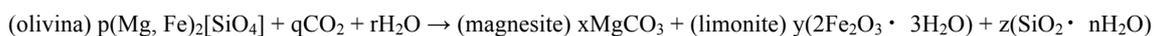
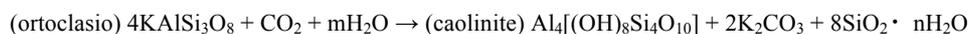
rigonfiano sono causa di grave degradazione in calcari, arenarie, rocce argillose e, rispettivamente, in rocce eruttive e piroclastiche. Ovviamente, se le rocce contengono minerali solubili, l'acqua li asporta.



Fig. 20 - Camini delle Fate: effetti della erosione eolica nei tufi della Cappadocia.

b) *Ossigeno*. In particolare quando è disciolto nell'acqua, l'ossigeno produce ossidazione nei minerali con mutamenti di colore e spesso con indebolimento della coesione della roccia. Particolarmente efficaci sono le acque meteoriche, nelle quali è disciolta aria più ricca di ossigeno di quella atmosferica (34,45% in volume contro 20,93%). Particolarmente dannosa risulta l'ossidazione dei solfuri, sia perché l'acido solforico liberato per ossidazione può corrodere gli altri componenti della roccia, sia per le macchie causate dagli idrossidi metallici provenienti da idrolisi dei solfati [(pirite) $4\text{FeS}_2 + (\text{ossigeno}) 15\text{O}_2 + 11 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{limonite}) 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + (\text{acido solforico}) 8 \text{H}_2\text{SO}_4$]. Come già esposto, i minerali contenenti ferro ferroso sono soggetti a ossidazione e quindi a idratazione con formazione di limonite. I pigmenti organici si volatilizzano per ossidazione, producendo soprattutto anidride carbonica.

c) *Anidride carbonica*. Le acque meteoriche sono relativamente ricche in CO_2 (1,5 cm^3 /litro). L'anidride carbonica è responsabile della dissociazione dei silicati che vengono scissi in silice idrata e idrosilicati di alluminio, in ossidi metallici idrati e in carbonati alcalini o alcalino terrosi, secondo reazioni esemplificatrici del tipo:



Una parte dei prodotti di alterazione è solubile o colloidale e può venire asportata dall'acqua. La decomposizione delle rocce a silicati, praticamente tutte le rocce eruttive e gran parte delle rocce metamorfiche, conduce gradualmente alla perdita di coesione ("roccia marcia"). Sulle rocce a carbonati, e soprattutto sui calcari, l'anidride carbonica provoca una lenta dissoluzione per trasformazione dei carbonati (quasi insolubili) in bicarbonati solubili:



La solubilità a temperatura ordinaria del calcare sale così dallo 0,03‰ a 1,20‰. In natura la soluzione dei calcari, per lo più guidata e favorita da litoclasti, dà luogo alle note cavità carsiche e al fenomeno generale del carsismo.

d) *Acido solforico*. La combustione del carbon fossile e degli oli minerali combustibili, i quali contengono in genere alcune unità % di zolfo sotto varie forme (solfuri, idrogeno solforato, composti organici) immette nell'atmosfera (assieme ad altri gas, soprattutto CO₂) anche anidride solforosa SO₂ che tende ad ossidarsi per dar luogo ad acido solforico. Questo intacca numerosi minerali, fra cui alcuni silicati, che vengono dissociati con la formazione di solfati solubili, prodotti argillosi e silice idrata. Particolarmente sensibili sono i carbonati che tendono a gessificarsi.

e) *Salsedine*. La sua azione chimica è meno rilevante di quella fisica. Tuttavia non va trascurato il fatto che alcuni calcari a contatto con l'acqua marina vengono corrosi rapidamente, diventando friabili per reazioni di doppio scambio tra carbonato di calcio e solfato e cloruro di magnesio. Si formano così solfato e cloruro di calcio, solubili.

6.1.3 Agenti biologici della degradazione

Una flora costituita da organismi molto semplici può attecchire sulla superficie di rocce di ogni tipo, più facilmente se scabre o alterate, esercitandovi al tempo stesso un'azione chimica, meccanica e deturpante. Oltre a mantenere più a lungo l'umidità nei siti in cui sono insediati, funghi, alghe, licheni, muffe e muschi emettono anidride carbonica e, decomponendosi, acidi organici. Insinuandosi tra i granuli, ne divaricano gli interstizi, aprendo così la via ad altri agenti della degradazione. I muschi inoltre fanno penetrare i loro peli radicali nelle microfessure, sconnettendole e preparando il terreno per l'insediamento delle piante superiori. Le vegetazioni viventi macchiano le superfici rocciose con vari colori; quelle estinte le anneriscono. L'azione chimica dei detriti organici sulle rocce è più complessa. Può riuscire dannosa tanto sulle pavimentazioni, quanto sui monumenti, sui cornicioni e sulle ornamentazioni pensili dove l'effetto deturpante può riuscire permanente e profondo. Gli escrementi sviluppano acidi organici, acido nitrico, acido fosforico, nitrati che intaccano vari minerali e in particolare i carbonati, con formazione di sali solubili o di fosfato, terroso e dilavabile.

6.1.4 Clima

Molti dei fattori attivi della degradazione possono essere resi efficaci o trascurabili dalle condizioni climatiche del luogo in cui i materiali da costruzione vengono messi in opera. Un clima umido con frequenti nebbie, piogge e gelate e specialmente con frequenti alternanze di umidità e sbalzi di temperatura è sfavorevole alla durezza. Il contrario deve dirsi di un clima secco, poco piovoso, senza nebbie e gelate, e soprattutto costante. Nell'Italia settentrionale le rocce durano “meno” rispetto all'Italia meridionale. Le colonne di granito del Foro Traiano in Roma, ad esempio, sono meglio conservate di quelle del Verbano dell'Ospedale Maggiore di Milano, che hanno pochi secoli di “vita”. Il marmo di Carrara va soggetto ad “infrollimento” nella Pianura Padana, mentre in Toscana il fenomeno è molto meno manifesto. Pisa possiede monumenti meglio conservati rispetto a Genova, perché subisce escursioni termiche più ridotte, *etc.*

6.2 Fattori passivi

6.2.1 Caratteristiche Petrografiche

a) *Composizione mineralogica*. Ad eccezione del quarzo, tutti i minerali “comuni” sono soggetti ad alterazione e a dissoluzione, più o meno rapide, a seconda dell'ambiente in cui vengono a trovarsi. Tenendo conto di tutti i fattori della degradazione meteorica si possono elencare in ordine di durezza crescente: minerali argillosi, solfati anidri, solfati idrati, silicati di calcio e ferro, silicati alcalini e di magnesio, carbonati, sostanze vetrose. Perciò, a parità di componenti accessorie e di tessitura, il gesso è più durevole dell'anidrite; le arenarie a cemento siliceo più di quelle a cemento carbonatico e queste ultime più delle arenarie a cemento argilloso; le rocce quarzifere più delle rocce non quarzifere; le rocce a ortoclasio e plagioclasti sodici più delle rocce a plagioclasti calcici; le rocce sialiche (Si-Al) più di quelle femiche (Fe-Mg), *etc.* La presenza di

determinati minerali accessori, come solfuri, ossidi di ferro, minerali argillosi, silicati ferrosi, *etc.* può avere notevole influenza negativa sulla durezza. In molte rocce polimineraliche può essere un solo componente ad alterarsi facilmente, provocando la degradazione dell'intera associazione. Sotto questo aspetto le rocce monomineraliche sono da considerarsi più durevoli e tra esse quelle incolori più delle colorate.

b) *Tessitura*. Quanto più una roccia è porosa, dotata di scarsa coesione e ricca di discontinuità, tanto più assorbe acqua, risente del gelo, favorisce lo sviluppo di vegetazione, *etc.* Le rocce compatte, a grana fine e a tessitura isotropa sono più durevoli in quanto la penetrazione degli agenti della degradazione è ostacolata. I manufatti esposti all'esterno, conformati in modo da presentare una maggiore superficie ricavata parallelamente ai piani di divisibilità, di solito presentano una durezza migliore rispetto a manufatti che offrano estese superfici normali ai suddetti piani. Ad esempio le lastre tagliate *al verso* risultano più resistenti agli agenti degradanti di quelle ricavate *al contro*, per lo più sede di maggior numero di piccole crepe, giunti e suture argillose, vie di penetrazione in generale.

6.2.2 Condizioni di posa in opera

a) *Esposizione*. A parità di clima, ha grande importanza per la durezza di una stessa roccia l'orientazione della sua superficie rispetto ai *punti cardinali* e ai *venti dominanti*. In uno stesso edificio, in clima mediterraneo, le pareti esposte a settentrione si degradano più rapidamente delle altre in quanto conservano più a lungo l'umidità.

Lo stesso si può dire dei materiali esterni che si trovano costantemente in ombra, perché sovrastati da alberi o costruzioni: nei muri di cinta di giardini la degradazione è più intensa nelle zone d'ombra prodotte dalla vegetazione a medio-alto fusto.

L'esposizione a meridione diventa sfavorevole se il materiale soffre le escursioni termiche, o se è soggetto a decolorazione; le lastre *a spacco* di varie rocce scistose si desquamano con facilità per eccessiva insolazione. I venti (oltre agli effetti già menzionati) possono deviare le piogge e bagnare superfici verticali anche se "protette".

b) *Ubicazione*. Si degradano più facilmente quelle parti delle costruzioni che si trovano in condizioni di assorbire maggiore umidità o acqua piovana, oppure nelle quali l'acqua assorbita persiste più a lungo (acqua di imbibizione) favorendo anche l'attecchimento delle microflora.

Le fondazioni e i basamenti a contatto con il terreno umido si sgretolano più rapidamente delle porzioni più distanti dal suolo. Anche nei singoli elementi litici le porzioni inferiori subiscono una degradazione maggiore, poiché l'acqua vi "soggiorna" più a lungo, raccogliendosi per gravità.

Le lastre orizzontali sporgenti "deperiscono" preferibilmente lungo la faccia inferiore, quelle verticali lungo il lato inferiore, le colonne e i pilastri monolitici alla base *etc.* Per esempio le lastre di *pietra d'Istria* che rivestono la facciata della Ca' d'Oro di Venezia risultano *infrollite* nelle porzioni inferiori.

c) *Forma*. Gli elementi maggiormente suscettibili di degradazione in un elemento litico sono i vertici, gli spigoli, i *risalti* in genere. Essi offrono due o più lati all'attacco degli agenti meteorici. Perciò gli spigoli tendono a smussarsi e ad arrotondarsi col tempo.

d) *Stato della superficie*. Una superficie rocciosa subisce con minore intensità l'azione degradante se è liscia, anziché scabra. La superficie di attacco raggiunge infatti il minimo sviluppo quando vengono eliminate tutte le più piccole asperità e riempite le minime rientranze. Ciò si ottiene mediante la levigatura e, meglio, con la successiva lucidatura. Queste operazioni provocano la rimozione delle sporgenze e la cementazione degli interstizi con polvere di roccia mista ad abrasivo, o con stucco.

e) *Associazioni con altri materiali*. La vicinanza di rocce di durezza diversa può accelerare la degradazione delle rocce più durevoli. I prodotti di decomposizione chimica di alcune rocce possono agire su altre collocate in opera a contatto con queste, se non altro con effetti fisici analoghi a quelli prodotti dalla salsedine. Inoltre, rocce degradabili con l'umidità "soffrono", se associate a rocce porose che assorbono e trattengono molta acqua. Per esempio è sconsigliabile accoppiare calcari colorati con arenarie. Infine, se in posa,

alternativamente le rocce più durevoli sono chiare e le meno durevoli sono scure ed è facile che queste ultime macchino le prime.

I *leganti*, impiegati per cementare tra loro gli elementi litici, sono in molti casi più durevoli delle rocce stesse. A volte si compenetrano con la roccia, consolidandola alla periferia, come accade nei muri di *tufi vulcanici* con “*malta pozzolanica*”. In tal caso i singoli elementi vengono erosi dalle intemperie molto più profondamente nella parte centrale delle superfici esposte, che diventano concave, smaltiscono l'umidità con sempre maggiore lentezza e si *approfondiscono* sempre più rapidamente con grave danno per la statica e la estetica della costruzione.

6.3 Prove di durezza

Le norme italiane contemplano modalità di prova rispetto a due parametri: la *resistenza al gelo* (*gelività*) e la *resistenza alla salsedine*.

6.3.1 Gelività (R.D. N°2232 art. 8)

“La resistenza della pietra all'azione disgregatrice causata dal gelarsi dell'acqua contenuta nei pori, si prova su cubetti di 7,1 cm di lato (sezione cm² 50) per pietre di grana fine e di 10 cm di lato (sezione cm² 100) per pietre di grana grossa. Nei provini sono indicate possibilmente le facce che sono parallele al piano di posa della pietra in cava. Per ogni determinazione occorrono 24 provini, dovendosi fare tre serie di prove di resistenza alla compressione, e cioè coi provini asciutti, coi provini saturi di acqua e coi provini congelati; in ciascuna delle tre serie di prove 4 cubetti debbono essere assoggettati a pressione nella stessa direzione perpendicolare al detto piano. I provini per la prima serie di prove devono essere asciugati completamente e cioè sino a che alla temperatura di 30°C non diano più alcuna diminuzione di peso. Per la seconda serie devono essere saturati di acqua, immergendoli più volte in acqua distillata a +15°C. Per produrre il congelamento dei provini saturi della stessa acqua, essi devono essere posti in acqua distillata a +35°C e lasciati immersi per tre ore. Successivamente debbono essere collocati in un frigorifero alla temperatura di -10°C e lasciati congelare per la durata di oltre tre ore. Il ciclo completo deve essere ripetuto 20 volte. Il materiale sarà dichiarato non gelivo se nessuno dei provini durante o dopo i 20 cicli di gelività presenterà screpolature o tracce di lesioni, se la resistenza media dopo 20 cicli di gelività non risulterà inferiore per oltre il 20% a quella degli analoghi provini saturi di acqua e se il peso non risulterà diminuito”.

Le norme CNR eliminano la prova di compressione ad umido, modificando di conseguenza la definizione di materiale gelivo. Conservano dimensioni e numero dei provini (4+4), temperature, durata delle fasi di ciascuno dei 220 cicli (“*almeno tre ore*” con “*passaggi da una temperatura all'altra eseguiti rapidamente*”) e concludono:

“Agli effetti delle presenti norme si ritiene che il materiale non è gelivo, quando dopo i detti 20 cicli non si notino screpolature o tracce di lesione, non si osservino perdite di peso superiori al 2% e la resistenza media alla compressione, determinata per ciascuna direzione, non risulti inferiore di oltre 25% alla corrispondente resistenza di cui all'art. 22, allo stato asciutto”.

6.3.2 Resistenza alla salsedine

Questa prova è rivolta specialmente al collaudo di materiali in funzione dell'azione meccanica di sali che cristallizzano all'interno della roccia. L'art. 16 del R.D. N° 2232 codifica le prove relative alla suddetta proprietà:

“Per provare la resistenza alla salsedine marina si tiene il provino alternativamente immerso in acqua di mare ed esposto a una corrente di aria satura di salsedine. Le alternanze devono avere la durata di 24 ore e sono ripetute per un periodo di almeno 6 mesi. Trascorso il periodo di esperimento si esamina se il provino presenta tracce di disgregazione e di alterazione, specialmente negli spigoli”.

6.4 Scale di durezza

Una idea della possibilità di conservazione di una pietra da costruzione si può avere dall'esame della cava da cui viene estratta. Esaminando il “*cappellaccio*” delle cave, cioè la parte superficiale del fronte di

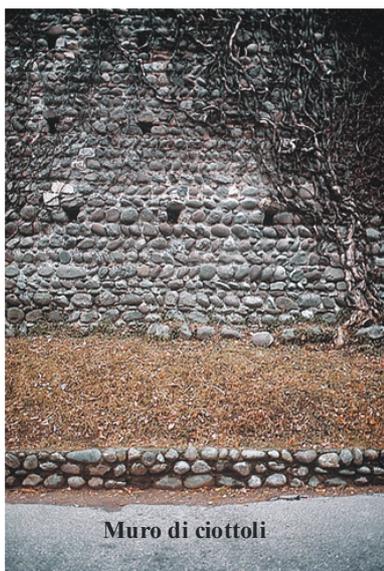
abbattimento, che in genere viene scartata perché costituita da roccia corrosa o alterata, dal suo spessore, aspetto, colore, ci si può rendere conto della rapidità e del modo in cui la roccia invecchia alle intemperie.

Tabella 21 - Scala di durezza secondo Salmoiraghi (1892)

| | | |
|-----|--|---|
| 1° | <i>Rocce non durevoli</i> | Sabbia; cenere vulcanica; salgemma; ghiaccio. |
| 2° | <i>Rocce durevoli meno di un anno</i> | Anidrite non compatta; argilla plastica; marna; argilla compatta. |
| 3° | <i>Rocce durevoli per pochi anni</i> | Anidrite compatta; tufo friabile calcareo, arenaceo, vulcanico; molassa a cemento argilloso. Argiloscisto scaglioso. |
| 4° | <i>Rocce durevoli per uno o pochi decenni</i> | Calcare nero, calcare argilloso, gesso non compatto, breccia serpentinosa a elementi alterati; breccia, puddinga e molassa a cemento marnoso, ocreo o cloritico, poco coerente; tufo coerente calcareo, arenaceo, vulcanico. |
| 5° | <i>Rocce durevoli per meno di un secolo</i> | Calcare a copiosi giunti argillosi; qualche calcare colorato; calcare tenero; gesso compatto; qualche serpentino e oficalce; breccia, puddinga e arenaria con cemento marnoso, ocreo, cloritico coerente; argiloscisto compatto; tufo vulcanico peperiniforme; gneiss scistoso o granatifero ad alterazione iniziata; fillade. |
| 6° | <i>Rocce durevoli per uno o pochi secoli</i> | Marmo non omogeneo o molto venato; cipollino stratiforme; calcare compatto, colorato o bianco, con pochi giunti argillosi; travertino ordinario; qualche serpentino; breccia, puddinga, arenaria a cemento prevalentemente calcareo; tufo peperino, granito, porfido, trachite, basalto con principio di alterazione; tufo piperno; trachite e basalto scoriacei; gneiss scistoso o granatifero; qualche fillade. |
| 7° | <i>Rocce durevoli per 5-10 secoli</i> | Marmo e cipollino a venature uniformi; qualche calcare microcristallino, compatto, bianco; travertino compatto; arenaria a cemento siliceo; granito e sienite dei giacimenti attualmente coltivati; trachite, basalto, tefrite e altre rocce vulcaniche compatte; gneiss poco scistoso. |
| 8° | <i>Rocce durevoli per 10-20 secoli</i> | Marmo venato a grana omogenea; granito e sienite dell'Egitto. |
| 9° | <i>Rocce durevoli nei limiti delle "nostre osservazioni"</i> | Travertino del Salernitano (ben conservato dopo 25 secoli nel tempio di Nettuno a Pesto); quarzite, purché esente da impurità; porfirite "porfido rosso antico" d'Egitto (ancora lucida nei monconi di colonne davanti alla Basilica di Costantino in Roma). |
| 10° | <i>Rocce durevoli indefinitamente</i> | "L'osservazione dei giacimenti terrestri prova che nessuna roccia possiede una durezza indefinita". |

□

Muri in pietre grezze : Apparecchiature murarie irregolari



Muro di ciottoli



Muro ad elementi stratificati

Muro listato in pietra e laterizio



Fig. 21 - Tipi di murature ordinarie "a secco".

La durezza di una roccia si può anche stimolare ad occhio osservandone lo stato di conservazione in costruzioni già esistenti da tempo in climi e in condizioni di posa paragonabili a quelli in cui si intende utilizzare la roccia. Si possono anche "istituire" delle *scale di durezza locali* (di validità limitata a ristrette regioni), per le rocce di impiego più comune. Si veda, per esempio, la scala di durezza (in ordine decrescente) costruita dal Salmoiraghi per Milano:

- a) *Graniti del Lago Maggiore;*
- b) *Ghiandone (granodiorite) degli erratici della Brianza;*
- c) *Marmi alpini;*
- d) *Calcari bianchi e grigi di Saltrio e Viggiù (Varese);*
- e) *Dolomia rosea di Angera (Varese);*
- f) *Ceppo (arenarie e puddinghe) dell'Adda e del Brembo;*
- g) *Arenaria di Viganò (Como);*
- h) *Calcere nero di Varenna (Como) e Saltrio (Varese)].*

Interessante è il tentativo di "scala di durezza generale" con indicati i limiti di durata, proposto da Salmoiraghi (1892) per rocce impiegate negli esterni in Italia, in condizioni medie rispetto alla esposizione agli agenti atmosferici e senza considerare il "cambiamento di colore" (Tab. 21).

CAPITOLO 7 - PRINCIPALI IMPIEGHI DELLE ROCCE COME MATERIALI DA COSTRUZIONE

7.1 Murature

Le murature in pietra si possono classificare in "ordinarie" e "speciali". I materiali per le prime sono costituiti dalla pietra grezza, ciottoli e pietra concia; per le seconde si utilizza la pietra da taglio.

7.1.1 Murature ordinarie

La malta viene impiegata come legante (v. Cap. III). In assenza di legante si hanno le murature "a secco" (cf. Fig. 21). I muri in *pietra grezza* sono composti da frammenti informi di roccia di volume vario (2-5 dm³), detti *scapoli*, preferibilmente di dimensioni tendenzialmente parallelepipedo. Per riempire gli interstizi si utilizzano frammenti di dimensioni inferiori, detti *scaglie*, tendenzialmente cuneiformi. Nelle murature "di elevazione" si impiegano talora i ciottoli delle alluvioni fluviali o dei depositi litoranei: essi tuttavia forniscono scarsa adesione ai leganti a causa della superficie liscia e danno luogo a manufatti poco stabili a causa della forma arrotondata. I ciottoli si prestano meglio alle murature inclinate di "controriva", cioè per il rivestimento protettivo di scarpate in rocce incoerenti, dotate di inclinazione prossima all'angolo di scarpata naturale.

Non esistono prescrizioni normative per quanto riguarda la utilizzazione di rocce nelle murature ordinarie. Si tende ad impiegare il materiale del posto, o del sito prossimale. Sono da escludere le rocce friabili o solubili (per esempio rocce argillose o saline). La possibilità di impiego di rocce poco durevoli dipende essenzialmente dagli effetti che può esercitare su di esse il clima della regione in cui sono impiegate. Quando sia possibile operare una scelta, sono da preferire le rocce più compatte e resistenti. Si cercherà di evitare nelle fondazioni e nelle murature a diretto contatto con il suolo l'impiego di materiali teneri e porosi che assorbono rapidamente l'umidità del suolo e perdono gradualmente efficienza meccanica; inoltre possono rendere umidi gli ambienti interni e far marcire le testate delle travi in legno. Per le fondazioni si sceglierà la pietra a maggiore densità, mentre per le sovrastrutture saranno adatte le pietre più leggere. Sono inoltre da preferire le pietre a superficie scabra, alle quali meglio aderiscono malte e intonaci, ma una tendenza a fornire scapoli leggermente appiattiti o con due facce all'incirca piane e parallele sarà considerata una caratteristica favorevole alla stabilità dell'opera e alla economia della malta (*Scapolo*: nelle costruzioni civili, pietra grezza, angolosa e irregolare, avente dimensioni diverse a seconda dell'uso, impiegata in particolare per l'esecuzione di vespai di sottofondo di muri di fondazione, di riempimento, di rinfiacco, etc.). Le superfici di divisibilità troppo lisce, frequenti specialmente nelle rocce più scistose, potranno essere rese scabre a colpi di martello a punta. Analogamente le patine argillose o di alterazione andranno rimosse con il lavaggio e la scrostatura meccanica.

La *pietra concia* si ottiene dalla migliore pietra grezza per grossolana sbazzatura a mano e si definisce "concio" se lavorata su 5 o 6 facce, "bugna" se la faccia a vista è lasciata grezza o è lavorata a superficie convessa o piramidale, mentre le facce di giunzione sono spianate, "bolognino" se a forma di parallelepipedo con coda grezza, "petrella" se lavorata solo sulla faccia vista e presso gli orli poligonali di questa, "toccotto" se con le facce orizzontalmente spianate, "cuneo" se prismatica a base trapezia (per archi e volte).

La *pietra concia* può essere impiegata nelle murature da sola o in associazione con pietra grezza; nel secondo caso gli elementi sbazzati vengono intercalati alla pietra grezza in strati o in archi di rinforzo, oppure vengono sovrapposti per comporre spigoli o angoli rientranti. Si eseguono anche murature miste in pietra e laterizi. In genere tutte le rocce non troppo friabili si prestano a fornire *pietra concia*; tuttavia è consigliabile scartare i materiali con piani di divisibilità troppo ravvicinati e fitti, e le rocce scistose ad alto contenuto in mica, in quanto scarsamente aderenti alle malte. Anche le rocce troppo tenaci non sono consigliabili, dato che richiedono un lavoro maggiore per essere lavorate. Calcari, dolomie e arenarie presentano spesso i migliori requisiti come *pietra concia*.

7.1.2 Murature speciali

Nelle murature speciali si impiega *pietra da taglio* (lavorata su tutte le facce; per murature speciali i materiali più usati sono i calcari compatti e cristallini, i travertini, alcuni conglomerati ed arenarie, graniti, sieniti, gneiss), lavorata e modellata su tutte le facce o solo su quella a vista, in elementi di forma regolare e di dimensioni prestabilite, di regola superiori a quelle della *pietra concia*. La lavorazione è generalmente molto accurata, gli spigoli sono netti e le superfici, piane o curve, sono rese meno scabre con la martellatura. Oltre che per elementi murari, le *pietre da taglio* forniscono elementi per cornici, frontoni, architravi, scalini, coronamenti, rocchi per colonne e pilastri, cippi, *etc.* I campo di scelta per la *pietra da taglio* si restringe in confronto a quello delle pietre grezze e concia. Oltre a una buona lavorabilità e all'attitudine a fornire pezzi sani delle dimensioni volute, si richiede un certo grado di tenacità, di durezza e di durezza, perché gli spigoli possano conservarsi a lungo, e una buona resistenza meccanica. In certi casi si deve scegliere anche una roccia di colore adatto all'impiego. Molte rocce, purché sufficientemente integre e fresche, si prestano a fornire i requisiti suddetti: i calcari in genere; le arenarie e le puddinghe non troppo dure e tenaci; le rocce intrusive, effusive e piroclastiche, purché facilmente lavorabili; gli gneiss non troppo micacei.

7.2 Rivestimenti

I principali requisiti delle rocce di rivestimento derivano da una valutazione estetica riferibile a: *i)* colore e disegno gradevoli e durevoli; *ii)* omogeneità del colore, tale da impedire differenze cromatiche tra lastre accostate; *iii)* uniformità del disegno. Tuttavia non si può prescindere da determinate proprietà meccaniche. La possibilità di urti accidentali, di flessione per dilatazione termica, di taglio per dissesto dei vincoli, consigliano di utilizzare spessori in genere maggiori di 2 cm, a costo di sovraccaricare le strutture portanti. Per quanto riguarda l'aderenza alle malte della superficie nascosta, soprattutto nei rivestimenti verticali, si dovrà provvedere a una lavorazione piuttosto "ruvida" del retro e a delle *zanche di ancoraggio* (barre metalliche ripiegate ad angolo retto ai capi, per fissare un elemento a una struttura muraria). La "pedata" dei gradini non potrà essere costituita da rocce scarsamente resistenti all'usura. Le lastre da rivestimento possono avere dimensioni e aspetto superficiale assai disparati. Possono essere naturali, cioè ricavate da rocce dotate di facile divisibilità secondo un solo sistema di piani, o artificiali, ottenute per "segazione" di blocchi. Tra le prime si possono ricordare i calcari fittamente stratificati ("Lastámi" della pietra della Lessinia del Cretacico veronese o i "Plattenkalke" del Giurassico bavarese), le ardesie, molti scisti cristallini, i marmi cipollini a letti fillosilicatici piani, i porfidi lastroidi, *etc.* La superficie a vista può essere lasciata grezza e si presenta spesso naturalmente levigata, come in certe quarziti metamorfiche a grana fine (per esempio la "bargiolina" di Barge) o nelle ardesie, o naturalmente striata, come in molte "rocce verdi" (serpentinoscisti, cloritoscisti, prasiniti) e in molti gneiss (per esempio la "pietra Luserna" del Pellice e la "beola" dell'Ossola). Le coste sono generalmente raffinate mediante seghe a disco. Le lastre artificiali, segate al verso o al contro, provengono da blocchi di rocce la cui caratteristica è quella di possedere

una buona lucidabilità. Non sempre, tuttavia, è richiesta la lucidatura: gradevoli effetti estetici si ottengono da rivestimenti levigati, bocciardati, spuntati o gradinati. Da rilevare che le lastre segate al contro sono notevolmente meno resistenti di quelle segate al verso. Zoccolature grezze o lucidate, per battiscopa o altre applicazioni, si ottengono direttamente da blocchi squadrati mediante macchinari combinati a dischi diamantati ortogonali.

7.3 Coperture

Sottili lastre naturali di roccia, in sostituzione delle tegole, si adoperavano spesso nel passato e tuttora vengono messe in opera nelle coperture di costruzioni rustiche, per lo più in prossimità dei luoghi di estrazione. Sono indispensabili alcuni requisiti: la divisibilità secondo un unico sistema di pani molto ravvicinati, in modo da poter ottenere spessori inferiori al cm; la leggerezza assoluta e specifica, compatibilmente con una struttura compatta che tolleri gli urti e una discreta flessione (carico per neve, carico accidentale di una persona); l'impermeabilità, che soddisfa il principale compito della copertura; la durevolezza, data l'ubicazione del materiale, particolarmente esposto agli agenti meteorici.

Tali requisiti sono riscontrabili in pochi tipi di rocce dotate di tessitura piano-scistosa come per esempio le *ardesie* (Fig. 22), estratte in molte località italiane, tra cui Ardesio in Val Seriana e Lavagna nella riviera di Levante. Altri scisti, detti *scisti tegolari*, si fendono talora in lastre sottili e sono atti all'impiego per coperture: si tratta specialmente di micascisti, filladi, cloritoscisti, scisti anfibolici e calcescisti. Calcari, ortogneiss e rocce eruttive forniscono difficilmente lastre naturali sottili; il loro impiego, meno frequente, richiede strutture, capriate e travi molto "robuste" per sostenere il forte peso della copertura.

7.4 Pavimenti

La pavimentazione di aree coperte od aperte, accessibili al solo transito di persone (cortili, terrazzi, marciapiedi), è spesso eseguita mediante materiali litici più o meno lavorati. Caratteristica comune è una discreta resistenza all'usura da parte del calpestio. Una buona durevolezza è inoltre richiesta per i materiali messi in opera all'esterno.

Nei pavimenti di ambienti interni, salvo che in costruzioni rustiche o industriali, dove si trovano in genere lastre naturali grezze, le rocce hanno una funzione ornamentale: vengono scelte tra quelle dotate di colore e disegno gradevole, lucidabili o levigabili senza eccessive stuccature. Si utilizzano innumerevoli specie di rocce ornamentali (eruttive, metamorfiche e soprattutto calcari), a condizione che, oltre ad essere lucidabili, compatte e poco logorabili, siano capaci di resistere ad urti accidentali e al carico concentrato delle gambe di mobili pesanti e di tacchi "a spillo" che vi inducono notevoli sforzi di compressione, flessione o taglio. Alla mediocre coibenza termica ed acustica si ovvia con sottofondi isolanti.



Fig. 22 - Tipica copertura in ardesia.

I pavimenti più costosi sono costituiti da lastre monolitiche quadrilatere o poligonali, talora anche a contorni curvi, di varia ampiezza, da 20 a 100 cm di lato, dette “*marmette*”. Sono ricavate per lo più da lastre segate e hanno spessori di 2-4 cm. Nei pavimenti “a mosaico” si impiegano tessere di pochi cm di lato. La levigatura e la lucidatura sono in genere eseguite dopo la posa in opera del pavimento.

Sono molto diffusi anche i cosiddetti pavimenti “*in marmo e cemento*”, interi o frazionati in mattonelle preconfezionate; essi assumono denominazioni diverse a seconda delle dimensioni o della forma degli elementi che li costituiscono. “*Alla palladiana*” vengono definiti i pavimenti costituiti da frammenti piatti e spigolosi, ottenuti per lo più al martello da rottami di lastre (cocciamme) e quindi con orli non sempre rettilinei. I frammenti sono impiegati secondo pezzature uniformi: fino a 15 cm nella “*palladiana normale*”; fino a 30 cm nella “*semigigante*”; da 30 ad oltre i 50-60 cm nella “*palladiana gigante*”. I frammenti vengono legati tra di loro, e gli interstizi riempiti, da cemento bianco colorato con ossidi metallici durevoli. In genere gli elementi sono posti in opera a fil di sega, levigati e lucidati dopo la presa del legante. Il pavimento in “*bollettonato*” si distingue dal precedente per la rettilineità dei lati di ciascun frammento, ottenuto alla trancia.

Un unico getto rullato di cemento con graniglia policroma, levigato e lucidato dopo indurimento, dà luogo al “*battuto in graniglia*”, dal quale si differenzia il pavimento “*alla veneziana*” che reca annegati nell'impasto anche elementi di graniglia grossolana.

Le mattonelle prefabbricate, per lo più quadrate, possono avere dimensioni da 10x10 a 50x50 cm. Le maggiori prendono anche il nome di “*marmettoni*”. Vengono confezionate con frammenti di rocce ornamentali, immersi in un impasto di cemento colorato e graniglia con polvere di rocce. Stampate una per una a pressione, vengono levigate dopo stagionatura, rilevigate e rilucidate dopo la posa in opera. Lastre di breccia artificiale si ottengono segnando blocchi di “*agglomerato di marmo*” ottenuti per cementazione di pietrame di cava.

Tutte le applicazioni in marmo e cemento consentono l'utilizzazione dei sottoprodotti e dei rottami dell'industria marmifera, a prezzi del 50% inferiori rispetto alle rocce in lastre monolitiche.

Speciali macchinari a disco diamantato provvedono a ridurre i frammenti informi, anche provenienti da cave inadatte alla produzione di grandi blocchi squadrate, in lastre dagli orli irregolari, per pavimenti e mattonelle “*alla palladiana*”, mentre frantoi e granulatori forniscono il pietrisco per i conglomerati più minuti. Da rilevare che una perfetta lucidatura e una superficie durevolmente piana si ottengono solo accoppiando fra loro

materiali litici e leganti dotati di durezza e durezza prossime tra loro (oltre che di simili coefficienti di dilatazione).

Nelle pavimentazioni esposte agli agenti atmosferici, la lucidatura svanisce col tempo, a meno che non si adoperino rocce eruttive o gneissiche estremamente durevoli e resistenti all'usura (graniti, porfidi, gneiss). In ogni caso è richiesto un grado di durezza e di non-abradibilità molto maggiore rispetto ai materiali per interni. Il travertino vacuolare, per esempio, specie se segato al contro, si logora rapidamente nei marciapiedi a grande traffico pedonale. Spesso, anche per evitare la scivolosità del pavimento, la lavorazione superficiale viene limitata alla levigatura grossolana, come nei marciapiedi a quadrelli di trachite euganea (Venezia, Padova, Verona), o si adottano lastre grezze naturali, come nei marciapiedi in gneiss di Torino. Sempre all'aperto, è frequente il pavimento “*alla romana*”, in lastre grezze poligonali piuttosto ampie, con giunti spesso depressi. I materiali impiegati nei balconi sporgenti, nelle scale a sbalzo, nelle panche, tombature, *etc.* dovranno possedere tutte le proprietà tecniche già illustrate e in più una notevole resistenza alla flessione e al taglio.

7.5 Elementi ornamentali

Rocce decorative, che ricevono una lavorazione spinta fino alla lucidatura o alla scultura, vengono impiegate in opere edilizie sontuose o in costruzioni monumentali per comporre motivi ornamentali vari, rivestimenti esterni e interni, fregi, modanature, statue e rilievi. Mentre per lavorazioni semplici sono ancora adatte le migliori pietre da taglio, nelle applicazioni ornamentali molto elaborate si richiedono rocce scolpibili, particolarmente durevoli se applicate all'esterno. Famosi per la loro scolpibilità sono i “*marmi statuari*” (calcari puri metamorfici) di Italia e Grecia. Anche alcuni tipi di calcari a grana fine ed omogenea risultano scolpibili e durevoli (“*Botticino*”, “*mandorlati veronesi*”), assieme a molti tipi di rocce granitoidi e porfiriche. Pietre tenere ed omogenee, come i tufi calcarei, gli alabastri gessosi, la steatite, sono facilmente scolpibili, ma vanno protette dagli agenti atmosferici.

Per i materiali litici ornamentali, impiegati all'esterno per creare “macchie di colore” su prospetti uniformi, si richiede persistenza della lucidatura e della tinta. Si ricorda ad esempio l'uso di “tondi” di “*porfido rosso antico*” e di “*porfido verde antico*” (porfirite plagioclasiche molto durevoli) dell'Alto Egitto e del Peloponneso, rispettivamente, applicati alle facciate di molti antichi palazzi di Venezia e di Roma.

Per rivestimenti pregiati, piani di mobili, soprammobili e oggetti d'arte vari si impiegano rocce sedimentarie dotate di aspetto traslucido o di disegni particolari, dette “*onici*” (sia onici silicee, che calcaree, con evidenti differenze in termini di durezza), magmatiche (rocce sodalitiche, lapislazzuli), e minerali in massa (per esempio malachite).

7.6 Sovrastrutture stradali

Le applicazioni principali riguardano la costruzione e la manutenzione delle massicciate, semplici o asfaltate, e la posa delle pavimentazioni in pietra.

7.6.1 Massicciate semplici

Le massicciate semplici, dette anche all'acqua o “*macadam*” (dal nome dell'inventore MacAdam), sono costituite da un fondo in pietrame, al quale si sovrappone una inghiaia o coperta di materiale litico di piccola pezzatura, in genere costipato col rullo compressore previo innaffiamento. Per il fondo, che ha lo scopo di distribuire sul suolo di fondazione i carichi viaggianti sulla strada, si usano frammenti angolosi e irregolari di pietra grezza (*scapoli*) o ciottoli di grandi dimensioni accostati. Quasi tutti i materiali lapidei possono servire per costituire il fondo, salvo i materiali troppo friabili (molasse, argilloscisti, filladi, tufi calcarei) o troppo solubili (gessi). Sono preferibili le rocce più compatte, ma al tempo stesso facilmente spaccabili. L'accuratezza dell'esecuzione del fondo, il suo spessore e la scelta dei materiali dipenderanno dalla natura del terreno, dai carichi previsti e da criteri economici. In ogni caso i materiali dovranno essere estratti in aree viciniori al luogo di impiego per evitare spese di trasporto eccessive.

Per la *inghiaia* si impiegano frammenti rocciosi a spigoli vivi, ottenuti per frantumazione di pietrame o ciottoli e più raramente di origine naturale (detriti di falda, breccie tettoniche di frizione) oppure si utilizzano

elementi arrotondati dal trasporto fluviale o dal moto ondoso. Nella nomenclatura tecnica stradale i materiali sciolti costituiti da elementi arrotondati o spigolosi, assumono denominazioni differenti a seconda della pezzatura (Tab. 22).

Tabella 22 - Denominazioni correnti relative alle pezzature dei materiali per massicciate stradali (da Calvino, 1966).

| ELEMENTI | | PEZZATURE |
|-------------|---------------|-----------|
| ARROTONDATI | SPIGOLOSI | mm |
| Ghiaia | Pietrisco | 75 - 25 |
| Ghiaietto | Pietrischetto | 25 - 10 |
| | Graniglia | 10 - 2 |
| Ghiaino | | 10 - 1 |
| | Sabbia | 2 - 0,075 |
| | Additivo | < 0,075 |

Nell'*inghiaziata* si adopera ghiaia o pietrisco; ghiaietto o pietrischetto per la manutenzione. Le azioni subite dai materiali di inghiaiamiento sono esercitate soprattutto dalle ruote dei veicoli e dagli agenti atmosferici. Le ruote trasmettono carichi e urti più o meno rilevanti che tendono a schiacciare per compressione e a fendere per taglio i singoli elementi litici, determinando inoltre deformazioni elastiche nella massicciata con sfregamento ed urti reciproci dei frammenti rocciosi. Gli agenti atmosferici, soprattutto le escursioni termiche e le alternanze di gelo e disgelo, tendono a sgretolare il materiale; le acque meteoriche lo indeboliscono progressivamente, anche per l'azione corrosiva delle anidridi e degli acidi contenuti nelle piogge, e lo dilavano.

Le cattive massicciate si coprono in poco tempo di polvere e fango che vengono irregolarmente rimossi dalle piogge e dal traffico, con formazione di solchi e buche nel manto stradale. Gli avvallamenti sono causa di urti delle ruote contro la massicciata e ne accelerano la degradazione.

Le norme CNR prescrivono per i pietrischi l'impiego di rocce con resistenza alla compressione superiore a 1200 kg/cm², con coefficiente di qualità migliore di 12 (eccezionalmente di 10) e coefficiente I.S.S. minimo di 4, con porosità inferiore al 3%, non gelive se impiegate in zone soggette a gelo. Un requisito caratteristico dei materiali per massicciate ordinarie è la capacità di consolidamento per cementazione naturale dei frammenti, detta *potere legante*. Le ghiaie sono praticamente prive di potere legante, data la superficie liscia dei singoli costituenti, e sono inoltre di difficile assestamento nelle massicciate (le ghiaie offrono tuttavia il vantaggio di essere costituite da rocce molto resistenti e durevoli, a causa della selezione naturale, con esclusione per "sbriciolamento" dei materiali peggiori; sono tanto più fresche, quanto più è recente il loro deposito e quindi sono preferibili le ghiaie depositate negli alvei attuali rispetto alle alluvioni antiche esposte per lungo tempo agli agenti atmosferici). A parità di altre condizioni sono quindi preferibili i pietrischi, eventualmente ottenuti anche per frantumazione di ghiaie grossolane. Il potere legante è offerto in massimo grado dai pietrischi calcarei e dolomitici, nei quali il carbonato si scioglie in minima parte a contatto con l'acqua e ricristallizza cementando i vari elementi tra loro.

Il potere legante, secondo normativa CNR, si misura mediante prove di rottura agli urti ripetuti mediante apposito apparecchio: 500 gr di materiale essiccato, ridotto alla pezzatura di 5-10 mm, vengono introdotti insieme a 90 cc d'acqua in un mulino a palle (recipiente cilindrico chiuso di ~ 65 cm di diametro, alto ~ 18 cm, contenente due sfere d'acciaio del peso di 9 kg ciascuna). Dopo 5000 giri alla velocità di 30 giri al minuto, si estrae la pasta che si è prodotta nel mulino e con essa si formano 14 cilindretti di 25,4 mm sia di diametro che di altezza, mediante una apposita pressa che li comprime con 132 kg/cm² per un minuto. I cilindretti sono lasciati "a far presa" spontaneamente per 20 ore a temperatura ambiente, poi per quattro ore in stufa a 100°C e quindi raffreddati in essiccatore. La prova d'urto viene eseguita alla frequenza di 60 colpi al minuto con percussore di 0,5 kg e massa battente di 1 kg, cadente dall'altezza costante di un centimetro. Si considera avvenuta la rottura e si interrompe la prova quando il provino subisce una evidente deformazione permanente, registrata da una punta scrivente, solidale col percussore. La media dei dieci numeri (colpi necessari per la rottura) ottenuti eliminando,

dei 14 ricavati sperimentalmente, i due maggiori e i due minori, misura il potere legante. Secondo normativa CNR i pietrischi per massicciate ordinarie devono essere ottenuti da rocce dotate di potere legante ≥ 30 .

Oltre alle prove di laboratorio, le caratteristiche dei materiali per massicciata si possono determinare e confrontare impiegandoli in *tronchi stradali sperimentali*, di eguale lunghezza, larghezza, intensità di traffico e pendenza. Si ricava un coefficiente di consumo rappresentato dal consumo medio annuo di materiale litico necessario per la manutenzione di 1 Km di strada.

Per l'inghiaia delle massicciate ordinarie le rocce migliori sono i calcari e le dolomie molto compatte: oltre ad avere elevato potere legante e discrete proprietà meccaniche, producono una polvere chiara, la quale assorbe poco calore solare ed evitando forti escursioni termiche. Di qualità inferiore risultano i marmi, in quanto più fragili. Seguono le rocce eruttive iposiliciche ricche in calcio (basalti, andesiti, gabbri) e le rocce sedimentarie clastiche con molta calcite. Sono da scartare rocce granitiche e gneissiche, arenarie ricche di quarzo e scisti micacei in quanto danno origine a detriti incoerenti privi di potere legante. Così sono da scartare le rocce argillose e tufacee produttrici di polvere e fango. Certe rocce, dotate di buone caratteristiche meccaniche, come i serpentini, potranno essere impiegate con successo in mescolanza con circa 1/3 di calcare e dolomia (sono comunque da evitare a causa del "problema amianto"). A parità di altre condizioni, sono da preferire i pietrami di cava o le ghiaie grossolane che diano per frantumazione meccanica le minori % di frammenti fini non utilizzabili.

Nelle *massicciate ferroviarie* destinate a distribuire sul terreno carichi dinamici dei convogli e a fornire ancoraggio alle traversine dei binari, si impiega generalmente pietrisco di dimensioni assortite comprese tra 60 e 30 mm, ottenuto da rocce pesanti, compatte, tenaci, non gelive. La massicciata ferroviaria deve essere molto permeabile per mantenere asciutte le traversine di legno; perciò viene periodicamente setacciata e ricaricata per eliminare il materiale sminuzzato. È evidente che le rocce migliori sono quelle che consentono la manutenzione meno onerosa e frequente. In Italia si utilizzano soprattutto serpentini, calcari, porfidi e basalti.

7.6.2 Massicciate asfaltate

Le strade asfaltate recano sopra il fondo uno o più strati superficiali di elementi di piccola pezzatura mescolati od impregnati a caldo con idrocarburi solidi a temperatura ordinaria, in funzione di leganti. Viene utilizzato *bitume*, naturale o sottoprodotto della raffinazione dei petroli, o *catrame*, frazione pesante del distillato dei carboni fossili da gas e da coke. In casi più rari si usano come leganti il cemento o il latte di calce. Pietrischetti e graniglie (talora anche ghiaino e ghiaietto) sono le categorie di materiali litici utilizzate nei manti stradali asfaltati. Secondo normativa CNR i materiali devono provenire da rocce resistenti a una compressione di almeno 1400 kg/cm² (eccezionalmente, per strade secondarie 1200 kg/cm²) e dotate di coefficiente di abrasione minimo (riferito al granito di San Felino) di 0,8 (eccezionalmente 0,6). Il coefficiente di frantumazione non deve superare 120-160, a seconda del tipo di traffico; quello di imbibizione deve essere inferiore a 0,008.

Il potere legante perde importanza nelle massicciate asfaltate. Interviene invece una nuova proprietà: il potere di adesione al legante impiegato, dipendente dallo stato della superficie dei frammenti (meglio se scabri) e dalla loro preferenza ad aderire al bitume piuttosto che all'acqua. Le rocce che aderiscono di preferenza all'acqua, dette "*idrofile*", tendono a spogliarsi del rivestimento di bitume e danno luogo a manti stradali poco coerenti. È perciò importante verificare se una roccia sia idrofila. Secondo le norme CNR la *idrofilia* si determina su 100 gr di graniglia 5-2 mm, lavata e essiccata, mescolati a 6 gr di un bitume-tipo e scaldati a 100°C per 20'. Dopo raffreddamento, si sparge il materiale su una piastra, lasciandolo all'aria per 24 ore. Dei 100 gr iniziali, 70 sono pesati esattamente ed agitati in un recipiente insieme ad acqua distillata, poi decantati e ripesati per determinare la perdita in peso%, dovuta all'eventuale distacco di parte del bitume dalla graniglia e alla successiva asportazione di questo con l'acqua di decantazione. Si conviene di definire idrofili quei materiali che danno una perdita in peso superiore allo 0,7%, corrispondente a una perdita in bitume del 12%. Si deve anche osservare, sommergendo in acqua distillata i residui 30 gr, se vi siano granuli più idrofili di altri, cioè spogliati del bitume. Le rocce calcaree mostrano la migliore adesione ai bitumi; sono spesso idrofile invece le rocce eruttive e

metamorfiche ricche di quarzo. Rocce eruttive basiche, dolomie, serpentini costituiscono le rocce maggiormente utilizzate per le strade asfaltate.

7.6.3 Pavimentazioni in pietra

Si distinguono tre tipi di pavimentazione stradale in pietra: l'**acciottolato**, il **lastricato** e il **selciato**.

Acciottolato. È costituito da ciottoli fluviali subsferici equidimensionali, accostati a mano. Vanno selezionati da depositi alluvionali recenti, dando la preferenza a quelli costituiti da rocce durevoli, resistenti alla compressione, all'usura e all'urto. La selezione in base a questi criteri è in genere già stata compiuta in buona parte dal corso d'acqua che li ha trasportati e rimane solo da operare una cernita secondo le dimensioni e talvolta anche secondo il colore. L'impiego dell'acciottolato va sempre più riducendosi per la scarsa praticità, la rumorosità e l'elevato costo di manutenzione.

Lastricato. È formato da lastre parallelepipede, di superficie variabile da qualche decina a qualche centinaio di cm², dotate di forte spessore, dette *masselli*, disposte in file parallele o secondo vari disegni (per esempio a spina di pesce). Il lastricato viene usato soprattutto nelle strade cittadine, dove la pavimentazione è frequentemente scomposta e ricomposta per lavori nel sottosuolo. Le rocce per lastricato devono rispondere a un gran numero di requisiti tecnici. Devono anzitutto essere fresche e sane. Alterazione dei minerali e strutture cataclastiche per deformazione tettonica, riconoscibili al microscopio, ne sconsigliano l'impiego. Inoltre devono essere ricche di minerali di durezza pari o superiore al sesto grado della scala di Mohs, quindi ricche soprattutto di feldspati o di quarzo. Devono essere compatte e presentare carichi di rottura a compressione superiori a 1000 kg/cm² in condizioni di saturazione d'acqua; essere resistenti all'urto, soprattutto in corrispondenza degli spigoli, e all'usura, sia per attrito radente, sia al getto di sabbia; non devono essere facilmente lucidabili per attrito, né risultare gelive, se il clima lo esige. I masselli devono essere ottenuti senza eccessivo dispendio di energia per spaccatura di pietrame in cava.

È importante che le proprietà tecniche si mantengano costanti sulla superficie dei singoli masselli e da un massello all'altro. Una distribuzione differenziata delle resistenze alle varie sollecitazioni produce incavi sempre più profondi in corrispondenza delle zone o degli elementi meno resistenti e durevoli, con conseguente ristagno di acqua e aggravamento delle sollecitazioni meccaniche per urti e sobbalzi delle ruote contro gli orli delle rientranze. I tipi litologici che associano il maggior numero di requisiti per fornire lastre da pavimentazione stradale sono graniti, dioriti, sieniti, rocce intrusive persiliciche e mesosiliciche in generale (purché di grana non troppo grossa), porfidi quarziferi e basalti compatti. Le arenarie quarzose possono fornire discrete pavimentazioni, purché il cemento sia tenace, abbondante e siliceo. I giacimenti di queste rocce devono presentare piani di divisibilità regolarmente e sufficientemente spazati, in modo da rendere possibile e poco onerosa la lavorazione dei masselli, i quali devono presentarsi esenti da "peli" latenti. Sono da escludere i calcari, perché troppo poco resistenti all'usura e tendenti ad assumere il lucido (come nei lastricati calcarei di Palermo), tutte le rocce argillose, friabili, porose, conglomeratiche eterogenee. Le trachiti dei Colli Euganei, adatte per pavimentazioni pedonali, gradini, cordonate di marciapiedi, non sopportano l'usura di un traffico veicolare, perché non sufficientemente compatte.

Selciato. Il selciato, pavimentazione costosa ma di facile manutenzione e durevole, si esegue con le "selci", elementi litici di forma cubica, ottenuti per spaccatura mediante mazzuolo di rocce aventi tre sistemi di piani di divisibilità subortogonali fra loro. Le dimensioni dei cubetti da selciato possono variare da 4 a 16 cm. Essi vengono posati in corsi rettilinei o in apparecchiature ad arco. I requisiti sono circa gli stessi che si prescrivono per i materiali per lastricato. Le norme CNR prescrivono una resistenza alla compressione ≥ 1400 kg/cm², all'usura $\geq 0,8$, all'urto ≈ 13 (per provini cubici di 3 cm, massa battente di 2 kg cadente da altezze crescenti di 1 cm). Le stesse norme prescrivono "i cubetti devono essere costituiti da porfidi, da graniti, da dioriti, da basalti o da altre rocce di origine ignea (eruttiva), particolarmente dure e tenaci, costituite da almeno due diversi minerali a differente usurabilità, preferenzialmente a grana non troppo fine, in modo che non abbiano a lisciarsi sotto l'azione del traffico".

Le rocce più impiegate in Italia per selciati sono i porfidi quarziferi del Trentino-Alto Adige e del Varesotto e le leucititi laziali (con le quali è pavimentata Roma).

7.7 Scogliere e moli

Per la difesa di rive fluviali o lacustri o di litorali marini, nonché per costituire fondazioni sommerse di opere marittime, si usano comunemente, oltre a cassoni di calcestruzzo pieni di ghiaia o gabbionate di pietrame, anche grandi massi di roccia.

Le rocce destinate a fornire i massi da scogliera devono possedere buone proprietà di durezza, essere privi di discontinuità latenti e provenire da giacimenti in cui i piani di divisibilità siano sufficientemente radi da consentire l'estrazione in blocchi di volume superiore al metro cubo senza eccessiva produzione di pietrame inutilizzabile di minori dimensioni. Per le scogliere marittime è preferibile utilizzare rocce resistenti alla salsedine. Poiché le scogliere devono opporsi con il proprio peso alle azioni dinamiche delle correnti e delle onde, le rocce da impiegare andranno scelte di preferenza tra quelle dotate di più elevato peso specifico apparente, compatibilmente con la facilità e il costo di approvvigionamento e trasporto. Le migliori saranno dunque rocce eruttive e metamorfiche compatte, femiche e ultrafemiche.

7.8 Inerti per calcestruzzo

Un calcestruzzo normale (v. anche Capitolo III) costituito da cemento, sabbia naturale o di macinazione, ghiaia o pietrisco, acqua, nelle seguenti proporzioni, occorrenti per un metro cubo cemento 300 kg, sabbia 0,4 m³, ghiaia o pietrisco 0,8 m³, acqua 120 litri.

La ghiaia o il pietrisco e la sabbia che compongono un conglomerato cementizio (calcestruzzo) prendono il nome di *inerti*, dato che non partecipano ai fenomeni di presa e di indurimento, propri della miscela acqua-cemento.

Alcune indicazioni sulle qualità e le dimensioni degli inerti sono date dalle “*Norme per l'esecuzione delle opere in conglomerato cementizio semplice o armato*” (R.D. 16 Nov. 1939, n.2229):

Art. 6 – “*La sabbia naturale o artificiale deve risultare bene assortita in grossezza e costituita da grani resistenti, non provenienti da roccia decomposta o gessosa. Essa deve essere scricchiolante nella mano, non lasciare traccia di sporco, non contenere materie organiche, melmose o comunque dannose; deve essere lavata con acqua dolce, qualora sia necessario, per eliminare materie nocive. Di regola si deve adoperare sabbia la cui composizione granulometrica corrisponda ad una curva compresa fra le curve limiti in figura*” (cf. Fig. 23).

Art. 7 – “*La ghiaia deve essere bene assortita, formata da elementi resistenti e non gelivi, scevra da sostanze estranee, da parti friabili o terrose, o comunque dannose. La ghiaia deve essere lavata con acqua dolce, qualora ciò sia necessario per eliminare le materie nocive.*”

Le dimensioni degli elementi della ghiaia per strutture di conglomerato armato non devono di regola superare cm 3; per strutture a grande sezione, con ferri convenientemente distanziati, può essere tollerata la presenza di elementi di dimensioni maggiori, ma non superiori a cm 7. Di regola si deve adoperare ghiaia che, mescolata alla sabbia, presenti composizione granulometrica corrispondente a una curva compresa tra le curve limiti in figura” (cf. Fig. 24).

Art. 8 – “*Qualora invece della ghiaia si adoperi pietrisco, questo deve provenire dalla frantumazione di roccia compatta, non gessosa né geliva, non deve contenere impurità né materie pulverulente, deve essere costituito da elementi le cui dimensioni soddisfino alle condizioni sopra indicate per la ghiaia. Se il cemento adoperato è alluminoso, è consentito anche l'uso di roccia gessosa, quando l'approvvigionamento di altro tipo risulti particolarmente difficile e si tratti di roccia compatta, non geliva e di resistenza accertata. Il pietrisco deve essere lavato con acqua dolce qualora ciò sia necessario per eliminare materie nocive*”.

Le norme legislative, come si può notare, contengono prescrizioni piuttosto vaghe circa la natura degli inerti e nulla vi aggiunge il “*Progetto di norme tecniche per l'esecuzione delle opere in conglomerato cementizio semplice o armato*” pubblicato nel 1961 dal CNR.

L'analisi granulometrica degli inerti, per verificare se rispettino i valori limite (curve di Figure 23 e 24), si esegue per setacciatura in appositi apparecchi vibranti attraverso una pila di crivelli a fori circolari, di diametro decrescente dall'alto al basso, sovrapposta ad un setaccio a maglie quadrate di 0,2 mm di lato e chiusa in basso da un piatto per raccogliere gli elementi più fini. Per esempio per la sabbia si adoperano i crivelli da 7, 3 e 1 mm.

Pesate le frazioni rimase sul piatto e sui vagli (sul crivello superiore, relativo alla massima pezzatura tollerata, non deve restare nulla), le frazioni passate a ciascun vaglio (% in peso) vengono diagrammate in funzione dei diametri delle aperture: la curva granulometrica così ottenuta deve giacere interamente tra le curve limite.

Negli impianti di *preparazione degli inerti*, a partire da pietrame o ghiaie grossolane, si impiegano frantoi a mascella e granulatori. I primi frantumano massi dell'ordine di alcuni metri cubi, i secondi riducono ulteriormente il prodotto grossolano dei frantoi. Vibrovagli a reti multiple o vagli cilindrici rotanti (a tamburo) suddividono il macinato in più classi granulometriche ed eliminano le parti più fini, eventualmente con l'aiuto di getti d'acqua, rimandando inoltre ai granulatori i frammenti troppo grossi. Dosando le quantità di materiale da prelevare da ciascuna classe granulometrica, si possono ottenere miscele inerti della composizione granulometrica desiderata. Avendo possibilità di scelta, saranno comunque da preferire le rocce di frantumazione non troppo laboriosa o che non diano quantità eccessive di elementi fini. È importante che le dimensioni degli elementi siano assortite, perché in tal modo i granuli minori vanno a riempire in parte i vuoti tra i maggiori, dando compattezza al conglomerato, e limitando il consumo del cemento.

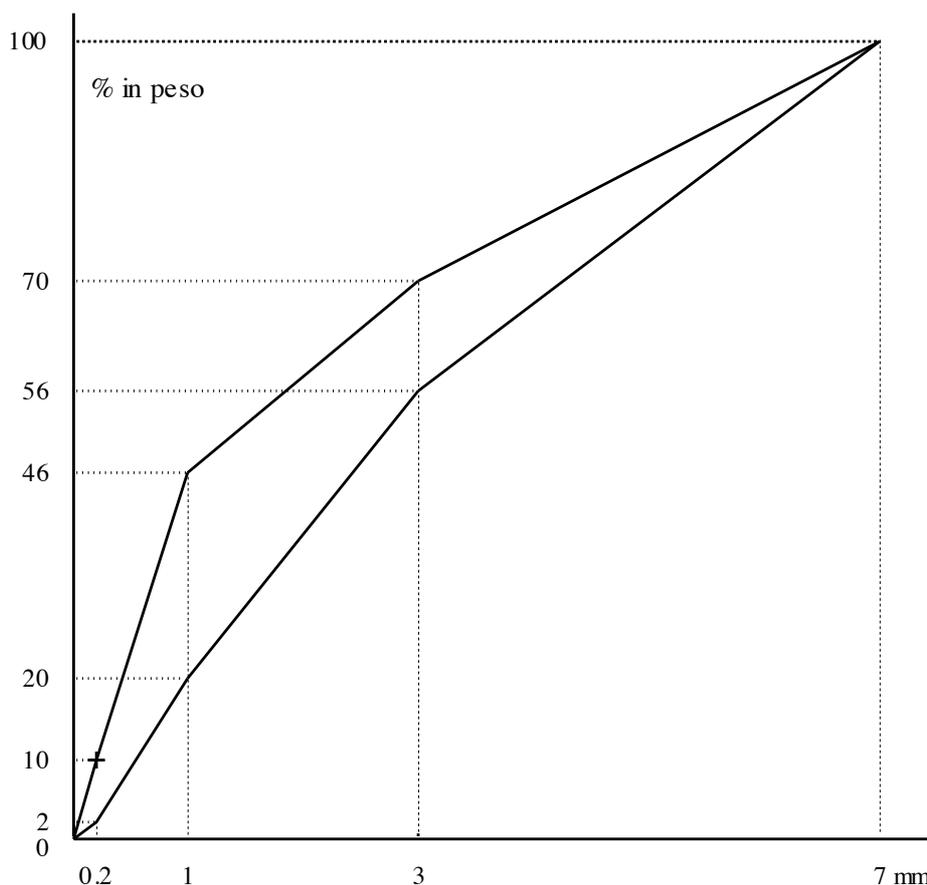


Figura 23 - Curve limite prescritte per la sabbia.

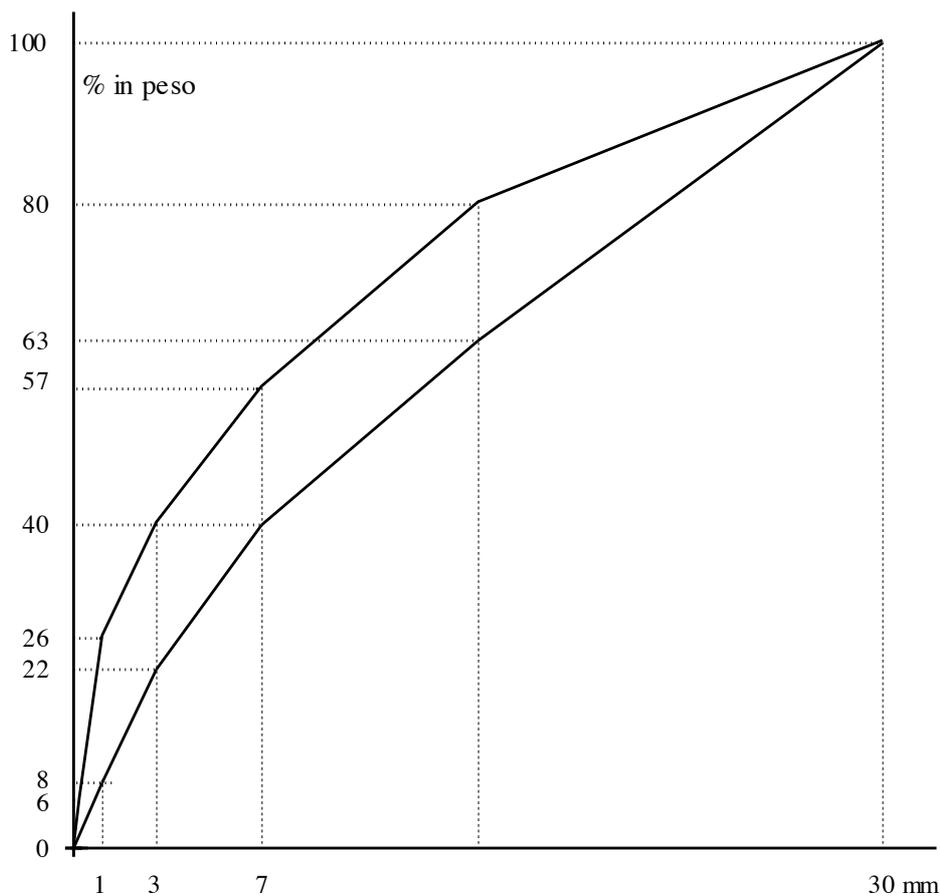


Figura 24 - Curve limite prescritte per la miscela sabbia-ghiaia.

D'altra parte, sono da escludere quantità eccessive di inerti molto fini che impedirebbero l'adesione del cemento agli elementi più grossolani. I depositi morenici, per esempio, sono spesso troppo ricchi di particelle fini per poter essere direttamente impiegati negli inerti senza un preventivo lavaggio di "sfangamento". Nelle pianure alluvionali è più facile trovare inerti non inquinati al di sotto del livello freatico, dove la circolazione idrica sotterranea ha provveduto a lavarli.

La resistenza alla compressione ad umido degli inerti non deve essere inferiore a quella della pasta cementizia che deve legare fra loro gli elementi. Vanno esclusi quindi gli inerti provenienti da arenarie e conglomerati poco cementati, tufi calcarei, tufi piroclastici teneri, argillocisti, marne, filladi, rocce alterate. Se l'alterazione è di tipo argilloso, può contrastare l'adesione del cemento. La presenza negli inerti di gesso o anidrite è doppiamente dannosa in quanto questi si sciolgono in piccola parte nell'acqua di impasto e gli ioni SO_4^{2-} provocano la formazione di solfoalluminati espansivi durante la presa del cemento normale. Tale inconveniente è in gran parte superabile mediante l'impiego di cementi resistenti alle acque selenitose. Tuttavia resta la possibilità che gli inerti in presenza di umidità continuino a disciogliersi, fino a distaccarsi dalle cavità in cui sono alloggiati, cessando di partecipare alla resistenza meccanica del conglomerato.

Al pari delle particelle argillose, anche le *sostanze organiche* impediscono la buona aderenza del cemento alla superficie dei granuli. Anche gli ioni Cl^- danneggiano la presa del cemento e vanno eliminati per lavaggio con acqua dolce dagli inerti provenienti da depositi marini o lagunari di recente acquisizione alla terraferma.

Le ghiaie litoranee, marine o lacustri, sono costituite da elementi appiattiti: se impiegate tali e quali, senza frantumazione, possono isorientarsi nei getti, adagiandosi normalmente alla direzione di costipamento, dando origine a piani di minore consistenza nel calcestruzzo. Un fenomeno analogo si ha nei pietrischi ad elementi appiattiti ottenibili da rocce scistose o scagliose. Lo stesso può avvenire, con conseguenze più gravi, sull'anisotropia meccanica del conglomerato, se la sabbia è ricca di elementi lamellari facilmente sfaldabili come

le miche. Inoltre le seguenti sostanze reagiscono col cemento alcalino durante la presa, dando luogo a gel di silice contenente alcali, espansivo e capace quindi di screpolare i getti, favorendo anche la penetrazione degli agenti meteorici: *opale e calcedonio, vetro vulcanico e tridimite*.

CAPITOLO 8 - MINERALI E ROCCE

Per comodità del lettore, in questo paragrafo vengono riassunti ed elencati i principali minerali e rocce, benché siano oggetto dei corsi di Mineralogia e Petrografia (Artini, 1963, 1964; Pieri, 1966; Mottana *et al.*, 1997; Bugini & Folli, 2008)

8.1 Minerali componenti delle rocce

Benché si conoscano alcune migliaia di minerali diversi, i minerali essenziali delle rocce sono appena alcune decine. Le diverse classificazioni proposte seguono il criterio chimico, fisico, genetico, strutturale, cristallografico. Si esamina ora il criterio cristallografico (l'elenco comprende solo i minerali che più frequentemente sono presenti nelle rocce):

1. ELEMENTI: rame (Cu), argento (Ag), oro (Au)
2. SOLFURI: pirite (FeS₂)
3. ALOIDI: salgemma (NaCl)
4. OSSIDI: quarzo (SiO₂), ematite (Fe₂O₃)
5. CARBONATI: calcite (CaCO₃), dolomite (CaMg(CO₃)₂)
6. SOLFATI: gesso (CaSO₄ · 2 H₂O)
7. FOSFATI, ARSENIATI, VANADIATI: apatite
8. SILICATI: sono costituiti da silicio, ossigeno e metalli e sono caratterizzati dalla presenza di tetraedri ("piramidi" a base triangolare con quattro facce eguali tra loro) corrispondenti al gruppo (SiO₄)⁴⁻. La classificazione si effettua su base strutturale in funzione del numero e della disposizione dei tetraedri (Tab. 23).
9. SOSTANZE ORGANICHE: ambra

Tabella 23 - Minerali silicatici suddivisi su base dei "collegamenti" tetraedrici

| | |
|-----|---|
| 8.1 | Nesosilicati: tetraedri isolati uniti solo da cationi: olivina, granati, zirconio, topazio |
| 8.2 | Sorosilicati: due tetraedri accoppiati: epidoti, vesuvianite |
| 8.3 | Ciclosilicati: anelli costituiti da 3, 4, 6 tetraedri: Tormalina, berillo (smeraldo, acquamarina) |
| 8.4 | Inosilicati: tetraedri disposti a catena: anfiboli (silicati calcio-ferro-magnesiaci a catena doppia) e pirosseni (silicati ferro-magnesiaci a catena semplice) |
| 8.5 | Fillosilicati: anelli di tetraedri in strati ripetuti: mica muscovite (silicato di alluminio e potassio) e biotite (silicato di ferro e magnesio); serpentino (silicato di magnesio); minerali argillosi (silicoalluminati) |
| 8.6 | Tectosilicati: tetraedri disposti in reticolo tridimensionale: feldspatoidi (allumosilicati di metalli alcalini); leucite, nefelina; feldspati (allumosilicati di potassio, sodio e calcio): ortose e plagioclasio (albite, oligoclasio, andesina, labradorite, bytownite, anortite) |
| 9 | Sostanze organiche: ambra |

Le rocce magmatiche sono costituite essenzialmente da silicati tra cui i più comuni sono i seguenti:

i) la *silice* (SiO₂), prevalentemente nella modificazione cristallina chiamata quarzo, è il minerale più diffuso sulla crosta terrestre ed è presente, in quantità molto variabili, in quasi tutte le rocce;

ii) i *feldspati* (tectosilicati), dopo la silice, sono i minerali più diffusi sulla crosta terrestre; tra questi i tre più comuni sono: ortoclasio (KAlSi₃O₈), albite (NaAlSi₃O₈) e anortite (CaAl₂Si₂O₈). Sono presenti in un gran numero di rocce, puri o in soluzione solida tra loro, dando la serie dei feldspati alcalini (ortoclasio + albite) e quella dei plagioclasii (albite + anortite);

iii) i *feldspatoidi* costituiscono un gruppo di allumo-silicati di sodio e potassio, con composizione chimica simile a quella dei feldspati ma, a differenza di questi, si trovano in rocce eruttive prive di quarzo e quindi fortemente basiche. I termini puri più comuni sono la sodalite (Na₈Al₆Si₆O₂₄Cl₂), la nefelina (NaAlSiO₄) e la

leucite (KAlSi_2O_6);

iv) gli *amfiboli* costituiscono un gruppo di silicati idrati (inosilicati a catena doppia) con composizione chimica molto complessa.

Sono presenti in molte rocce e tra i più comuni ricordiamo la tremolite ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), l'actinolite ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) e l'orneblenda ($(\text{Ca,Na,K})_2(\text{Mg,Fe,Al})_5(\text{Si,Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$);

v) i *pirosseni*, comuni in molte rocce, hanno formula generale XYZ_2O_6 dove: **X** rappresenta Na^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} e Li^+ ; **Y** rappresenta Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} e Ti^{4+} ; **Z** rappresenta Si^{4+} e Al^{3+} nei siti tetraedrici delle catene. I pirosseni più comuni possono essere rappresentati dal sistema ternario enstatite (MgSiO_3), ferrosilite (FeSiO_3) e wollastonite (CaSiO_3). Enstatite e ferrosilite costituiscono gli *ortopirosseni* ($\text{Ca} < 10$) mentre diopside, hedenbergite e augite i *clinopirosseni*. Si possono riunire in un gruppo a parte i pirosseni sodici (egirina e giadeite) e i pirosseni litici (spodumene). Sia gli elementi della serie enstatite-ferrosilite che quelli della serie diopside-hedenbergite possono essere rappresentati secondo le percentuali in moli dei termini puri;

vi) le *miche* sono fillosilicati caratterizzati da una struttura cristallina lamellare. Tra le più comuni ricordiamo la muscovite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; in cristalli lamellari di colore argenteo), la biotite ($(\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$ comune nei graniti e nei porfidi in cristalli neri che possono alterarsi formando lamelle di colore bruno-oro comunissime nelle sabbie) e la flogopite $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$;

vii) i minerali del gruppo dell'*olivina* (nesosilicati con formula generale $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), costituiti essenzialmente da soluzioni solide di Fe_2SiO_4 (fayalite) e di Mg_2SiO_4 (forsterite). Da questi minerali derivano, attraverso processi metamorfici, i minerali del gruppo del serpentino.

Le *rocce sedimentarie* possono contenere quasi tutti i minerali precedenti, derivati da semplice alterazione fisica (sabbie, ghiaie, *etc.*) oltre a quelli derivati da alterazione chimica come la calcite (CaCO_3), la dolomite [$(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$], il gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o le argille (fillosilicati microcristallini poco coerenti).

Le *rocce metamorfiche* sono costituite da tutti i minerali precedenti con l'aggiunta di altri minerali caratteristici come granati e serpentine.

I *granati* costituiscono un gruppo di soluzioni solide di silicati (nesosilicati) i cui componenti puri possono essere rappresentati dalla formula $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, dove X può essere Ca, Mg, Mn o Fe^{2+} , mentre Y può essere Al, Fe^{3+} o Cr: Oltre che dalla caratteristica struttura granulare, sono caratterizzati da una notevole durezza, leggermente superiore a quella del quarzo.

I minerali del gruppo del *serpentino*, estremamente comuni nelle sequenze ofiolitiche delle Alpi e dell'Appennino Settentrionale, comprendono essenzialmente tre silicati idrati di magnesio: il crisotilo (fibroso), la lizardite e l'antigorite (lamellari), tutti con la stessa composizione chimica $\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

8.2 Strutture e tessiture

Con il termine *struttura* si indica la forma dei singoli minerali componenti una roccia, le loro dimensioni, il modo di aggregarsi e le reciproche relazioni. Rocce con uguale composizione chimica possono avere strutture diverse, ad esempio un granito ed un porfido contengono entrambi quarzo, ortoclasio e mica, quello che le distingue sono le dimensioni dei singoli cristalli.

Tra le strutture più comuni ricordiamo: i) *struttura granitoide*, associazione di individui minerali cristallini ben sviluppati e facilmente distinguibili ad occhio nudo, caratteristica di rocce magmatiche intrusive come graniti e sieniti; ii) *struttura porfirica*, caratteristica di rocce magmatiche effusive come porfidi e basalti, costituita da un'associazione di individui cristallini, anche grossi, detti fenocristalli, immersi in una pasta di fondo costituita da un fitto aggregato di individui cristallini molto più piccoli, spesso apparentemente vetrosi; iii) *struttura saccaroide*, caratteristica di molti marmi e della dolomia, costituita da un'associazione di cristalli con forma granulare e dimensioni uniformi, con l'aspetto di zucchero cristallizzato.

Con il termine *tessitura* si indica la disposizione su larga scala dei componenti nello spazio e si definiscono quegli aspetti determinati dalle orientazioni dei cristalli (insieme delle caratteristiche di una roccia a scala geologica). Ad esempio una tessitura scistosa, caratteristica degli scisti cristallini, è caratterizzata dalla

disposizione regolare dei componenti su piani paralleli.

8.3 Descrizione di alcune rocce usate come materiali da costruzione e relative tipologie

Le rocce possono essere classificate secondo vari sistemi:

- *in base alle proprietà fisico-meccaniche*; rocce coerenti, compatte, incoerenti, sciolte;
- *in base alla composizione*; rocce monomineraliche, polimineraliche;
- *in base all'origine*; rocce endogene cioè formatesi all'interno della Terra, rocce esogene cioè formatesi sulla superficie terrestre);
- *in base alla genesi*; rocce magmatiche o ignee (formatesi per cristallizzazione di un magma), rocce sedimentarie (formatesi in seguito al deposito di materiale proveniente dalla degradazione di altre rocce) e rocce metamorfiche (formatesi in seguito alla trasformazione di altre rocce sotto l'azione di agenti esterni quali pressione e temperatura).

Il criterio più usato per classificare le rocce si basa sulla loro origine dividendole in magmatiche, sedimentarie e metamorfiche.

8.3.1 Rocce magmatiche o ignee

Si tratta di rocce che si sono formate in seguito al raffreddamento ed alla cristallizzazione di un magma. Un magma è un miscuglio eterogeneo ad alta temperatura, formato da una fase liquida, da una o più fasi solide costituite da cristalli in sospensione e da una fase gassosa. I principali componenti di un magma, calcolati come % di ossidi sono la silice (SiO_2) e l'allumina (Al_2O_3). Subordinati sono gli ossidi di ferro (Fe_2O_3 e FeO), di calcio (CaO), di magnesio (MgO), di sodio e potassio (Na_2O e K_2O). In base alla quantità di silice contenuta un magma viene definito acido se contiene una % di silice superiore al 65 %, basico se la % di silice è inferiore al 52% e neutro con una % di silice compresa tra il 52 ed il 65%. Nella fase gassosa è presente principalmente acqua, in quantità minori possono essere presenti CO_2 , HCl , SO_2 ed altri gas.

Le rocce magmatiche vengono distinte in plutoniche o intrusive ed in vulcaniche o effusive.

Le rocce intrusive si formano all'interno della crosta terrestre e possono arrivare in superficie in seguito a fenomeni tettonici e geomorfologici. Per la lenta cristallizzazione sono caratterizzate da una struttura detta granitoide, perché tipica dei graniti, con cristalli ben formati, talvolta anche molto grossi se il processo di solidificazione è stato molto lento.

Le rocce effusive si formano da un magma portato in superficie durante le eruzioni vulcaniche. La rapidità del raffreddamento contrasta la crescita dei cristalli con la conseguente formazione di una struttura detta porfirica, perché tipica dei porfidi, caratterizzata da una massa di fondo costituita da piccolissimi cristalli in cui sono inclusi pochi cristalli ben formati, talvolta già presenti nel magma oppure cristallizzati all'interno di bolle (geodi). Dal punto di vista della composizione chimico-mineralogica ad ogni roccia di tipo intrusivo ne corrisponde una di tipo effusivo.

8.3.2 Le rocce intrusive

Graniti. Rocce intrusive acide costituite da ortoclasio, oligoclasio, quarzo, mica biotite e vari minerali accessori. Hanno una struttura granulare, detta ipidiomorfa perché i primi componenti segregati dal magma, come l'ortoclasio, cristallizzano liberamente in una massa ancora fusa di componenti, il quarzo in questo caso, che solidificano per ultimi occupando gli spazi residui; le dimensioni dei granuli vanno da medi a grossi. Il colore dipende generalmente da quello dell'ortoclasio presente, variabile da bianco a rosa ed a rosso.

Granodioriti. Rocce plutoniche intermedie costituita da plagioclasio (oligoclasio - andesina), ortoclasio, quarzo, biotite e anfibolo (orneblenda). Struttura granulare da idiomorfa ad allotriomorfa con grana da media a grossa. Colore più scuro che nei graniti (da grigio a nero).

Sieniti. Rocce intrusive costituite da ortoclasio, plagioclasio, biotite, anfibolo e poco quarzo. Struttura granulare ipidiomorfa con grana media, colore chiaro, grigio, rosato o violaceo. con "punteggiatura" nera. Le caratteristiche tecniche delle sieniti sono simili a quelle dei graniti. Sono molto usate in lastre lucidate per pavimenti, colonne e basi di monumenti

Dioriti. Rocce intrusive costituite da plagioclasio, anfibolo e biotite. Struttura granulare ipidiomorfa con grana da media a fine, colore da grigio scuro a grigio nerastro.

Gabbri. Rocce intrusive costituite da uno o più minerali, con presenze in percentuali diverse, appartenenti a plagioclasio calcico-sodici, pirosseni, olivina, e anfibolo. Sono inoltre presenti, in quantità accessorie: cromite, ilmenite e magnetite. Nel gabbro è sempre presente il plagioclasio; se assente, a parità di altri fattori, si parla di rocce intrusive ultrafemiche, costituite in prevalenza o associazione, da pirosseni ed olivine.

Peridotiti. Rocce ultrafemiche caratteristiche del mantello superiore, costituite essenzialmente da peridoto (circa il 60% in volume), clinopirosseno (circa il 15%) e ortopirosseno (circa il 25%). Oltre a queste 3 fasi principali può essere presente una fase alluminifera (al massimo 5% in volume), variabile in base alla pressione; a bassa pressione ($P < 1\text{GPa}$) è presente plagioclasio, a pressioni intermedie ($1\text{GPa} < P < 2,5\text{GPa}$) uno spinello alluminifero con Fe e Cr, e ad alte pressioni ($P > 2,5\text{GPa}$) un granato ricco di piropo. La fusione parziale delle peridotiti produce un magma basaltico in corrispondenza delle dorsali oceaniche. Non risulta particolarmente comune trovare peridotiti "fresche", ossia con i minerali inalterati; infatti il cambiamento progressivo delle condizioni al contorno (pressione e temperatura) e specialmente l'interazione con fluidi acquosi circolanti fa sì che buona parte della paragenesi metamorfizzi a dare clorite, serpentino, anfibolo ed altri minerali idrati e/o di alterazione.

8.3.3 Le rocce effusive

Porfidi. Rocce acide, corrispondenti effusive dei graniti, con struttura porfirica ricca di cavità con cristalli ben formati (fenocristalli) di quarzo, ortoclasio, biotite e talvolta di minerali molto rari come il topazio; la massa di fondo è costituita da ortoclasio e quarzo microcristallini e vetro. Colore grigio chiaro, rosa, violaceo o rosso mattone.

Trachiti. Sono i corrispondenti effusivi delle sieniti. Hanno struttura porfirica con cristalli ben formati di sanidino, plagioclasio e biotite in una massa di fondo costituita da cristalli allungati di sanidino e albite con andamento parallelo e addensate in modo fluidale attorno ai fenocristalli. Il colore può essere bianco, grigio chiaro, bruno chiaro o verdognolo. Presentano una caratteristica rugosità superficiale (dal greco *trachys* = aspro, ruvido).

Andesiti. Rocce vulcaniche con struttura porfirica con fenocristalli di plagioclasio (andesina, labradorite) spesso alterato e anfibolo (orneblenda), biotite e pirosseno (augite); massa di fondo di plagioclasio. Colore scuro: verde, grigio, nero.

Basalti. Rocce effusive basiche, quasi nere se recenti, ma con tonalità cromatica più chiara, dal grigio, al verdognolo o al rossastro se alterate. La struttura è variabile, spesso intersertale, ossia con cristalli allungati ed orientati a caso, con fenocristalli di olivina, plagioclasio (labradorite) e pirosseno (augite) con massa di fondo di plagioclasio prevalente. Costituiscono le rocce effusive più comuni sulla crosta terrestre. Forniscono materiale per lastricati stradali o pietrisco per massicciate stradali e ferroviarie, soprattutto nelle zone adiacenti agli affioramenti, dove vengono impiegati anche nell'edilizia minore.

Fonoliti. Rocce vulcaniche a struttura porfirica con fenocristalli di nefelina, sanidino, ortoclasio, leucite, olivina e pirosseno (diopside); massa di fondo di sanidino. Colore grigio, verde.

Tefriti. Rocce vulcaniche basiche con struttura porfirica con fenocristalli di augite (pirosseno), nefelina, leucite, sodalite e plagioclasio (bytownite) e pasta di fondo di plagioclasio e leucite. Colore grigio scuro.

8.3.4 Le rocce sedimentarie

Sono costituite da materiali provenienti dalla disgregazione di rocce preesistenti, di qualsiasi tipo. La formazione di una roccia sedimentaria può essere teoricamente suddivisa in quattro fasi che possono coesistere ed alternarsi più volte, anche in successione diversa da quella indicata.

A) Alterazione: Quando una roccia qualsiasi si trova nelle condizioni di poter interagire con l'ambiente circostante, si possono innescare dei processi di alterazione che possono essere di tipo fisico, chimico e biologico. Questi tre processi agiscono quasi sempre contemporaneamente, soprattutto nei climi caldi ed umidi. I

prodotti di alterazione sono costituiti da frammenti della roccia originaria e da nuovi minerali formati in seguito a reazioni chimiche. Tali nuovi materiali possono passare, almeno in parte, in soluzione nell'acqua, in forma ionica o colloidale.

B) Trasporto: Il trasporto del materiale detritico avviene per gravità in seguito a frane o colate, o per azione della pioggia, dei fiumi, delle correnti marine, dei ghiacciai e del vento. La durata del trasporto, che avviene generalmente a più riprese, influisce sulla forma dei detriti, sulle loro dimensioni e la loro composizione mineralogica, in quanto tendono a prevalere i minerali più stabili e resistenti ai vari processi di alterazione.

C) Sedimentazione: La sedimentazione può essere *meccanica*, *chimica* o *biochimica*.

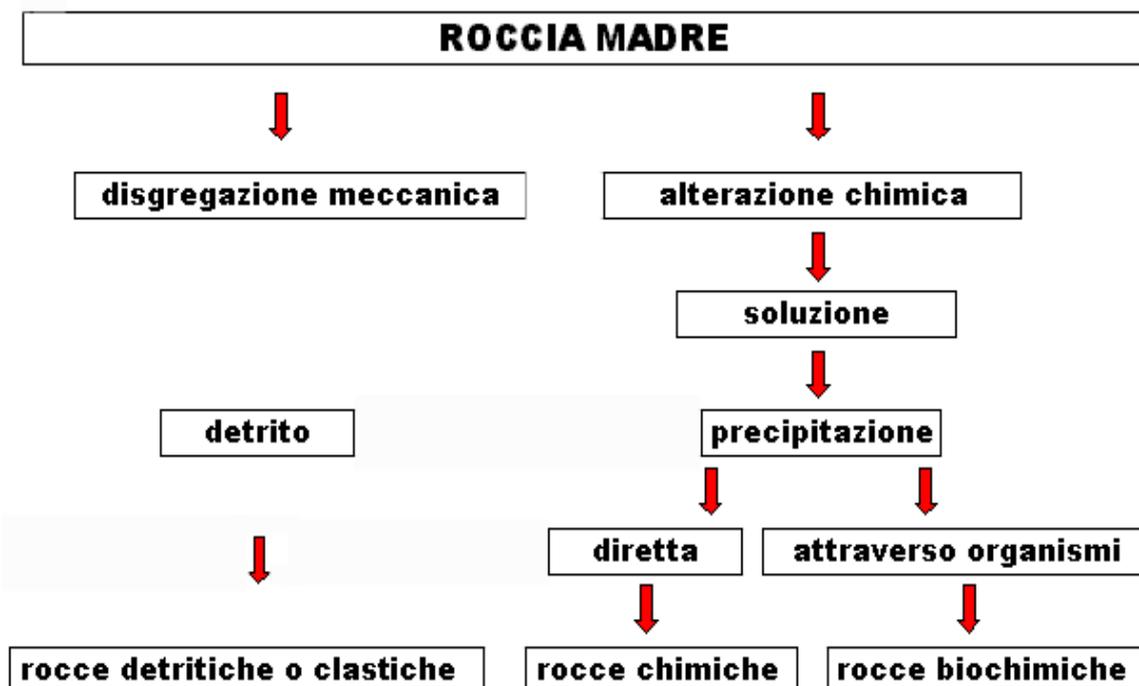
La *sedimentazione meccanica* riguarda il materiale detritico ed è legata alla perdita della capacità di trasporto del mezzo (acqua, vento, ghiaccio). Ad esempio quando un fiume sbocca in un lago la corrente subisce una diminuzione di velocità: ciò determina la sedimentazione dei detriti trasportati, accompagnata da una selezione delle particelle in base alle loro dimensioni, densità e affinità con l'acqua.

La *sedimentazione chimica* riguarda il materiale trasportato in soluzione che precipita a causa dell'evaporazione dell'acqua (gesso, salgemma, etc.), o per reazioni chimiche (travertino). La sedimentazione *biochimica* riguarda ancora il materiale trasportato in soluzione, ad esempio il bicarbonato di calcio o la silice che possono essere fissati da organismi acquatici per la formazione del proprio endo- o esoscheletro. Dopo la morte degli organismi, questi materiali si depositano sul fondo. Una caratteristica della sedimentazione è la disposizione dei materiali in strati successivi.

D) Diagenesi: Immediatamente dopo la sedimentazione ha inizio la diagenesi, cioè un insieme di processi chimico-fisici, a temperature e pressioni non elevate (fino a 300-400 °C e 2-3 Kbar) che portano alla formazione della roccia vera e propria implicando mutamenti di composizione e di tessitura. In presenza di temperature e pressioni superiori si avrà il metamorfismo.

È consuetudine dividere le rocce sedimentarie in due grandi categorie: rocce di sedimentazione *detritica* (clastiche) e rocce di sedimentazione *chimica o biochimica*. Anche in questo caso la suddivisione è puramente teorica ed i vari processi possono coesistere: ad esempio un'arenaria contiene granelli di sabbia (sedimentazione detritica), talvolta anche gusci di conchiglie fossili (sedimentazione biochimica) tenuti assieme da un cemento calcareo o siliceo (sedimentazione chimica).

Uno schema di classificazione genetica può essere il seguente:



Rocce di sedimentazione detritica o clastiche (conglomerati, arenarie, argille, tufi).

La parola clastico deriva del greco *klastòs* = spezzato, riferita a frammenti di roccia che, in base alle loro dimensioni, vengono classificati come massi, ciottoli, ghiaie, sabbie, silt ed argille. Il termine silt è usato per indicare delle sabbie finissime, con i minerali delle argille, costituiti da frammenti altrettanto piccolissimi. Costituiscono i detriti più fini e corrispondono agli attuali fanghi. Nelle rocce clastiche questi frammenti sono tenuti assieme da un cemento di “origine chimica” che si forma per precipitazione di sostanze disciolte nelle acque che percolano attraverso il deposito. I cementi più comuni sono costituiti da silice, carbonati o argilla; sono comunque frequenti cementi costituiti da altri materiali, come gesso od ocre di ferro.

Conglomerati. Tra le rocce clastiche i conglomerati rappresentano il termine più grossolano: le dimensioni dei singoli frammenti detritici vanno da un minimo di 2 mm ad un massimo di 256 mm (scala di Wenwort) e corrispondono alle attuali sabbie grossolane, ghiaie e ciottoli. I processi diagenetici principali sono la compattazione del detrito e la precipitazione del materiale cementante. La composizione mineralogica può essere molto varia in quanto corrisponde a quella del bacino di provenienza del materiale. I conglomerati prendono il nome di *puddinga* se contengono frammenti arrotondati ed il nome di *breccia* se contengono frammenti spigolosi.

Breccie. Con il termine di breccia si indicano quei conglomerati in cui i clasti non hanno subito trasporto e hanno mantenuto quindi gli spigoli vivi. Le breccie hanno origine da frane e crolli.

Oficalci. Breccie costituite da frammenti di serpentini di colore verde più o meno scuro, talvolta rosso o violaceo per ossidazione del ferro e del manganese contenuti. Il cemento, di colore bianco, è di solito di natura calcarea, raramente silicea.

Arenarie. Sono costituite da sabbie e silt cementati: le dimensioni dei clasti variano tra 2 e 0,062 mm. I depositi di arenaria sono diffusi in terreni di tutte le età geologiche e presentano una caratteristica giacitura stratificata, spesso intrecciata.

Arenarie calcaree. Si distinguono due varietà, una a grana media di colore nocciola ed una a grana fine di colore grigio.

Pietra molare (o molera). Arenaria costituita da quarzo e muscovite con cemento calcareo, di colore giallo grigio, con grana medio-fine, dura e tenace.

Pietra Simona. Arenaria costituita da quarzo e muscovite con cemento argilloso-ematitico, colore viola, grana fine, struttura laminata con tracce tortuose dovute all'azione di organismi limivori nel sedimento ancora fresco.

Argille. Sono costituite da piccolissimi cristalli di fillosilicati derivanti dalla alterazione di altri silicati, mescolati con quantità variabili di sabbie, silt ed altri materiali detritici. Inutilizzabili direttamente come materiali da costruzione, costituiscono la materia prima per la produzione dei laterizi (mattoni, tegole, etc.).

Marne. Sono rocce calcaree che contengono una percentuale elevata di argilla. Sono presenti tutti i termini di passaggio tra i calcari e le argille. Si tratta di rocce di colore variabile, sottilmente stratificate e spesso addirittura scagliose. Si rompono con grande facilità e per questo sono del tutto inutilizzabili come pietra da costruzione. Vengono invece utilizzate per la produzione delle calce idrauliche e dei cementi.

Tufi. Rappresentano un gruppo a parte in quanto derivano dalla cementazione di clasti prodotti da eruzioni di tipo esplosivo. In alcune località il nome di “tufo calcareo” viene dato impropriamente ad una varietà di travertino spugnoso (pietra spugna) e ad alcuni calcari organogeni teneri.

Rocce di sedimentazione chimica e biochimica (calcari, dolomie, evaporiti)

Calcari. Sono rocce sedimentarie costituite quasi esclusivamente da calcite. Micrite, se a grana fine; sparite, se a grana grossa. Possono però essere presenti quarzo ed altri minerali. La *Maiolica* è un calcare compatto a grana finissima, bianco, con frattura concoide, spesso con lenti e noduli di selce nera, grigia o rossastra.

Travertini ed alabastrini. Rocce calcaree di origine chimica, si formano con lo stesso processo che porta alla formazione dei cementi calcarei nelle rocce clastiche e delle incrostazioni calcaree sulle pareti di ceramica

delle vasche da bagno. L'acqua presente nel terreno contiene sempre quantità variabili di bicarbonato di calcio in equilibrio dinamico con anidride carbonica ed una piccolissima quantità di carbonato di calcio, quasi insolubile in acqua. Quando l'anidride carbonica può "sfuggire" dal sistema, il bicarbonato di calcio si decompone formando carbonato di calcio:



Il *travertino* si forma lungo le rive di fiumi e torrenti, vicino a cascate o lungo le gole, per azione di acque calcaree che gocciolano su foglie, muschi, rametti, formando un'incrostazione di carbonato poco insolubile. In seguito i vegetali si decompongono lasciando delle cavità che possono essere parzialmente riempite da un'ulteriore deposizione di carbonato. Si tratta di una roccia non geliva e duratura, lucidabile, adatta anche per esterni, per lavori decorativi ed architettonici come rivestimenti, pavimentazioni e sculture. L'*alabastro* ha un'identica origine chimica, ma si forma molto più lentamente, in ambienti tranquilli e privi di residui vegetali, come l'interno delle grotte calcaree. Stalattiti e stalagmiti sono di alabastro. Ha una struttura compatta e zonata, visibilmente cristallina. Veniva estratto in piccoli blocchi ed era usato per pavimenti, rivestimenti e per piccoli oggetti.

Dolomie. Sono costituite prevalentemente dal minerale dolomite: $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$. Sono presenti tutti i termini di passaggio con i calcari.

Evaporiti. Sono rocce formatesi in seguito alla precipitazione da soluzioni sovrassature in bacini lagunari con climi caldi ed aridi. Altre possibilità minori di formazione sono: per sublimazione da fumarola; per l'azione alterante di fluidi su solfuri metallici. Ha paragenesi con zolfo, salgemma, aragonite, anidrite, celestina. In campo architettonico hanno importanza i depositi di solfato di calcio: gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ e anidrite CaSO_4 .

Marmi. Con questo termine si dovrebbero intendere soltanto i materiali cristallini, con struttura saccaroide, derivati da rocce di origine sedimentaria, costituiti prevalentemente da calcite o dolomite, talvolta con piccole quantità di silicati e altri minerali. e che abbiano subito un certo *metamorfismo*. Successivamente, nella terminologia commerciale il significato si è esteso a comprendere anche i calcari compatti lucidabili. Nel linguaggio commerciale il significato della parola si è poi esteso ulteriormente fino a considerare marmi tutte le rocce che possono essere ridotte in lastre lucidate a specchio. I marmi costituiti unicamente da calcite sono bianchi e traslucidi. Nella maggior parte dei casi, però, presentano colorazioni molto varie dovute ad impurezze costituite essenzialmente da minerali di ferro e manganese, silicati e particelle di natura carboniosa. Anche la grana è molto diversificata, in base al grado di metamorfismo subito, la scistosità è molto ridotta.

Argilloscisti. Queste rocce presentano alcune caratteristiche che le pongono in posizione intermedia tra le rocce sedimentarie e le metamorfiche. Tra le più conosciute si ricordano le *ardesie*. Queste hanno colore scuro per inclusione di sostanze carboniose, grana finissima, notevole scistosità con facile fissilità in lastre sottili. Vengono usate per coperture di tetti (Fig. 22), per gradini e pavimenti rustici.

8.3.5 Le rocce metamorfiche

Il metamorfismo avviene sempre in profondità nella crosta terrestre; le rocce possono venire in superficie in seguito a fenomeni orogenetici e geomorfologici. Tutte le rocce (magmatiche, sedimentarie, metamorfiche) possono essere soggette al metamorfismo. I processi metamorfici si verificano attraverso una serie di interazioni, allo stato solido, fra i diversi minerali che compongono la roccia originaria. Le reazioni, rese possibili dalla presenza di piccole quantità di fluidi intercrystallini, non portano a cambiamenti nella composizione chimica elementare e si avranno quindi gli stessi elementi chimici già presenti nella roccia originaria. All'aumentare della temperatura cresce l'attività solvente dei fluidi presenti nelle rocce ed aumenta la gamma delle interazioni. I minerali che via via si formano sono però stabili solo in un ristretto campo di temperatura e pressione; si può quindi affermare che durante il processo metamorfico la composizione mineralogica di una roccia varia in continuazione al variare di temperatura e pressione, i due parametri che definiscono il grado metamorfico. Alle prime reazioni metamorfiche, che avvengono ad una temperatura di poco superiore ai 300°C (ad una temperatura inferiore si parla ancora di diagenesi), prendono parte solo alcuni minerali. Con l'aumentare della temperatura vengono via via coinvolti tutti i minerali originari ed anche di neoformazione. Possono però permanere, e

vengono definiti “relitti”, alcuni minerali originari di grande stabilità. Si nota che le rocce metamorfiche presenti sulla superficie terrestre hanno una composizione mineralogica in equilibrio con la massima temperatura e pressione raggiunte nel metamorfismo (alcuni minerali, detti minerali indice, per es. clorite, biotite, granato almandino, staurolite, cianite e sillimanite, contraddistinguono il grado metamorfico raggiunto). Non si è quindi verificato il fenomeno inverso quando, in seguito ai movimenti orogenetici e all'azione geomorfologica, la roccia si è venuta a trovare in condizioni di temperatura e di pressione via via inferiori. Questo fenomeno si spiega con la scomparsa, durante le massime fasi di metamorfismo, dei minerali idrati (instabili alle alte temperature) e all'espulsione dell'acqua interstiziale, in tal modo i minerali non possono più interagire fra loro seguendo le nuove condizioni di temperatura e pressione. In certi casi si assiste però al cosiddetto metamorfismo retrogrado che consiste nella reazione di minerali stabili alle alte temperature per formare minerali stabili a temperature inferiori a causa della presenza di fluidi provenienti da intrusioni magmatiche limitrofe.

Per semplicità si segue qui una classificazione basata sulla natura della roccia originaria (protolito), sulla composizione mineralogica, e sul grado metamorfico, tenendo separati i diversi tipi di metamorfismo (Tab. 24). Se la roccia originaria è magmatica si avranno gli ortoscisti, se la roccia originaria è sedimentaria si avranno i parascisti.

Argilloscisti. Rocce di colore scuro, grana finissima, notevole scistosità con facile fissilità in lastre sottili. Composizione: hanno la stessa composizione delle rocce da cui provengono (quarzo, mica, sostanze argillose e minerali accessori).

Filladi. Rocce di basso grado di metamorfismo, rappresentano il termine di passaggio tra gli argilloscisti ed i micascisti. Sono composte essenzialmente da quarzo, miche e cloriti: hanno lucentezza sericea in superficie, grana medio fine, colore da grigio a grigio verde e grigio nerastro, scistosità notevole con facile fissilità. Possono venire usate in lastre per la copertura di tetti.

Micascisti. Rocce scistose con struttura a cristallina ben evidente, composte essenzialmente da quarzo e miche, spesso con granati; il quarzo può prevalere sulle miche, passando a quarziti micacee. Hanno colore scuro, grana grossolana, e scistosità notevole. Le lastre ottenute hanno una bassa resistenza, molto inferiore a quella delle *beole* (le beole fanno parte degli gneiss, rocce metamorfiche di colore grigio chiaro e dalla foliazione molto accentuata; in particolare sono ortogneiss granitoidi). Per questo motivo sono utilizzate raramente e nell'edilizia minore, soprattutto in lastre per copertura di tetti.

Quarziti. Con il progressivo impoverimento in minerali micacei, i micascisti passano gradualmente alle quarziti scistose e poi alle quarziti vere e proprie. Le prime contengono ancora una sufficiente quantità per potersi dividere facilmente in lastre, anche piuttosto sottili e resistenti, usate come materiale per coperture di qualità grossolana e per la pavimentazione di aree non carreggiate. Le seconde, prive o poverissime di mica, sono difficilmente divisibili e non lavorabili come materiale da costruzione, quando sono abbastanza pure sono utilizzabili nell'industria del vetro e della ceramica.

Marmi calcitici e dolomitici. Rocce di colore variabile da bianco a grigio venato, a rosa a giallo; grana molto diversificata (maggiore nei marmi alpini, minore in quelli appenninici), scistosità ridotta. Composizione: calcite o dolomite; possono essere presenti quarzo e muscovite in corrispondenza di venature.

Calcescisti. Rocce costituite essenzialmente da calcite, miche e sostanze carboniose, derivate dal metamorfismo di marne. La tessitura è marcatamente scistosa per la disposizione regolare subparallela delle lamine di mica. Sono di colore da grigiastro a nero: a un esame superficiale si possono confondere con gli gneiss, sono però tra le rocce meno resistenti e più facilmente alterabili, tanto da essere considerate tra i substrati più infidi e pericolosi. Il loro uso nell'edilizia è sconsigliato.

Cloritoscisti. Rocce di colore verde, scistosità notevole, suscettibili di lavorazione al tornio (pietra ollare). Composizione: clorite, quarzo e magnetite.

Prasiniti. Rocce di colore verde scuro, scistosità ridotta. Composizione: plagioclasio (albite), clorite, epidoto e anfibolo.

Serpentiniti. Rocce derivate dal metamorfismo più o meno spinto di peridotiti e di altre rocce contenenti silicati di ferro e magnesio come l'olivina: sono costituite essenzialmente da serpentino. Sono di colore verdastro, chiaro o scuro, fin quasi a nero. A grana fine, la tessitura può essere fibrosa con notevole scistosità oppure massiccia priva di scistosità. Lavorate a spacco in lastre sottili, dette localmente “piode”, erano utilizzate per la copertura di tetti e per rivestimenti interni. Oggi escluse dall'industria a causa della presenza di amianto. Le *oficalci* sono costituite da frammenti di serpentinite con cemento calcareo.

Tabella 24 - Rocce derivate in seguito al tipo di metamorfismo.

| ROCCIA ORIGINARIA | → | ROCCIA METAMORFICA |
|---------------------------|---|---|
| METAM. REGIONALE | | |
| argille | → | argilloscisti (1), filladi (2), micascisti (3) |
| areniti, arcose | → | quarziti (4) |
| calcari, dolomie | → | marmi calcitici o dolomitici(5) |
| calcari argillosi | → | calcescisti (6) |
| peridotiti, pirosseniti | → | cloritoscisti (7), prasiniti (8), serpentiniti (9), anfiboliti (10) |
| graniti, dioriti | → | gneiss (11), granuliti (12) |
| METAM. di CONTATTO | | |
| argille | → | cornubianiti (13) |
| areniti, arcose | → | quarziti (14) |
| calcari puri, dolomie | → | marmi calcitici o dolomitici (15) |
| calcari impuri, marne | → | marmi a silicati (15), calcefiri (16) |

Anfiboliti. Rocce metamorfiche caratterizzate dall'associazione dell'anfibolo orneblenda con un plagioclasio calcifero. Le anfiboliti sono rocce di colore verde scuro, con debole scistosità determinata dall'orientamento subparallelo dei cristalli prismatici di orneblenda. Le anfiboliti derivano dal metamorfismo regionale sia di rocce ignee basiche (gabbri, basalti) sia di rocce sedimentarie (calcari, dolomie, grovacche arenarie tufacee): nel primo caso si hanno orto-anfiboliti, nel secondo caso para-anfiboliti. I minerali accessori possono essere diversi a seconda della roccia originaria: epidoti, granati, biotite e, specie nelle para-anfiboliti, quarzo.

Gneiss. Con il nome di gneiss vengono definite le rocce metamorfiche con orientamenti tessiturali con una composizione mineralogica simile a quella dei graniti, ossia formate essenzialmente da quarzo, feldspati e miche. Attualmente comprende anche rocce contenenti anfiboli e/o pirosseni. Sono di solito di colore grigio-chiaro. Con il termine di *Beola* viene indicato un gneiss costituito da quarzo e feldspato con muscovite di colore grigio con macchie e striature bianche.

Granuliti. Rocce metamorfiche catazonal di alta pressione e alta temperatura. Il termine granulite viene dal latino *granulum*, piccolo grano e dal greco *lithos*, pietra. A struttura granoblastica, è composta di quarzo e feldspato (ortoclasio, plagioclasio) con, secondo i casi, dell'iperstene e del granato.

Eclogiti. Rocce metamorfiche di composizione basica. Le eclogiti non devono contenere plagioclasio; sono composte principalmente da omphacite (pirosseno sodico) e granato (almandino), alcune eclogiti di bassa temperatura possono contenere minerali idrati come la fengite, il glaucofane e la zoisite. L'alta pressione durante la genesi è confermata dalla presenza dell'omphacite, clinopirosseno di alta pressione che si forma dalla reazione

plagioclasio + pirosseno → omphacite + granato

Cornubianiti. Rocce di colore grigio, grana minuta, struttura granoblastica dovuta al metamorfismo di contatto. Composizione: albite, epidoto, cordierite, andalusite, sillimanite.

Calcefiri. Rocce di colore chiaro con zonature varicolori. Composizione: calcite, wollastonite, granato, plagioclasio, pirosseno.

BIBLIOGRAFIA DELLA PARTE I

- Artini, E. (1986): *Le Rocce*. VI ed. Ed. U. Hoepli, Milano, 772 p.
- Bugini, R. & Folli, L. (2008): *Lezioni di Petrografia Applicata*. CNRIstituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali, 208 p.
- Calvino, F. (1966): *Lezioni di litologia applicata*. CEDAM, Padova, 156 p.
- Caruso, N. (2003): *Ceramica viva*. Hoepli editore, 405 p.
- Colosimo, P. & Buglioni, F. (1990): *Problemi di geologia tecnica*. Vol 1-2. Altana ed., Ancona, 335 p.
- Colosimo, P. & Buglioni, F. (1991): *Problemi di geologia tecnica*. Vol 3. Geoprint ed., Roma, 431 p.
- Comin-Chiaromonte P. (1998): *Appunti di Petrografia Applicata*. In: "Quaderni di Mineralogia, Petrografia e Geochimica Applicate", Università degli Studi di Trieste, 104 p.
- D'Amico, C., Innocenti, F., Sassi, F.P. (1987): *Magmatismo e metamorfismo*. UTET ed., 536 p.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1998): *Introduzione ai minerali che costituiscono le rocce*. Zanichelli ed., 664 p.
- Jakosky, J.J. (1961): *Exporation geophysics*. Trija Publ.Co, Newport Beach, California, 1195 p.
- Lancelotta R. (1987): *Geotecnica*. Zanichelli, Bologna, 531 p.
- Mason, B. & Berry, L.G. (1968): *Elements of Mineralogy*. Gilluly, J. & Woodford, A.O., eds., San Francisco, 550 p.
- Mottana, A., Crespi, R., Liborio, G. (1997): *Minerali e rocce*. Orsa Maggiore ed., Milano, 604 p.
- Pieri, M. (1966): *Marmologia*. Ed. U. Hoepli, Milano, 187 p.

PARTE II - ARGILLE E MATERIALI CERAMICI

CAPITOLO 1 - MINERALI ARGILLOSI E MATERIALI CERAMICI

1.1 Cenni di mineralogia.

I costituenti delle argille, intese dal punto di vista granulometrico come quei materiali aventi diametro sferico equivalente inferiore ai 2 μm , possono essere classificati secondo due gruppi mineralogici: *minerali argillosi*, appartenenti alla "famiglia" dei fillosilicati e dei silicati a catena, e che per loro natura danno all'argilla le sue proprietà plastiche, e *minerali non argillosi* che sono per lo più accessori e possono appartenere alle più svariate famiglie mineralogiche.

I minerali argillosi hanno strutture solitamente basate su strati composti costituiti da componenti con cationi a coordinazione tetraedrica e ottaedrica; per la maggior parte si ritrovano sotto forma di particelle appiattite secondo i piani cristallografici "basali" (001), formando aggregati a grana fine che, quando sono miscelati con acqua, danno materiali che possiedono vari gradi di plasticità. Chimicamente sono silicati idrati (principalmente di alluminio e magnesio) che, per riscaldamento perdono l'acqua adsorbita e di "costituzione" e ad alta temperatura danno luogo a materiali refrattari. Tuttavia tra i minerali argillosi sussistono importanti differenze che determinano la suddivisione in svariati gruppi: i quattro gruppi principali di minerali argillosi fillosilicatici sono dati da *caoliniti*, *illiti*, *smectiti* e *vermiculiti*, caratterizzati da distanze basali caratteristiche (d_{001}) di circa 7, 10, 15 e 14,5 Å, rispettivamente. Da notare che per alcune categorie la distanza tra gli strati è variabile in quanto il minerale argilloso può rigonfiare per l'introduzione di acqua o di liquidi organici e contrarsi per disidratazione.

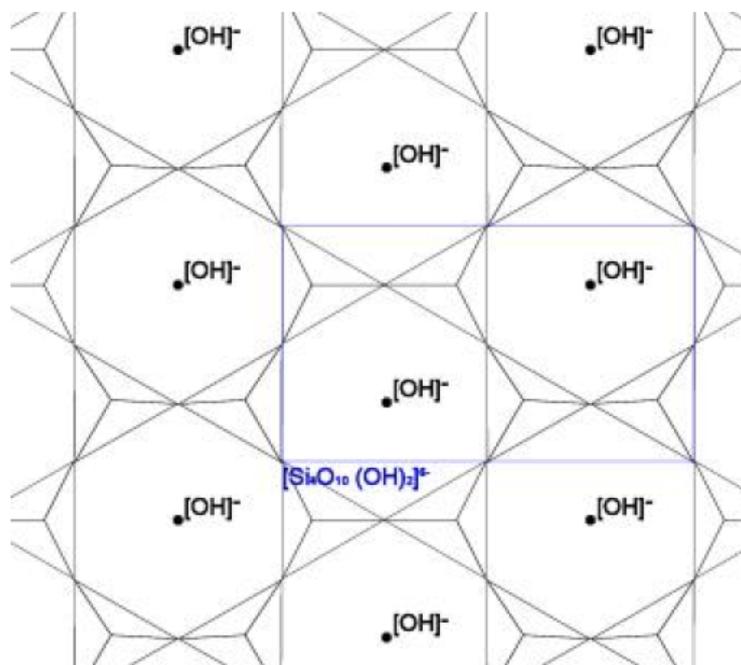


Fig. 25 - Struttura cristallina dei fillosilicati: bidimensionali di tetraedri a maglia ciclica (strati T) sovrapposti a strati ottaedrici (strati O) costituiti da cationi bivalenti e trivalenti, prevalentemente, Mg, Ca, Na, K, Fe e Al. Gli atomi comuni fra i due strati sono gli ossigeni. I fillosilicati sono idrati, con la presenza di ossidrili (OH) che si dispongono al centro degli anelli tetraedrici. In base alla coordinazione fra gli strati T e O, al tipo di strato ottaedrico, derivano le combinazioni che definiscono i principali gruppi di minerali argillosi.

I minerali argillosi *attapulgit* e *sepiolite* presentano strutture cristalline a catena (simili ai minerali del gruppo dell'amianto) e sono meno comuni dei minerali argillosi a strati. Le composizioni chimiche possono variare in funzione delle sostituzioni del Si, Al e Mg da parte di altri cationi, della natura e della quantità dei cationi "interstrato", del contenuto in acqua; inoltre i minerali argillosi presentano differenti caratteristiche di disidratazione, di decomposizione, di proprietà di scambio cationico, in funzione della natura dei cationi interstrato e delle loro cariche superficiali residue. I minerali argillosi trovano molte applicazioni industriali, come componenti di fanghi di perforazione, come catalizzatori nella raffinazione del petrolio, come "sbiancanti" nella industria della carta, come manufatti ceramici e refrattari. Le argille rappresentano i principali costituenti di rocce sedimentarie (sedimenti argillosi) che per accumulo e compattazione danno luogo alle *argilliti (shales)* e ai *fanghi induriti (mudstones)*. In generale le argille costituiscono il risultato della natura e delle condizioni chimico-fisiche (alterazione meteorica e idrotermale) agenti sui materiali originari (feldspati, miche, vetri vulcanici, minerali ferromagnesiaci, *etc.*) e possono svolgere un ruolo importante sulla struttura e sulle proprietà dei suoli. Per una identificazione preliminare viene suggerita l'analisi di polveri mediante diffrazione RX. Uno schema di identificazione viene esposto nella Tab. 25.

I principali minerali argillosi sono pertanto (Tab. 25 e 26):

- (1) Gruppo della caolinite (caolinite, dickite, nacrite e halloysite);
- (2) Gruppo della illite (illite, idromica, fengite, brammalite, glauconite, celadonite);
- (3) Gruppo della smectite (montmorillonite, beidellite, nontronite, hectorite, saponite, sauconite);
- (4) Gruppo della vermiculite;
- (5) Gruppo delle cloriti;
- (6) Gruppo della palygorskite (palygorskite e sepiolite)

Tabella 25 - Identificazione mediante diffrazione RX dei principali minerali argillosi ($<2\mu$) in campioni orientati in campioni separati da materiali sedimentari (Carrol, 1970).

| Minerale | "Spacing" Basale d(001) | Effetto della glicolazione Una ora a 60°C | Effetto del riscaldamento per una ora |
|--------------------------------|--|---|--|
| Caolinite | 7,15Å (001); 8,57 Å (002) | Nessun cambio | Diventa amorfa a 550-600°C |
| Caolinite disordinata | 7,15Å (001) "largo"; 8,57 Å (002) "largo" | Nessun cambio | Diventa amorfa a temperature più basse della caolinite |
| Halloysite, 4H ₂ O | 10 Å (001) "largo" | Nessun cambio | Deidrata a 2 H ₂ O a 110°C |
| Halloysite, 2 H ₂ O | 7,2 Å (001) "largo" | Nessun cambio | Deidrata a 125-150°C; amorfa a 560-590°C |
| Mica, 2M | 10 Å (002); 5 Å (004), generalmente riportati come (001) e (002) | Nessun cambio | Lo (001) diventa più intenso col riscaldamento, e la struttura viene mantenuta sino a 700°C |
| Illite, 1 Md | 10 Å (002) "largo". Gli altri "spacings" basali sono presenti, ma con debole intensità | Nessun cambio | Lo (001) diventa più intenso: simile alla mica |
| Montmorillonite (Gruppo) | 15 Å (001) e serie integrale degli "spacings" basali | Lo (001) si espande a 17 Å, con sequenza razionale degli ordini più elevati | A 300°C lo (001) collassa a circa 9 Å |
| Vermiculite | 14 Å (001) e serie integrale degli "spacings" basali | Nessun cambio | A 700°C lo (001) collassa a circa 9,3 Å |
| Clorite, Mg- | 14 Å (001) e serie integrale degli "spacings" basali | Nessun cambio | A temperature <800°C lo (001) mostra diminuzione di intensità, ma senza cambi strutturali |
| Clorite, Fe | 14 Å (001) meno intenso che nella forma Mg, e serie integrale degli "spacings" basali | Nessun cambio | La struttura collassa a temperature <800°C |
| Minerali a Strati misti | Regolare: (001) e la serie integrale degli "spacings" basali | Non vi sono cambi, a meno che non siano presenti componenti "espandibili" | Varia (T°C<600°) a seconda dei minerali presenti e della loro % |
| Attapulgit (Palygorskite) | Alta intensità dei riflessi a 10,5 Å, 4,5 Å, 3,23 Å, 2,62 Å | Nessun cambio | Rapida deidratazione a T°C<400, ma senza mutamento di struttura. A T °C>400, lo spacing a 10,5 Å diventa largo e diffuso. A circa 800°C la struttura viene distrutta. |
| Sepiolite | Alta intensità dei riflessi a 12,6 Å, 4,31 Å, 2,62 Å, | Nessun cambio | Rapida deidratazione a T°C<200. Per T°C>350, lo spacing a 12,6 Å diventa debole e diffuso. |
| Argilla amorfa (Allofane) | Non compaiono riflessi | Nessun cambio | Si disidrata con perdita di peso |

Come illustrato nella Tab. 26, i principali trattamenti successivamente utilizzati per la identificazione dei minerali argillosi sono la glicolazione e il riscaldamento eseguiti su campioni orientati depositati su vetrini sottoposti a diffrazione RX. Per la metodologia completa vedasi Carrol, 1970.

I due trattamenti causano rispettivamente caratteristiche espansioni (glicolazione) o contrazioni (riscaldamento) delle dimensioni relative ai piani basali (001), misurabili sui diffrattogrammi.

Tabella 26 - Principali caratteristiche dei cinque principali gruppi di minerali argillosi

| GRUPPO | CAOLINITE | ILLITE | SMECTITE | VERMICULITE | CLORITE |
|---|--|--|---|---|--|
| Tipo strutturale (tra la componente tetraedrica e ottaedrica) | 1:1 | 2:1 | 2:1 | 2:1 | 2:1 |
| Componente ottaedrica | diottaedrica | in gran parte diottaedrica | di- o triottaedrica | in gran parte triottaedrica | di- e triottaedriche |
| Principale catione interstrato | nessuno | K | Ca, Na | Mg | Strati gibbsitici e brucitici |
| Acqua interstrato | solo nella halloysite (uno strato di molecole d'acqua) | scarsa nella sola idromuscovite | Ca: due strati di molecole d'acqua. Na: uno strato di molecole d'acqua | due strati | |
| Distanza basale (001) | 7.1 Å (10 Å nella halloysite) | 10Å | variabile, principalmente 15 Å (per Ca) | variabile, 14.4Å quando competamente espansa prende uno strato di glicol | 14 Å |
| Glicole etilenico | incorporato solo dalla halloysite | nessun effetto | prende due strati di glicol, 17 Å | 14Å | |
| Formula chimica | $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$, piccole variazioni | K_1 , $1.2Al_2(Si_4Al_2)O_{20}(OH)_4$ | $Mg_{0.7}(Y^{3+}, Y^{2+})_{0.4}(Si,Al)_4O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ | $Mg_{0.66}(Y^{3+}, Y^{2+})_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot 8H_2O$ | $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn, Al)_{12}[(Si, Al)_4O_{20}](OH)_{16}$ |
| Acidi | scarsamente solubile in acidi diluiti | attaccata facilmente | attaccata | attaccata facilmente | attaccata rapidamente da acidi forti |
| Riscaldamento a 200°C | la halloysite collassa a 7.4Å; le altre restano invariate | nessun cambiamento | collasso a circa 10 Å | esfoliazione; raccorciamento della distanza tra gli strati | |
| Riscaldamento a 600°C | caolinite → metacaolinite (7Å); dickite → metadickite (14Å) | 10Å | 9.6-10Å | collasso a 9Å | disidratazione dello strato brucitico |
| Paragenesi: | alterazione di rocce acide, feldspati etc.; condizioni acide | alterazione di miche, feldspati etc.; condizioni alcaline; alte concentrazioni in Al e K | alterazione di rocce basiche o di materiali vulcanici; condizioni alcaline; disponibilità di Mg e Ca; deficienza di K | alterazione di lamelle di biotite e flogopite o di materiale vulcanico, cloriti, omelblende, etc. | alterazione di minerali Fe-Mg |

Tabella 27 - Classificazione chimico-industriale dei principali minerali argillosi utilizzati nella industria ceramica.

| Gruppo | Specie | Formula bruta |
|---|------------------------------|---|
| Argille "fillosilicatiche" | | |
| "Foglietto a due strati" | | |
| "Gruppo Caolinitico" (Kanditi) | Caolinite Dickite Nacrite | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ |
| Argille Refrattarie | Anauxite | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ |
| | Allofane | $x \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ con $x > 1$ |
| "Gruppo Halloisitico" | Halloisite | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$ |
| | Metahalloisite | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ |
| "Foglietto a tre strati", | | |
| "Gruppo Montmorillonitico" (Smectiti) | Montmorillonite (Bentonite) | $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + zH_2O$ (MgO)*6SiO ₂ |
| | Nontronite | $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + zH_2O$ (FeO)*6SiO ₂ |
| | Beidellite | $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O + zH_2O$ (MgO) |
| Gruppo Illitico o bravaisitico | Illite | $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$ |
| | Elementi di sostituzione | Fe, Mg, Ca, K, Na |
| Gruppo vermiculitico | Vermiculite | (minerali di alterazione) $Mg_3Si_4O_{10} \cdot 2OH \cdot H_2O$ |
| Argille fibrose "tipo inosilicati a catena doppia" | | |
| Gruppo sepiolitico | Sepiolite | $[Mg(OH)_2]_9(Si_4O_{11})_3 \cdot 3.3H_2O + 2H_2O$ |
| Gruppo Paligorskite (Attapulgitico) | Paligorskite (Attapulgitite) | $(MgO \cdot Al_2O_3)_9(Si_4O_{11})_3 \cdot 3.3H_2O + 2OH^- + 2H_2O$ |

CAPITOLO 2 - I MINERALI ARGILLOSI DAL PUNTO DI VISTA CERAMICO

2.1 Suddivisione “industriale” dei materiali argillosi.

Lo studio dei prodotti ceramici industriali deve essere preceduto da quello delle materie prime fondamentali a questo scopo: le argille. Sotto questo nome generico si intendono quei materiali che con termine mineralogico-industriale e più appropriato vengono definiti caoliniti e bentoniti.

I minerali argillosi hanno come componenti principali la silice, l'allumina e l'acqua. Talora, come cationi interstrato possono contenere metalli alcalini o alcalino-terrosi, o possono dar luogo, per la introduzione di interi “pacchetti” interstrato a tipi differenti dal punto di vista mineralogico e dal punto di vista delle caratteristiche chimico-fisiche. In prima approssimazione possono essere suddivisi da un punto di vista chimico, cioè sulla base del semplice rapporto molecolare tra silice e allumina che varia da meno di 1 a 8 in tre gruppi principali:

- 1) gruppo dell'allofane: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$
- 2) gruppo dell'hallowite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$
- 3) gruppo della pirofillite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$

Il primo gruppo non ha importanza pratica; al secondo gruppo appartengono i caolini di importanza industriale e aventi composizione $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (la hallowite *s.s.* corrisponde a una composizione $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ed è un minerale piuttosto raro); al terzo gruppo appartengono le montmorilloniti (schematicamente $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ma che in realtà corrisponde a possibilità di sostituzioni cationiche complesse del tipo: $(\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{MgO}) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Da citare inoltre i minerali argillosi di natura nettamente “micacea” (illite, clorite, vermiculite, *etc.*).

Da evidenziare che in campo industriale tali materiali (Tab. 27) vengono a volte utilizzati per indicare la roccia, talora il minerale, e senza attribuire un significato ben definito. Ad esempio il termine “caolino” è usato sia per indicare la roccia in cui è contenuto in percentuale notevole, sia per indicare il prodotto ottenuto mediante lavaggio, e quindi il materiale arricchito, sia per indicare il minerale puro (caolinite).

Dal punto di vista del comportamento in funzione della temperatura, le argille si possono suddividere in argille a pasta porosa e argille a pasta compatta “vetrificata”:

- a) *argille fusibili*: “porose” sino a una determinata temperatura, fondono quasi istantaneamente. Per esempio, le argille “calcaree”, cioè quelle che vengono usate per i laterizi, sono di questo tipo.
- b) *argille vetrificabili o autogressificanti*: presentano un notevole intervallo di temperatura tra lo stato “poroso” e quello di fusione completa (intervallo di gressificazione); non contengono carbonato di calcio e sono di natura illitico-montmorillonitica (si utilizzano per esempio per la produzione dei grès; v. più avanti).
- c) *argille refrattarie*: fondono ad alta temperatura (la normativa prevede $T > 1550^\circ\text{C}$); sono argille più “pure” e di tipo caolinitico.

Da un punto di vista giaciturale, tecnico e applicativo-industriale le argille si possono a loro volta suddividere in argille per laterizi, argille “cuocenti rosso” (per maiolica, cotto forte, grès), argille per ceramica fine, argille per refrattari.

2.1.1 Argille per laterizi

Il laterizio è un prodotto in materiale ceramico a pasta porosa, utilizzato sin dalla preistoria e che nell'edilizia costituisce un importantissimo materiale da costruzione. Viene creato con argilla depurata, pressata in forme stabilite, asciugata e cotta in forni appositi. Sono laterizi il mattone, pieno e forato, la pignatta, la tavella, la volterrana, il coppo, la tegola, vari ornamenti architettonici ed elementi utilizzati in edilizia.

Le materie prime utilizzate in queste lavorazioni vengono fornite principalmente da depositi alluvionali argillosi quaternari; spesso vengono utilizzate anche argille pleistoceniche o plioceniche, opportunamente addizionate di “sgrassante”.

La tipologia dei prodotti prevede materiali argillosi dotati di uno spettro granulometrico abbastanza vario, allo scopo di mantenere il “ritiro” entro limiti accettabili (6-8%), mentre il contenuto in CaCO_3 può variare sino

a concentrazioni del 30% in peso, purché sia finemente suddiviso nella pasta, al fine di evitare "calcinelli", specie nel materiale destinato al rivestimento.

Si cerca di utilizzare, quando possibile, argille col minor contenuto in montmorillonite, perché caratterizzata da difficoltoso essiccamento e da elevato ritiro sia in crudo che in cotto.

Particolare attenzione va rivolta ai sali solubili presenti nella materia prima che causano efflorescenze durante l'essiccamento, e ai solfuri che, se presenti in concentrazioni superiori a circa il 5% in peso, possono provocare vistose manifestazioni di efflorescenza dopo la cottura, a seguito della elevata reattività della SO_2 , sviluppata durante la ossidazione dei solfuri e che determina la formazione di solfati solubili.

La porosità, considerata come peso di acqua assorbita, varia entro limiti compresi tra l'8 e il 28% per il materiale portante, per quello da tamponamento e per quello da solai. A questo deve accompagnarsi anche una notevole permeabilità perché possa realizzarsi un buon ancoraggio della malta al supporto laterizio, mentre il materiale da copertura deve ovviamente risultare il più impermeabile possibile.

2.1.2 Argille "cuocenti rosso"

Maiolica (Faenza). È una "classica" argilla marnosa ferruginosa (in genere argille plio-pleistoceniche



Fig. 26 - Faenza: Madonna in maiolica, mattonella antica Robbia.

dell'Appennino Tosco-Emiliano; Fig. 26). Il carbonato di calcio, reagendo con la silice e l'allumina, forma gehlenite ($Ca_2 \cdot Al((Al, Si)_2O_7)$) e diopside, composti di elevata dilatazione che permettono l'accordo impasto-vernice. Tecnologicamente appartiene alla classe delle ceramiche a pasta porosa, colorata, con rivestimento. Le faenze sono maioliche con cottura a 1200/1320°C. Dal punto di vista industriale la varietà più importante è quella smaltata, rivestita cioè di una "vetrina" opaca che nasconde il colore del supporto.

Cottoforte. Deriva da materiali (impasti) analoghi alle maioliche e viene utilizzato per piastrelle. La materia prima fa parte delle facies marnoso-arenacee con elevato tenore in argilla. Si differenzia dalla maiolica per la maggiore e la minore percentuale di quarzo e carbonato, rispettivamente.

Argille per grès rosso. È necessario che le argille di questo tipo posseggano un intervallo di gressificazione il più ampio possibile, tale da contenere le differenze di temperatura che si riscontrano nelle sezioni dei forni di cottura. Pertanto vengono utilizzate argille povere o esenti da carbonato di calcio e/o dolomite, o comunque con tenori

di CaO e MgO non superiori al 2-3% per evitare l'effetto bruscamente fondente di questi ossidi che ridurrebbe completamente l'intervallo di gressificazione. Dà luogo a una ceramica con impasto vetrificato colorato o bianco. A seconda dell'intervallo di gressificazione che ne determina l'applicazione industriale, si suddividono in:

Grès ordinario (o comune). È quello ottenuto impastando argille plastiche refrattarie, in genere contenenti ferro, mescolate a volte con silice, calcare, feldspato, argilla cotta, etc. Se ne fabbricano recipienti per conservare sostanze alimentari, tubazioni per liquidi, mattonelle per pavimenti o per rivestimenti.

Grès industriale. "Gres rosso" (950-1000°C) e Klinker (1200-1280°C), utilizzati per pavimentazione e rivestimenti esterni e interni).

Grès porcellanato o fireclay. Fabbricato con caolino impuro e vetrificato nella massa come la porcellana, viene usato per apparecchi igienico-sanitari dove le esigenze estetiche siano limitate e si richiedano buone proprietà di resistenza.

Grès a impasto (1200-1250°C). Dà luogo a materiali resistenti agli acidi per impianti chimici.

Grès salati (1100-1200°C). Utilizzati come materiali per fognature.

Grès fino (1200-1280°C). Utilizzato per vasellame per uso domestico e oggetti d'arte. Si ottiene con impasti più puri a base di caolino, quarzo, feldspato, *etc.*; viene cotto a temperature un po' più alte (1300-1400 °C); si usa per oggetti artistici, oggetti di uso domestico, piastrelle, apparecchi dell'industria elettrica, apparecchi igienico-sanitari *etc.*

Grès chimico. È preparato con miscele di argille refrattarie, di caolino (che conferisce plasticità), di feldspato (come fondente), di quarzo, chamotte *etc.*, è caratterizzato da bassa porosità e da marcata resistenza all'azione degli agenti chimici (acidi, alcali, soluzioni saline); si usa per recipienti di reazione, torri di assorbimento, filtri, condotte di scarico di gas e liquidi corrosivi, *etc.*

Da quanto esposto si può definire come grès un materiale ceramico a pasta dura, compatta, impermeabile, ottenuto per cottura fino a incipiente vetrificazione dell'impasto. La natura dell'impasto di partenza varia quindi in funzione del tipo e dell'impiego. Le caratteristiche chimico-compositive di confronto tra maiolica, cottoforte e grès sono riportate in Tab. 28.

Tabella 28 - Differenze compositive (espresse in ossidi, peso %) tra maiolica, cottoforte e grès. Pf: perdita al fuoco.

| peso % | Maiolica | Cottoforte | Grès |
|--------------------------------|----------|------------|-------|
| Pf | 18,50 | 9,45 | 6,54 |
| SiO ₂ | 41,33 | 54,71 | 58,89 |
| Al ₂ O ₃ | 13,91 | 14,25 | 20,20 |
| TiO ₂ | 0,55 | 1,21 | 0,89 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,94 | 5,55 | 6,38 |
| CaO | 13,80 | 6,96 | 1,04 |
| MgO | 2,93 | 3,66 | 0,37 |
| K ₂ O | 2,27 | 2,66 | 3,02 |
| Na ₂ O | 2,20 | 1,43 | 1,39 |
| CaCO ₃ | 26,22 | 9,03 | 1,04 |

2.1.3 Argille per ceramica fine

A differenza delle argille per laterizi, maiolica e grès scarseggiano in Italia e vengono importate da vari Paesi (Inghilterra, Stati Uniti, Francia, Germania). I giacimenti inglesi (Devon e Dorset) sono costituiti in genere da caoliniti formatesi per decomposizione dei feldspati di rocce granitiche e sedimentati nell'Eocene/Oligocene. Tali tipi di argille sono conosciute industrialmente col termine "Ball clay" (derivante probabilmente dai "pani", "balls", di argilla del diametro di circa 8" (20 cm) che venivano prodotte in passato dall'industria mineraria del Devon e del Dorset) e presentano caratteristiche simili ai giacimenti degli USA (Kentucky e Tennessee). Le "Ball clays" (Russel, 1988) sono state suddivise in quattro gruppi, distinti sulla base delle caratteristiche chimico-fisiche, il che consente una determinazione rigorosa delle caratteristiche degli impasti.

Ball Clays del GRUPPO I. Possiedono un elevato tenore di caolinite e sono rinomate per la loro elevata bianchezza dopo la cottura. Presentano un'ottima attitudine alla deflocculazione e danno luogo a barbotine da "colo" molto fluide e stabili, e perciò sono molto indicate come correttivi di altri tipi di argille al fine di ottenere sospensioni da "colo" ben equilibrate.

Ball Clays del GRUPPO II. Sono costituite dalle argille più plastiche dei giacimenti del Devon meridionale e sono caratterizzate da una finezza estremamente elevata e contengono almeno il 30% di sostanze colloidali. Inoltre la presenza nella massa di circa il 25% di materiali micacei rende la porosità minima già alla temperatura di 1160°C.

Ball Clays del GRUPPO III. Hanno elevato grado di plasticità e vetrificano alla temperatura di 1150°C.

Ball Clays del Gruppo IV. Si riferiscono alle argille più grossolane rispetto ai tipi precedenti, con contenuti di silice superiori al 63%. Inoltre il loro contenuto in ossidi coloranti è relativamente più elevato e pertanto sono adatte per prodotti in cui il colore dopo cottura non è di fondamentale importanza. Tali argille sono anche largamente impiegate come leganti nella produzione dei refrattari. Le caratteristiche chimico-fisiche dei suddetti materiali sono riportate in Tab. 29.

Tabella 29 - Caratteristiche chimico-fisiche relative ai quattro gruppi classici di "Ball clays".
Deviazione standard in parentesi.

| peso% | GRUPPO I | GRUPPO II | GRUPPO III | GRUPPO IV |
|---------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| SiO ₂ | 49,4 (2,1) | 49,5 (1,4) | 57,3 (3,6) | 69,1 (5,2) |
| TiO ₂ | 0,9 (0,1) | 1,0 (0,1) | 1,3 (0,1) | 1,5 (0,1) |
| Al ₂ O ₃ | 32,8 (0,7) | 32,8 (0,1) | 28,9 (3,5) | 20,3 (3,8) |
| Fe ₂ O ₃ | 1,1 (0,1) | 1,0 (0,1) | 1,0 (0,1) | 0,8 (0,1) |
| CaO | 0,2 (0,0) | 0,2 (0,0) | 0,2 (0,0) | 0,2 (0,1) |
| MgO | 0,3 (0,0) | 0,3 (0,0) | 0,4 (0,1) | 0,3 (0,1) |
| K ₂ O | 1,7 (0,1) | 2,0 (0,3) | 2,4 (0,0) | 1,9 (0,4) |
| Na ₂ O | 0,2 (0,1) | 0,3 (0,1) | 0,4 (0,1) | 0,3 (0,1) |
| P.f. | 13,6 (1,6) | 12,5 (1,1) | 8,3 (0,6) | 5,6 (1,0) |
| Granulometria (F, in μ) % | | | | |
| % > 125 | 0,6 (0,3) | 1,1 (0,1) | 0,5 (0,3) | 1,0 (0,4) |
| % 125-20 | 1,7 (0,8) | 0,9 (0,1) | 2,0 (0,4) | 8,0 (0,5) |
| % 20-2 | 16 (7) | 14 (7) | 27 (1) | 34 (8) |
| % 2-0,5 | 22 (2) | 21 (6) | 26 (1) | 20 (6) |
| % < 0,5 | 59 (10) | 63 (13) | 44 (1) | 37 (6) |
| Modulo di rottura, kg/cm ³ | 39 (8) | 55 (12) | 52 (13) | 47 (14) |
| Refrattarietà, T°C | 1730 | 1730 | 1710 (28) | 1627 (42) |
| % Ritiro lineare secco 1120 °C | 10,2 (1,0) | 10,8 (0,4) | 9,0 (1,0) | 4,9 (1,9) |
| % Ritiro lineare a cotto 1220°C | 12,1 (0,9) | 12,2 (0,8) | 9,7 (1,6) | 7,0 (1,7) |
| %Assorbimento di acqua | | | | |
| 1120 °C | 11,3 (2,9) | 5,5 (2,0) | 1,8 (1,8) | 7,1 (2,3) |
| 1220°C | 3,5 (1,5) | 1,0 (1,0) | 0 | 2,0 (2,0) |

2.1.4 Le Argille del Bacino della Charente

Generalità. Le argille del bacino della Charente sono utilizzate nell'industria della ceramica in genere, con particolare riguardo agli impasti fini, ai refrattari, in quanto in esse si riscontrano alcune caratteristiche di qualità: *i)* alto tenore in allumina; *ii)* basso contenuto in ferro e di elementi alcalini; *iii)* colore bianco dopo la cottura; *iv)* caratteristiche reologiche che permettono tutti i procedimenti di fabbricazione per colaggio. I procedimenti di estrazione e prelavazione delle argille del bacino assicurano una elevata costanza di qualità e una perfetta omogeneità del prodotto.

Geologia. I depositi argillosi (Nord Aquitania, tra il dipartimento della Charente Maritime e della Gironda) di età Oligocenica, traggono origine dallo smantellamento bifase del cristallino del Massiccio Centrale, secondo lo schema: *i)* alterazione e decomposizione lateritica; *ii)* erosione attiva delle rocce metamorfiche.

Estrazione. L'estrazione richiede la sistemazione di strade di accesso al giacimento che permettano anche l'evacuazione dei materiali sterili e lo stoccaggio delle argille. L'estrazione avviene utilizzando sia pale meccaniche per gli strati di maggior spessore e regolarità, sia il martello pneumatico per gli strati più sottili o più nobili. Attualmente una cinquantina di cave garantiscono una produzione di circa 500.000 tonnellate annue.

Prelavorazione. Gli impianti di prelavazione consentono di ottenere una essiccazione regolare dell'argilla proveniente dalla cava, senza modificare le caratteristiche reologiche, a cui fa seguito una macinazione con possibilità di ottenere ogni tipo di granulometrie comprese tra 50 e 2000 μ m. Inoltre

macinazioni “ultrafini”, seguite da selezione pneumatica, consentono di ottenere granulometrie inferiori a 50 microns, con conseguente eliminazione del quarzo libero.

2.1.5 Argille per Refrattario

I materiali per refrattario sono generalmente costituite da ossidi o miscele di ossidi, aggiunti eventualmente a argille di tipo caolinico con elevato contenuto in allumina (che conferisce caratteristiche refrattarie e buona tenacia in crudo per migliorare il potere legante degli impasti e la tenacità dei manufatti). Per convenzione si considerano refrattari i materiali che presentano temperatura di fusione superiore a 1550°C Tali materiali trovano applicazioni nell'industria metallurgica, ceramica e chimica: Sono materiali in grado di resistere alle alte temperature, agli sbalzi termici, all'attacco chimico, all'abrasione, in presenza di elevati carichi statici. Possono essere classificati sulla base della composizione, della temperatura di rammollimento, del sistema di fabbricazione.

Molto usata è la classificazione basata sulla capacità di resistere a sostanze acide o basiche: *refrattari acidi e refrattari basici*.

I *refrattari acidi (a base di silicati)* reagiscono con scorie basiche. I più usati sono i silico-alluminosi, costituiti da silice e dal 20 al 44% di Al_2O_3 , detti argillosi. Quelli con oltre il 50% di Al_2O_3 sono detti alluminosi. I mullitici hanno oltre il 60% di Al_2O_3 mentre con il 95% si ha il corindone. Il comportamento dei refrattari silico-alluminosi si ricava dal diagramma $SiO_2- Al_2O_3$, che è caratterizzato dalla presenza di un eutettico al 5,5% di Al_2O_3 che fonde a 1578°C e di un composto, la mullite ($3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$), che contiene il 72% di Al_2O_3 e fonde a 1828°C. Nel caso dei refrattari argillosi la materia prima di partenza è una miscela di argilla (caolinite), sabbia e chamotte (argilla calcinata). Nel caso dei refrattari alluminosi si può aggiungere all'argilla bauxite calcinata o allumina.

I *refrattari basici (non a base di silicati)* sono costituiti prevalentemente da magnesia MgO o da calce CaO. Reagiscono con scorie acide e *refrattari neutri* che sono per lo più a base di grafite e cromite ($FeCr_2O_4$). Sono dotati di elevata inerzia chimica e resistono bene a contatto sia di scorie acide che basiche.

Tabella 30 - Caratteristiche chimico-fisiche di alcuni tipi di argille commerciali.

| peso% | Argille Refrattarie | | | | Argille Ceramiche | | | | |
|--|---------------------|------|------|------|-------------------|------|------|------|------|
| | B | C | KR2 | KR3 | EGT4 | KSG | GSG | MSG | CNF |
| SiO ₂ | 45.8 | 55.0 | 47.5 | 49.0 | 47.6 | 48.5 | 50.6 | 54.3 | 43.0 |
| TiO ₂ | 1.3 | 1.8 | 1.6 | 1.8 | 1.4 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.3 |
| Al ₂ O ₃ | 37.0 | 40.0 | 35.5 | 34.2 | 35.5 | 35.5 | 33.7 | 30.7 | 33.4 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.1 | 1.7 | 1.6 | 1.7 | 1.4 | 1.3 | 1.5 | 1.6 | 1.3 |
| CaO | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
| MgO | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| K ₂ O | 0.3 | 0.7 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.6 | 0.7 | 0.6 | 0.4 |
| Na ₂ O | 0.3 | 0.7 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 |
| P.F. | 13.5 | 12.7 | 13.2 | 12.5 | 13.2 | 12.5 | 11.6 | 10.6 | 19.8 |
| granulometria % 20 micron | 92 | 90 | 91 | 89 | 87 | 88 | 94 | 84 | 84 |
| modulo di rottura kg/cm³ | 20 | 20 | 20 | 19 | 21 | 21 | 25 | 20 | 31 |
| ass.acqua | | | | | | | | | |
| 1120°C | 24.7 | 24.6 | 24.6 | 24.8 | 21.2 | 17.4 | 17.9 | 15.5 | 29.5 |
| 1220°C | 8.6 | 7.9 | 8.5 | 7.8 | 10.1 | 12.4 | 12.7 | 12.1 | 9.7 |
| secco/cotto | | | | | | | | | |
| 1120°C | 4.9 | 4.9 | 4.5 | 4.3 | 5.3 | 6.3 | 5.7 | 4.4 | 6.9 |
| 1220°C | 12.7 | 12.5 | 12.4 | 12.3 | 10.8 | 8.9 | 8.7 | 6.2 | 13.5 |

CAPITOLO 3 - PRODOTTI E MATERIALI CERAMICI

Dal punto di vista applicativo-industriale è utile avere una idea di insieme dei prodotti ceramici “finiti”, cioè quali risultano dopo cottura, trattamento e destinazione commerciale. Il vocabolo “ceramica” trae origine dal greco *Keramos* (*Κηραμοσ*), vocabolo usato in origine per indicare tutti gli oggetti ricavati da materiali argillosi. In seguito il termine è stato applicato a tutti i prodotti ottenibili con tecnologie analoghe di fabbricazione e cottura: attualmente si possono definire quali materiali ceramici tutti i prodotti, aventi forma definita, composti di materie prime inorganiche, minerali o di sintesi chimica, che dallo stato macinato, incoerente, sono passate mediante cottura ad uno stato consolidato, la cui tessitura risulta in parte cristallina e in parte vetrosa, oppure soltanto cristallina. Quindi, a seconda dell'impasto, i materiali ceramici si possono suddividere in due gruppi: i prodotti a base di silicati e i prodotti non a base di silicati (Tab. 31).

Tabella 31 - Prodotti industriali relativi alle tipologie ceramiche.

| CLASSE | VARIETÀ | T°C di cottura | PRODOTTI PIÙ COMUNI | |
|----------------------------|--|----------------|---|-----------|
| Terrecotte | Laterizi | 900-1000 | Mattoni pieni e forati, tegole, vasi da giardino. SR | |
| | Terrecotte artistiche | 900-1000 | Fregi architettonici, statue e bassorilievi. SR | |
| Refrattari | di Silice | fino a 1500 | Mattoni e pezzi sagomati per impianti termici. SR | |
| | di Semisilice | | | |
| | Silicoalluminosi | | | |
| | Alluminosi Forsteritici Coibenti | | | |
| Abrasivi | | 1000-1300 | Mattoni e pezzi sagomati leggeri e superleggeri isolanti. Mole e smerigli. SR | |
| Faenze | Faenze propriamente dette (verniciate, ingobbiate, smaltate) | 920-980 | Vasellame, stoviglie e plastiche per uso domestico e ornamentale. Piastrelle per rivestimento e pavimentazione. CR | |
| | Faenze sanitarie (Fire-clay) | 1200-1250 | Materiali igienico-sanitari e per la costruzione di stufe. CR | |
| Terraglie | Terraglie tecniche | 1250 | Candele, vasi porosi, filtri depuratori per uso elettrolitico e chimico. SR | |
| | Terraglie tenere | 900-1050 | Vasellame, stoviglie e plastiche per uso domestico e ornamentale, piastrelle per rivestimenti parietali e per pavimenti. CR | |
| | Terraglie forti | 1250-1280 | Materiali per impianti igienico-sanitari. CR | |
| Gres | | | | |
| Gres industriali | Gres Rosso. | 950-1000 | Materiali per pavimentazioni e per rivestimenti interni ed esterni. SR | |
| | Klinker | 1200-1280 | Materiali per pavimentazioni e per rivestimenti interni ed esterni. SR | |
| | Gres a impasto | 1200-1250 | Materiali resistenti agli acidi per impianti chimici. SR | |
| | Gres salato | 1100-1200 | Materiali per fognature. CR | |
| Gres fini | Gres domestico | 1200-1280 | Vasellame per uso domestico e plastiche per uso ornamentale. CR | |
| | Gres d'arte | 1200-1280 | | |
| Porcellane | | | | |
| Porcellane dure | Feldspatiche | fino a 1500 | solanti elettrici a basso fattore di perdita per correnti ad alta frequenza. CR | |
| | Biscuit. | | | 1350 |
| | Porcellane dentarie | | | 1250 |
| | Cordieritiche | | | 1350-1400 |
| | Speciali, caratterizzate in cotto da: Clinoenstatite, forsterite, wollastonite, allumina Allumosilicati di Litio e Berillio | | | |
| Porcellane semidure | China tipo americano | | Pezzi speciali ad alta resistenza allo shock termico. CR | |
| | Vitreous china | 1250-1300 | Materiali per impianti igienico-sanitari. CR | |
| | Hotel china | | | |
| | House-hold china | | | |
| | Fosfatiche | 1250 | Vasellame e stoviglie per uso domestico e ornamentale. CR | |
| | Magnesiache | 1100 | | |

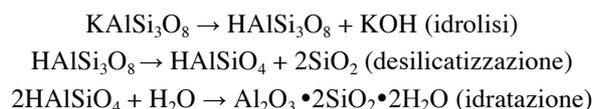
Tab. 31 – Continuazione

| | | | |
|--|---|-------------|---|
| Porcellane tenere | | | |
| | A fritta | 1150-1250 | Vasellame e stoviglie per uso domestico e ornamentale. CR |
| | Fosfatiche | 1250 | |
| | Magnesiache | 1100 | |
| <hr/> | | | |
| Vetroceramici | | fino a 1000 | Vasellame pirofilo, impieghi tecnici. SR |
| Fibre ceramiche e compositi | | 1450-1500 | Fibre destinate ad essere inglobate in altri materiali per migliorarne le caratteristiche in genere. SR |
| <hr/> | | | |
| Prodotti non a base di silicati | <i>Refrattari</i> | | |
| | Magnetitici | | |
| | Cromo-magnesiaci | fino a 1500 | Mattoni e pezzi sagomati per impianti termici metallurgici. SR |
| | Dolomitici | | |
| | Cromitici | | |
| | Carbone o grafite | | |
| <hr/> | | | |
| Ossidi puri | Ossidi semplici. | fino a 2000 | Materiali dotati di particolari requisiti per tecnologie avanzate. SR |
| | Combinazioni di ossidi | 1000-1400 | Materiali a bassa resistività e ad alta permeabilità e suscettività magnetica per applicazioni elettroniche. SR |
| | Ferromagnetici. | | |
| | Ferroelettrici | | |
| Prodotti compositi | (titanati, niobati <i>etc.</i>) | 1300-1600 | Materiali ad alta costante dielettrica per applicazioni elettroniche. SR |
| <hr/> | | | |
| Con materie prime non naturali | Carburi, Nitruri, Boruri, Siliciuri, Tellururi, Solfuri, Fluoruri | fino a 2600 | Materiali dotati di particolari requisiti di durezza, resistenza alla abrasione, inalterabilità <i>etc.</i> , per impiego nelle tecnologie avanzate. SR |
| Fibre ceramiche e compositi | | fino a 2500 | Monocristalli filamentosi per il rinforzo di altri materiali. SR |

3.1 Argille e caolini normali.

Nell'industria ceramica i materiali più interessanti appartengono quasi esclusivamente al gruppo dei "caolini normali" corrispondenti alle formule indicate nella Tab. 27 del Capitolo 9. Se si vuole cogliere un significato petrogenetico tra i termini caolino e argilla, si può indicare che il caolino deriva dalla decomposizione in situ di rocce feldspatiche, in seguito a processi di tipo idrotermale. L'argilla è una roccia sedimentaria di origine clastica e derivante dallo smantellamento, trasporto, alterazione e sedimentazione di rocce preesistenti. Ciò non significa che non vi siano giacimenti di caolinite di tipo "clastico": in questo caso il materiale dei depositi sedimentari risulta finemente stratificato e la caolinite si trova associata a muscovite, quarzo, biotite, frammenti di roccia, *etc.* Nel complesso tali depositi hanno il vantaggio di essere uniformemente distribuiti su vaste aree e inoltre l'estrazione della caolinite mediante lavaggio risulta un processo estremamente semplice dal punto di vista industriale.

I processi che possono dar luogo ai depositi di caolinite "residuale" possono essere schematizzati secondo le seguenti reazioni:



Le differenze di origine dei materiali residui rispetto ai materiali sedimentati si riflettono sulle cosiddette *impurezze* che accompagnano il materiale utile di interesse economico. Nei caolini tali impurezze sono presenti in percentuali molto basse, e possono essere conosciute a priori, se si conosce la roccia sorgente. Nelle argille possono essere invece di tipo molto diverso e in proporzioni estremamente variabili, in particolare per quanto riguarda gli idrossidi ferrici colloidali che non possono venire eliminati mediante processi industriali economicamente convenienti.

Questo è il principale motivo per cui nella fabbricazione della porcellana, in cui bisogna evitare l'uso di materie prime contenenti ferro, non è possibile la sostituzione di caolino con argilla, sostituzione, che sotto altri aspetti potrebbe risultare vantaggiosa.

In Tab. 29 vengono riportate le caratteristiche di alcuni caolini inglesi (prodotti dalla WBB “Watts, Blake, Bearne”, le cui aeree principali di estrazione si trovano sul bordo occidentale del complesso granitico del Dartmoor, 14 km a NE di Plymouth).

3.1.1 Impurezze

Le impurezze principali contenute nei caolini sono costituite principalmente da quarzo, feldispati e miche. Nelle argille, oltre ai suddetti minerali, oltre agli ossidi e idrossidi di ferro, possono essere presenti anche carbonati. Questi ultimi, anche se la loro concentrazione non è elevata, vietano l'uso delle argille nella fabbricazione di mattoni refrattari, perché in tal caso la presenza di fondenti ne inibisce l'uso prefissato. La sola impurezza tollerata in questo caso di applicazione è la silice nei suoi polimorfi e non si può neppure parlare di impurezza, in quanto la sua proporzione nei materiali argillosi da utilizzare nell'industria dei refrattari può, al limite, prevalere sul materiale argilloso vero e proprio.

3.1.2 Ricerca delle impurezze

Le modalità per determinare il grado di impurezza di un materiale argilloso possono essere diversificate in funzione dei metodi analitici a disposizione. L'analisi chimica, coi moderni metodi di fluorescenza a RX, consente rapide determinazioni che, accompagnate da analisi diffrattometriche RX, evidenziano quantitativamente i materiali estranei al gruppo delle argille s.s.

Se si dispone di una analisi chimica “completa” si può procedere mediante il metodo della analisi razionale secondo “convenzione mica”: dall'analisi chimica si calcola la paragonite (mica sodica) teorica e la muscovite (mica potassica). L'allumina residua dà la caolinite, la silice residua il quarzo, e la perdita al fuoco residua il materiale “carbonaceo” (il metodo è impreciso, perché vengono assunti come rappresentativi i minerali “stechiometrici”, ma ha il vantaggio di essere rapido e indicativo), secondo le seguenti relazioni:

$$\text{mica potassica} = 8,46 \times \text{K}_2\text{O}$$

$$\text{mica sodica} = 12,33 \times \text{Na}_2\text{O}$$

$$\text{caolinite} = 2,53 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ in mica}) = 2,53 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 - 3,25 \times \text{K}_2\text{O} - 4,94 \times \text{Na}_2\text{O})$$

$$\text{quarzo} = \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2 \text{ in caolinite} - \text{SiO}_2 \text{ in mica} = \text{SiO}_2 - 3,83 \text{ K}_2\text{O} - 5,82 \text{ Na}_2\text{O} - 0,465 \times \text{caolinite}$$

$$\text{Materiale carbonaceo} = \text{perdita al fuoco} - \text{acqua in mica} - \text{acqua in caolinite} = \text{perdita al fuoco} - 0,38 \times \text{K}_2\text{O} - 0,58 \times \text{Na}_2\text{O} - 0,139 \times \text{caolinite}$$

Si possono anche convenientemente utilizzare determinazioni analitiche strumentali (diffrattometria e fluorescenza di RX) per quanto riguarda le concentrazioni mineralogiche e chimiche e metodi petrografici-petrochimici di calcolo (“bilanci di massa”) per la valutazione dei componenti (“end members”).

3.2 Parametri fisici.

3.2.1 Granulometria e analisi granulometrica.

La granulometria si può definire come l'insieme di frazioni di particelle di misura definita, espressa in “diametro sferico equivalente”, in un materiale granulare. In genere le frazioni superiori a 40 micron si determinano mediante setacciature successive in un apparecchio a vibrazione. Le frazioni a granulometria inferiore si possono determinare mediante vari metodi (levigatore di Schone, pipetta di Andreasen, *etc.*; Fig. 27) basati sulla sedimentazione. Per le frazioni inferiori a 2 m si può procedere mediante centrifugazione.

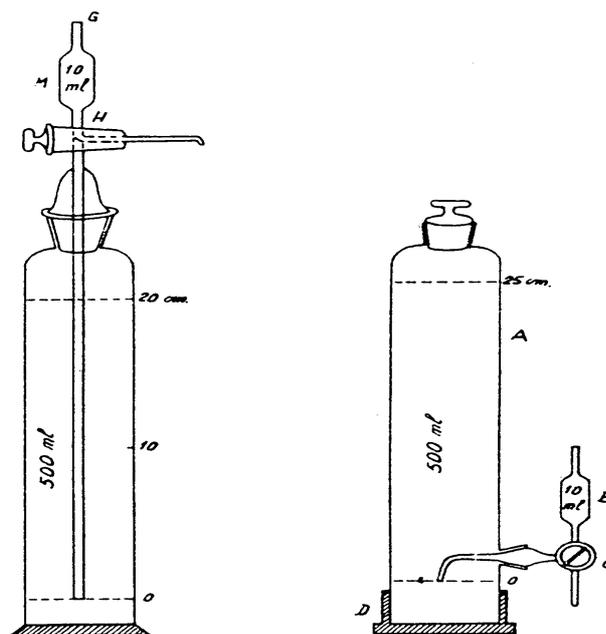


Fig. 27 - "Pipetta" di Andreasen". È costituita da un cilindro di 550 ml contenente una pipetta da 10 ml saldata all'estremità superiore del cilindro in un tappo smerigliato. La pipetta è immersa nella sospensione per una profondità di 20 cm. L'analisi si conduce introducendo nel cilindro una sospensione delle particelle con una concentrazione 1-2% p/v. Si agita e si pone in un bagno termostato. Si preleva un campione da 10 ml che è evaporato e pesato. Il suo valore è il peso di riferimento. Si ottiene una distribuzione in peso. Il principio sfrutta le *velocità diverse di sedimentazione* dei componenti, per cui prelevando in tempi e profondità appropriati una certa quantità di sospensione si può determinare dopo evaporazione dell'acqua e pesata del solido rimasto, le varie quantità di sabbia limo e argilla.

L'analisi granulometrica assume una particolare importanza nella caratterizzazione dei materiali argillosi di applicazione industriale. Indipendentemente dalla composizione chimica, i minerali argillosi (anche se la definizione granulometrica, indipendentemente dalla mineralogia, indica le "argille" come quei materiali aventi diametro sferico equivalente $< 2\mu\text{m}$) sono costituiti da granuli aventi diametro medio variabile da frazioni di millimetro a frazioni di micron, corrispondenti a granulometrie che vanno dalle sabbie fini ai colloidali.

È evidente l'interesse relativo alla determinazione ponderale tra questi diametri medi. Tale tipo di analisi non può essere eseguita mediante setacciatura, tranne che per la parte più grossolana. L'analisi delle porzioni più fini è basata sulla velocità di sedimentazione dei granuli in sospensioni acquose, velocità che risulta proporzionale al quadrato del diametro medio delle particelle (legge di Stokes). I metodi sperimentali utilizzati al riguardo sono diversi.

Il metodo più semplice consiste nello "spappolamento" del materiale argilloso in poca acqua e immergendo questa miscela alla sommità di un cilindro verticale pieno di acqua che sarà percorso dai vari granuli in tempi diversi in funzione del loro diametro. Alla base del cilindro vengono raccolte le varie frazioni per le quali si calcolerà con la formula di Stokes il diametro medio, tenendo conto dell'altezza di caduta, del tempo impiegato e del peso specifico (ad esempio, da una colonna d'acqua dell'altezza di 20 centimetri, dopo 15,45 ore si raccoglieranno alla base i materiali con diametro sferico equivalente maggiore di 2μ , mentre le frazioni più fini sono ancora in sospensione).

3.2.2 Plasticità

La plasticità delle argille rappresenta un fenomeno molto complesso e si riferisce alla proprietà di tali materiali, impastati con acqua, di formare delle paste non elastiche e dotate di grande coesione. In altre parole la plasticità rappresenta la possibilità di poter modellare a volontà gli impasti di argilla e acqua in proporzione opportuna senza che nella massa si determini in qualsiasi punto un visibile distacco delle parti che la

compongono. Tale proprietà è dovuta a una serie di fattori, tra cui finezza e forma delle particelle, contenuto colloidale, fenomeni capillari ed è direttamente legata alla resistenza meccanica in “crudo”, alla lavorabilità e al potere legante. Quest’ultimo indica la possibilità di incorporare nel materiale argilloso dei materiali pulverulenti mantenendo ancora le caratteristiche plastiche, sia pure ridotte. La resistenza meccanica di provini di argilla essiccata e con un dato contenuto di umidità risulta pure relazionata alla plasticità. Varie teorie sono state proposte per spiegare i fenomeni plastici, affrontando il fenomeno sotto vari aspetti.

i) *Teorie morfologiche* La plasticità è funzione della finezza della grana e dell’abito lamellare dei minerali argillosi.

ii) *Teorie fisiche*. La struttura capillare della massa determinata dalla finezza della grana e la tensione superficiale dell’acqua, tengono l’argilla in uno stato di compressione che spiega il comportamento plastico. Infatti, considerando i capillari orientati verso l’esterno di una massa argillosa, la concavità del menisco che separa l’aria dall’acqua è evidentemente rivolta verso l’esterno. Dato che sul menisco agisce la tensione superficiale dell’acqua, se ne deduce che all’esterno la pressione è maggiore che all’interno. Questa differenza di pressione dipende, per ragioni di equilibrio, dal diametro dei pori: tanto minore è il diametro dei capillari, tanto maggiore è la differenza di pressione (può raggiungere le decine di atmosfere). Tenendo presente che la pressione esterna è l’atmosferica, ciò significa che l’acqua si trova in uno stato di tensione. Evidentemente se la curvatura del menisco è nulla, cioè se l’acqua è presente in quantità tale da imbibire totalmente la massa fino all’estremo limite esterno dei capillari, la differenza di pressione è nulla e l’argilla si spappola nell’acqua stessa.

iii) *Teorie chimiche*. Secondo alcuni Autori il comportamento plastico delle argille sarebbe causato dalla presenza di sostanze organiche (principalmente humus) che fungono da colloidali “protettori”. Secondo altri la plasticità sarebbe dovuta a rigonfiamento (almeno superficiale) delle particelle argillose con la formazione di pellicole colloidali: le argille agiscono in superficie come un acido debole, per cui hanno la capacità di legare le basi, cioè di adsorbire ioni. Questi ultimi sono idratibili, vale a dire trattengono molecole d’acqua in quantità variabile a seconda della natura dello ione e quindi l’acqua risulta situata alla superficie dei granuli argillosi.

La resistenza meccanica dell’argilla seccata sarebbe dovuta alla cementazione dei granuli attraverso i loro strati colloidali e all’essiccazione degli strati stessi.

3.2.3 Misura della plasticità

La complessità della fenomenologia descritta si riflette evidentemente anche sulla misura della plasticità. I vari metodi sviluppati in proposito, considerano un solo aspetto del problema. Per comprendere tali metodi conviene: a) definire certi stati fisici di consistenza dell’impasto con l’acqua, caratterizzandoli sulla base del corrispondente contenuto in acqua stessa, contenuto dal quale dipende la consistenza dell’impasto; b) osservare in che modo le argille considerate molto plastiche, nel senso comune del vasaio che le modella a mano, si differenziano dalle altre.

a) La caratterizzazione della consistenza degli impasti argilla-acqua viene definita mediante tre prove empiriche abbastanza bene riproducibili (*limiti di Atterberg*). 1) L’impasto è tanto fluido che anche l’azione di piccoli urti dati in condizioni ben determinate è sufficiente a modificare la forma. In tali condizioni si dice che l’argilla si trova al *limite di liquidità*. La massa in tale stato è “appiccaticcia”, per cui non è adatta alla lavorazione. 2) L’impasto ha la giusta consistenza per essere lavorato con la minima “fatica”; è caratterizzato dalla scomparsa della adesività alle mani e agli attrezzi di lavorazione. L’argilla si trova al limite di adesività. Una percentuale di acqua, anche leggermente superiore, renderebbe l’impasto appiccaticcio e quindi non pratico per la lavorazione. Percentuali minori ne rendono invece più faticosa la lavorazione. La percentuale di acqua corrispondente a questo limite è detta anche acqua di impasto. 3) L’impasto è tanto consistente che, foggiate in cilindretti sottili di opportune dimensioni, questi si spezzano facendoli rotolare col palmo della mano su un piano. La massa in queste condizioni non è più lavorabile e ha raggiunto il *limite di plasticità*.

I tre limiti così definiti vengono caratterizzati dalla corrispondente percentuale d’acqua di impasto che normalmente è data in % dal peso di sostanza secca. Oscillano di solito tra 15-20% come minimo per il limite di plasticità e 60-70% come limite di fluidità.

b) Con quanto premesso, si può dire che le argille molto plastiche sono caratterizzate da: *i*) valori elevati di questi limiti (cioè dalla % di acqua corrispondente) e delle loro differenze; *ii*) ritiro elevato all'essiccazione, evidentemente causato dalla notevole % di acqua di impasto (che corrisponde al limite di adesività); *iii*) permeabilità molto bassa (conseguenza della maggior finezza delle particelle). Ciò si traduce in un assorbimento più lento di acqua da parte di tali argille, che però la trattengono più tenacemente; *iv*) deformabilità degli impasti normali più elevata; *v*) maggior resistenza meccanica, rispetto alle altre argille, degli impasti seccati; *vi*) notevole potere legante, vale a dire possibilità di incorporare notevoli quantità di materiale non plastico (sabbia, chamotte), mantenendo la massa lavorabile; *vii*) un notevole valore della sorbizione totale (quantità, in milliequivalenti, di ioni che possono essere fissati da 100 grammi di argilla secca).

Quasi tutte queste caratteristiche sono state prese in considerazione per la misura della plasticità. Atterberg (cf. Colosimo & Buglioni, 1991) ha considerato a questo scopo la differenza tra il limite di fluidità e quello di plasticità, definendolo come indice di plasticità: Il limite plastico W_P rappresenta, per un terreno, il contenuto d'acqua in corrispondenza del quale il terreno inizia a perdere il suo comportamento plastico. Esso si determina formando manualmente per rotolamento su una lastra di vetro dei bastoncini di terreno di spessore di circa 3,2 mm; in corrispondenza del limite di plasticità nel campione di terreno si formano delle fessure dovute al ritiro dello stesso terreno. Non appena iniziano a fessurarsi si misura il loro contenuto d'acqua (espresso in percentuale), che per definizione è pari al limite plastico.

Rieke & Chilingarian (1974) invece, tenendo presente che nella lavorazione delle argille la % di acqua usabile negli impasti varia non fra il limite di fluidità e quello di plasticità, ma tra il limite di plasticità e il limite di adesività, ha definito come numero di plasticità la differenza tra questi due ultimi limiti. Tale numero ha un certo interesse dal punto di vista tecnico. Per i caolini il numero di plasticità risulta attorno a 5; per le argille refrattarie plastiche attorno a 8-10.

Con procedimento differente si usa infine determinare il potere legante, cioè quante parti di sabbia o di chamotte di data granulometria possono venire incorporate sino a che, passando sopra l'impasto col polpastrello dell'indice, l'impasto non si sgrani.

3.2.4 Limiti di Atterberg

I limiti di Atterberg indicano il valore limite del contenuto di acqua per il quale si registra una transizione dello stato fisico del terreno. In particolare si possono distinguere quattro possibili stati fisici in funzione della consistenza, in ordine crescente del contenuto di acqua essi sono: *solido*; *semisolido*; *plastico*; *liquido*. Il valore limite che corrisponde ad una transizione da solido a semisolido è detto *limite di ritiro*, gli altri due valori in ordine sono il limite plastico e il limite liquido.

Limite di ritiro. Nelle analisi geotecniche di laboratorio con termine limite di ritiro per un terreno si intende il valore del contenuto minimo in acqua al di sotto del quale una diminuzione di questo valore non produce una riduzione di volume del terreno in esame. La sua determinazione è fatta considerando un provino che viene essiccato per passi successivi e del quale viene misurato il contenuto d'acqua ad ogni passaggio

Modalità di esecuzione. La determinazione del valore del limite è fatta valutando un provino indisturbato di terreno essiccato gradualmente, in una serie di sequenze, al termine di ogni sequenza viene misurato il contenuto d'acqua rimasta nel provino. Si utilizzano 3 coppette di metallo, di volume noto, le quali vengono riempite con il campione di terreno e si pesano: otteniamo così il *peso umido*. Si lasciano asciugare per qualche ora all'aria esterna, fino a che il terreno non cambia colore, dopodiché si mettono in un essiccatore, per 24 ore a 105 °C. Si pesano e si ottiene il *peso secco*. Il volume finale del campione si determina con Hg. Il limite di ritiro W_r sarà quindi:

$$W_r = \text{Tenore d'acqua} - [(\text{Volume iniziale} - \text{Volume finale}) / \text{peso specifico del campione}] * 100$$

in cui il *Tenore d'acqua* è determinato in questo modo:

$$\text{Tenore d'acqua} = [(\text{Peso umido} - \text{Peso secco}) / \text{Peso secco}] * 100$$

3.2.5 Limite plastico.

Il limite plastico w_P (Fig. 29) rappresenta, per un terreno, il contenuto d'acqua in corrispondenza del quale il terreno inizia a perdere il suo comportamento plastico. Esso si determina formando manualmente per rotolamento su una lastra di vetro dei bastoncini di terreno di spessore di circa 3,2 mm; in corrispondenza del limite di plasticità nel campione di terreno si formano delle fessure dovute al ritiro dello stesso terreno. Non appena iniziano a fessurarsi si misura il loro contenuto d'acqua (espresso in percentuale), che per definizione è pari al limite plastico.



Fig. 28 - Il cucchiaino di Casagrande

Limite liquido. Il limite liquido w_L si determina mediante il *Cucchiaino di Casagrande* (Fig. 28), una specie di scodellina che viene ripetutamente alzata e fatta cadere da un'altezza definita dalla normativa. Posto il materiale sul cucchiaino, si effettua un solco al centro di esso, mediante un utensile solcatore standardizzato, in modo tale che il materiale venga diviso in due frazioni uguali. Si contano quindi i colpi necessari alle due parti di terreno per venire a contatto tra loro, per una lunghezza di almeno 13 mm; pesando il provino prima e dopo l'essiccazione in forno si ricava il suo contenuto d'acqua. Si ripete questa procedura tre volte variando il contenuto d'acqua. Riportando i 3 punti così ottenuti su un diagramma semilogaritmico contenuto d'acqua-logaritmo del numero dei colpi e, tracciando la retta che meglio li approssima, si ricava il contenuto d'acqua corrispondente alla chiusura del solco in 25 colpi, che è definito limite liquido (espresso in percentuale).

Indice di plasticità. Si definisce indice di plasticità IP o PI (Plastic Index) la differenza tra il limite liquido e il limite plastico.

Indice di liquidità e indice di consistenza. Si definisce *indice di liquidità* LI il valore:

$$LI = \frac{w - w_p}{PI}$$

dove w è il contenuto naturale d'acqua del provino, w_p il limite plastico e PI l'indice di plasticità. Il complemento a 1 dell'indice di liquidità è l'*indice di consistenza* IC definito come:

$$IC = \frac{w_l - w}{PI}$$

dove w_l rappresenta il limite liquido.

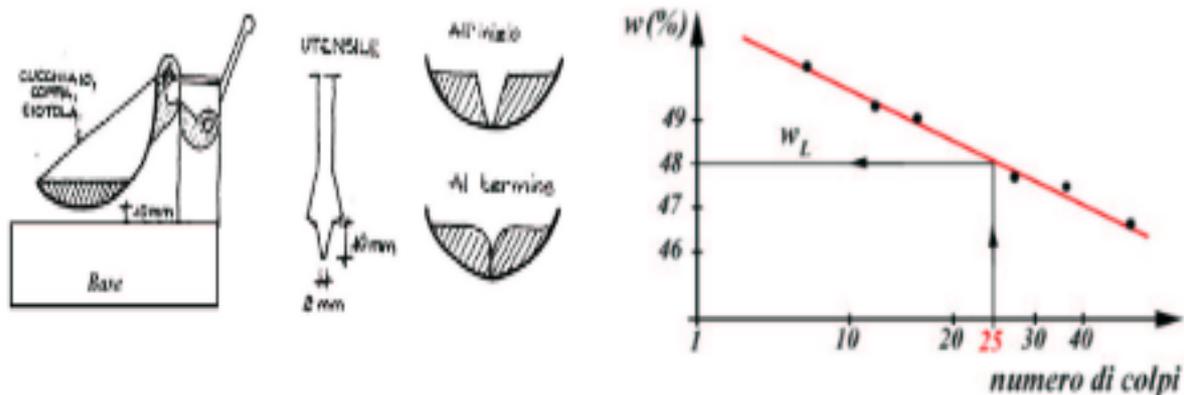


Fig. 29 – Limite di Plasticità. Per la determinazione del limite plastico w_P vengono realizzati manualmente dei bastoncini dello spessore di 3,2 mm sfruttando una lastra di vetro come appoggio. In corrispondenza del limite di plasticità tali bastoncini cominciano a fessurarsi. Generalmente la definizione del w_P viene fatta assumendo la media di 3 misurazioni. Al di sotto del limite di plasticità il materiale non risulta più lavorabile e si entra nella zona in cui le caratteristiche sono di tipo semisolido.

3.3 Fluidificazione delle argille.

L'argilla in sospensione acquosa manifesta il comportamento delle sostanze colloidali a carica elettrica negativa. L'aggiunta di piccole quantità di idrossidi, o anche di carbonati o silicati alcalini, aumenta questa carica, ossia rende la sospensione più stabile; l'aggiunta di acidi fa invece coagulare la massa. Tutto ciò appare chiaro se si tiene presente il carattere tendenzialmente acido dell'argilla.

L'azione degli alcali equivale a una specie di "salificazione" del sistema con tendenza perciò a portare in sospensione, se non in soluzione, l'argilla.

L'azione degli acidi su questa sospensione è di "riprecipitare" l'argilla e questo effetto è quindi contrario al precedente.

L'azione degli alcali, introdotti in piccole quantità nel sistema, produce un fenomeno molto interessante: la viscosità della sospensione diminuisce fortemente. Questa proprietà viene utilizzata industrialmente nella fabbricazione di quei pezzi ceramici di forma complicata e che vengono ottenuti per colaggio. Questa operazione (che sarà descritta più in dettaglio nel § 4.3) consiste nel versare una sospensione densa della miscela usata in forme apposite che riproducono il pezzo da ottenere. L'acqua viene eliminata usando forme a pareti porose.

3.4 Essiccazione delle argille.

L'essiccazione degli impasti argillosi si può schematizzare secondo due tipologie principali: 1) la graduale perdita dell'acqua di impasto; 2) la contrazione della massa.

I due fenomeni procedono dapprima in parallelo finché il secondo cessa quando le particelle solide risulteranno a contatto diretto. Da questo momento in poi la massa diminuisce di peso, in quanto perde l'acqua rimanente senza ulteriori variazioni di volume; naturalmente diventa anche porosa, dato che l'acqua viene sostituita dall'aria.

La contrazione lineare (che per piccoli valori risulta circa 1/3 di quella di volume) per le argille “normali” non supera il 10%, mentre per quelle “bentonitiche” può superare il 20%. All’essiccazione sono connessi problemi di tecnica ceramica di notevole importanza. È necessario che l’essiccazione avvenga nel minor tempo possibile e senza deformazioni e incrinature dei pezzi, che spesso possono invece verificarsi. La spiegazione di questi inconvenienti sta nel fatto che una troppo rapida essiccazione delle pareti esterne rispetto alle porzioni interne impedisce la contrazione corrispondente delle pareti esterne, essendo le porzioni interne ancora ricche di acqua.

3.5 Cottura delle argille.

Il trattamento termico che conferisce coesione ai pezzi, vetrificazione al rivestimento, sviluppo ai colori, dà schematicamente luogo alle trasformazioni chimico-fisiche delle argille illustrate in Tab. 32. A titolo di esempio, il riscaldamento di argille di tipo caolinitico, previa essiccazione a 100°C, comporterà la seguente successione di situazioni: a) sino a temperature oltre i 400°C non si avrà alcuna alterazione composizionale, salvo la decomposizione delle sostanze organiche e delle sostanze gelatinose eventualmente contenute, il che fa perdere parte della plasticità alle argille stesse; b) a circa 450° inizia la perdita di acqua di combinazione (“distruzione” del reticolo cristallino della caolinite) che si completa tra 600 e 700°. Contemporaneamente la molecola della caolinite subisce profonde modifiche: mentre prima l’argilla era decomposta praticamente solo dall’acido solforico concentrato (a caldo), ora l’acido cloridrico diluito ne può asportare completamente l’ossido di alluminio e l’eventuale ossido ferrico presente; evidentemente la molecola caolinitica risulta decomposta in silice ed allumina amorfe (reazione nettamente endotermica).

c) Oltre i 900° allumina e ossido ferrico perdono nuovamente la loro solubilità in HCl, in corrispondenza di trasformazioni di tipo esotermico, di cui la più importante nel sistema è quella che porta alla formazione della mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

Tab. 32 – Trasformazione dei materiali argillosi in seguito a trattamento termico.

| | |
|---------------------|---|
| 0-450°C: | essiccazione completa e decomposizione degli idrati; |
| 450-650°C: | eliminazione dell’acqua “reticolare”, combustione delle sostanze organiche, dilatazione dovuta al passaggio del quarzo α a quarzo β e ritiro dovuto alla disidratazione; |
| 650-1000°C: | decomposizione dei carbonati e formazione dei composti silicati, silico-alluminati, ferriti, trasformazione dell’allumina amorfa, decarbonatazione; |
| 1000-1100°C: | fusione dei composti ad alto contenuto in ferro e calcio, con conseguente ritiro. |
| >1100°C: | fusione dei feldspati e formazione vetrosa con conseguente ritiro. |

Come conseguenza rimane della silice libera che potrà subire delle modificazioni polimorfe (tridimite e cristobalite), o che può dare luogo anche a una fase liquida in presenza di alcali che, sia pure in quantità molto piccola, sono sempre presenti.

La formazione della mullite può anche essere preceduta dalla trasformazione dell’allumina amorfa in corindone. Elevando ulteriormente la temperatura, dal punto di vista chimico non si verificheranno altre trasformazioni di fase, se non una separazione delle fasi in modo sempre più marcato, e comunque un aumento della fase liquida che facilita l’accrescimento dei cristalli di mullite. Il fenomeno è graduale. I cristalli di mullite che inizialmente hanno dimensioni submicroscopiche, per cottura della massa a 1300°C possono essere osservati al microscopio e, se la temperatura raggiunge i 1600°C, essi si presentano nitidissimi sul fondo vetroso.

La porosità, come conseguenza della disidratazione, presenta un massimo attorno a 900-1000°C e poi diminuisce più o meno rapidamente, secondo il tipo di impasto. Il ritiro invece aumenta in modo più o meno continuo. Tanto l’una che l’altra caratteristica possono, a temperature più elevate, invertire il loro comportamento a causa della eliminazione degli alcali allo stato di vapore (con conseguente formazione di bolle). Comunque la resistenza meccanica del materiale cotto, aumenta con l’aumentare della temperatura di cottura.

3.6 Prova di fusione

La prova di fusione dei materiali ceramici in genere viene eseguita in modo empirico e convenzionale. Premesso che in un sistema binario (come silice-allumina, che sono i due componenti principali dei materiali argillosi) non viene definito un punto di fusione, ma un intervallo di fusione: nelle prove che verranno descritte non vengono determinati l'inizio e la fine della fusione.

Il metodo è il seguente: si impasta l'argilla in forma di tronchi di piramide dell'altezza di qualche centimetro (per es. 5 cm) e a sezione triangolare. Se si ha a che fare con mattoni refrattari è necessario sagomare con la mola i provini. I provini vengono posti in un forno di laboratorio, opportunamente fissati alla base e riscaldati aumentando la temperatura del forno con una determinata velocità. Quando comincia a formarsi una sufficiente quantità di fase liquida il provino comincia a rammollirsi e a piegarsi. Si considera la temperatura di fusione quella alla quale il provino si è tanto piegato che il vertice superiore viene a toccare la base di appoggio. Come apparecchio di misura si può usare un pirometro opportuno, solitamente ottico, oppure possono essere usati altri provini di confronto, preparati artificialmente e che sono noti col nome di **coni Seger** (piccoli pezzi di argilla modellati a forma di cono costituiti da miscele di allumina, silice e fondenti puri: ossidi o carbonati di sodio, potassio, calcio, ferro, piombo, boro, mescolati in proporzioni tali da far sì che ogni tipo di cono si ammorbidisca e si pieghi ad una determinata temperatura). Detti coni sono contrassegnati da una numerazione che è empirica (da 021 a "01°" e da "1°" a 42 per un totale di 58) e crescente con la temperatura di fusione (da 650 a 1080 e da 1100 a 2000°C, rispettivamente). La differenza della temperatura di fusione tra un cono Seger e il successivo oscilla tra i 20 e i 30°C.

Per la determinazione richiesta, vengono scelti alcuni di questi coni in modo che la temperatura presumibile di fusione dell'argilla in prova risulti compresa tra quelle note dei coni Seger e vengono posti nel forno accanto al provino da esaminare.

Il confronto tra il comportamento dei vari coni permette di stabilire la temperatura di fusione del provino: questa temperatura sarà compresa tra quella del cono il cui vertice non solo avrà raggiunto la base, ma si sarà anche afflosciato, e quella del cono il cui vertice non avrà ancora toccato la base.

I coni sono preparati e numerati in base ad una scala che va dai 600 ai 2000°C. Ad esempio se si desidera raggiungere la temperatura di 1310°C, corrispondente al cono n°9, si collocano nel forno i coni n° 8 (1290°C), il n°9 (1310°C) ed il n°10 (1330°C). Essi devono essere collocati in modo che non si tocchino quando si piegano, quando in cono n° 8 comincia a piegarsi è segno che il forno si avvicina alla temperatura desiderata, quando la cima del cono n° 9 è piegata verso il basso è segno che è stata raggiunta la temperatura desiderata, se il cono n° 10 comincia a piegarsi la temperatura è eccessiva.

L'intervallo di temperatura di fusione relativo alle comuni argille refrattarie è quello compreso fra i coni 26 e 35, vale a dire tra 1580 e 1770°C, che è la temperatura di fusione del caolino puro. Trattandosi di una prova empirica, è molto importante usare sempre le stesse modalità di sperimentazione, e in particolare la velocità di incremento di temperatura del forno, soprattutto per argille ricche di quarzo o, come caso limite, per il quarzo stesso. Infatti, mentre il punto di fusione della silice, in condizioni di equilibrio, risulta 1713°C, nelle prove di fusione al cono, con velocità normale di incremento di temperatura, risulta tra 1770 e 1780°C. Variando questa velocità il risultato può variare: aumentandola si possono superare di molto i 1800°C.

3.7 Composizione chimica e punto di fusione

La temperatura di fusione può essere approssimata anche mediante la relazione:

$$T^{\circ}\text{C} = (360 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO}) / 2,28 \quad (1)$$

dove Al_2O_3 e RO sono allumina e fondenti (peso%), rispettivamente, comprendendo in questi ultimi gli ossidi di ferro, di calcio *etc.*, nonché gli alcali, il tutto riferito al materiale cotto. Solitamente i fondenti nei refrattari non superano il 5-6%.

La (1) è applicabile per allumina compresa tra il 20 e il 50% in peso e per $\text{RO} < 5\%$ in peso, evidenziando il contributo dell'allumina nell'aumentare la refrattarietà dell'argilla o dei materiali refrattari silico-alluminosi in

generale. Tali refrattari, a pari di altre condizioni, risultano tanto più “pregiati” quanto è maggiore la percentuale di allumina in essi contenuta. Un altro fattore che può influenzare l’intervallo di fusione di un materiale è la “grana”: ad esempio il quarzo, presente o aggiunto in un impasto, può avere granulometria “grossa” o “fine”; in questi casi il punto di fusione, a parità di altre condizioni, risulta maggiore nel primo caso. Infatti il quarzo a grana “grossa” si comporta come un materiale estraneo e la massa restante (che determina la fusibilità) risulta più ricca di allumina.

3.8 Suddivisione tecnica delle argille

La principale caratteristica che in generale viene valutata è la refrattarietà. Sotto questo aspetto le argille vengono suddivise in *refrattarie*, *vetrificabili*, *fusibili*.

La refrattarietà risulta gradatamente minore passando da un tipo all’altro. Sono fusibili le argille povere in allumina e ricche di fondenti. Il termine “vetrificabile”, del tipo intermedio, si riferisce all’utilizzazione del prodotto (infatti in un intervallo di temperatura più o meno ampio precedente la fusione, tutti i materiali argillosi sono vetrificabili), mentre le argille refrattarie o le argille fusibili vengono normalmente usate per ottenere materiali a struttura porosa (mattoni refrattari in un caso, mattoni comuni nell’altro). Le argille vetrificabili vengono particolarmente usate per fabbricare materiali a struttura compatta (vetrificata) come il grès, per i quali la cottura viene effettuata proprio nell’intervallo di temperatura (in genere ampio) in cui le suddette argille vetrificano. Il termine vetrificabile deve essere inteso anche sotto un altro aspetto: il vetro nel prodotto cotto corrisponde a quella massa che durante la cottura è fuso; questa massa non deve essere contenuta in proporzione tale che il materiale, durante il periodo di cottura, perda la sua consistenza meccanica. Deformandosi sotto l’azione del proprio peso. Il vetro cioè non rappresenta mai la totalità della massa, ma solo una determinata percentuale e per questo motivo la temperatura di cottura dovrà essere opportunamente regolata.

3.9 Struttura microscopica

Premesso che la temperatura di cottura dei materiali ceramici in genere non è mai inferiore a 800-900°C, si possono distinguere due tipi di struttura: *porosa* o *compatta* (vetrificata). Evidentemente tali tipi di strutture costituiscono i casi limite con tutta una successione di termini di passaggio. Il primo tipo si forma quando la percentuale di massa fusa durante la cottura è insignificante (Fig. 30). Ciò avviene in due modi: per le argille fusibili come conseguenza della bassa temperatura di cottura; per le argille refrattarie (per le quali la temperatura di cottura è elevata), in conseguenza della scarsità dei fondenti. Il secondo tipo di struttura si verifica quando la temperatura è sufficientemente elevata e la composizione è tale da dar luogo alla formazione di massa fusa in quantità non trascurabili.

Se si considera il sistema silice-allumina nel campo delle argille “normali”, cioè di miscele aventi % comprese tra il 15 e il 45% di allumina sul cotto, e considerando che la massa liquida nel raffreddamento rimane allo stato vetroso, si può dedurre che i materiali ceramici a struttura compatta devono risultare costituiti da una massa di fondo vetroso con incorporata della mullite.

Le dimensioni dei cristalli di quest’ultima fase, che sono sempre molto “piccoli”, dipendono dalla temperatura di cottura, dal tempo di raffreddamento e dalla viscosità della massa liquida durante la cottura stessa. La quantità dei cristalli di mullite risulterà tanto maggiore quanto maggiore è la percentuale di allumina. Diminuirà però con l’aumentare della temperatura di cottura in conseguenza del fatto che la fase liquida aumenta a spese della mullite stessa che viene “disciolta” (relazione di fusione incongruente o di peritettico). La presenza di quantità non eccessive di fondenti non modifica qualitativamente la struttura, semplicemente abbassando la temperatura necessaria per ottenerla. Può tuttavia verificarsi una disomogeneità della massa vetroso e per conseguenza anche un diseguale sviluppo dei cristalli di mullite. Il maggiore sviluppo (in dimensione e non in quantità) si avrà dove la massa vetroso è più abbondante e cioè in corrispondenza delle zone nelle quali prima della cottura si trovavano i granuli di feldspato. Comunque non dovrebbe verificarsi nella massa la presenza di granuli di quarzo, manifestamente in condizioni di disequilibrio. Invece nei prodotti ceramici il quarzo è generalmente presente, sia pure con fenomeni di corrosione superficiale. La causa di tale presenza è data dalla

lentezza della dissoluzione del quarzo nella massa fusa, per cui esso praticamente rimane incluso come sostanza inerte.

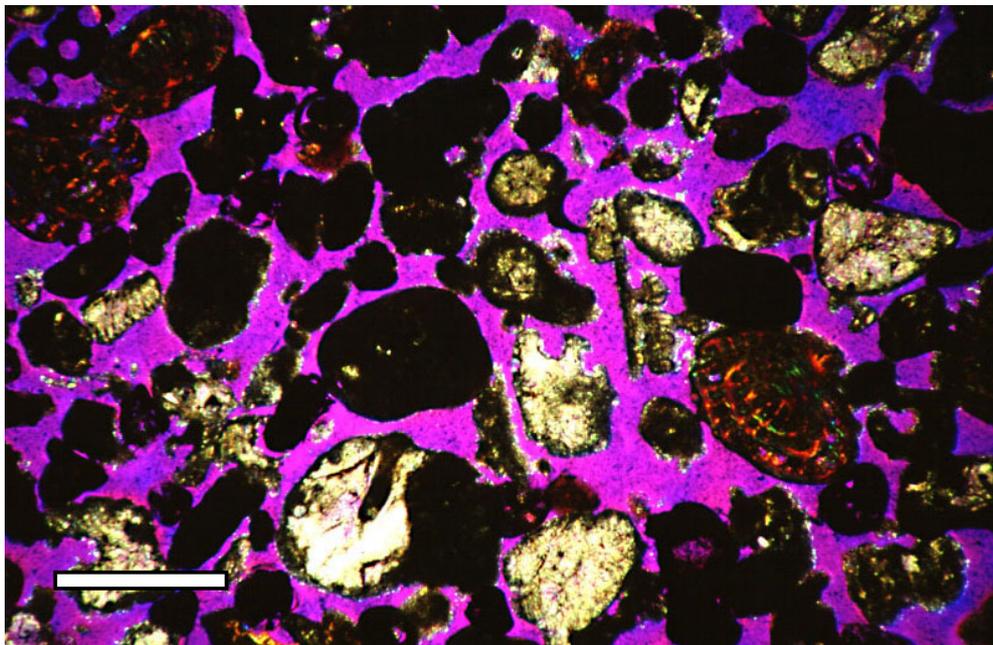


Fig. 30 – Misura ottica della porosità: in una sezione sottile: la porosità appare di colore violetto. La barretta indicante la scala corrisponde a 500 micron.

Concludendo, i materiali ceramici a struttura compatta sono costituiti essenzialmente da una massa di fondo vetrosa più o meno omogenea nella quale si trova disseminata la mullite in cristalli finissimi e che include anche buona parte del quarzo contenuto nelle materie prime. Nei materiali a struttura porosa, in cui la massa vetrosa risulta trascurabile, l'assetto strutturale varia con la temperatura di cottura, aumentando di compattezza con l'aumento della temperatura. Per quanto riguarda la struttura porosa, almeno in relazione alle fasi presenti, è opportuno distinguere due casi: 1) i casi in cui la temperatura di cottura è relativamente elevata (superiore a 1050-1100°C); 2) i casi in cui la temperatura risulta inferiore ai suddetti limiti. Nel primo caso si ha sicuramente la formazione di mullite (ovviamente per composizioni opportune), eventualmente in granuli submicroscopici. La silice proveniente dall'argilla, libera in seguito alla formazione di mullite, si "trasforma" o in tridimite o in cristobalite accanto al quarzo originario che rimane praticamente inalterato. Nel secondo caso silice e allumina del materiale argilloso possono trovarsi in uno stato amorfo o quasi, oppure l'allumina può assumere la forma γ .

CAPITOLO 4 - LAVORAZIONE DEI MATERIALI ARGILLOSI

In funzione dell'uso industriale che il mercato richiede, è necessario procedere a una caratterizzazione dei materiali argillosi, secondo un "diagramma di lavorazione generico" che può indicare o escludere i tipi di lavorazione a cui i materiali si prestano. Tale "diagramma di lavorazione generico" include: 1) Preparazione delle materie prime; 2) dosatura e miscelazione; 3) formatura; 4) essiccazione; 5) cottura e raffreddamento.

4.1 Preparazione delle materie prime

È necessario distinguere se si tratta di a) caolino, b) di "argilla" o c) di materiali non plastici (quarzo, feldspati).

a) *Caolino*. Generalmente il caolino si estrae dal giacimento per mezzo di forti getti di acqua sotto pressione, che investendo il giacimento trascinano l'argilla fine al fondo della miniera, dove la sabbia si deposita; la miscela fluida di acqua e argilla è poi sollevata, per mezzo di pompe, nelle vasche di levigazione. Dal caolino greggio si ottiene caolino più puro per levigazione sistematica. Si distinguono differenti qualità. I

caolini puri, ottenuti con un'accurata levigazione, si presentano sotto forma di polveri bianche untuose al tatto; contengono il 5-6% di silice quarzosa o non combinata e non più del 2% di fondente, come feldspato e mica; sono esenti da ferro; danno per cottura una pasta perfettamente bianca e perciò sono molto usati nella manifattura della porcellana, mescolati a una certa quantità di ortoclasio per dare trasparenza al prodotto; essendo privi di ferro, sono anche usati come materiali refrattari e isolatori elettrici.

I *caolini alcalini* all'aspetto non differiscono dai precedenti, però contengono fino al 5% di feldspati e fino al 2% di ossido di ferro. I *caolini silicei* contengono fino al 20% di silice quarzosa e, a differenza dei precedenti, danno paste poco plastiche e granulose.

I *caolini alcalino-silicei* contengono tanto la silice quarzosa quanto i feldspati nelle quantità suaccennate.

I *caolini ferruginosi* contengono quantità notevoli di ossido di ferro e le paste con essi fabbricate, dopo cottura, non sono interamente bianche. Talora è richiesta una depurazione preventiva per il caolino. Questa depurazione normalmente consiste in un opportuno trattamento per eliminare il quarzo od eventualmente anche le altre impurezze provenienti dalla roccia di origine. L'operazione di depurazione più semplice consiste nel lavaggio: il caolino viene spappolato in acqua e fatto passare gradatamente in canali a forma opportuna dove il quarzo e le altre impurezze, avendo grana nettamente maggiore, si depositano. Il caolino viene poi separato dall'acqua per sedimentazione in un bacino finale, per filtrazione od eventualmente centrifugazione. Invece del lavaggio si possono usare processi elettrosmotici: questi si basano sul fatto che le particelle di caolino, tenute in sospensione in acqua mediante un opportuno deflocculante (cioè una sostanza che impedisca la coagulazione: ad esempio $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, in proporzioni 1/1 e in concentrazioni comprese tra 0,5 e 1%), sono cariche negativamente e quindi sotto l'azione di una differenza di potenziale elettrico si depositano al polo positivo.

b) "*Argilla*". Sia per la maggiore difficoltà, sia per i risultati più modesti che si ottengono, sia infine per il minor pregio dell'argilla di fronte al caolino, questa non viene normalmente sottoposta ai processi di separazione sopra indicati. Semplicemente i materiali grossolani e i residui vegetali vengono allontanati dopo lo spappolamento dell'argilla in acqua, in quanto gli impasti devono essere eseguiti ad umido.

Un trattamento preliminare, a cui facilmente l'argilla viene sottoposta, è l'esposizione agli agenti atmosferici, meglio se attraverso la cosiddetta "ibernazione", vale a dire l'esposizione delle argille "umide" all'azione del gelo e del disgelo invernale (ove questo sia consentito): un tale trattamento, oltre all'azione meccanica di disaggregazione, provoca anche delle reazioni chimiche, come ad esempio l'ossidazione dei solfuri di ferro.

Successivamente, per aumentare la plasticità, le argille vengono sottoposte a secco a trattamento meccanico di disintegrazione. L'argilla viene polverizzata mediante dischi dentati affacciati e rotanti in senso contrario. È possibile comunque lavorare anche le argille umide, diminuendo così i tempi di lavorazione. In questo caso le argille "umide" vengono omogeneizzate e i granuli eterogenei vengono frantumati nelle "cilindrie" (coppie di cilindri affacciati scanalati, dentati o lisci sulle cui superfici esterne avviene il processo, per slamazione, se la velocità dei due cilindri è eguale, per stiramento, se la velocità è diversa).

c) *Materiali non plastici (quarzo, feldspati, etc.)*. Questi materiali, dopo un eventuale lavaggio con acqua in controcorrente, per eliminare il terriccio, normalmente devono essere macinati. Per facilitare questa macinazione, essi spesso vengono arroventati e poi raffreddati bruscamente con acqua. La macinazione grossolana avviene nei cosiddetti frantoi a mascelle. Segue poi la macinazione fine che si esegue mediante i cosiddetti mulini a palle che possono lavorare la massa sia allo stato secco, sia sotto forma di poltiglia con acqua. Dato che si deve evitare di introdurre ferro nel sistema (masse per terraglie e porcellane che devono mantenersi bianche) tali dispositivi possiedono rivestimenti di piastre di porcellana o di silice, con corpi macinanti costituiti da questi ultimi materiali.

4.2 Dosatura e miscelazione

In funzione dello stato in cui si trovano i materiali, la miscelazione può avvenire a secco, in pasta o ad umido. I risultati migliori si ottengono procedendo a umido: sospensioni dense a contenuto noto dei vari materiali vengono mescolate in vasche munite di agitatori. A questa operazione segue una depurazione dal

materiale grossolano attraverso setacci opportuni, e dal ferro con separatori elettromagnetici e infine una filtrazione in filtro-prensa. La miscelazione dei materiali in pasta o secchi, opportunamente dosati, avviene nelle cosiddette impastatrici per mezzo di apposite palette o eliche che ruotano al loro interno. Ai materiali in pasta, a questo punto, si può far subire una stagionatura che migliori la plasticità dell'impasto e una eventuale omogeneizzazione con impastatrici.

4.3 Formatura

Tale operazione consiste nel foggiare l'impasto nella forma che dovrà avere come prodotto finito. Anche questa operazione può essere eseguita a secco, in pasta o a umido (per colaggio).

4.3.1 Formatura a secco, in pasta e per colaggio

La massa, costituita da una miscela pulverulenta delle varie materie prime (oltre alle argille sono presenti in % notevole materiali non plastici per ridurre il ritiro complessivo della massa), viene dapprima inumidita col 4-6% di acqua e poi pressata in appositi stampi con un carico che può raggiungere qualche centinaio di atmosfere. L'operazione può effettuarsi con presse a frizione o idrauliche. È opportuno in ogni caso che avvenga in due o più tempi onde permettere all'aria di uscire dalla massa.

Formatura in pasta. In questo caso la formatura può essere eseguita: *i) a stampo; ii) a filiera e iii) al tornio; iv) per colaggio.*

i) La formatura a stampo risulta essere la più varia: va dalla preparazione del mattone comune in stampi rettangolari di legno riempiti a mano dall'operaio, alla preparazione di oggetti artistici e può essere eseguita totalmente a mano, totalmente a macchina o con sistemi misti.

ii) La formatura a filiera, di uso generale nella fabbricazione dei laterizi forati, avviene per "estrusione" della pasta attraverso una bocca a filiera avente la forma corrispondente al laterizio da fabbricare. I fori dei laterizi sono ottenuti con delle anime metalliche fissate all'interno della filiera, e quindi a sbalzo. La pasta viene dapprima tagliata dai supporti di queste anime: avanzando verso la bocca si risalda nuovamente. La estrusione è costretta da un organo di propulsione costituito da una coppia di cilindri, oppure da un'elica. La massa che esce dalla filiera va poi ad appoggiarsi su un tavolo a rulli sul quale viene periodicamente tagliata.

iii) La formatura al tornio è quella classica del vasaio. Il tornio, comunque sia, rudimentale o automatico, è ovviamente ad asse verticale di rotazione. L'operatore si aiuta nel dare la forma al massello di argilla che ha posto sul tornio, dapprima con la mano, poi con delle sagome di foggia opportuna, a seconda del pezzo da preparare.

iv) Formatura per colaggio. Questo metodo si presta a ottenere pezzi di forma complicata e di dimensioni notevoli, sia pure a pareti non eccessivamente spesse. La massa viene trattata con acqua alla quale è stato aggiunto un opportuno fluidificante e rimescolata in modo da ottenere una sospensione piuttosto densa (barbottina). La fluidificazione si ottiene mediante l'aggiunta di elettroliti (mediamente il 3%), normalmente silicato di sodio e carbonato di sodio che sviluppando l'ossidrile OH e quindi ioni negativi, aumentano l'azione di repulsione delle particelle e quindi il potere sospensivo. Operando bene si possono ottenere barbottine con un contenuto di acqua di solo il 25% della massa secca. Questa sospensione viene poi versata in opportune forme di gesso. La funzione delle forme di gesso consiste non solo nel dare la forma esterna al pezzo da produrre, ma anche nell'assorbire "abbastanza" rapidamente (né troppo, né troppo poco) l'acqua della barbottina. In questo modo sulle pareti della forma si determina la formazione di uno strato di argilla abbastanza solido e il cui spessore va gradatamente aumentando. La barbottina eccedente viene poi versata via. L'azione assorbente del gesso fa sì che dopo qualche tempo, e in conseguenza del ritiro, il pezzo gettato si stacchi spontaneamente dalla forma. Il pezzo verrà poi "finito" per eliminare le rugosità superficiali, le bave, etc.

4.4 Essiccazione

I pezzi ottenuti mediante i metodi accennati devono essere successivamente essiccati. L'essiccazione può essere naturale, oppure può essere ottenuta sfruttando il calore disperso dai forni, o in appositi essiccatori.

L'essiccazione naturale ha luogo di solito per materiali poco costosi: è un sistema che si attua normalmente in alcune fornaci per laterizi e in questo caso è sufficiente solo un riparo dalla pioggia. L'essiccazione mediante il calore dei forni viene effettuata per lo più disponendo i pezzi sopra impalcature disposte superiormente ai forni. Il calore viene trasmesso sia per irraggiamento, sia per convezione. Gli essiccatoi (a camere o a canali) utilizzano il calore dei prodotti di combustione dei forni, opportunamente convogliato. L'essiccazione è un'operazione delicata che richiede in alcuni casi e in condizioni normali dei tempi piuttosto lunghi: ad esempio per l'essiccazione di crogiuoli per vetro sono necessari tempi dell'ordine di alcuni mesi. L'inconveniente è causato dalla scarsa mobilità dell'acqua nei pori del materiale da seccare, date le temperature relativamente basse di essiccazione. Si può rimediare aumentando la temperatura di essiccazione che, riducendo la viscosità dell'acqua, ne favorisce l'espulsione; contemporaneamente è necessario mantenere l'umidità dell'aria circostante a un grado elevato per impedire la formazione di screpolature causate da essiccazione superficiale troppo rapida; infine si può diminuire gradualmente l'umidità dell'aria circolante sino alla introduzione di aria secca. In questo modo i crogiuoli per vetro possono essere seccati in due, tre settimane.

4.5 Cottura e raffreddamento

Una volta essiccato il manufatto, lo si cuoce, in forni speciali che raggiungono temperature molto elevate; con la cottura l'oggetto si riduce ulteriormente e diviene più leggero e resistente. Esistono diversi e numerosi modi di cuocere l'argilla, ma in ogni caso il calore deve aumentare gradualmente e la cottura è un processo che necessita di molte ore. A 200°C avviene la prima eliminazione dell'acqua residua dell'impasto e dell'acqua contenuta fra gli interstrati; tra i 300°C e i 600°C circa l'oggetto subisce la combustione delle materie organiche e viene liberata l'acqua "chimicamente combinata". A 800°C avviene la decomposizione dei carbonati di calcio: oltre i 1000°C, temperature che generalmente vengono raggiunte per la cottura del gres o del caolino, cominciano a fondere i feldspati dando luogo a una vetrificazione tipica delle due qualità di argille soprannominate. Il raffreddamento del forno deve essere raggiunto gradualmente. Il momento più critico si verifica quando la temperatura passa dai 650°C ai 500°C, dove avviene il processo di riconversione del quarzo, minerale presente in tutti i tipi di argilla. Dopo la cottura l'oggetto ha subito un'ulteriore riduzione di volume che varia a seconda della qualità di argilla utilizzata e del tipo di forno in cui è stato cotto.

In altre parole, la cottura dei materiali argillosi può essere unica oppure può essere ripetuta, e in genere a temperature differenti. È unica quando i prodotti non sono verniciati; è ripetuta negli altri casi. Talora la prima cottura viene eseguita a temperatura superiore alla successiva (caso per es. delle terraglie), talora secondo modalità ribaltate (caso per es. delle porcellane). Nel primo caso la vera cottura avviene la prima volta e la seconda cottura serve solo per la vernice che è del tipo facilmente fusibile. Nel secondo caso la prima cottura è necessaria per dare una certa solidità alla massa in modo da poter applicare la vernice e successivamente cuocere il tutto a temperatura elevata (da notare che il prodotto grezzo della prima cottura, senza vernice, è detto biscotto). Dopo la fase di cottura, anche la fase di raffreddamento, che consiste nella riduzione della temperatura dalla massima di cottura a quella ambiente, riveste una importanza fondamentale e richiede trattamenti particolari. Ad esempio, per i prodotti vetrificati, il raffreddamento può essere rapido sino a 750°C (il che favorisce brillantezza e resistenza meccanica al prodotto, agendo come una vera e propria "tempera"), e successivamente deve essere lento sino a 400°C per evitare rotture. Per i prodotti non vetrificati, il raffreddamento deve essere lento attorno ai 575°C a causa della contrazione del quarzo β in α e a 240°C per quanto riguarda i polimorfi della cristobalite.

CAPITOLO 5 - MATERIALI INDUSTRIALI

5.1 Tipi di laterizi

Il termine **mattone** è spesso impropriamente usato come sinonimo di *laterizio*, ma è in sé uno dei vari materiali ceramici classificati sotto il nome di laterizi. I laterizi possono essere pieni oppure forati, con una percentuale di fori variabile sino al 25% di vuoto sul volume totale del pezzo.

Inizialmente leggeri nei diversi spessori variabili da 5 sino a 20 cm, oggi raggiungono dimensioni notevoli pari a 1×12×14 m nelle forme più varie e con livelli di isolamento elevati. Possono avere due delle pareti esterne sagomate al fine di incastrare un pezzo con l'elemento adiacente e due pareti rettificata, al fine di ridurre lo strato di malta a valori inferiori al mm, ottenendo in tal modo grandi livelli di isolamento ed elevati carichi di resistenza della muratura alla compressione. Rientrano in questa categoria i mattoni privi di foro o comunque con foratura limitata, inferiore al 15% dell'area complessiva. I più comuni sono quelli classificati come UNI 5628-65, e sono delle dimensioni di 5,5×12×25 cm. Tale tipo di mattone viene prodotto per estrusione. Oggi è praticamente in disuso in quanto sostituito dal mattone forato, ma viene ancora utilizzato nella ristrutturazione di edifici classici (pareti portanti o facciavista di edifici).

Mattone semipieno

È un mattone che ha una resistenza media rispetto al mattone forato e al mattone pieno. Anch'esso viene prodotto per estrusione. La percentuale di foratura varia tra il 15% e 45%. La sua dimensione pari approssimativamente a 12×12×25 cm è in sostanza il doppio della dimensione del mattone vero e proprio. In Italia è catalogato sotto il nome di "DOPPIO UNI".

Tavellina, tavella e tavellone

Si indicano con questo nome i tipi di laterizi forati che hanno lunghezza molto grande rispetto allo spessore. Sono laterizi forati piani a forma di parallelepipedo, ottenuti per estrusione, essiccamento e cottura di materiali argillosi (con o senza utilizzo di aggiunte quali sabbia, ossidi di ferro, *etc.*). Il prodotto finito è costituito da pareti, che delimitano la superficie esterna, e setti, ubicati all'interno dell'elemento e delimitanti i fori. Tutte e tre le tipologie hanno una larghezza di 25 cm mentre lo spessore e la lunghezza varia come di seguito riportato: *i) tavelloni*: altezza ≥ 5 cm e lunghezza ≥ 50 cm; *ii) tavelle*: altezza compresa tra 3,5 e 5 cm e lunghezza ≥ 35 cm; *iii) tavelline*: altezza $\leq 3,5$ cm e lunghezza ≥ 25 cm.

In edilizia vengono utilizzati per diverse applicazioni, ad esempio: *i)* come elementi di alleggerimento, nella realizzazione di solai in laterocemento ad intercapedine (solai con travi tipo "Varese"), solai in acciaio (con putrelle a doppio T) e laterizio e infine solai in legno e laterizio; *ii)* come rivestimento delle strutture in calcestruzzo armato (travi e pilastri esterni) per il controllo dei ponti termici, per la realizzazione di architravi in corrispondenza di aperture su pareti non portanti come i tramezzi e infine per la realizzazione di tramezzi.

La normativa di riferimento è la UNI 11128/2004.

Piana

Elemento laterizio pieno di forma rettangolare e di piccole dimensioni, utilizzato nell'edilizia storica come tavolato d'intradosso di solai e coperture lignee, soprattutto nell'Italia centrale, e localmente anche detta "campigiana" o "mezzana" (particolarmente in Toscana, a causa dello spessore che è circa la metà di quello di un mattone). Attualmente viene prodotto con le dimensioni di 13×23, 14×28, 15×30, 17×34 (tipico umbro), 18×36 e con spessore generalmente di 2,5 cm.

Tegola

È utilizzata per il manto di copertura dei tetti spioventi. Nella produzione sia antica che moderna si possono trovare varie forme tra cui elencando, quelle tipiche italiane (tegole "estruse"): *i)* il coppo prodotto per estrusione dalla caratteristica forma ricurva; *ii)* le tegole pressate (il processo di pressatura segue la estrusione). A seguito della pressatura l'elemento piano estruso, tagliato a misura, viene pressato. Per mezzo di alte pressioni, si ottiene una buona compattazione, e la formatura finale secondo il tipo: *l'embrice* di forma piana, leggermente trapezoidale con bordi laterali rialzati; *la marsigliese*, piana rettangolare con caratteristiche nervature; *la portoghese*, ondulata in modo accentuato; *l'olandese*, ondulata leggermente; *i pezzi speciali* per sopperire alla difficile geometria e conformazione dei tetti spioventi.

I laterizi rappresentano con le pietre i materiali da costruzione di più vasto impiego. Rispetto ai materiali litici i laterizi presentano normalmente una resistenza meccanica inferiore, ma anche il vantaggio di poter essere

modellati facilmente in forme perfettamente regolari. La regolarità di forma comporta nelle murature in laterizio una resistenza meccanica superiore rispetto alle murature in materiali litici.

La forma dei laterizi varia in funzione dell'uso; per murature sono generalmente rettangolari, pieni o forati (a seconda se l'impiego è per sostegno o per separazione di locali o per isolamento termico). Le dimensioni più frequenti oscillano attorno a 6x12x24 cm. Per solai in ferro i laterizi sono costituiti spesso da tavelloni forati, dritti o curvi, di notevoli dimensioni (fino a un metro di lunghezza); per solai in cemento armato, i laterizi, forati, assumono forma variabile in relazione al tipo di solaio adottato. Per quanto riguarda le coperture, i laterizi assumono talora la forma di canali a tronco di cono ("coppi"), o di tegole piane ("embrici", tra cui la forma più nota è detta "marsigliese"). I laterizi per pavimentazione assumono la forma di piastrelle, solitamente rettangolari, di 2-3 cm di spessore.

5.2 *Fabbricazione dei laterizi.*

Nella fabbricazione dei laterizi può essere usato qualsiasi materiale argilloso, purché dia luogo a un prodotto cotto avente una sufficiente resistenza meccanica e sia stabile agli agenti atmosferici. Per ovvie ragioni le argille povere o prive di fondenti e con un tenore elevato di allumina non vengono utilizzate per un tale tipo di impiego, ma destinate alla fabbricazione di prodotti di maggior valore. Ciò significa che per i laterizi vengono usate normalmente argille impure e fusibili. A parte il quarzo, che viene comunque aggiunto sotto forma di sabbia se l'argilla dà luogo a un ritiro eccessivo (> 8-10%), proprio per ridurre tale ritiro (per "smagrire" il materiale argilloso), un'impurezza frequente è costituita dal carbonato di calcio. Quest'ultimo non nuoce, purché siano soddisfatte contemporaneamente le due condizioni: a) la sua proporzione non sia superiore al 20-30%; b) risulti finemente suddiviso e ripartito nella massa. Se queste condizioni non sono soddisfatte, durante la cottura si forma CaO che per idratazione successiva fa disgregare i laterizi.

Un'altra impurezza frequente nelle argille è rappresentata dal gesso o dai solfati solubili (solfati originari o prodotti dall'ossidazione dei solfuri durante la cottura). Tali solfati, quando i laterizi sono stati messi in opera, risultano dannosi sia dal punto di vista estetico, in quanto producono efflorescenze, sia dal punto di vista meccanico, dato che la loro cristallizzazione dà luogo a una azione disgregante, del tipo di quella esercitata dal gelo. Prescrizioni normative limitano nei laterizi il contenuto in anidride solforica a meno dello 0,05%.

L'ossido di ferro è presente in genere in concentrazioni sensibili e dà luogo alla colorazione rossastra caratteristica dei mattoni. La presenza di ossido di calcio riduce di solito l'intensità della colorazione. Quest'ultima può essere accentuata per la presenza di altri elementi (titanio, manganese) o comunque modificata in funzione dell'ambiente di cottura (ossidante o riducente). Per quanto riguarda la caratterizzazione di un materiale argilloso circa il suo impiego nell'industria dei laterizi, dato che l'analisi chimica può fornire indicazioni piuttosto scarse. Si può avere una indicazione di massima dalla misura della plasticità secondo Rieke & Chilingarian (1974): argille plastiche devono dare valori attorno a 8-10.

Le prove pratiche rivestono tuttavia una importanza fondamentale: l'argilla viene impastata con l'appropriato quantitativo di acqua (corrispondente al limite di adesività) e con tale impasto vengono preparate lastre, cubetti e piastrelle.

Le lastre, sulle quali vengono eseguiti opportuni segni di riferimento, servono per la misura del ritiro, e, dopo cottura, anche per le prove di flessione. I cubetti, dopo cottura, vengono utilizzati per le prove di compressione, mentre le piastrelle per le prove di permeabilità. La cottura avviene normalmente attorno ai 900-1000°C; la resistenza alla flessione deve risultare dell'ordine di diverse decine di kg/cmq, mentre la resistenza richiesta alla compressione si aggira sull'ordine di alcune centinaia di kg/cm³. Altre prove eseguite sui provini, dopo immersione in acqua, possono mettere in evidenza un eventuale eccesso di carbonati che, dando luogo alla formazione di calce viva, farebbe disgregare il materiale e quindi abbasserebbe notevolmente la resistenza. Infine la prova granulometrica serve a dare indicazioni relative alla lavorazione meccanica delle argille: la presenza di materiale grossolano richiede necessariamente la frantumazione dello stesso.

5.3 Lavorazione.

La preparazione dell'argilla ha luogo attraverso una serie di operazioni che vanno dall'ibernazione allo sminuzzamento, all'affinazione e all'impasto. L'ibernazione consiste nel lasciare l'argilla scavata all'aria, in cumuli di circa 1 metro di altezza, per tutta la stagione invernale, per modo che gli agenti atmosferici, e principalmente il gelo ed il successivo disgelo, possano operare il disgregamento delle zolle; l'operazione può essere favorita di tanto in tanto anche con un'aspersione d'acqua. L'epoca in cui ha inizio l'ibernazione è l'autunno, ma siccome ciò non è sempre possibile, specie nei grandi impianti in cui l'estrazione procede quasi in modo continuo, si supplisce all'ibernazione con l'estivazione, operazione analoga, che trae profitto dalle alternanze di pioggia e di sole in estate. La frantumazione ha lo scopo di ridurre i granuli in polvere estremamente fina: si pratica mediante le molazze, i cilindri laminati, le tagliatrici se l'argilla è umida, i molini a palle o i disintegratori, se l'argilla è asciutta. La depurazione può precedere o seguire le operazioni descritte o non rendersi affatto necessaria, secondo le qualità dell'argilla e lo scopo cui deve servire: quando l'argilla deve servire per mattoni comuni o altri prodotti grossolani, l'epurazione viene eseguita facendo passare la massa attraverso stacci, nei quali dispositivi speciali asportano i granuli più grossi che non sono riusciti a passare attraverso i fori; se l'argilla deve servire per pezzi ornamentali è più opportuno spappolare la massa in grandi vasche, disintegrandola con agitatori, quindi, dopo averla fatta riposare per un tempo sufficiente a permettere il deposito delle impurità, immerterla in un'altra vasca attraverso stacci, preferibilmente contenuti in sfioratori regolabili in altezza, per lasciarla di nuovo riposare fino a deposito dell'argilla. Se la depurazione è praticata a secco, segue la bagnatura e il riposo dell'argilla. Si passa quindi a un'ulteriore raffinazione mediante serie di cilindri laminati rigati sempre più finemente; e finalmente all'impasto. L'impasto ha luogo mediante macchine costituite in generale da cilindri verticali od orizzontali, nel cui interno ruota un albero centrale provvisto di lame ad elica che hanno lo scopo di impastare la massa, spingendola contemporaneamente verso l'estremità opposta a quella di entrata. Alla bocca d'uscita dell'impastatrice sono attaccate quasi sempre le macchine a filiera, nelle quali passa direttamente l'argilla per esservi modellata.

La formatura si ottiene mediante filiere per i laterizi forati (ma anche per i mattoni pieni); a stampo per i mattoni pieni e in tutti gli altri casi. Per esempio le tegole marsigliesi vengono eseguite a stampo mediante presse a revolver: il tamburo supporta un certo numero di facce (5) che ricevono successivamente gli stampi in gesso sui quali viene deposta l'argilla; tali stampi passano sotto un piatto mobile che porta il controstampo e serve per la pressatura. Dopo questa operazione gli stampi vengono asportati e liberati dalla tegola cruda che si stacca. L'essiccazione viene eseguita in funzione dei casi: o all'aperto, o sfruttando il calore delle fornaci, come accennato in precedenza, o in veri e propri essiccatoi.

5.3.1 Influenza della temperatura di cottura

Una cottura uniforme e regolare è difficile da ottenere a causa delle diverse temperature che si ottengono nelle varie parti dei forni, in particolare se i forni di cottura sono rudimentali o termicamente mal isolati. Una parte dei mattoni può risultare poco cotta e una parte cotta eccessivamente. Tale situazione comporta una elevata porosità per i mattoni poco cotti e una bassa porosità (al limite della vetrificazione) per i mattoni troppo cotti. L'elevata porosità rende i laterizi "gelivi" e quindi, l'azione del gelo e del disgelo sull'acqua di imbibizione (legata all'aumento di volume che si verifica al passaggio dell'acqua dallo stato liquido a quello solido, causa la lenta disgregazione dei mattoni che è naturalmente facilitata dalla bassa resistenza meccanica dei manufatti; una porosità molto bassa, anche se dà luogo ad una elevata resistenza meccanica, non consente una efficace adesione delle malte e inoltre dà luogo a un comportamento termico "meno isolante".

5.3.2 Prove tecniche.

Porosità. La porosità si ottiene mediante la determinazione del *peso specifico* (P_s) del prodotto (eseguita col metodo del picnometro sul materiale polverizzato) e la determinazione del *peso di volume* (P_v), per cui la *porosità* h è data dalla:

$$h = (P_s - P_v)/P_s \quad (1)$$

La porosità si può ottenere approssimativamente anche determinando, oltre a P_v , la quantità di acqua che viene assorbita per unità di volume; praticamente la porosità viene misurata come peso di acqua assorbito per immersione durante 48 ore. La *massa di acqua assorbita* p si esprime come differenza di peso nel prodotto secco P e quella del prodotto umido P' :

$$p = (P' - P) / P \quad (2)$$

Tale sistema di determinazione dà luogo in genere a valori tendenzialmente ridotti rispetto alla (1), vale a dire tanto più bassi quanto più il materiale è vetrificato. Tale situazione si verifica in conseguenza del fatto che parte dei pori risultano “ostruiti” e quindi non possono assorbire acqua. La porosità così determinata viene definita apparente, mentre quella determinata mediante la (1) viene definita reale.

Resistenza alla compressione. La prova più importante, almeno per quanto riguarda i mattoni comuni, è rappresentata dalla resistenza alla compressione. Per i mattoni pieni può essere eseguita su cubetti di circa 6 cm di lato ricavati dai mattoni stessi. La resistenza dei mattoni pieni varia solitamente tra 100 e 500 kg/cm³, con massimi di frequenza tra 200 e 300 kg/cm³.

I mattoni forati di dimensioni “normali” vengono anche testati alla compressione, nelle tre diverse direzioni. Il carico di rottura può essere riferito alla sezione totale (pieni + vuoti) oppure alla sola sezione effettiva. Nel primo caso evidentemente il carico unitario risulterà piuttosto ridotto, mentre nel secondo presenterà normalmente valori elevati.

I tavelloni forati vengono, secondo normativa, provati alla flessione. In relazione alle prove su tegole, viene richiesta la prova di permeabilità che si esegue saldando sulla tegola una specie di anello di lamiera mediante pasta di cemento, in modo da ottenere un recipiente il cui fondo è costituito dalla tegola; dopo aver versato dell’acqua sino a una determinata altezza (5 cm), si osserva per 24 ore l’eventuale “sgocciolamento”. Evidentemente se viene osservato sgocciolamento le tegole non risultano impermeabili.

5.4 Materiali ceramici a prevalente uso domestico e industriale

5.4.1 Terrecotte

Sono ceramiche che, dopo il processo di cottura presentano una colorazione che varia dal giallo al rosso mattone, grazie alla presenza di sali o ossidi di ferro. La cottura si effettua a 980- 990°C. La presenza di ossido di ferro, oltre a dare il colore tipico, migliora anche la resistenza meccanica della ceramica cotta, contribuendo alla vetrificazione e quindi riducendo la porosità del manufatto.

Grazie alla sua stabilità, alla resistenza all’invecchiamento, e alla leggerezza che deve alla sua porosità, la terracotta è il più diffuso materiale da costruzione, chiamato con il nome di laterizio. La terracotta si distingue generalmente dal laterizio per una “più accurata depurazione delle argille”. Sono utilizzate sia senza rivestimento superficiale che con rivestimento. Le prime come ceramica strutturale e ornamentale: laterizi, vasi, brocche, *etc.* Le seconde anche come vasellame da cucina: tazze, piatti. A parte il diverso scopo al quale sono destinate, le terrecotte non si differenziano sostanzialmente dai mattoni comuni, se non per il fatto che richiedono argille plastiche e senza inclusioni grossolane.

5.4.2 Faenze e Maioliche.

Tali prodotti differiscono dalle terrecotte per la verniciatura, trasparente nelle faenze, opaca nelle maioliche (e quindi maschera il colore della massa di fondo). Altre volte questo colore è invece mascherato con uno strato intermedio argilloso, detto ingobbio, che può anche essere colorato. Le argille che vengono utilizzate per le faenze sono tendenzialmente marnose, cioè contenenti carbonati in quantità sensibili, o relativamente ricche di ossido ferrico. Come per le terre cotte, la grana deve essere fine e la plasticità buona. La presenza di carbonati favorisce l’aderenza della vernice alla pasta in quanto tende ad evitare le incrinature della vernice. È comunque da evitare un eccesso in quanto si otterrebbe il distacco a scaglie della vernice. I carbonati contribuiscono inoltre a diminuire il ritiro alla cottura e a rendere la pasta più porosa. La formatura avviene in pasta, sia a stampo che al tornio. La cottura, dato il basso costo dei prodotti, è frequentemente unica e la temperatura a cui avviene si aggira attorno a 850-1050°C. Per recipienti destinati a sopportare in esercizio

l'azione del fuoco, la cottura non deve essere tale da ridurre sensibilmente la porosità della massa in quanto questo ne provocherebbe facilmente la rottura.

5.4.3 Terraglie

Le terraglie costituiscono i materiali ceramici porosi a pasta bianca. In funzione delle caratteristiche dei prodotti ottenuti si possono suddividere in due categorie: *terraglie tenere* e *terraglie dure* o *forti*. Le terraglie tenere, a loro volta, secondo la qualità della massa, possono essere suddivise in terraglie a pasta propriamente argillosa e in terraglie a pasta argilloso-calcareo. Le terraglie dure sono a pasta argilloso-feldspatica e rappresentano un termine di passaggio verso le porcellane.

Terraglie tenere. Per questi prodotti all'argilla più o meno plastica può essere aggiunto del caolino o del quarzo (si può usare ad esempio del caolino contenente una certa percentuale in quarzo). A questo tipo di ceramiche appartengono ad esempio i corpi filtranti ceramici. In questo caso la metà o quasi dell'impasto è rappresentata da sabbia quarzosa e il resto da argilla e caolino. La temperatura di cottura delle terraglie tenere oscilla attorno a 900-1050°C per la seconda cottura. Aumentando tale temperatura si passa direttamente alle terraglie forti. Le terraglie tenere a pasta argilloso-calcareo sono tendenzialmente più leggere; i carbonati possono essere aggiunti sino a percentuali di circa il 20%.

Terraglie forti (o terraglie feldspatiche). Se si considera la composizione della pasta per porcellana (caolino 50%, quarzo 25%, feldspato 25%), le terraglie forti possono essere caratterizzate dal fatto che parte del caolino viene sostituito da argilla plastica il più possibile priva di ferro. La proporzione di quarzo aumenta a spese del feldspato che normalmente è inferiore al 15%. La massima percentuale relativa a quest'ultimo si ha per i materiali sanitari (lavabi, vasche da bagno *etc.*) che devono presentare una porosità minima e che, sia per la composizione, sia per la temperatura di cottura, rappresentano un termine intermedio tra le terraglie forti e la porcellana. Per queste sue caratteristiche la terraglia forte viene anche definita come semiporcellana.

Fabbricazione delle terraglie. La preparazione degli impasti per le terraglie deve essere più accurata di quella per le faenze. Ad essa segue la filtrazione, la maturazione (stagionatura) e l'omogeneizzazione. La formatura viene eseguita o al tornio per le terraglie comuni da cucina, a stampo sotto pressa sul materiale seccato e poi leggermente inumidito, se si tratta di piastrelle, o infine per colaggio, se si tratta di pezzi complicati. La temperatura di cottura delle terraglie forti oscilla tra 1230 e 1300°C. Per l'applicazione successiva di vernice sono sufficienti temperature di 1050-1200°C.

5.4.4 Vernici

Le vernici sono mescolanze omogenee di silicati, fusi sulla superficie delle ceramiche in strato sottile. Per la loro natura chimico-fisica sono dei vetri, duri, insolubili, eccetto che negli acidi e nelle basi forti, impermeabili ai gas e ai liquidi. A parte le caratteristiche che le vernici devono possedere in quanto tali, indipendentemente dal supporto su cui vengono applicate, esse devono soddisfare a una condizione fondamentale: il loro coefficiente di dilatazione deve essere mediamente eguale a quello del supporto. In caso diverso, o in conseguenza del raffreddamento dopo la cottura o a causa delle variazioni di temperatura subite dai materiali in esercizio, lo strato di vernice tende a perdere di continuità. Infatti se il coefficiente medio di dilatazione della vernice è superiore a quello della pasta, le vernici subiscono il fenomeno della *cavillatura*, cioè durante il raffreddamento si strappano; nel caso contrario tendono a scheggiarsi.

Dato che la vernice è essenzialmente un vetro, il coefficiente di dilatazione risulterà una funzione della composizione chimica. Per quanto riguarda la pasta, una prevalenza di massa argillosa tende a diminuire il coefficiente di dilatazione e in senso analogo agisce anche il feldspato. Il quarzo, tanto più se finemente macinato, tende ad aumentare il coefficiente di dilatazione e così pure la calce. Anche un aumento della temperatura di cottura, almeno per i materiali a pasta pososa, tende ad aumentare il coefficiente di dilatazione. Ciò premesso, le vernici devono risultare chimicamente e fisicamente inalterabili, avere una fusibilità adatta al tipo di materiale sul quale deve essere applicata, oltre a soddisfare ai requisiti relativi al coefficiente di dilatazione. Tenendo conto della fusibilità delle vernici e del materiale sul quale verranno applicate, si

possono distinguere quattro gruppi: 1) a base di silicati di piombo; 2) a base di silicati alcalini o di alluminio; 3) a base di silicati alcalini, alcalino terrosi o anche di piombo; 4) a base di silicati alcalini, alcalino terrosi e anidride borica.

Al primo gruppo appartengono le vernici per le faenze comuni e le terraglie dolci. Al secondo le vernici che si ottengono nella cosiddetta salatura del grès, cioè per reazione dei vapori di cloruro di sodio con l'argilla a temperatura elevata. Al terzo gruppo, che ha una composizione simile a quella dei vetri comuni, appartengono le vernici per porcellana. Infine al quarto gruppo appartengono le vernici per le terraglie forti. Le vernici possono essere rese opache con aggiunte opportune: a questo proposito risultano efficaci l'ossido di stagno e l'ossido di zirconio. L'opacità ottenuta è una conseguenza della insolubilità e dell'elevato indice di rifrazione di tali sostanze.

Se la miscela delle materie prime contiene sostanze solubili in acqua, le vernici vengono preparate per fusione della miscela stessa e successiva polverizzazione; in caso diverso basta la macinazione. Successivamente vengono applicate a pennello o a spruzzo sui materiali da verniciare. Con la cottura successiva esse si fissano come strato vetroso continuo.

5.4.5 Materiali a pasta compatta

Si è già accennato al fatto che tali materiali sono costituiti da una massa di fondo vetrosa, più o meno omogenea, nella quale si trova disseminata la mullite in cristalli di dimensioni varie. Questi granuli si presentano più o meno corrosi e, se la temperatura di cottura è notevole, manifestano evidenze di trasformazione in altre fasi come cristobalite o tridimite.

Durante la cottura la massa vetrosa risulta più o meno fluida; la proporzione e la fluidità della massa vetrosa durante la cottura devono essere tali da non provocare sensibili deformazioni dei pezzi, cioè non devono essere eccessive. Sia la massa fusa che la fluidità aumentano con l'aumento della temperatura con una velocità che dipenderà dalla qualità dell'impasto originario. Se tale aumento è molto rapido, è evidente che la temperatura di cottura deve essere mantenuta entro limiti ristretti, altrimenti si avrà o la deformazione dei pezzi o una scarsa vetrificazione della massa che risulterà ancora porosa. Se l'aumento del fuso è invece graduale, non sarà necessaria una regolazione accurata della temperatura di cottura. Tale regolazione, dato il tipo e le dimensioni dei forni, è di difficile attuazione. È quindi necessario che la natura dell'impasto sia tale da produrre una vetrificazione graduale della massa. Questa gradualità si verifica quando in fondenti sono di natura alcalina o anche ferruginosa, mentre non si attua in presenza di materiali calcarei. Per tale motivo negli impasti per materiali a massa vetrosa solitamente si evita la presenza di materiali carbonatici. Per una ragione simile si preferisce il feldspato potassico al feldspato sodico in quanto la viscosità della massa fusa relativa diminuisce più lentamente con l'aumento della temperatura. Praticamente l'intervallo fra la temperatura di vetrificazione e la temperatura di fusione deve essere almeno di 100-150°C.

5.4.6 Grès

Viene definito come materiale ceramico a pasta dura, compatta, sonora, impermeabile, ottenuto per cottura fino a incipiente vetrificazione dell'impasto; spesso è anche ricoperto da una vetrina impermeabile. La natura dell'impasto di partenza varia in funzione del tipo e dell'impiego. Di solito si distingue: grès ordinario (o comune), grès fino, grès porcellanato, grès chimico. Il grès ordinario è quello ottenuto impastando argille plastiche refrattarie, in genere contenenti ferro, mescolate a volte con silice, calcare, feldspato, argilla cotta, *etc.* Se ne fabbricano recipienti per conservare sostanze alimentari, tubazioni per liquidi, mattonelle per pavimenti o per rivestimenti. Il grès fino si ottiene con impasti più puri a base di caolino, quarzo, feldspato, *etc.*; viene cotto a temperature un po' più alte (1300-1400 °C); si usa per oggetti artistici, oggetti di uso domestico, piastrelle, apparecchi dell'industria elettrica, apparecchi igienico-sanitari, *etc.* Il grès porcellanato o fireclay, fabbricato con caolino impuro e vetrificato nella massa come la porcellana, viene usato per apparecchi igienico-sanitari dove le esigenze estetiche siano limitate e si richiedano buone proprietà di resistenza. Il grès chimico, preparato con miscele di argille refrattarie, di caolino (che conferisce plasticità), di feldspato (come fondente), di quarzo,

chamotte, *etc.*, è caratterizzato da bassa porosità e da marcata resistenza all'azione degli agenti chimici (acidi, alcali, soluzioni saline); si usa per recipienti di reazione, torri di assorbimento, filtri, condotte di scarico di gas e liquidi corrosivi, *etc.* Se ne distinguono due tipi: grès naturali e grès artificiali (grès fini).

Grès naturali. L'argilla che viene utilizzata deve risultare vetrificabile, cioè con l'aumento della temperatura, a partire da una determinata temperatura, si deve formare gradualmente una massa liquida con una corrispondente riduzione della porosità della massa complessiva. In tal modo risulta tecnicamente possibile fissare una temperatura di cottura tale che le proprietà del prodotto ottenuto risultino ottimali. La temperatura di cottura (solitamente compresa tra 1150 e 1300°C) dipende evidentemente dall'argilla disponibile che, come osservato in precedenza, deve essere del tipo alcalino o ferruginoso, ma non calcareo.

La vernice viene collocata in opera con la cosiddetta operazione di salatura, vale a dire introducendo nel forno del cloruro di sodio che, vaporizzando, sulla superficie dei pezzi produce una vernice di silicato alcalino e di alluminio. La fabbricazione di tali tipi di grès richiede evidentemente dei mezzi molto semplici di lavorazione. Altrettanto evidente è il fatto che non si possono ottenere prodotti con qualità costanti e che il colore, come anche la temperatura di cottura, dipenderanno dalla composizione dell'argilla utilizzata.

Grès artificiali. Vengono utilizzate argille con caratteristiche note in cui gli impasti vengono resi vetrificabili mediante l'aggiunta di feldispato alcalino. Le materie prime e i processi di lavorazione sono più o meno quelli in uso per le terraglie forti: aumenta solo la percentuale dei fondenti. Anche in questo caso, come per le semi-porcellane, si ha un passaggio graduale tra le terraglie forti e la porcellana. La differenza risiede solo nei requisiti di bianchezza della massa, requisiti che non vengono richiesti per il grès di uso industriale, mentre vengono richiesti per gli altri prodotti che sono destinati ad usi civili.

Il grès trova sempre maggiore applicazione nell'industria chimica e in questo caso le materie prime utilizzate dovranno essere prive o quasi di ferro per ottenere dei prodotti resistenti agli attacchi acidi.

Grès per costruzioni. Sotto questa denominazione vengono compresi i grès naturali o artificiali utilizzati per piastrellature sia per pavimentazione che per rivestimento. Le denominazioni commerciali sono alquanto varie; tuttavia i grès per costruzioni vengono raggruppati con il termine generico di "klinker": In generale, tuttavia, si può dire che il *klinker* è il prodotto della cottura, ad alta temperatura (1250°C), di un impasto di materie prime colorate naturalmente o artificialmente, additate con chamotte (argilla cotta) e fondenti energetici. Da rilevare che le piastrelle in *klinker* sono prodotti ampiamente utilizzati nelle pavimentazioni esterne in quanto sono resistenti all'usura, agli agenti atmosferici e alle sollecitazioni meccaniche.

La resistenza meccanica del grès risulta generalmente di gran lunga superiore rispetto ai mattoni comuni e può raggiungere anche quella delle porcellane. Le prove di compressione danno carichi di rottura dell'ordine dei 2000-3000 kg/cm². La prova di resistenza chimica viene di solito eseguita su materiale polverizzato e setacciato in modo da ottenere un materiale granulometricamente omogeneo il quale viene attaccato con acido cloridrico per un determinato tempo. Quindi la resistenza chimica viene espressa in funzione della perdita in peso dopo tale attacco.

5.4.7 Porcellana

La porcellana rappresenta il prodotto ceramico che si può definire il più nobile e quindi richiede i massimi requisiti di bianchezza e di compattezza della pasta, assieme alla traslucidità della massa. In commercio vengono indicati due tipi di porcellane: le "porcellane dure" o feldispatiche e "le porcellane tenere".

Porcellane dure. Le porcellane dure, che risultano di gran lunga le più importanti, devono possedere dei requisiti ben precisi per quanto riguarda le miscele crude, in funzione dei prodotti finiti. La bianchezza della massa richiede come materiale plastico negli impasti il caolino ed esclude l'argilla che presenta sempre delle impurezze di ferro. La compattezza richiede la presenza di fondenti in quantità superiore a quella degli altri prodotti, e in questo caso rappresentati da feldispato potassico anziché sodico, perché la diminuzione di viscosità con l'aumento della temperatura risulta meno "rapido" e quindi la regolazione della cottura risulterà meno problematica. Infine la traslucidità richiede la presenza di quarzo il quale funziona anche da dimagrante. La proporzione dei componenti influisce sulle varie proprietà della porcellana che evidentemente non raggiungono

contemporaneamente le caratteristiche ottimali per una data composizione. Tuttavia la composizione media di una pasta per porcellana si aggira attorno a composizioni caolino 50%, feldispato 25%, quarzo 25%, nella ipotesi di componenti puri. La preparazione degli impasti è analoga a quella delle terraglie. Alla essiccazione dei pezzi formati si fa seguire una cottura preliminare (per ottenere la cosiddetta “biscotta”) a 800-900°C; successivamente si applica la vernice e si procede alla cottura vera e propria che avviene attorno ai 1400°C. Per effetto di questa cottura la massa si omogenizza in grado ben superiore a quello della semiporcellana, la cui cottura avviene a circa 1250°C. La mullite è perfettamente visibile al microscopio; i granuli feldispatici sono scomparsi dando luogo a una massa vetrosa piuttosto omogenea; i granuli di quarzo presentano i contorni “lobati” e “corrosi”, con evidenti prodotti di trasformazione in altre fasi.

5.4.8 Proprietà e prove.

La resistenza meccanica a compressione oscilla attorno a 5000 kg/cm²; a trazione fra 250 e 500 kg/cm². Il modulo elastico risulta di circa 800.000 kg/cm². Per quanto riguarda la porcellana di applicazione elettrotecnica, a parte le prove di isolamento elettrico, viene attribuita particolare importanza alla prova di assorbimento che viene eseguita sotto pressione con soluzioni alcoliche di sostanze coloranti. L'assorbimento deve risultare praticamente nullo. A questo punto è opportuno chiarire che tale assorbimento dipende dalla porosità apparente della massa e non da quella reale che comprende anche le cavità “chiuse” che non sono trascurabili. Una prova empirica sensibile ed efficace può essere eseguita “scrivendo” su una superficie di frattura: se l'inchiostro “spande”, l'assorbimento è nullo.

Porcellana tenera. Viene così definita una porcellana a bassa temperatura di cottura, e non perché più tenera della porcellana normale. Tuttavia la vernice risulta solitamente meno dura rispetto alle vernici delle porcellane normali. Queste porcellane hanno impiego per oggetti esclusivamente destinati ad uso ornamentale e ad oggetti di lusso. La preparazione dei materiali risulta anche più delicata della preparazione delle porcellane normali. La cottura avviene attorno a 1250-1300°C.

Porcellana di Seger. Tale tipo di porcellana, detta anche tedesca, è stata studiata in funzione della riproduzione delle porcellane giapponesi. È costituita dagli stessi elementi delle porcellane comuni, in cui cambiano le proporzioni a favore del feldispato potassico, per cui risulta: caolino 25%, quarzo 45%, feldispato 30%.

Porcellana Fritta o francese. Col termine di “fritta” viene indicata, nella pratica industriale e artigianale, una miscela vetrosa fusa, bruscamente raffreddata in acqua. All'elemento plastico (caolino) e all'elemento dimagrante (quarzo), invece di aggiungere come fondente del feldispato potassico, si aggiunge una massa fusa e successivamente polverizzata, avente una composizione simile a quella dei vetri (fritta), in proporzioni anche notevoli (per es.: caolino 40%, quarzo 25%, fritta 35%). Attualmente la porcellana alla fritta non ha vasto impiego come nel passato (secoli XVI e XVII), in quanto “sostituita” dalla porcellana di Sevres (caolino 40%, quarzo 25%, feldispato potassico 35%). In Irlanda viene prodotta una porcellana alla “fritta” denominata *Bellek China*.

Porcellana fosfatica o inglese. Invece di utilizzare come fondente feldispato o fritta, in questo caso viene utilizzata la cenere d'ossa, costituita essenzialmente da fosfato di calcio. È molto pregiata e impiegata per servizi da the, caffè e da tavola. I manufatti richiedono una certa cautela in quanto sono facilmente attaccabili dagli acidi diluiti.

Porcellana magnesiaca o italiana. È caratterizzata da un contenuto sensibile in magnesio. Attualmente non risulta più fabbricata.

Porcellana steatitica o elettroporcellana. È una porcellana introdotta relativamente di recente a scopo industriale. La seconda denominazione è dovuta alle notevoli applicazioni in campo elettrotecnico. Per la sua fabbricazione, agli impasti viene aggiunta in piccole quantità della steatite (varietà compatta di talco: 3MgO•4SiO₂•H₂O), in ragione di qualche unità% (i.e., 4%). Il talco, negli impasti porosi, a circa 1000/1050°C si trasforma in proto-enstatite con elevato coefficiente di dilatazione che favorisce l'accordo impasto-vernice (senza ricorrere alla trasformazione quarzo-cristobalite che avviene a temperatura maggiore). Negli impasti

vetrificati, essendo in relazione di eutettico con i feldspati, abbassa la temperatura di vetrificazione e cottura. Negli impasti per monocottura il talco inoltre apporta facilità di verniciatura in crudo, basso sviluppo gassoso e ridotto attacco dei colori. Nelle porcellane elettrotecniche il talco apporta una elevata resistenza allo shock termico, alla resistenza elettrica ad alta temperatura, bassa perdita dielettrica ed elevata resistenza agli attacchi acidi. La resistenza a compressione del prodotto può raggiungere 10.000 kg/cm^3 .

5.4.9 Fire Clay

Questo materiale, che sotto certi aspetti può essere considerato come appartenente al gruppo delle faenze, riveste una notevole importanza tecnica-industriale. Infatti la preparazione di manufatti di dimensioni notevoli (per esempio vasche da bagno) in materiale compatto del tipo della porcellana o semiporcellana, è quanto mai difficile perché durante la cottura i pezzi, a causa del proprio peso e della semifusione della massa, tendono a deformarsi. Si rimedia sostituendo alla massa un impasto praticamente refrattario, cioè formato da argilla e da chamotte a grana piuttosto grossa con poco fondente e ricoprendo questo con un ingobbio di qualche mm di spessore, avente all'incirca la composizione di una semiporcellana, su cui viene poi applicata la vernice trasparente. Evidentemente, per non avere incrinature nell'ingobbio e nella vernice, è necessario che la composizione delle miscele corrispondenti ai tre strati sia tale che i tre coefficienti di dilatazione medi siano prossimi tra di loro. La cottura è lenta e avviene tra 1200 e 1320°C . Una composizione tipica è la seguente (materiale calcinato, peso%): SiO_2 52,88; TiO_2 1,05; Al_2O_3 41,16; Fe_2O_3 3,01; CaO 0,43; MgO 0,63; Na_2O 0,13; K_2O 0,71.

5.4.10 Chamotte

La chamotte viene ottenuta mediante calcinazione di argilla o caolino e viene utilizzata in ceramica e nell'industria del refrattario. L'introduzione di questo materiale negli impasti apporta determinate caratteristiche quali: a) minor quantità di acqua negli impasti; b) riduzione del ritiro di cottura; c) minor tendenza alla sovracottura; d) maggior resistenza meccanica dei materiali cotti; e) aumento del peso specifico e della porosità; f) controllo della granulometria dell'impasto.

Per facilitare la preparazione e dare una maggiore uniformità alla cottura si prefabbricano dei mattoni o degli ovuli. La calcinazione avviene di norma in forni continui, verticali o orizzontali, in atmosfera ossidante. Per l'impiego, la chamotte deve essere successivamente macinata con mezzi che permettano di preferenza la formazione di spigoli non arrotondati. La dimensione dei granuli riveste particolare importanza: le prove sperimentali indicano che con l'aumento della finezza, si ha: 1) la necessità di una maggiore quantità di acqua per sviluppare la plasticità; 2) maggiore ritiro; 3) maggiore resistenza dei pezzi in crudo; 4) maggiore resistenza in cotto (fino a 1450°C); 5) maggiore porosità fino a 1180°C . Fra 1180 e 1300°C si osserva un leggero cambio della porosità e sopra i 1400°C la porosità diminuisce. Di conseguenza un aumento della grana della chamotte conferisce una maggiore porosità e una maggiore resistenza alle brusche variazioni di temperatura. È difficile determinare quale sia la migliore granulometria per una chamotte in quanto molto dipende dal tipo di argilla utilizzata e dalla natura del prodotto: normalmente si arriva alla determinazione della tipologia ottimale sperimentalmente. Utilizzando chamottes di tre granulometrie si può determinare sperimentalmente la proporzione più idonea per avere una minima porosità: su un triangolo equilatero si riportano i dati sperimentali e si tracciano le isoplete di egual peso, ottenendo così la zona nella quale la miscela presenta il peso massimo, cioè è più compatta.

Come si è già accennato in precedenza, l'introduzione di chamottes è frequente nell'industria ceramica, ma ha anche vasta applicazione nell'industria dei refrattari.

In particolare nella produzione ceramica (Fire Clay) permette la produzione di pezzi di grandi dimensioni, riducendo il rischio di rotture o deformazioni; una formula tipo, utilizzando materiali in commercio omogenei, può essere la seguente: Ball clay BWS, 15%; Argilla St.George, 15%; Argilla francese TRC5, 15%; Chamotte ceramica 0-1,5 mm, 55%.

Il *klinker* è uno dei materiali più resistenti che siano mai stati realizzati. Nasce dall'argilla, che viene miscelata con acqua, plasmata, essiccata e sottoposta a una lenta cottura - fino a 26/34 ore - a ben 1250°C.

Questo processo innesca nel materiale la fusione dei feldspati, che a loro volta legano le granelle degli inerti dando origine a caratteristiche tecniche di altissimo livello, affiancate a un fascino naturale unico.

Nelle piastrelle monocottura l'aggiunta di chamotte in tutti i tipi di impasti per piastrelle facilita l'essiccazione, riduce i ritiri di essiccamento e non riduce eccessivamente la resistenza meccanica in crudo. In cottura la chamotte porta ad un aumento della temperatura di gressificazione degli impasti.

Nei refrattari il quantitativo di chamotte impiegato negli impasti refrattari è variabile secondo il tipo di prodotto, da 10 a 80%. Il limite del quantitativo di chamotte è spesso determinato dal potere legante dell'argilla di impasto utilizzata.

Infine, le gettate refrattarie sono costituite da miscele di chamotte granulata, argilla refrattaria e cemento fuso. Sono in genere usate per colaggio e servono per eseguire pezzi in situ o pezzi di dimensioni e forme speciali. I grani devono avere dimensioni inferiori a 1/4 o 1/5 dello spessore del pezzo e comunque < 20 mm. Da notare che per ottenere un metro cubo di granulato messo in opera si devono impiegare 1,2 metri cubi di chamotte e 400-600 kg di cemento.

5.5 Materiali refrattari

Suddivisione

Per quanto la maggior parte di questi materiali derivi da materiali argillosi, tuttavia una parte cospicua viene ottenuta a partire da altre materie prime, con frequenti casi in cui le varie materie prime vengono mescolate. Ciò si verifica, ad esempio, quando al materiale argilloso (argilla o chamotte) vengono aggiunte quantità crescenti di allumina o bauxite. Si passa in tal modo dai materiali refrattari silico-alluminosi propriamente detti (cioè derivati esclusivamente da materiali argillosi e quindi con un contenuto in allumina non superiore al 46%) a refrattari a base di mullite (cioè con un contenuto di circa il 72% di allumina) e infine a refrattari a base di corindone (cioè refrattari in cui l'allumina costituisce la quasi totalità della massa). Analogamente, se invece di allumina vengono aggiunte quantità crescenti di silice, si otterranno via via prodotti con cambi compositivi nel senso dell'arricchimento in silice. Ciò premesso, i refrattari si possono classificare in: 1) silico-alluminosi e derivati; 2) dinas (silicei); 3) magnesiaci e cromomagnesiaci (basici); 4) refrattari speciali.

Prove

Qualunque sia la natura dei refrattari, questi vengono sottoposti a una serie di prove che normalmente corrispondono a: analisi chimica, peso di volume e peso specifico (per determinare la porosità reale), fusione, compressione a freddo, rammollimento sotto carico, stabilità di volume, resistenza alle variazioni di temperatura, resistenza all'azione aggressiva di sostanze fuse.

Prove chimiche. L'analisi chimica consueta, nel caso dei refrattari silico-alluminosi (che sono industrialmente i più diffusi), si può limitare alla determinazione di silice, allumina, ossido di ferro e calce.

Prove di fusione. Sono analoghe a quelle già descritte per le argille.

Prova di compressione a freddo. Viene eseguita su cubetti di 6 cm di lato, ricavati tagliando opportunamente i mattoni. I dati ottenuti per la resistenza variano col tipo di materiale e con le modalità di fabbricazione. L'ordine di grandezza si mantiene comunque entro i limiti relativi ai mattoni comuni, cioè su qualche centinaio di kg/cm³.

Prova di rammollimento sotto carico a caldo. È una prova che ha acquistato una notevole importanza in quanto evidenzia la resistenza meccanica dei refrattari in condizioni di esercizio, cioè ad alta temperatura. Tale resistenza dipende sia dalla natura dei refrattari, sia dalle modalità di fabbricazione e non risulta proporzionale alla temperatura: ad esempio i mattoni dinas e i mattoni silico-alluminosi con elevato tenore di allumina (circa il 40%) possono avere lo stesso punto di fusione, ma il comportamento meccanico alle alte temperature risulta diverso, a tutto vantaggio dei dinas. La prova viene eseguita sottoponendo in un forno elettrico un apposito cilindretto del refrattario (del diametro di 5 cm e di altezza 5 cm) ad un carico costante di 2 kg/cm³. Si eleva la

temperatura del forno con una determinata velocità e la temperatura viene quindi registrata contemporaneamente alle variazioni di dimensioni del provino. All'inizio verranno registrate delle dilatazioni e successivamente, dato l'aumento di plasticità del materiale, si osserverà un vero e proprio schiacciamento. Si conviene di chiamare temperatura di schiacciamento quella alla quale il cedimento risulta di 2 cm (cioè il 40% dell'altezza del provino). Il cambio di tendenza tra il comportamento dilatativo e lo schiacciamento viene definito dalla temperatura di "inversione". Evidentemente, nel caso in cui i refrattari risultino uniformemente riscaldati, la temperatura massima di esercizio dovrà essere inferiore alla temperatura di inversione. Tale temperatura, che per i refrattari silico-alluminosi oscilla attorno ai 1200°C, per i dinas risulta essere di circa 1600°C. Da notare inoltre che, mentre per i silico-alluminosi la temperatura di schiacciamento oscilla attorno ai 1500°C, per i dinas risulta di poche decine di gradi superiore a quella di inversione.

Prova di stabilità di volume. Se cotti in modo ottimale, i mattoni sottoposti a riscaldamento, a temperatura opportuna, non dovrebbero manifestare ulteriori contrazioni. Il verificarsi in esercizio di tali contrazioni può mettere la costruzione in pericolo e quindi è logica una normativa a proposito. La prova viene eseguita esponendo per un dato tempo ad una temperatura controllata (ad esempio 1400°C) un campione del refrattario. Sulla base delle dimensioni iniziali e finali si possono ricavare le variazioni lineari o di volume.

Resistenza alle variazioni di temperatura. Viene eseguita facendo subire al provino una serie di cicli sino a rottura, consistenti nel riscaldare il provino sino a una data temperatura (per esempio 900°C) e raffreddandolo bruscamente in acqua, o eventualmente in corrente di aria fredda. Tanto maggiore è il numero di cicli necessari per provocare la rottura, tanto maggiore è considerata la resistenza presentata dal materiale a questo tipo di prova. In generale i refrattari silico-alluminosi risultano i più resistenti.

Prova di resistenza all'azione aggressiva di sostanze fuse. In una cavità del provino di forma cilindrica viene introdotta una certa quantità di sostanza (per esempio cemento Portland) e quindi il tutto viene riscaldato per alcune ore a una temperatura di 1500°C. Dopo raffreddamento, si seziona il pezzo in corrispondenza della cavità: il confronto tra la sezione iniziale e la sezione dopo la prova rende conto dell'azione aggressiva della sostanza fusa entro la cavità.

5.5.1 Refrattari Silico-Alluminosi

Vengono distinti sulla base del contenuto in allumina che può variare tra il 15 e il 44%. Come si è già evidenziato, il tenore in allumina è positivamente correlato col punto di fusione e quindi tanto più elevata è la concentrazione di allumina, tanto più risulta pregiato il refrattario. Per la fabbricazione, si parte da una miscela in proporzioni variabili di argilla plastica refrattaria e di dimagrante (costituito solitamente da chamotte). La formatura si realizza mediante impasto o a secco: dato che la tendenza è di aumentare la proporzione di chamotte rispetto all'argilla, è evidente che tali miscele potranno essere formate a secco, sotto pressione. I mattoni così ottenuti presenteranno tipologie di contrazione minore, sia nella formatura, sia in esercizio e una migliore resistenza meccanica e agli sbalzi termici.

Inoltre è possibile aumentare di molto il contenuto di allumina rispetto a quanto corrispondente all'argilla pura. In questo caso i refrattari così ottenuti vengono definiti "alluminosi", anziché silico-alluminosi. Come materia prima da introdurre nella miscela si usa bauxite e corindone, naturale o artificiale. Ad esempio si possono produrre refrattari al 64% e al 72% di allumina.

Con processi speciali (sostituzione della argilla plastica con una barbotina di chamotte finissima) è possibile ottenere refrattari formati esclusivamente da corindone. La cottura dei refrattari silico-alluminosi avviene a una temperatura che non supera di solito i 1400°C; la temperatura di fusione in talcoso, si aggirerà tra i 1500 e i 1750°C, in funzione del contenuto di allumina. Si tende a non considerare come refrattari i mattoni il cui punto di fusione risulti inferiore ai 1580°C. Si passa poi dalla temperatura di 1750°C, corrispondente a un refrattario al 42-44% di allumina, ad oltre i 1800° per refrattari alla mullite (72% di allumina), sino ad oltre i 2000°C per quelli di allumina pura.

5.5.2 Dinas

Questi tipi di refrattari si ottengono utilizzando come materia prima la silice, per lo più in forma di quarzo. Il punto di fusione di quest'ultimo è pari a quella del caolino puro (1770°C), quindi pari a quella delle migliori argille refrattarie. I dinas presentano rispetto ai refrattari a base di argilla una resistenza meccanica a caldo molto più elevata.

Fabbricazione. Per preparare i mattoni silicei tipo *Dinas* si utilizza una quarzite pura (più del 96% di SiO₂; la migliore è quella amorfa) che va macinata e setacciata in modo da avere una granulometria adatta con circa il 25-50% di "impalpabile". Previo eventuale lavaggio la massa ottenuta viene poi inumidita con una sospensione di latte di calce contenente anche sostanze organiche e tale che la proporzione di CaO rispetto alla silice della massa risulti di circa il 2%. La calce, oltre che una leggera azione legante, esercita anche una azione catalitica nella trasformazione del quarzo in tridimite o cristobalite. Come legante si può usare argilla, ma i refrattari così ottenuti, ad alta temperatura contengono una percentuale di massa fusa notevole data la somiglianza compositiva della miscela a quella dell'eutettico silice-allumina (silice 94%, allumina 6%). Questo fatto rende il refrattario di tipo "scadente". La formatura, data la mancanza di plasticità della massa, è del tipo a secco, cioè a stampo, sotto pressione. La cottura dei dinas avviene a 1450-1500°C. Con questa si cerca di trasformare al massimo possibile il quarzo in tridimite o cristobalite. Questa trasformazione è necessaria, perché, essendo connessa con un notevole aumento di volume, se avvenisse quando i mattoni fossero già in opera, potrebbe causare gravi danni ai forni costruiti con i suddetti mattoni. Il controllo della trasformazione si può effettuare sia mediante determinazioni di peso specifico (che sarà tanto più basso quanto più la trasformazione sarà completa), sia con l'osservazione microscopica in sezione sottile. Spesso una certa quantità di quarzo persiste: ciò comporta che il raffreddamento attorno a 500-600°C deve essere molto lento per impedire fenomeni di disgregazione durante la trasformazione di fase del quarzo. Analogamente a 200-250°C in relazione alla trasformazione di fase della cristobalite. Per tali motivi i dinas sono particolarmente sensibili agli sbalzi termici; evidentemente se le temperature di esercizio si mantengono al di sopra dei 600°C, i dinas rappresentano dei materiali ottimali. Da notare che i dinas, oltre a contenere almeno il 95% di SiO₂, debbono avere una densità apparente di 2,4, porosità non superiore al 30%, e, scaldati per un'ora a 1600° debbono resistere a uno sforzo di compressione di almeno 10 kg. Per cm²; il punto di rammollimento è vicino a 1700°; il calore specifico medio 0,265.

5.5.3 Refrattari magnesiaci e cromomagnesiaci

Nella ricerca di sostanze atte alla produzione di refrattari, il punto di fusione rappresenta la caratteristica fondamentale. Gli ossidi di metalli alcalino-terrosi estremamente diffusi quali CaO e MgO soddisfano al requisito di una alta temperatura di fusione, dato che fondono a 2750 e 2800°C, rispettivamente. Da questo punto di vista, ambedue potrebbero essere utilizzati come refrattari. Nella pratica si può usare solo l'ossido di Mg in quanto questo può essere reso insensibile agli agenti atmosferici mediante opportuna sinterizzazione a temperatura molto elevata; l'ossido di calcio invece, anche sinterizzato, si idrata disgregandosi, per effetto dell'umidità. L'ossido di magnesio viene ottenuto per calcinazione del carbonato il quale contiene solitamente piccole quantità di ossidi di ferro od altre sostanze che abbassano il punto di fusione, ma facilitano la sinterizzazione. Quest'ultima avviene per cottura dei pietrami opportunamente frantumati a temperature di 1500-1600°C, per lo più in forni rotanti del tipo di quelli utilizzati per i cementi. L'ossido di magnesio, che, se ottenuto in condizioni normali, è caustico e ha un peso specifico di 2,9, così trattato si idrata solo a caldo e ha un peso specifico di circa 3,5.

Per la preparazione di mattoni, il materiale così cotto viene macinato fino a ridurlo a granulometrie inferiori a 1-2 mm. Successivamente viene inumidito con acqua e lasciato stagionare per qualche tempo con o senza aggiunte di ossido calcinato o di altre sostanze. La formatura si esegue a stampo sotto pressione di alcune centinaia di atmosfere. Segue poi l'essiccazione e la cottura durante la quale si raggiungono temperature dell'ordine dei 1600°C. Se si osserva la struttura microscopica del prodotto, si nota una massa fondamentale costituita da cristalli tondeggianti di periclasio (MgO) con larnite, monticellite, merwinite, forsterite e composti

del gruppo degli spinelli. L'ossido di magnesio possiede un elevato coefficiente di dilatazione per cui i refrattari magnesiaci resistono male agli sbalzi di temperatura.

Accanto a questo tipo di refrattari, hanno applicazione industriale anche i refrattari cromo-magnesiaci che differiscono dai precedenti solo per la introduzione di percentuali di cromite che migliorano la resistenza agli sbalzi di temperatura. Tanto gli uni che gli altri hanno punti di fusione superiore ai 2000°C e la resistenza meccanica a caldo risulta molto superiore rispetto ai refrattari argillosi.

5.5.4 Pigiare Refrattarie

Anche se non si possono considerare *in toto* dei materiali ceramici, tuttavia l'uso di questi materiali nei forni li assimila ai prodotti ceramici refrattari. Le pigiate refrattarie costituiscono delle masse che funzionano da rivestimento della suola dei forni e che possono essere preparate, oltre che con i materiali refrattari descritti (cromiti, ossido di magnesio, dolomite calcinata, quarzite, grafite, carburo di silicio), con qualsiasi tipo di refrattario (ad esempio duniti e harzburgiti). La massa viene preparata secondo granulometrie opportune e non è plastica; piccole quantità di sostanze incorporate e aggiunte all'acqua che serve per inumidire la pigiata, costituiscono i leganti della massa in conseguenza della cottura che avviene in servizio. Gli smagranti, che assicurano alla massa modeste variazioni di volume, sono costituiti da magnesio o da dolomite sinterizzata, da *chamotte* (argilla refrattaria); i leganti variano a seconda dei prodotti refrattari e possono essere costituiti da prodotti che rammoliscono con il calore (come catrame) o da leganti idraulici (cementi alluminosi).

BIBLIOGRAFIA DELLA PARTE II

- Benedetti, A. (2004): Vetro, terracotta e ceramica. Bibliografia Artigianato. La manualistica artigiana del Novecento: pubblicazioni su arti e mestieri in Italia dall'Unità ad oggi, Genova, 350–367.
- Brindley, G.W. & Brown, G., eds. (1980): Crystal structures of clay Minerals and their X-ray identification. Mineral.Soc., London, 495 p.
- Colosimo, P. & Buglioni, F. (1991): Problemi di geologia tecnica. Vol 3. Geoprint ed., Roma, 431 p.
- Carroll, D. (1970): Clay minerals: A guide to their X-Ray identification. Geol. Soc. Am., S.P. 126, 80 p.
- Emiliani, G.P. & Corbara, F. (1999): Tecnologia Ceramica. Le Materie Prime. Vol.1, Faenza, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., 189 p.
- Emiliani, G.P. & Corbara, F. (1999): Tecnologia Ceramica. La Lavorazione. Vol.2, Faenza, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., 157 p.
- Emiliani, G.P. & Corbara, F. (2001): Tecnologia Ceramica. Le Tipologie. Vol.3, Faenza, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., 264 p.
- Giese, R.F.Jr (1988): Kaolin minerals: structures and stabilities. *Rev. Mineral.*, MSA, **19**, 29-66.
- Moore, D.M. & Reynolds, R.C. (1990): X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, 332 p.
- Odom, I.E. (1984): Smectite clay minerals: properties and uses. *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A311**, 391-409.
- Newman, A.C.D. & Brown, G. (1987): Chemistry of Clays and Clay minerals. crystal structures of Clay Minerals and their X-ray identification. Mineral. Soc., London, 480 pp.
- Reed, J. (1988): Principles of Ceramic Processing, John Wiley and Sons, NY, 232 pp.
- Rieke, H.H. & Chilingarian, G.V. (1974): Compaction of Argillaceous Sediments. *Dev. Sedimentol.* **16**, 424 pp.
- Russel, A. (1988): Ball and plastic clays. *Ind. Miner.*, **253**, 63-71.
- Velde, B. (1977): Clays and clays minerals in natural and synthetic systems. Elsevier, 218 pp.
- Torricelli, M. (2009): *I materiali da costruzione*. Maggioli Editore, 265 pp.
- Wilson, M.Jr, ed. (1987): A handbook of determinative methods in clay mineralogy. Blackie, 308 pp.

PARTE III - MATERIALI LEGANTI: CALCE E CEMENTI

CAPITOLO 1 - I MATERIALI LEGANTI

1.1 Suddivisione

Con la denominazione “materiali leganti” si intende l’insieme dei prodotti utilizzati nelle opere murarie per collegare e amalgamare altri materiali come pietre, laterizi *etc.* Sono dei materiali che, impastati con acqua e sabbia, formano delle masse semifluidi (malte). I più importanti materiali sono gesso, calci e cementi. In altre parole, i leganti rappresentano una categoria di prodotti, che con l’aggiunta di una appropriata quantità di acqua, fanno presa e induriscono all’aria. La presa e l’indurimento sono fenomeni fisici che consentono alla miscela di legante e di acqua di acquisire sia una elevata coesione, sia una elevata adesione.

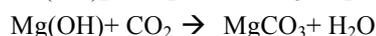
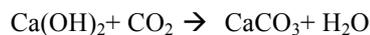
Si possono distinguere due tipologie generali: *i)* leganti di uso generale; *ii)* leganti di uso speciale.

La prima tipologia si riferisce alle *calci* e ai *cementi*, con la seconda si intendono, *cemento romano*, *cemento Sorel*, *gesso*.

I leganti generalmente utilizzati comprendono *i)* i leganti aerei e *ii)* i leganti idraulici. I leganti aerei, costituiti dalle cosiddette calci aeree, possono “indurire” solo in aria. I leganti idraulici possono “indurire” anche in ambiente subacqueo, e si possono distinguere in calci idrauliche, cementi propriamente detti e agglomerati cementizi.

1.2 Calci aeree

La calce aeree o calce comune è composta principalmente da idrati di calcio e di magnesio che induriscono reagendo con l’anidride carbonica presente nell’aria, secondo una reazione chimica detta di carbonatazione:



Composizione. Le calci aeree sono costituite essenzialmente da ossido di calcio (CaO) derivante dalla “cottura” di rocce carbonatiche, o dalla sua fase idrata [Ca(OH)₂]. Nel primo caso, più frequente, si ottengono le cosiddette “calci in zolle”, nel secondo le “calci idrate in polvere”. Tali tipi sono di norma associati ad “impurezze” derivanti o dal carbonato (calcare) utilizzato (materiale estratto e commercializzato), o da condizioni non ottimali dei giacimenti di provenienza, o da “inconvenienti di cottura”, o di conservazione. Al materiale originario sono attribuibili inoltre i contenuti in silice, allumina e ossido di magnesio; provenienti da “inconvenienti” di altro tipo, sono anidride carbonica, e eventualmente H₂O.

Cottura. Nella “cottura” si ottiene la scissione del carbonato di calcio in ossido ed in anidride carbonica (volatile), secondo la reazione:



Tale reazione è caratterizzata da un assorbimento di calore di circa 40 grandi calorie per grammo-molecola decomposta. Essendo il peso molecolare del carbonato di calcio = 100,09, l’assorbimento di calore corrisponde a circa 400 grandi calorie per kg di carbonato. Nella decomposizione, l’equilibrio risulta eterogeneo a due componenti (CaO e CO₂) e tre fasi (CaCO₃, CaO e CO₂).

La pressione della anidride carbonica, funzione della temperatura, raggiunge la pressione di una atmosfera a 898°C. Si può calcolare che intorno a 900°C è sufficiente una variazione di 50°C per raddoppiare o dimezzare la pressione della anidride carbonica. Ne consegue che, agli effetti della cottura, la temperatura minima necessaria sia quella alla quale la pressione della CO₂ raggiunge quella atmosferica.

Intervengono tuttavia altri fattori modificanti: ad esempio, il fatto che il forno di cottura sia attraversato dai prodotti della combustione, per cui la anidride carbonica rappresenta solo una parte della massa gassosa (e che la sua pressione è minore della pressione atmosferica), e tende a diminuire la temperatura di decomposizione del carbonato. A neutralizzare tale comportamento, è determinante il fatto che il carbonato, anziché essere introdotto nello stato di polvere finissima, è generalmente in stato di ciottoli o pietrame grossolano. Ne consegue

che nei pori del materiale carbonatico in decomposizione è presente solo anidride carbonica, per difetto di diffusione. Inoltre, affinché la cottura sia industrialmente efficace, è necessario che la trasformazione si completi in un determinato intervallo di tempo, non troppo prolungato. A questo proposito, affinché si decomponga il carbonato di calcio dei “ciottoli”, è necessario che la anidride carbonica sia completamente espulsa. Da notare che la espulsione di una notevole massa gassosa che attraversa un’altra massa gassosa e in un tempo limitato, implica una sovrappressione, la quale può verificarsi solo mediante un aumento della temperatura di cottura. Questa quindi è funzione delle dimensioni dei ciottoli e della loro compattezza e dal tempo necessario per la cottura stessa. Comunque, la temperatura di cottura si può definire in media corrispondente a 950°C, o di poco superiore. La cottura viene realizzata solitamente mediante “forni a tino” (forni verticali cilindrici, o a due tronchi di cono a “bassa conicità” uniti secondo la base maggiore). Il combustibile (in genere carbone) può essere introdotto dall’alto, mescolato a strati col calcare, oppure bruciato in focolai laterali. La calce prodotta, che viene estratta dal basso, nel primo caso risulta inquinata dalle ceneri del combustibile. I prodotti gassosi che escono dall’alto possono essere dispersi nell’atmosfera o raccolti per utilizzare l’anidride carbonica. Il consumo di carbone (8000 calorie necessarie per la decomposizione del carbonato) risulta di circa 5 kg per 100 kg di carbonato, cioè circa il 9% in peso di calce prodotta.

“Estinzione”. Con la cottura si ottiene la “calce viva” (CaO). Questa, per la utilizzazione come legante, viene trasformata in idrato (estinzione), cioè in “calce spenta”, Ca(OH)_2 . Tale estinzione si può ottenere mediante le due modalità descritte di seguito. 1) Con eccesso di acqua rispetto alla reazione teorica, e in modo da ottenere una “pasta” detta *grassello* o “pasta di calce idrata” (Rattazzi, 2007). La calce idrata in pasta e il grassello di calce sono prodotti molto diversi l’uno dall’altro e non andrebbero mai confusi. La principale differenza tra una calce idrata in pasta e il grassello di calce è che la prima non beneficia degli straordinari effetti che il tempo produce in ordine alla struttura chimico-fisica del materiale, durante quello che viene chiamato invecchiamento o maturazione. Durante la maturazione (fase che caratterizza e distingue il grassello dalla pasta di calce idrata) i cristalli di idrossido di calcio (portlandite) subiscono importanti cambiamenti morfologici e dimensionali, con il risultato di aumentare plasticità, lavorabilità e ritenzione d’acqua. 2) Con la sola acqua necessaria per la reazione, ottenendo la calce idrata in polvere.

La prima modalità è solitamente applicata dall’utente: l’acqua viene gradualmente aggiunta alla calce. La prima aggiunta, dato il consistente aumento di temperatura riferibile alla reazione esotermica, favorisce la disgregazione e la rapida idratazione della massa. Questa presenta alla fine la consistenza di una pasta morbida (*grassello*) il cui volume è di circa 1,5-3 volte rispetto a quello rappresentato dalla originaria “calce viva” (rendimento).

Tale volume viene definito “rendimento in grassello”: vengono definite come *calci grasse* i materiali con rendimento maggiore di 2,5, *calci magre* quelle con rendimento tra 1,5 e 2,5. Il rendimento è funzione sia della composizione chimica del materiale utilizzato, sia della temperatura di cottura. Infatti, la presenza di materiali argillosi e di carbonato di magnesio nel calcare utilizzato, comportano la formazione di una “calce magra”. Una temperatura eccessiva comporta lo stesso risultato. A questo proposito si possono considerare alcuni fattori concomitanti: a) il rendimento in grassello è tanto minore quanto maggiori sono i cristalli di idrato di calcio nel grassello stesso; b) i cristalli tendono a dimensioni maggiori quando la idratazione dell’ossido è lenta, e, viceversa, la idratazione risulta rallentata in funzione delle maggiori dimensioni dei granuli; c) Ciò può avvenire quando la temperatura di cottura si innalza: in questo caso i granuli di piccole dimensioni si agglomerano in granuli di dimensioni maggiori. Ne consegue che, compatibilmente con la espulsione completa della CO_2 , per ottenere un elevato rendimento in grassello, è opportuno mantenere “bassa” la temperatura di cottura. La estinzione con acqua, stechiometricamente necessaria per ottenere l’idrato in polvere, avviene in appositi tamburi girevoli dove l’acqua arriva più o meno nebulizzata sulla calce preventivamente polverizzata. In questo caso, l’ambiente chiuso e il calore che si sviluppa nella reazione favoriscono lo sviluppo di vapore e il completamento della idratazione.

1.3 Requisiti e prove sulla calce

Il “rendimento” relativo alle calci in laboratorio viene determinato secondo il “regolamento italiano” mediante l’apparecchio di “Rebuffat” (1898). L’apparecchio del Rebuffat si compone di un robusto bicchiere (A), che ha internamente 6 cm di altezza per 7,5 di diametro. Sull’orlo di questo bicchiere può poggiare una scatola cilindrica di ottone (B) alta 2,5 cm e del diametro di 7 cm: fra la parete interna del bicchiere e la parete esterna della scatola resta così uno spazio anulare di 5 cm circa. Nella lamina di appoggio della scatola sull’orlo del bicchiere è praticato un foro (b) per dare accesso alla punta del tubetto di efflusso di una buretta. Completano l’apparecchio un certo numero di cestini metallici (C) di forma cilindrica, alti 2,5 cm e larghi 6,8 cm, con la parete di sottile foglia di ottone e il fondo di tela di ottone a 4900 maglie per cm. Per tarare l’apparecchio, messa a posto nel bicchiere (A) la scatola di ottone (B), si fa scorrere da una buretta della capacità di 200 cm³ dell’acqua nel bicchiere stesso fino a che il liquido comincia ad innalzarsi nello spazio anulare compreso fra il bicchiere e la scatola. A questo punto si aggiunge l’acqua più lentamente sino a che il volume versato raggiunga un numero intero di cm³; poi, per mezzo del diamante, si segnano sulla superficie esterna del bicchiere il livello dell’acqua e il suo volume. Ciò fatto si vuota l’apparecchio, si asciuga e si ricomincia l’esperienza introducendo nel bicchiere un cestino. E’ necessario versare nella buretta un minor volume di acqua per raggiungere il tratto segnato nella esperienza precedente e la differenza del volume di acqua versata, letta su graduazione della buretta, dà il volume del cestino, che può venire inciso sulla parete di esso, oppure segnato in apposita tabella. Si tarano così tutti i cestini annessi all’apparecchio i quali, se lavorati accuratamente, risultano di volume sensibilmente uguale. Per eseguire la prova 20 g del campione fatto come all’articolo 6 del R.D. n. 2231 sono messi nel cestino (C) al quale, esternamente a fondo, si fa aderire un disco di carta da filtro. 20 grammi di calce vengono estinti in un piccolo recipiente a fondo poroso, e, attraverso questo fondo, viene eliminato l’eccesso di acqua usando delle carte da filtro. Sono richiesti alcuni *requisiti chimici*: a) per le calci in zolle grasse la somma (CaO + MgO) deve essere \geq a 94%; b) la calce idrata, distinta in “fiore di calce” e “da costruzione”, deve dare $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2 \geq 91\%$ per il primo tipo, e $\geq 82\%$. La calce idrata deve anche soddisfare a criteri di “finezza”: sul setaccio da 900 maglie non deve rimanere più dell’1% (fiore di calce) o del 2% (calce idrata da costruzione); sul setaccio da 4900 maglie i residui corrispondenti sono 5% e 15%, rispettivamente.

Altra prova importante riguarda la “*stabilità di volume*”: si esegue su una “focaccetta” di calce e sabbia, esposta in ambiente saturo di vapore d’acqua; dopo un certo tempo, un rigonfiamento costituisce l’indizio di instabilità di volume, causato dalla presenza nella calce di ossido non ancora idratato.

1.4 Le Malte

La malta è un impasto costituito da una miscela di legante (ad esempio cemento e/o calce o grassello), acqua, inerti fini (ad esempio sabbia) ed eventuali additivi, il tutto in proporzioni tali da assicurare lavorabilità all’impasto bagnato e resistenza meccanica allo stato asciutto, dopo la presa e l’indurimento.

In altre parole, le malte sono miscele costituite da uno o più leganti, aggregati e acqua. I componenti vengono opportunamente miscelati tra loro in determinate proporzioni al fine di conferire all’impasto, allo stato “fresco”, un’opportuna lavorabilità, e allo stato indurito, adeguate caratteristiche fisico-meccaniche (resistenza, deformabilità, aderenza, porosità, permeabilità all’acqua in fase vapore e in fase liquida, *etc.*), estetiche, di durabilità, *etc.* In base alla loro funzione le malte vengono distinte in: malte per intonaci; malte per applicazione di rivestimenti: pavimentazioni, pareti e altri elementi architettonici; malte per decorazioni: a spessore e a rilievo; malte per murature di riempimento; malte per usi particolari: impermeabilizzazioni, stuccature e sigillature.

La composizione delle malte è variabile in funzione dello scopo a cui vengono utilizzate: ad esempio le malte per murature (da “collegamento” del pietrame e/o dei mattoni) sono tali che per ottenere un metro cubo vengono usati: grassello 0,25 ÷ 0,40 mc; acqua 0,10 ÷ 0,20 mc; sabbia 0,40 ÷ 0,65 mc. In ogni caso deve essere soddisfatto il criterio che la pasta di calce deve riempire i vuoti della sabbia. La percentuale dei vuoti si mantiene attorno al 45% [*n.b.*: risultano funzione della uniformità della sabbia e dai valori medi del peso specifico

(2,6÷2,7) e di volume (1,4÷1,5)]. È necessario per le miscele evitare due opposti inconvenienti: 1) che la massa complessiva ottenuta risulti, a causa della evaporazione dell'acqua, troppo poco permeabile all'aria (cioè troppo poco porosa e quindi con eccesso di grassello); 2) che il grassello sia troppo poco, con conseguente eccessiva porosità della malta.

Il primo inconveniente avviene in funzione delle due fasi, *a* e *b*, di indurimento delle malte di calce aerea: *a*) si ha un indurimento parziale e provvisorio dovuto alla evaporazione dell'acqua; *b*) si ha un indurimento lento, ma definitivo, dovuto alla “ricarbonatazione” della calce dovuta alla CO₂ dell'aria. Da notare che l'indurimento non viene eliminato nella eventualità che l'acqua venga a contatto con la malta: se malta è poco porosa, la carbonatazione procede lentamente (può avvenire che, anche dopo decine di anni, la malta di una muratura presenti nel suo interno quantità discrete di calce non ancora carbonatata).

Se invece la malta è molto porosa, anche se la calce è carbonatata completamente, risulta poco resistente dal punto di vista meccanico.

Sulla base alla natura del legante e del processo di presa e di indurimento, le malte si distinguono in: malte a base di grassello di calce; malte a base di grassello e materiali pozzolanici; malte a base di gesso; malte a base di leganti idraulici; malte a base di leganti argillosi; malte a base di leganti organici; malte a base di più leganti.

Gli aggregati possono essere costituiti da: sabbia: di fiume, di cava (fossili); di litorale; rocce frantumate; materiali rocciosi a comportamento idraulico (es. pozzolana); cocciopesto; frammenti di malte da reimpiego. Altri componenti di natura organica e/o inorganica possono essere presenti, eventualmente, per conferire all'impasto caratteristiche particolari: paglia, pula, crine animale, carbone, sterco animale, polvere di vetro, limatura di ferro, scorie metallurgiche, resine naturali, sostanze proteiche, *etc.*

I fattori che influiscono sul comportamento dell'impasto sono i seguenti: caratteristiche dei costituenti, loro rapporto quantitativo, reciproca aderenza, esigenze a volte contrastanti tra stato fresco ed indurito. Nella Tab. 33 vengono riportate alcune caratteristiche relative alla malta di calce aerea.

Tabella 33 – Esempio di caratteristiche compositive e tecniche relative alla calce aerea.

| | Legante | Inerte passivo | Inerte attivo |
|----------------------------|---|-------------------------|------------------------------|
| Malta di calce aerea | 0,4-0,5 m ³ grassello di calce | 1 m ³ sabbia | 0,3 m ³ pozzolana |
| Natura del legante | Ca(OH) ² | | |
| pH | basico | | |
| Stato fisico | pronto all'uso | | |
| Densità del prodotto umido | ~1300 kg/m ³ | | |
| Resa per mm di spessore | ~0,3 kg/m ² | | |
| caratteristica principale | naturale | | |

N.B.: da 1 kg di CaO si ottengono 1,32 kg di Ca(OH)₂ (peso specifico 2,2), corrispondenti a un volume totale di 0,60 litri (*i.e.*, 1,32/2,2), da cui si può calcolare il peso specifico del grassello = 1,36.

1.5 Malte da intonaci

L'intonaco è tradizionalmente una malta composta da una parte legante (indurente) che ingloba sabbia di granulometria selezionata con diametro massimo generalmente non superiore ai 2 mm. Negli intonaci moderni, inoltre, sono presenti sostanze additive (ad esempio cellulosa, amido, fumo di silice, *etc.*) aggiunte con lo scopo di modificare le caratteristiche dell'intonaco. Gli intonaci si distinguono in base al legante usato: *i*) intonaco a base di calce, dove l'unico legante è la calce idrata; *ii*) intonaco calce-cemento, dove il legante è una miscela di calce idrata e cemento portland, con prevalenza di calce; *iii*) intonaco cemento-calce, dove il legante è una miscela di calce idrata e cemento portland, con prevalenza di cemento; *iv*) intonaco a base di gesso, dove il legante è esclusivamente gesso; *v*) intonaco a base di argilla, dove l'unico legante è l'argilla.

La sabbia utilizzata nell'intonaco può essere calcarea o silicea, di provenienza fluviale (naturale) o derivante da macinazione.

L'intonaco, più correttamente detto *corpo d'intonaco*, forma un rivestimento compatto composto di più strati, ognuno con caratteristiche e funzioni diverse, che va a coprire la muratura con spessore generalmente compreso tra 1,5 e 2 cm; in casi particolari lo spessore può raggiungere anche i 10 cm.

Il primo strato a contatto con la muratura si chiama *rinzafo* o *abbozzo*; esso ha il compito di *ponte di adesione* tra il corpo d'intonaco e la muratura; viene applicato in maniera non uniforme fino al rivestimento del 60-80% circa della muratura: con la sua granulometria grossolana crea delle zone ruvide che serviranno da aggrappante per gli strati successivi. Tra i vari strati dell'intonaco, il rinzafo è quello che presenta le più elevate resistenze a sollecitazioni fisiche.

Il secondo strato è definito *arriccio* o *arriciato* o *intonaco rustico*, ha una granulometria media (circa 1,5 mm di diametro massimo) e viene applicato in spessori che variano da 1,5 a 2 centimetri, rivestendo così il ruolo di vero e proprio scheletro di tutto il sistema intonaco. Il suo principale compito è di uniformare la superficie delle murature, andando ad eliminare tutti gli eventuali difetti di planarità e verticalità, e, dato lo spessore, di barriera protettiva nonché di struttura portante per gli strati successivi (intonaco di finitura o sistema collante-piastrella).

L'ultimo strato, detto *intonachino* o *velo* o intonaco civile (la sua applicazione è generalmente definita *stabilitura*) ha generalmente due funzioni: proteggere l'intonaco e renderlo esteticamente gradevole. Ha una granulometria fine, di diametro massimo inferiore agli 800 micron, ed il suo spessore di applicazione è inferiore ai 3 millimetri. Nell'antichità quest'ultimo strato era solitamente realizzato con colorante, acqua e calce, mentre oggi vi sono numerose tipologie di pitture ed intonaci protettivi già rifiniti.

Da ricordare infine il fenomeno della possibilità formazione di "grumi" nell'intonaco: può verificarsi che alcuni grumi di calce viva finiscano con lo spegnersi dopo l'impiego, producendo con il loro aumento di volume rigonfiamenti e disgregamenti, spesso circolari. Questo è il "*Fenomeno dei Calcinaroli*" e si presenta quando si usa grassello non invecchiato o calce idrata difettosa.

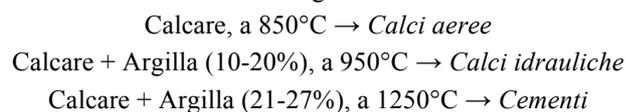
1.6 Calci idrauliche

Sono definite *calci idrauliche perché* la presa e l'indurimento di queste calci sono dovuti all'acqua. La roccia da cui si ricavano è costituita sia dal calcare che dall'argilla. I calcari contenenti piccole percentuali di argilla vengono detti *marne* o *calcari marnosi*.

L'argilla è importante perché contiene silice, ossidi di ferro e di alluminio. La calce idraulica si ottiene per cottura delle *marne*. A seconda della percentuale di argilla, della temperatura e tempo di cottura si possono ottenere diverse qualità di calci. Per temperature attorno agli 850 °C si ottiene una calce simile alle calci aeree magre (non c'è reazione degli ossidi di calcio con i costituenti dell'argilla).

Per temperature superiori (900 °C) iniziano le reazioni dell'ossido di calcio con gli ossidi di ferro, silicio ed alluminio per dare luogo ai silicati ed alluminati che rendono "idraulica" la calce. La presa non avviene più per carbonatazione dell'idrossido di calcio con l'anidride carbonica, ma per idrolisi dei complessi sali silicati, alluminati e ferriti. La classificazione delle calci idrauliche è basata sull'*indice di idraulicità* $[CaO/(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)]$ del prodotto cotto, che deve essere compreso tra 0,10 e 0,65.

È noto che dal calcare si ricava CaO e dall'argilla gli ossidi SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Si può rappresentare la formazione delle calci aeree, idrauliche e dei cementi col seguente schema:



È importante quindi considerare il rapporto tra i componenti dell'argilla (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃) e del calcare (CaO) per definire le caratteristiche di idraulicità (capacità di fare presa in presenza di acqua) del prodotto finale.

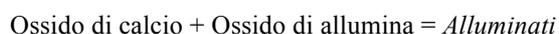
1.7 Tipologie

La calce idraulica può essere *naturale* o *artificiale*; le norme prevedono anche altre categorie di calci

idrauliche che possiamo definire di *miscela*.

Calce idraulica naturale. Si distinguono due tipologie: *i*) la calce idraulica naturale in polvere; *ii*) la calce eminentemente idraulica naturale in polvere.

Vengono ottenute dalla cottura di marne naturali e successivo spegnimento e macinazione. Nel caso in cui il carbonato di calcio (CaCO_3) nella sua composizione mineralogica, presenta contenuti argillosi in quantità variabili (per residuo di calce libera superiore al 15%), dopo cottura fino a 1250° della marna, (vedi normativa vigente EN459-1) si ottiene una calce capace di indurire anche in presenza d'acqua. Questa è definita come Calce Idraulica Naturale "NHL" ottenibile solo dal calcare marnoso lavorabile in zolle o in polvere e mai in grassello, altrimenti reagendo con l'acqua, indurirebbe direttamente nella fase di spegnimento. L'idratazione deve avvenire, per nebulizzazione, in maniera controllata durante la fase di spegnimento della calce viva mantenuta a circa 120° . L'idraulicità è data da componenti mineralogici specifici, in particolar modo dagli elementi vetrosi AS presenti nella marna, trasformati ed usati come i silicati e gli alluminati. Questi composti chimici si ottengono in una NHL dal legame che avviene in fase di cottura tra l'Ossido di calcio presente nel calcare marnoso e la presenza nello stesso di Ossido di allumina e Ossido di silice data dalla componente argillosa; il tutto si trasforma durante la cottura:



La calce libera che influisce anche sull'indice: NHL 2, NHL3,5, NHL5: rappresenta la quantità di Ca(OH)_2 (portlandite) in eccesso e non combinato in fase di cottura come visto precedentemente. Più è alta la presenza di calce libera più bassa sarà la resistenza meccanica e il livello di idraulicità.

Calce idraulica artificiale. Si distinguono due tipologie: *i*) la calce idraulica artificiale in polvere; *ii*) la calce eminentemente idraulica artificiale in polvere. Vengono ottenute dalla cottura di mescolanze intime ed omogenee di calcare e materie argillose e successivo spegnimento e macinazione.

Calce idraulica di miscela. Si distinguono due tipologie: *i*) calce idraulica artificiale pozzolanica in polvere; *ii*) calce idraulica artificiale siderurgica in polvere. Le proprietà idrauliche sono dovute nel primo caso ai prodotti di reazione fra pozzolana e la calce (cemento pozzolanico) nel secondo caso ai prodotti di idratazione della scoria granulare attivata alla presenza dell'idrossido di calcio (attività idraulica latente).

Per le calci idrauliche artificiali la cottura avviene a temperature relativamente "basse", per cui viene richiesta una perfetta mescolanza dei componenti per favorire le reazioni allo stato solido.

La calce idraulica artificiale pozzolanica è ottenuta dalla macinazione di pozzolana e calce aerea idratata. In questo caso il fenomeno di indurimento non è più causato da uno o più componenti che reagiscono con l'acqua (come nel caso delle calci idrauliche normali), ma da reazioni che avvengono tra calce e pozzolana in presenza d'acqua. La pozzolana rappresenta un materiale incoerente, essenzialmente vetroso, originatosi dal rapido raffreddamento della lava proiettata in aria durante una eruzione vulcanica (materiale vulcanoclastico), a base prevalentemente di SiO_2 e in quantità minori di Al_2O_3 [tale che: $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{CaO} \geq 1,5$]. La composizione mineralogica delle pozzolane è mal definita; molto varia è quella chimica: predominano la silice e l'allumina (60-90%); le pozzolane hanno fondamentalmente carattere acido; sono in grado di fissare calce formando composti di tipo idraulico. Per questa loro proprietà, impastate con calce (generalmente nella proporzione di 3:1), formano malte, adatte come leganti idraulici e resistenti all'azione di acque aggressive. Altre sostanze *artificiali* presentano caratteristiche pozzolaniche, fissano cioè la calce, e trovano impiego a volte in sostituzione della pozzolana (soprattutto materiali argillosi calcinati tra 600 e 900°C , ceneri uscenti dai camini di centrali termoelettriche alimentate a carbone *etc.*).

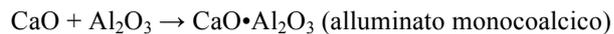
La calce idraulica artificiale siderurgica in polvere è ottenuta dalla macinazione di calce aerea idrata e loppe basiche granulate (scorie di altoforno ottenute nella produzione della ghisa). Le proprietà idrauliche sono dovute ai prodotti di idratazione della scoria granulare attivata dalla presenza dell'idrossido di calcio (*attività idraulica latente*). Dal punto di vista chimico si devono verificare le seguenti condizioni: $\text{MgO} \leq 5\%$, perdita al fuoco (LOI) $\leq 5\%$, residuo insolubile (in HCl) $\leq 2,5\%$.

CAPITOLO 2 - PRODUZIONE

2.1 Cottura

Per le calce idrauliche vere e proprie, il materiale di partenza, costituito da calcare impuro per argilla, viene frantumato e cotto alla temperatura di circa 1000- 1100 °C e pertanto alquanto superiore a quella che si realizza nella normale cottura della calce aerea.

La cottura avviene in forni a tino verticali dello stesso tipo di quelli utilizzati per la preparazione della calce aerea. Intorno ai 900 °C si ha la decomposizione termica del calcare (CaCO₃) in calce viva (CaO) e anidride carbonica e dei silicati idrati di alluminio costituenti l'argilla. Intorno ai 1000-1100° invece, i prodotti della decomposizione dell'argilla si legano con l'ossido di calcio (CaO):



Rispetto ai cementi il silicato tricalcico non si forma poiché la sua formazione si ha solo per temperature sopra i 1250 °C. La calce viva residua, subirà la stessa reazione di spegnimento che si ha per la calce aerea per produrre la calce spenta o idrossido di calcio (Ca(OH)₂). La calce risultante sarà così composta da:

- Parte attiva
 - 60-70% di Ca(OH)₂
 - 10-20% di frazione idraulica
 - 2CaO•SiO₂
 - CaO•Al₂O₃
 - 5-10% di CaO
- Parte inerte: 10-30% di incotto (materiale che non ha reagito e fungerà da inerte)

2.2 Estinzione

In questa operazione, analoga a quella effettuata per le calce aeree, si deve realizzare l'esclusiva idratazione dell'ossido di calcio, evitando cioè la idratazione di silicati e alluminati di calcio formati durante la cottura. Per tale motivo la estinzione della calce idraulica è una delle fasi più delicate della produzione. Si effettua una frantumazione della calce, seguita da una idratazione con acqua strettamente necessaria e sufficiente, della durata di alcune ore in tamburi rotanti idratatori), a temperatura attorno ai 100°C. Il materiale viene quindi stagionato (dove la stagionatura rappresenta il tempo necessario per completare la idratazione del CaO con l'acqua trattenuta per capillarità) e poi frantumato e sottoposto a macinazione in molini a sfere, così da ottenere un prodotto di elevata finezza. Da notare che il tempo di stagionatura può essere diminuito operando in modo che la idratazione si completi durante la macinazione.

Per alcuni tipi di calce idraulica (in conseguenza della elevata percentuale di argilla presente nel calcare e della temperatura di cottura relativamente ridotta, per cui non tutta la CO₂ viene espulsa), la *estinzione* non risulta necessaria in quanto il CaO libero è presente in quantità insignificanti: il prodotto può quindi essere direttamente macinato e insaccato.

2.3 Prove e requisiti

Le "prove" relative alle calce idrauliche in polvere (simili a quelle previste per i cementi) si possono suddividere in *prove chimiche, fisiche e meccaniche*.

2.3.1 Prove chimiche.

Consistono in analisi eseguite con le moderne tecnologie (*cf.* Harris, 2011). I requisiti principali richiedono che MgO non debba superare il 5% in peso, con carbonati ≤ 10%.

2.3.2 Prove fisiche.

1) *Granulometria*. La granulometria deve rispettare la percentuale di passante ai setacci indicata dalle norme per garantire una buona reattività con l'acqua di impasto: infatti una prevalenza di grumi grossolani sarebbe deleteria in fase di indurimento poiché la parte interna dei grumi più grossi rispetto alla massa più fine reagirebbe in ritardo con l'acqua e si verificherebbe un ulteriore aumento di volume quando il conglomerato o la pasta sta già indurendo: questo provocherebbe la comparsa di bottaccioli, crepe e/o fessure. Le determinazioni granulometriche (*finezza* del prodotto) vengono eseguite mediante setacciatura: le calce idrauliche in polvere, tipo “fiore di calce” devono dare un residuo al vaglio da 900 maglie/cm² < 1% e dare un residuo al vaglio da 4900 maglie/cm² < 5%; la calce da costruzione deve dare un residuo al vaglio da 900 maglie/cm² < 2% e dare un residuo al vaglio da 4900 maglie/cm² < 15%.

2) *Tempo di presa*. Si definisce tempo di presa l'intervallo di tempo che intercorre tra l'inizio dell'operazione dell'impasto e l'inizio della brusca diminuzione della plasticità dello stesso. Viene richiesto che l'inizio della presa sia compreso tra 2 e 6 ore dall'impasto, e la fine tra 8 e 48 ore.

2) *Prova di stabilità di volume* La prova viene eseguita esponendo per un dato tempo ad una data temperatura (ad esempio 1400°C) un campione del materiale (v. § 9.5.4 del Cap. 9). Sulla base delle dimensioni iniziali e finali si possono ricavare le variazioni lineari o di volume.

Prove meccaniche

Si basano sulla preparazione di malte speciali (“*normali*”) con le quali vengono formati dei provini di trazione e di compressione che vengono “provati” dopo 28 giorni dall'impasto. I requisiti minimi di resistenza (kg/cm²) sono: 5 e 50 (trazione e compressione, rispettivamente) per la calce idraulica, e 50 e 100 per calce “eminamente” idraulica (cf. § 5.1.1).

2.4 *Cemento Romano (o cemento naturale rapido)*

Il cemento naturale a presa rapida, chiamato impropriamente anche “cemento romano”, è stato il primo cemento nel senso moderno del termine e, all'epoca della sua scoperta ha costituito una vera e propria rivoluzione. Con i *Cementi Romani (o Naturali o Parker)* sono state realizzate molte costruzioni del XIX secolo (cf. Gorla, 1976). I cementi naturali furono molto apprezzati per quattro ragioni principali: la rapidità di presa, la resistenza, l'estetica e la durabilità.

Dopo le malte romane (un mix di sabbia, calce e pozzolana) in architettura non sono stati fatti passi avanti nell'ambito dei leganti idraulici fino alla fine del XVII secolo. Fu in Inghilterra che vennero condotte le prime esperienze: Parker, nel 1796, depositò un brevetto sulla cottura dei noduli di una marna chiamata septaria. Questa invenzione è stata eccezionale perché ha dimostrato che un legante altamente idraulico (comparabile al mix calce e pozzolana) poteva essere ottenuto attraverso la semplice cottura (a bassa temperatura, circa 800°C) di un calcare fortemente impuro, senza necessità di spegnere (idratare) la pietra cotta, ma semplicemente macinandola. All'inizio del XIX secolo, questo processo si diffuse in tutta l'Europa continentale e questo tipo di cemento fu chiamato “*cemento romano*”. Da notare che il termine «romano» risulta essere tuttavia improprio in quanto non si tratta affatto della riscoperta delle malte romane.

All'epoca, questo tipo di cemento veniva chiamato indistintamente: *cemento naturale*, *cemento rapido*, *cemento romano* e altresì come *stucco-cemento*. Ciò ha generato molta confusione. La denominazione più corretta è “*Cemento Naturale Rapido*”.

Il successo crescente a partire da metà alla fine del XIX secolo si spiega perché: *i*) offre una soluzione economica e durabile per la decorazione delle facciate; *ii*) imita perfettamente la pietra senza averne gli stessi costi e presenta un colore caldo, da giallo ocre a bruno; *iii*) viene utilizzato direttamente su strati in laterizio sia in stampi prefabbricati che come calcestruzzo a imitazione della pietra; *iv*) le sue proprietà idrauliche permettono di trovare soluzioni efficaci per le opere a contatto con l'acqua; *v*) permette l'avvio del settore della prefabbricazione, soprattutto quello delle tubature dell'acqua: le tubature costruite con cemento naturale hanno una resistenza maggiore alle acque aggressive rispetto a quelle a base dei primi cementi artificiali Portland; *vi*) è semplice da fabbricare.

I requisiti (prescrizioni) relativi al cemento romano sono: 1) $\text{SiO}_2 \leq 2,5\%$; 2) residuo sul setaccio da 900 maglie/cm² $\leq 2\%$; 3) tempo di presa: inizio $\geq 1'$; fine $\leq 30'$; 4) invariabilità di volume; 5) resistenza dopo 7 giorni: a trazione $\geq 13 \text{ kg/cm}^2$, a compressione $\geq 130 \text{ kg/cm}^2$. Da notare che le modalità di prova sono analoghe a quelle per i cementi, salvo la confezione dei provini di trazione e compressione per i quali viene utilizzata la cosiddetta “pasta normale”, anziché la “malta normale”.

CAPITOLO 3 - I CEMENTI

In edilizia con il termine *cemento*, o più propriamente *cemento idraulico* (cf. Collepari, 1991), si intende una varietà di materiali da costruzione, noti come *leganti idraulici*, che miscelati con acqua sviluppano proprietà adesive (proprietà idrauliche).

La pasta cementizia o *boiaccia*, cemento più acqua, viene impiegata come legante in miscela con materiali inerti come sabbia, ghiaia o pietrisco.

- 1) Nel caso in cui la pasta di cemento si misceli con un aggregato fino (sabbia) si ha la *malta di cemento*;
- 2) nel caso in cui alla pasta di cemento si uniscano aggregati di diverse dimensioni (sabbia, ghiaietto e ghiaia), secondo una determinata curva granulometrica, si ottiene il *calcestruzzo*;
- 3) nel caso in cui il calcestruzzo venga accoppiato con un'armatura costituita da tondini di acciaio, opportunamente posizionati, si ha il *calcestruzzo armato* (indicato erroneamente con il nome di cemento armato). Con la normativa del 1971 prende il nome di conglomerato cementizio armato.

Le disposizioni vigenti inoltre, a seconda della varietà dei requisiti a cui soddisfano, suddividono i leganti idraulici in: *cementi al alta resistenza*, *cementi normali*, *agglomerati cementizi*.

3.1 Evoluzione normativa in Italia

Fino al 1993 in Italia era in vigore il decreto ministeriale 3 giugno 1968 e s.m.i. recante le norme sui requisiti e sulle modalità di prova dei cementi.

Con l'avvento delle regole comunitarie nell'Unione Europea in Italia è entrata in vigore la UNI EN 197-1, che raccoglie in un'unica classificazione tutte le tipologie di cemento prodotte fino ad allora nei vari Paesi membri. Per la normativa europea i requisiti fondamentali dei cementi sono la composizione e la classe di resistenza normalizzata (a 28 gg), espressa in MPa con riferimento alla resistenza a compressione iniziale (a 7 giorni per il 32,5N e a 2 giorni per le altre classi).

La UNI EN 197-1 prevede 5 tipi di cemento, 27 sottotipi e 6 classi di resistenza. Pertanto secondo la norma sono producibili 162 (27×6) cementi.

Con l'entrata in vigore della norma UNI EN 197-1 si è complicata la nomenclatura relativa ai cementi. Infatti la norma impone che sulla confezione del cemento compaia, per l'identificazione esatta, un codice alfanumerico costituito da: la sigla 'CEM', seguita da tipo, sottotipo, classe di resistenza normalizzata e tipo di indurimento iniziale (se rapido è riportata la lettera R se ordinario è riportata la lettera N). Nel caso di cementi a basso calore di idratazione deve essere riportata anche la sigla LH. Pertanto il codice del cemento Portland 325 a resistenza iniziale ordinaria è ora “CEM I 32,5N”.

3.2 Tipi di cemento

Quindi esistono diversi tipi di cemento, differenti per la composizione, per le proprietà di resistenza e durevolezza e quindi per la destinazione d'uso.

Dal punto di vista chimico si tratta in generale di una miscela di silicati di calcio e alluminati di calcio, ottenuti dalla cottura ad alta temperatura di calcare e argilla oppure di marna (in questo caso si parla di cementi naturali).

Il materiale ottenuto denominato *clinker di Portland*, viene finemente macinato e addizionato con gesso nella misura del 4-6% con la funzione di ritardante di presa [ettringite primaria, cioè silico alluminato di calcio: $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26(\text{H}_2\text{O})$].

Nota: il clinker è il componente base per la produzione del cemento. Le materie prime per la produzione di clinker sono minerali contenenti: ossido di calcio (CaO), generalmente ricavato da calcare, ossido di silicio (SiO₂), ossido di alluminio (Al₂O₃), ossido di ferro (Fe₂O₃) e ossido di magnesio (MgO). L'estrazione del minerale avviene in cave poste nelle vicinanze dei luoghi di produzione in quanto il costo dell'eventuale trasporto è molto elevato in relazione al valore del carico. In genere la composizione del minerale è adatta di per sé a produrre il clinker, ma in taluni casi è invece necessario aggiungere altre sostanze quali argilla e calcare. È possibile anche aggiungere sabbia per poter regolare il modulo silicico, mentre per il modulo dei fondenti possono essere utilizzati materie recuperabili che contengono ossido di ferro (Fe₂O₃) o ossido di alluminio (Al₂O₃). Il clinker di cemento portland è un materiale a comportamento idraulico che deve essere composto da almeno due terzi in massa di silicati di calcio: tricalcico (3CaO·SiO₂) e bicalcico (2CaO·SiO₂). La parte rimanente contiene ossido d'alluminio (Al₂O₃) principalmente sotto forma di alluminato tricalcico (3CaO·Al₂O₃), ossido di ferro (Fe₂O₃) principalmente sotto forma di ferrite alluminato tetracalcico (o brownmillerite 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃) e altri ossidi. I quattro costituenti principali del clinker in letteratura sono indicati rispettivamente con i nomi di: alite, belite, celite, e fase ferrica. Il rapporto in massa CaO/SiO₂ non deve essere minore di 2,0. Il tenore di ossido di magnesio (MgO) non deve superare il 5,0% in massa. Nella produzione del cemento, successivamente alla cottura e alla preparazione del clinker, si aggiungeranno in seguito altre sostanze di minor valore rispetto al clinker stesso (quali ad esempio i residui di fonderia e di acciaieria, la cosiddetta loppa di altoforno) che porteranno il cemento ai valori di resistenza desiderati, conseguendo consistenti risparmi nei costi di produzione.

Tale miscela è commercializzata col nome di cemento Portland; questo una volta miscelato con acqua si idrata e solidifica progressivamente. Il *cemento Portland* è alla base di quasi tutti i tipi di cemento attualmente utilizzabili in edilizia. L'unico che fa eccezione è il cemento alluminoso, che però non è preso in considerazione dalla UNI EN197-1. Dal cemento Portland miscelato con le varie aggiunte disponibili sul mercato in proporzioni variabili. Ma fissate dalla suddetta norma si ottengono tutti gli altri tipi e sottotipi di cemento.

I cementi comuni conformi alla UNI EN 197-1 sono suddivisi in cinque tipi principali:

I → cemento Portland con una percentuale di *clinker* pari ad almeno il 95%: sigla sottotipo: nessuna;

II → cemento Portland composito (previsti 19 sottotipi) con una percentuale di *clinker* di almeno il 65%, il cemento Portland composito che ha le seguenti denominazioni in funzione della tipologia delle aggiunte:

Cemento Portland alla loppa (S): sigla sottotipi: II A/S, II B/S;

Cemento Portland ai fumi di silice (D): sigla sottotipi: II A/D;

Cemento Portland alla pozzolana: sigla sottotipi (P=naturale Q=calcinata): II A/P, II B/P, II A/Q, II B/Q;

Cemento Portland alle ceneri volanti (V=silicee; W=calcaree): sigla sottotipi: II A/V, II B/V, II A/W, II B/W;

Cemento Portland allo scisto calcinato (T): sigla sottotipi: II A/T, II B/T;

Cemento Portland al calcare (L e LL): sigla sottotipi: II A/L, II B/L, II A/LL, II B/LL

Cemento Portland composito: sigla sottotipi: II A/M, II B/M;

III → cemento d'altoforno con una percentuale di loppa d'altoforno (S) dal 36 al 95% (previsti 3 sottotipi): sigla sottotipi: III A, III B, III C

IV → cemento pozzolanico con materiale pozzolanico (P e Q) dall'11 al 55% (previsti 2 sottotipi): sigla sottotipi: IV A, IV B

V → cemento composito ottenuto per simultanea aggiunta di *clinker* di cemento Portland (dal 20 al 64%), di loppa d'altoforno (dal 18 al 50%) e di materiale pozzolanico (dal 18% al 50%) (previsti 2 sottotipi): sigla sottotipi: V A, V B

Nei diversi cementi è ammesso un contenuto di costituenti secondari (fillers o altri materiali) non superiore al 5%.

3.2.1 Cemento Portland

Si ottiene per cottura di marne o miscele di marne contenenti 22-24% di argilla. La composizione media risulta: SiO₂ 22÷24%; Al₂O₃+Fe₂O₃ 7÷11%; CaO 63÷67%. Inoltre presenta "indice di idraulicità" $[CaO/(SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3)] \approx 2$, "modulo dei silicati" $[SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)] > 2$ e "modulo dei fondenti" (Al_2O_3/Fe_2O_3) da 0,5 a > 1 (rapporti % in peso).

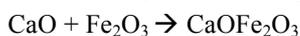
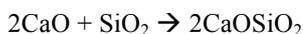
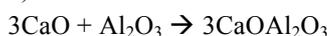
Da notare che la composizione di tali cementi è simile a quella di calce idrauliche non ancora estinte e quindi contenenti ancora CaO libero che richiede la estinzione. Al contrario il cemento non contiene calce libera e quindi non richiede estinzione. Tale differenza, che evidentemente non è dovuta alla composizione chimica, è funzione della differente temperatura di cottura, molto più elevata nel caso del cemento. In ogni caso, le proprietà del cemento si possono ricavare dalla conoscenza di diagrammi binari e ternari che illustrano i campi di stabilità delle varie fasi che si riscontrano in funzione della composizione.

Questi tipi di cementi possono essere descritti da vari sistemi di fase (Fig. 31-34). Ad ogni modo i componenti fondamentali (Thomas *et al.*, 2003 e bibliografia citata) sono: alite (3CaOSiO_2 , o **3CS**), belite (2CaOSiO_2 , o **2CS**), e celite ($3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$, o **3CA**).

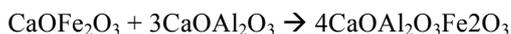
3.2.2 Reazioni di formazione dei clinker

Se si analizza il processo di produzione, cioè il processo di cottura al forno, si ha che le prime reazioni hanno inizio nei seguenti range di temperatura:

1) $1000 \div 1100 \text{ }^\circ\text{C}$



2) $1100 \div 1200 \text{ }^\circ\text{C}$



3) $1250 \div 1480 \text{ }^\circ\text{C}$



La composizione finale sarà costituita dalle seguenti percentuali in peso:

- 50% di 3CaOSiO_2 (silicato tricalcico, *alite*)
- 25% di 2CaOSiO_2 (silicato bicalcico, *belite*)
- 12% $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ (alluminato tricalcico, *celite*)
- 8% $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ (alluminato ferrito tetracalcico, *brownmillerite*)

3.2.3 Sistema CaO-SiO₂

Rappresenta il sistema binario più importante, in quanto il 75% del cemento Portland è costituito da due silicati di calcio, il silicato tricalcico (C_3S , 3CaOSiO_2) e il silicato bicalcico (C_2S , 2CaOSiO_2 , *cf.* Fig. 31 e MacLaren & White, 2003). C_3S è in equilibrio con CaO in un intervallo di temperatura tra 1250°C e 2200°C . In questo intervallo non si ha fase liquida, per cui il silicato tricalcico non può essere ottenuto da masse fuse, ma solo mediante reazioni allo stato solido. Il silicato bicalcico C_2S presenta allo stato solido in tre forme allotropiche: α , β e γ . La prima è stabile tra il punto di fusione (2130°C) e 1420°C . A 1420°C si ha la trasformazione nella fase β che è stabile sino a 675°C ; a temperature inferiori è stabile la fase γ (non presente nel diagramma di Fig. 31). La trasformazione della fase β nella fase γ avviene con un notevole aumento di volume che comporta una conseguente polverizzazione della massa. I due silicati, che formeranno almeno il 75% del cemento (cottura $> 1250^\circ\text{C}$), sono il silicato tricalcico e il silicato bicalcico. Al limite inferiore dell'intervallo di temperatura $1250 \div 2200^\circ\text{C}$, la formazione del silicato tricalcico avviene con una cinetica estremamente lenta, in quanto la reazione coinvolge due fasi solide (Fig. 31): la formazione di questa fase a temperature attorno ai $1200 \div 1400^\circ\text{C}$ può richiedere giorni di cottura, con ovvi svantaggi economici. D'altra parte, al limite superiore del diagramma di Fig. 31, si evidenzia la produzione di un fuso a una temperatura di 2200°C , limite poco realizzabile mediante i comuni impianti.

Per questi motivi, al sistema viene addizionato ossido di alluminio, con funzioni di fondente allo scopo di abbassare la temperatura di formazione del silicato tricalcico. Infatti si forma una nuova struttura cristallina dove il C_3S ha la capacità di accogliere dal 4 al 7% di Al_2O_3 (C_3A , come isomorfo dell'ossido di silicio).

La stabilità risulterà mutata e si avrà un abbassamento della temperatura di fusione, grazie all'aggiunta di allumina.

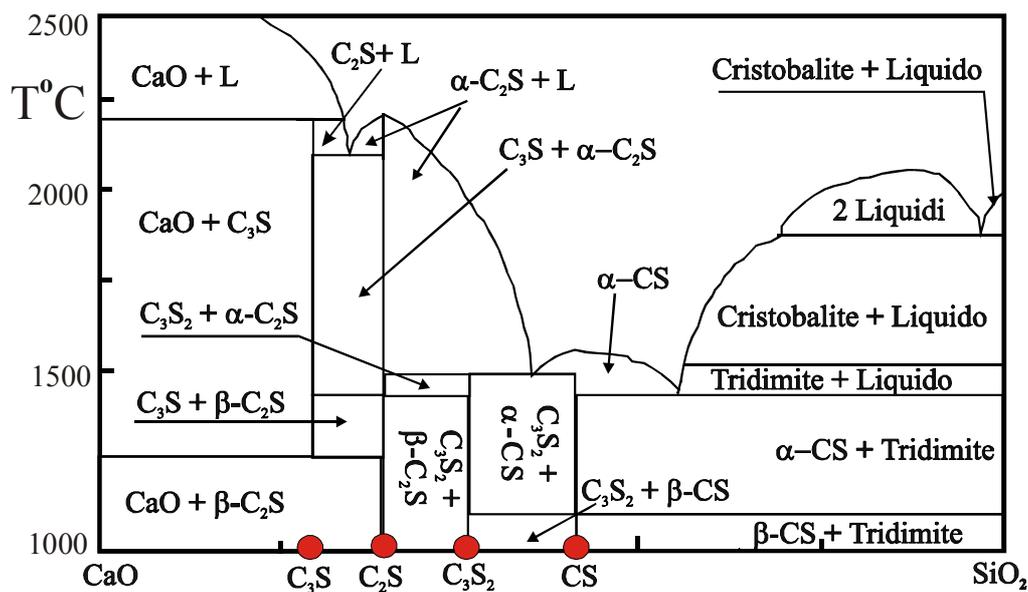


Fig. 31 - Diagramma di stato binario CaO-SiO₂. La regione di interesse è compresa tra 0 e 30% di silice, dove si ha la formazione di silicato tricalcico (MacLaren & White, 2003). Simbologia: C₃S= silicato tricalcico; C₂S = silicato bicalcico; CS = calcio silicato (wollastonite); C₃S₂ = calcio silicato (rankinite).

3.2.4 Sistema CaO-Al₂O₃

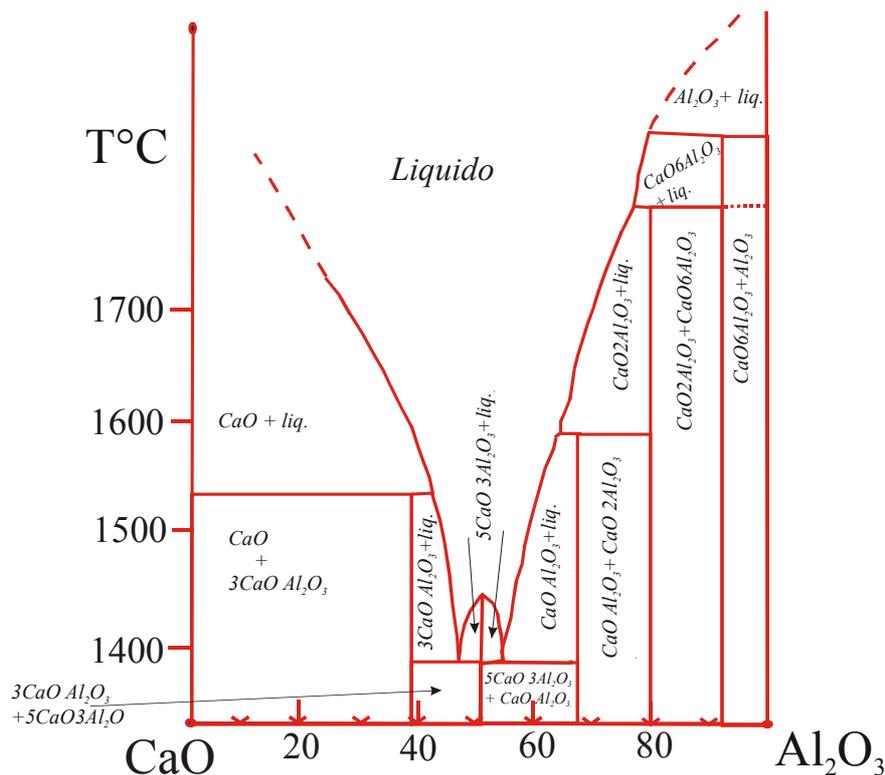
In questo sistema binario (Fig. 32) compaiono quattro composti intermedi: 3CaOAl₂O₃ (3CA), 5CaO3Al₂O₃ (5C3A), CaOAl₂O₃ (CA), CaO2Al₂O₃ (C2A). Il primo è normalmente presente nel cemento Portland, mentre gli altri tre possono essere presenti nei cementi fusi. 3CA, a 1535°C si decompone in CaO e massa liquida. 5C3A fonde a circa 1450°C.

CA rappresenta il componente più importante dei cementi fusi e fonde a 1600°C. C2A si decompone come 3CA (cioè C + liquido) a 1765°C.

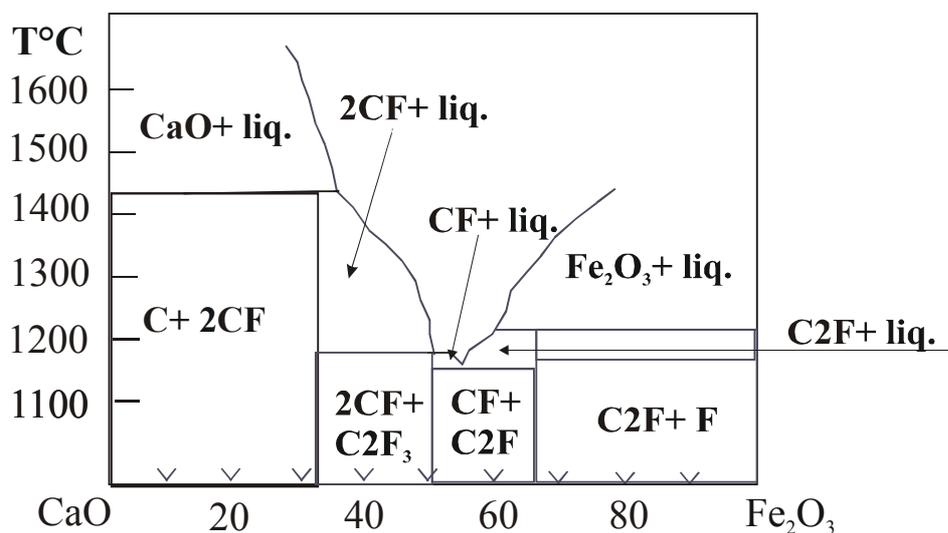
3.2.5 Sistema CaO-Fe₂O₃

Il sistema dà luogo a tre composti intermedi (Fig. 33) che si decompongono prima di fondere: 2CF (2CaOFe₂O₃), CF (CaOFe₂O₃) e C2F (CaO2Fe₂O₃). Da rilevare che 2CF entra a far parte del cemento Portland in soluzione solida con un composto ternario (v. 3.2.4). La temperatura di decomposizione è di 1435°C.

In particolare, il Portland ferrico è un particolare tipo di Portland caratterizzato da un modulo dei fondenti pari a 0,64, e si ottiene introducendo ceneri di pirite o minerali di ferro in polvere. Ciò significa che questo cemento è molto ricco di ferro e precisamente che presenta un numero uguale o pressoché uguale di atomi di ferro e di atomi di alluminio. In tali cementi tutta, o quasi tutta, l'allumina è contenuta nella fase ferrica e pertanto presenta percentuali di alluminato tricalcico (celite) bassissime o addirittura nulle. Poiché l'alluminato tricalcico è tra i costituenti del clinker quello che durante l'idratazione sviluppa più calore, i cementi Portland ferrici hanno la caratteristica di produrre poco calore durante l'idratazione e pertanto sono particolarmente adatti per gettate in climi caldi o per getti massivi (dighe, platee di fondazione, etc.). Grazie al loro ridotto tenore di alluminato tricalcico, i cementi Portland ferrici sono più resistenti dei normali Portland all'attacco solfatico. I cementi ferrici migliori sono quelli a basso modulo calcareo, essi contengono infatti una minor quantità di 3CaOSiO₂ (alite), la cui idratazione produce la maggior quantità di calce libera [(Ca(OH)₂].

Fig. 32 - Diagramma di stato CaO-Al₂O₃ (MacLaren & White, 2003).

In questo caso, poiché la calce libera è il componente maggiormente attaccabile dalle acque aggressive, questi cementi, contenendone una minor quantità, sono anche più resistenti all'azione delle acque aggressive. L'inconveniente di questi cementi è che proprio per il basso tenore di alluminato tricalcico, che è il più veloce tra i componenti del clinker a fare presa, si idratano più lentamente, con conseguente più lento sviluppo delle proprietà meccaniche.

Fig. 33 - Diagramma di stato CaO-Fe₂O₃

3.2.6 Sistema CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃

Il sistema è rilevante nella porzione ricca in CaO, dove è presente il composto 4CaOAl₂O₃Fe₂O₃ (*4CAF*) che forma una soluzione solida sia con *2CF* (2CaOFe₂O₃) (v. 3.2.3) che con *6CF2AF*. Quindi *4CAF* risulta una soluzione solida dei tre componenti.

3.2.7 Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Questo sistema ternario è importante per lo studio degli equilibri eterogenei (Fig. 34). Si notano qui due composti ternari, 2CAS (gehlenite) e CA_2S (anortite). È da rilevare il fatto che, mentre nel sistema binario CaO-SiO_2 , il silicato tricalcico (3CS) si può ottenere solo per reazione tra sostanze allo stato solido, nel caso del sistema ternario (Fig. 34) il silicato tricalcico si può separare anche da fase liquida, sia pure limitata a una zona molto ristretta. La temperatura minima alla quale è presente la fase liquida è di 1335°C , in prossimità del campo riguardante il cemento Portland e nel caso in cui esso sia costituito esclusivamente da CaO , SiO_2 e Al_2O_3 . Tale temperatura può diminuire sino a circa 1280°C nel caso di miscele in cui venga aggiunto anche Fe_2O_3 .

Per migliorare le caratteristiche del prodotto finito, al *clinker* viene aggiunto circa il 2% di gesso o di solfato di calcio e la miscela è finemente macinata. La polvere ottenuta è il cemento pronto per l'uso.

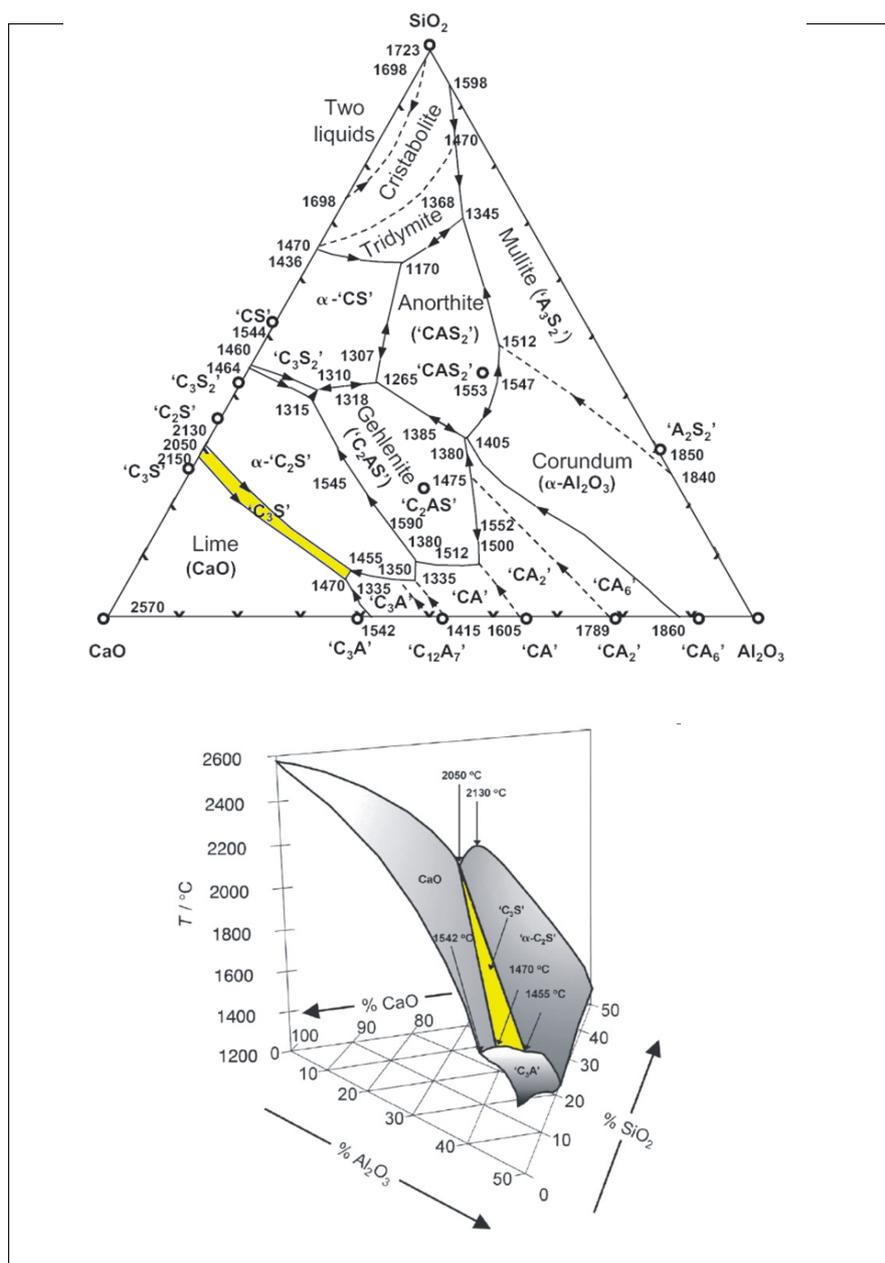


Fig. 34 - Diagramma di stato $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MacLaren & White, 2003). La zona prossima al vertice CaO rappresenta il campo di fase per la formazione del silicato tricalcico. Le temperature sono indicate in $^\circ\text{C}$.

3.2.8 Aspetti compositivi

Quando il cemento Portland viene miscelato con l'acqua, il prodotto solidifica in alcune ore e indurisce progressivamente nell'arco di diverse settimane. L'indurimento iniziale è provocato dalla reazione tra acqua, gesso e l'alluminato di tricalcico, a formare una struttura cristallina di alluminato di calcio idrato (CAH), ettringite (Aft) e monosolfato (Afm). Il successivo indurimento e lo sviluppo di forze interne di tensione deriva dalla più lenta reazione dell'acqua con il silicato di tricalcico, a formare una struttura amorfa chiamata silicato di calcio idrato (CSH gel). In entrambi i casi le strutture avvolgono e legano i singoli granuli di materiale presenti. Un'ultima reazione produce il gel di silice (SiO_2). Tutte e tre le reazioni sviluppano calore.

Con l'aggiunta al cemento di particolari materiali (calcare e calce) si ottiene il cemento plastico, di più rapida presa e maggiore lavorabilità. La malta preparata usando una miscela di cemento Portland e calce è nota come malta bastarda. Questo materiale è usato in particolare per rivestire le superfici esterne degli edifici (intonaco). Il cemento normale non si presta infatti ad essere spalmato.

Il cemento generalmente ha una composizione del tipo:

- 64% ossido di calcio
- 21% ossido di silicio
- 6,5% ossido di alluminio
- 4,5% ossido di ferro
- 1,5% ossido di magnesio
- 1,6% solfati
- 1% altri materiali, tra cui soprattutto acqua.

3.2.9 Struttura microscopica del cemento portland

Se si osserva un clinker (cioè il cemento come esce dal forno, non ancora macinato) in trasparenza o meglio ancora in riflessione, notiamo in esso tre masse o zone fondamentali (Fig. 35): Alite (3CS), Belite (2CS) e Celite (3CA).

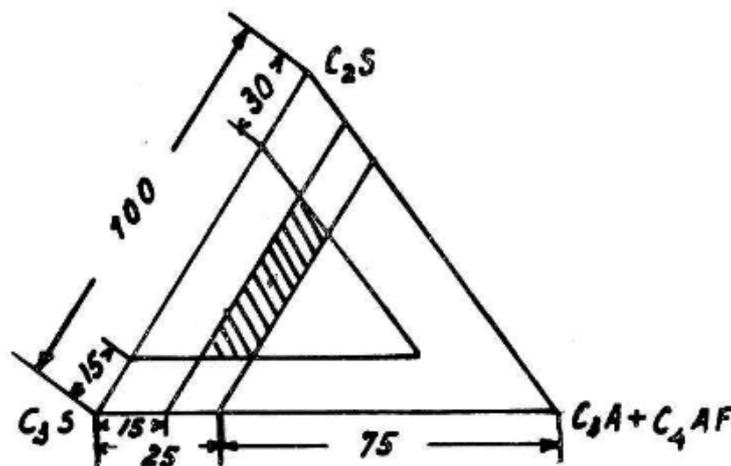


Fig. 35 - Sistema alite-belite-celite (+ 4CAF): campo compositzionale del cemento Portland.

In generale un cemento ricco in calce (66-67%) sarà ricco di alite e povero di belite. Un cemento relativamente povero in calce (63-64%) sarà invece ricco di belite e povero di alite. Se il cemento è relativamente ricco in allumina e ossido ferrico, la celite risulterà pure relativamente abbondante. Se l'allumina prevale sull'ossido ferrico, nella celite prevarrà il costituente scuro in riflessione (CA): l'inverso nel caso opposto. Strutture microscopiche dei cementi Portland e dei loro componenti vengono illustrate nella Fig. 36.

3.2.10 Caratteristiche tecniche dei costituenti.

Sono tali caratteristiche che, insieme alla proporzione dei costituenti stessi, determinano le proprietà del

cemento. L'alite (C_3S) dà luogo ad un rapido ed elevato indurimento: a un mese dall'impasto la maggior parte della resistenza meccanica a cui dà luogo si è già sviluppata. Nella sua reazione con l'acqua durante e dopo l'impasto ha luogo un certo sviluppo di calore che, se non ha importanza per le costruzioni ordinarie in quanto detto calore viene subito disperso, ne ha invece una notevole per i getti di calcestruzzo in grandi masse (es. dighe), per i quali la dispersione del calore è lentissima.

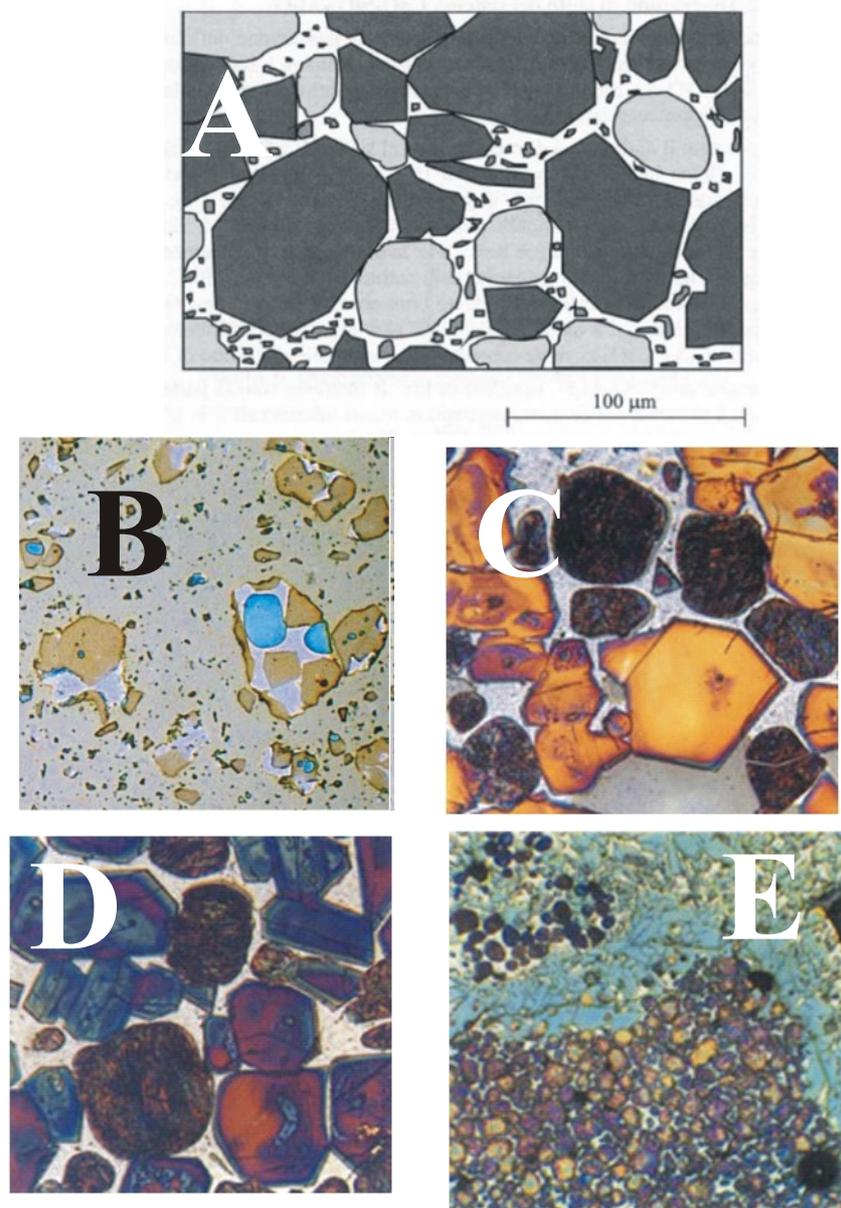


Fig. 36 - Schematizzazione di strutture di clinker di cemento portland. A): cristalli di alite (scuri con contorni spigolosi), di belite (grigi e arrotondati) e della matrice che li lega, costituita da fase ferrica (parte chiara) e da celite (piccoli cristalli grigio scuri). B): Micrografia di alite (color bruno), belite (blu), alluminato e ferrite (da grigio chiaro a bianco). C): Alite (bruno gialla con contorni spigolosi) in una matrice ben differenziata di C3A e C4AF. D): Alite (blu e bruna-rossiccia) in una matrice finissima costituita da alluminato e ferrite. E): Clinker contenente ampie concentrazioni di belite (giallo-ambra) e di alite con ampia diffusione di cristalli di varia grandezza e non uniforme distribuzione.

La *belite* (C_2S nella forma β ed eventualmente α , non però nella γ che non è idraulicamente attiva) dà luogo invece ad un indurimento lento. La resistenza meccanica finale non è certamente inferiore a quella raggiunta dall'alite. Perché la maggior parte di detta resistenza si sia sviluppata occorre però una stagionatura degli impasti di parecchi mesi.

Lo sviluppo di calore, in conseguenza della reazione con acqua, è più debole e più lento che nel caso dell'alite.

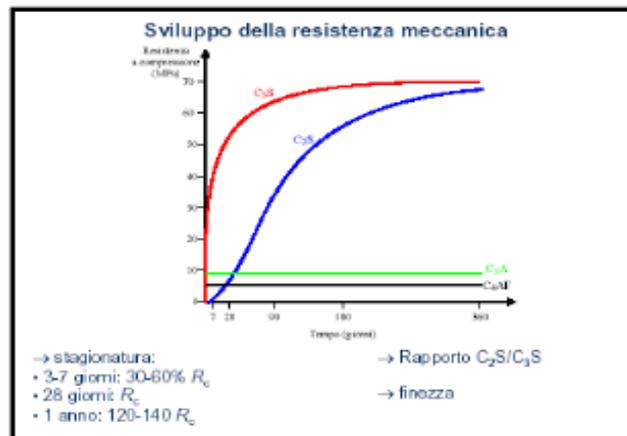


Fig. 37 - Schema relativo allo sviluppo della resistenza meccanica.

L'alluminato tricalcico (*celite*: 3CA) dà luogo ad un indurimento rapidissimo ma con limitata resistenza finale. Anche lo sviluppo di calore è notevole e rapido. Il composto 4CAF ha caratteristiche piuttosto incerte: comunque le sue proprietà idrauliche sono secondarie. È invece importante la sua azione di fondente durante la cottura del cemento. Infine, per quanto riguarda l'idratazione, l'indurimento e prove fisiche relative ai cementi Portland, si rimanda a Collepari (1991) e bibliografia citata.

3.2.11 Cemento bianco

Deriva dalla esigenza di avere un prodotto perfettamente bianco, come nel caso dei materiali endodontici (es. MTA, “*mineral trioxide aggregate*”; Formosa *et al.*, 2013 e bibliografia citata). Il materiale MTA non è altro che un cemento Portland i cui materiali originari sono costituiti da componenti “puri”, cioè da quarzo, calcite e muscovite e sottoposti a cottura a 1500°C (Comin-Chiaramonti *et al.*, 2009). Cioè si è in assenza di ossido ferrico. A sostituire quest'ultimo nella sua azione fondente si aggiunge alla “miscela”, ad esempio, della fluorite.

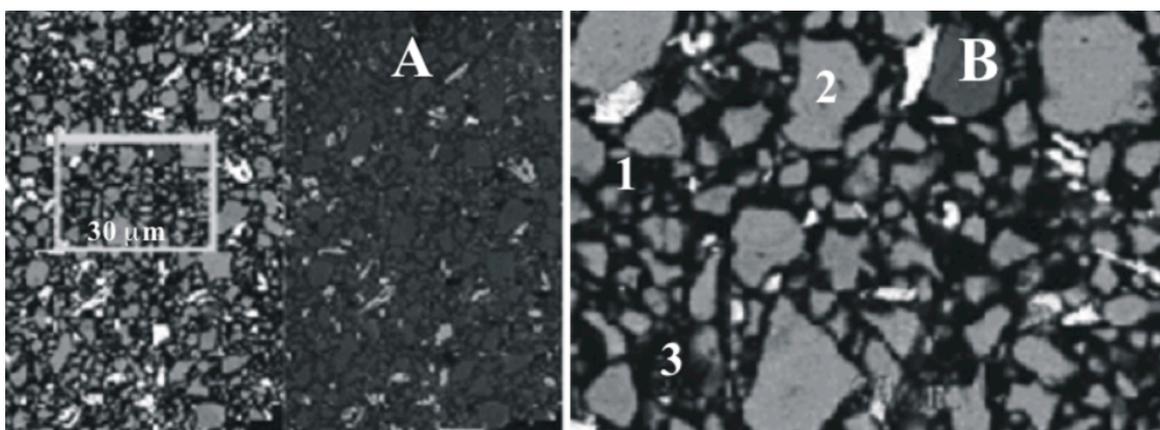


Fig. 38 – A: Immagine SEM (20 kV, risoluzione 76 eV) di una sezione sottile-lucida di MTA (Comin-Chiaramonti *et al.*, 2009). B. Rettangolo di A, in cui 1 = celite, 2 = belite, 3 = alite. I cristalli bianchi sono costituiti da bismite (Bi_2O_3) che si aggiunge al clinker come “opaco” ai fini delle rilevazioni dentarie mediante RX.

3.2.12 Malte e calcestruzzi

Le malte e i calcestruzzi sono i materiali più utilizzati nel campo delle costruzioni. Sul piano formale si tratta in entrambi i casi di “materiali compositi” nei quali sono distinguibili su diversa scala, una matrice e delle particelle di “rinforzo” (*cf.* anche Mehta & Monteiro, 1993). Le matrici “*leganti*”, che ospitano le particelle di rinforzo, sono costituite da polveri finissime ottenute da processi di cottura e macinazione di rocce e terre

naturali e sono catalogate come: gesso, calce aerea, calci idrauliche, cemento Portland e cemento alluminoso. I rinforzi o *aggregati* sono elementi lapidei talvolta indicati come inerti. Se la dimensione massima degli aggregati non supera i 5 mm (si sta, cioè, utilizzando la sabbia come ingrediente lapideo) il materiale risultante prende il nome di *malta*; se, invece, la dimensione massima dell'aggregato supera i 5 mm (normalmente la granulometria di ghiaie e pietrisco soddisfa questo requisito), il conglomerato è chiamato calcestruzzo.

Sul piano pratico la combinazione di ghiaia (o pietrisco) e sabbia determina un'ampia distribuzione nelle dimensioni delle particelle, favorendo con ciò un alto "grado di riempimento" degli aggregati rispetto all'impasto di acqua e cemento, con ciò riducendo sensibilmente il costo unitario del conglomerato. La Figura 39 illustra chiaramente questo concetto per quanto si tratti di una "vista" bidimensionale. In realtà lo spazio è più efficientemente "riempito" se le dimensioni delle particelle sono distribuite in un grosso intervallo: le particelle fini riempiono gli interstizi tra le particelle più grandi. In tal modo, generalmente, la combinazione di particelle grosse e fini rappresenta il 60-75% del volume totale del calcestruzzo. Le dimensioni relative di ghiaia e sabbia possono essere misurate e controllate attraverso setacci standard aventi maglie via via decrescenti, sovrapposti e messi in vibrazione (Brisi, 1997; Alfani *et al.*, 1999; Coppola, 2007).

Tabella 34 - Granulometria di una sabbia.

| D (mm) | passante (kg) | % in peso |
|--------|---------------|-----------|
| 0,075 | 11,75 | 5 |
| 0,15 | 21,15 | 9 |
| 0,30 | 28,20 | 12 |
| 0,59 | 22,85 | 11 |
| 1,19 | 49,35 | 21 |
| 2,38 | 54,05 | 23 |
| 4,76 | 44,65 | 19 |

CAPITOLO 4 - GRANULOMETRIA DEGLI AGGREGATI

Per realizzare un conglomerato con la massima densità possibile, quindi con il minor contenuto di vuoti interstiziali tra i singoli granuli, la curva granulometrica del sistema solido (cemento + aggregato) deve seguire l'equazione di Fuller e Thompson:

$$P = 100 (d/D)^{1/2} \quad (1)$$

dove P è la percentuale di materiale passante allo staccio con apertura d e D è il diametro dell'elemento lapideo più grosso. Se il sistema cemento + aggregato soddisfa l'equazione (1) si realizza il massimo assortimento dimensionale nel quale gli elementi più fini sono allocati nei vuoti interstiziali di quelli medi:

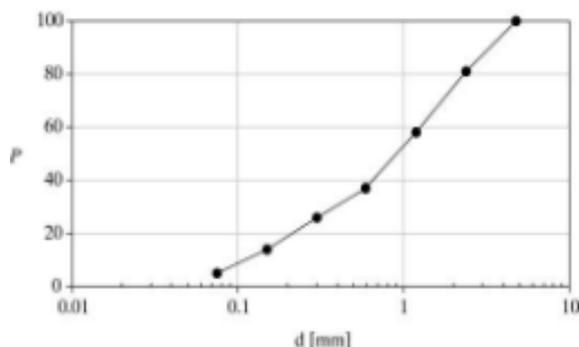


Fig. 39 -. Distribuzione cumulativa delle singole frazioni granulometriche di una sabbia comune così come riportato nella Tab. 34.

Questi ultimi si dispongono a loro volta nei vuoti esistenti tra i granuli più grossi. Nella figura 40 sono riportate le distribuzioni granulometriche di una serie di inerti, così come indicato, assieme alla polvere cementizia. Tuttavia, un calcestruzzo che soddisfa l'equazione (1) proprio per il denso impacchettamento è scarsamente lavorabile, quindi l'equazione (1) è stata modificata introducendo un parametro A che tiene conto della lavorabilità richiesta:

$$P = A + (100 - A) (d/D)^{1/2} \quad (2)$$

Il parametro A ($8 \leq A \leq 14$) aumenta al crescere della lavorabilità e se si passa da aggregati tondeggianti a quelli di forma irregolare. Di fatto, l'aumento di lavorabilità, in assenza di additivi, si può ottenere aumentando il contenuto d'acqua e, con esso, il volume di

pasta cementizia che ingloba gli inerti. Inoltre, poiché a parità di volume di inerti, gli aggregati di forma irregolare offrono più resistenza al moto rispetto agli aggregati tondeggianti, la fluidizzazione degli impasti con aggregati irregolari comporta una maggiore richiesta d'acqua. Nella pratica comune la scelta di D tiene conto dei seguenti vincoli: a) $D \leq 25\%$ della sezione minima della struttura; b) $D \leq$ distanza tra i ferri di armatura diminuita di 5 mm; c) $D \leq 30\%$ spessore del copriferro (per evitare che tra casseri e ferri sia ostruito il passaggio del calcestruzzo).

La curva granulometrica ottimale riferita al solo aggregato può essere ottenuta dall'equazione (2) conoscendo la percentuale di cemento (C):

$$P = \{ [A (100 - A) (d/D)^{1/2} - C] / (100 - C) \} 100 \quad (3)$$

In un calcestruzzo, combinando più aggregati granulometricamente diversi è possibile ottenere un aggregato misto molto vicino a quello ottimale. Infatti, gli aggregati normalmente reperibili risultano o eccessivamente fini (sabbia) o eccessivamente grossi (ghiaia) per poter soddisfare da soli ai requisiti granulometrici dell'aggregato ottimale (equazione (2)).

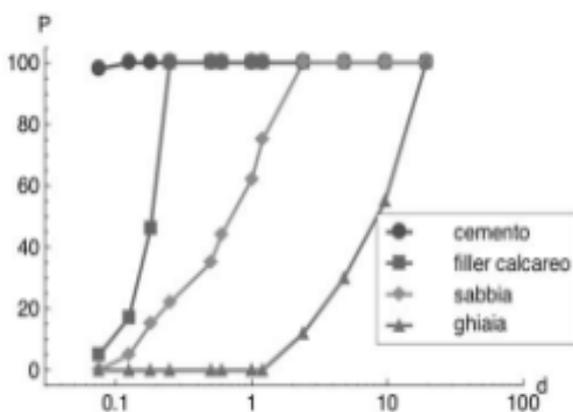


Fig. 40 - Distribuzione tipica delle particelle di aggregato (si noti la scala logaritmica per le dimensioni delle particelle passate attraverso le maglie del setaccio). In ordinata è rappresentata la distribuzione cumulativa

Il processo di miscelazione degli aggregati non è banale. Viene qui di seguito sinteticamente illustrato. Sulla base delle curve granulometriche dei tre aggregati (filler calcareo, sabbia e ghiaia) riportati nella Figura 40 e dalla granulometria del cemento, è possibile calcolare le frazioni di massa con cui miscelare i quattro componenti al fine di ottenere la curva granulometrica ottimale descritta dall'equazione (1) mediante una procedura di minimizzazione degli scarti quadratici medi. Indicando con x le frazioni di massa e con P il valore del passante e i pedici c, f, s e g indichino rispettivamente il cemento, il filler calcareo, la sabbia e la ghiaia, per ogni valore della dimensione degli stacci d si valutano le differenze:

$$C_1 = X_c P_c^1 + X_{fc} P_{fc}^1 + X_{fc} P_{fc}^1 + X_s P_s^1 + X_g P_g^1 - 100 (d_1/D)^{1/2}$$

$$C_2 = X_c P_c^2 + X_{fc} P_{fc}^2 + X_{fc} P_{fc}^2 + X_s P_s^2 + X_g P_g^2 - 100 (d_2/D)^{1/2}$$

.....

$$(C_N = X_c P_c^N + X_{fc} P_{fc}^N + X_{fc} P_{fc}^N + X_s P_s^N + X_g P_g^N - 100 (d_N/D)^{1/2})$$

in cui i pedici $1, 2, \dots, N$ indicano le varie dimensioni degli stacci. I valori di x_1, x_2, x_3 e x_4 che rendono ottima la miscela dei quattro componenti sono stati calcolati minimizzando la funzione:

$$\sqrt{\sum_{i=1}^N C_i} \text{ rispetto a } x_1, x_2, x_3, \text{ tenendo conto che } \sum_{i=1}^N x_i = 1 \text{ e che } 0 \leq x_i \leq 1.$$

I risultati dell'analisi sono riportati nella Fig. 41. Per il caso in esame i valori ottimali di x_1, x_2, x_3 e x_4 sono, rispettivamente, 0,0628, 0,0188, 0,212 e 0,706.

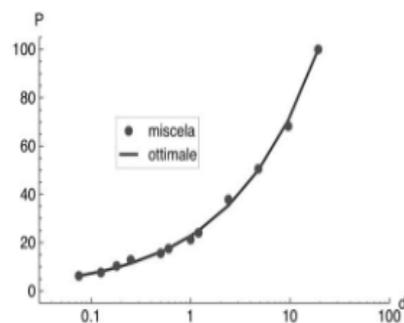


Fig. 41 – Rappresentazione grafica del processo di ottimizzazione della distribuzione granulometrica degli inerti a partire dalle distribuzioni dei costituenti rappresentate nella Fig. 40. Si noti la scala logaritmica per le dimensioni delle particelle passate attraverso le maglie del setaccio. In ordinata è rappresentata la distribuzione cumulativa P.

4.1 Criteri per il calcolo delle miscele

Per potere definire la composizione granulometrica di un inerte occorre suddividerlo in singole frazioni comprese fra limiti prefissati. A tale scopo viene effettuata una setacciatura del campione da esaminare, per mezzo di una serie di vagli normalizzati. Le quantità di inerte sopra ciascun setaccio indicano le varie classi granulometriche di Fig. 42).

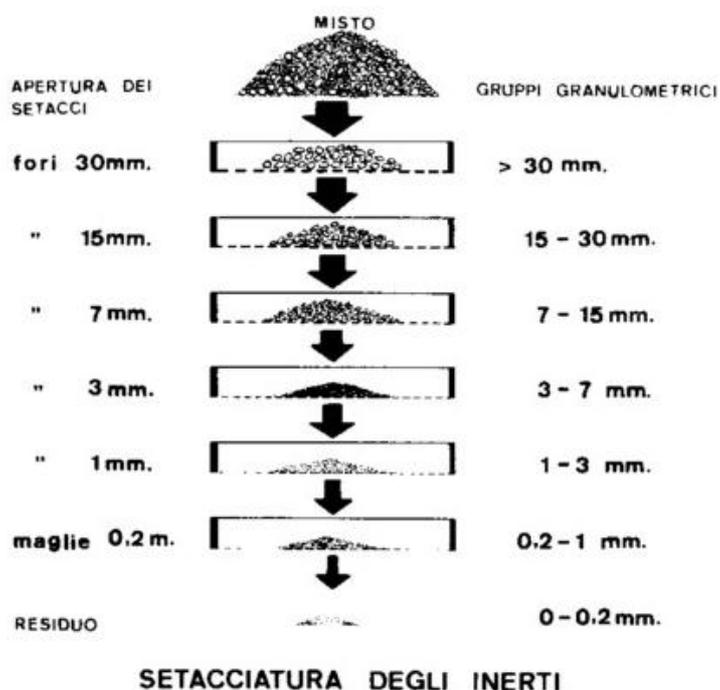


Fig. 42 - I rapporti tra queste quantità ed il peso totale del campione esaminato, moltiplicato per cento, danno i valori in percentuale delle varie classi. Con questi valori è possibile costruire la cosiddetta "curva granulometrica". In essa le ascisse rappresentano le dimensioni dei fori dei setacci e le ordinate esprimono, in genere, la percentuale del materiale passante in peso. Questo fuso granulometrico indica, in forma grafica, la composizione dell'inerte, la presenza e le quantità reciproche delle singole classi granulometriche.

La curva granulometrica di un inerte viene messa a confronto con delle curve di riferimento. Vengono solitamente stabilite delle curve-limiti entro le quali deve essere compresa la curva dell'inerte in esame. Secondo la normativa, le curve-limite sono quelle riportate nella figura 5. Un inerte, la cui curva granulometrica sia al di sopra della zona definita dalle curve-limite, presenta una percentuale troppo elevata di parti fini, e cioè è troppo sabbioso. Se, al contrario, la curva è al di sotto della zona predetta, l'inerte sarà troppo ghiaioso.

In altre parole, è possibile calcolare le proporzioni della miscela (sabbia e ghiaia) in modo tale che la curva granulometrica sia prossima alla distribuzione teorica di Fuller (Fig. 43).

4.2 Rapporti di miscela

Il rapporto di miscela è la determinazione delle proporzioni più opportune con le quali il cemento, gli inerti e l'acqua debbano essere tra loro impastati per avere un composto omogeneo, il quale presenti le seguenti caratteristiche: a) adeguata lavorabilità allo stato fresco; b) resistenza desiderata una volta indurito.

Considerando il calcestruzzo costituito di inerti e pasta di cemento, si tratterebbe di stabilire in quali rapporti i due componenti vanno mescolati tra loro. Intanto è facile riconoscere che molto dipende dal tipo di inerte che si impiega ed in special modo dalla sua granulometria e dalla forma dei suoi grani. Si supponga di usare un inerte di composizione granulometrica corretta, tale cioè che la curva corrispondente sia contenuta entro il fuso granulometrico di Fig. 43.

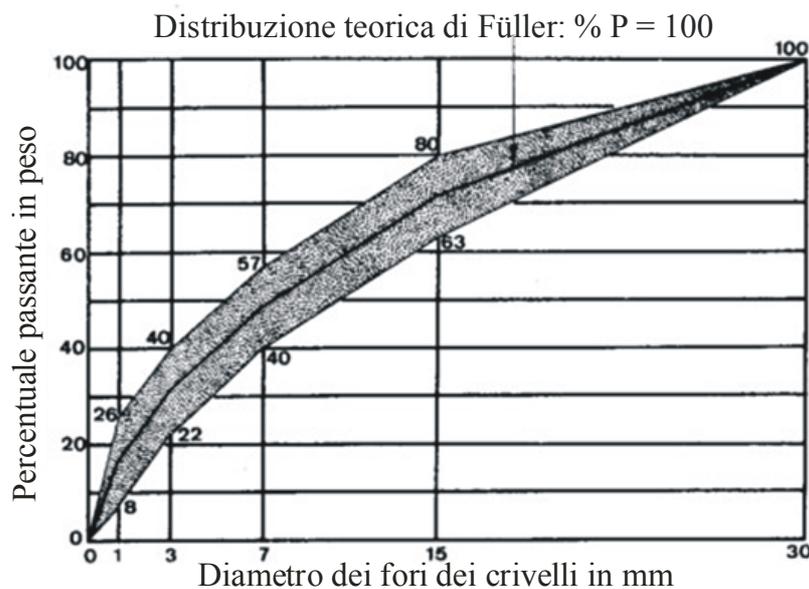


Fig. 43 - Fuso granulometrico per inerti

Ad una certa quantità misurata di inerte viene aggiunta pasta cementizia, preventivamente confezionata con un rapporto acqua/cemento prefissato (ad esempio 0,50). Ad un certo punto la miscela inerti + pasta assumerà una consistenza simile a quella della terra umida. Nella ipotesi che sia la consistenza giusta (in realtà essa va scelta in funzione delle circostanze di posa in opera), si potrà calcolare facilmente la quantità di pasta versata.

Si conosce, inoltre, il rapporto acqua/cemento in peso e, quindi, anche le quantità degli stessi materiali (in questo senso metà e metà). L'impasto ottenuto viene costipato fino ad avere una massa del tutto compatta e si misura il volume risultante. Alla fine si potranno conoscere le quantità di cemento ed inerti impiegati, ossia il rapporto di miscela che servirà a stabilire le modalità per la confezione degli impasti successivi. Si conoscerà anche il volume di calcestruzzo ottenibile con quei materiali, con quella consistenza e con un costipamento completo dell'impasto: in definitiva, si potrà stabilire quale è la resa del calcestruzzo.

Nell'ipotesi in cui si voglia ottenere un calcestruzzo più fluido, si dovrà aggiungere altra pasta, cioè sarà necessario aumentare le quantità dell'acqua e del cemento. Lo stesso risultato si avrebbe aggiungendo soltanto acqua, ma allora il rapporto acqua/cemento della pasta diverrebbe più alto, a scapito della qualità della pasta stessa.

Nell'ipotesi di impiegare un inerte diverso dal precedente, e precisamente un inerte che abbia una granulometria più fine (la sua curva sia, cioè, al di sopra della zona "regolamentare" (Fig. 43), in questo caso si sa che la superficie dei grani inerti da coprire con la pasta deve aumentare. Come risultato si ha, quindi, che per ottenere un impasto della stessa consistenza di quello precedente dovrà essere impiegata una maggiore quantità

di pasta cementizia. Occorre, cioè, più cemento e più acqua.

Se si vuole mantenere inalterato il dosaggio in cemento è necessario aggiungere più acqua, ma ottenendo un rapporto A/C più elevato e, quindi, minore resistenza. Al contrario, si abbia invece un inerte di granulometria più grossa, la cui curva sia al di sotto della zona regolamentare. In questo caso la superficie da avvolgere diminuisce rispetto ad una granulometria corretta. Ma, per la insufficienza delle parti fini, si otterrà un impasto rigido e difficilmente lavorabile. Quanto detto in precedenza serve come indicazione di massima circa i rapporti tra le quantità dei singoli componenti del calcestruzzo. In pratica sarà necessario controllare di volta in volta la composizione giusta, mediante impasti di prova.

4.2.1 Materiali per metro cubo di calcestruzzo fresco costipato

Si consideri un metro cubo di calcestruzzo fresco, costipato completamente, cioè senza vuoti nella sua massa. Esso sarà formato da uno scheletro di inerti, avvolto dalla pasta cementizia. Si supponga di estrarre dal metro cubo di calcestruzzo costipato la pasta di cemento: nella massa rimarrà lo scheletro degli inerti con tutti i vuoti in precedenza occupati dalla pasta. Se ora si immagina che tutta la massa degli inerti si condensi fino ad eliminare tutti i vuoti, si otterrà un volume minore del precedente che si chiama anche volume assoluto. Ebbene, il volume del calcestruzzo sarà la somma del volume assoluto degli inerti più quello della pasta estratta. Quest'ultimo, a sua volta, sarà uguale al volume dell'acqua più quello del cemento, senza vuoti. In definitiva la somma dei volumi assoluti del cemento, dell'acqua e degli inerti dovrà dare un metro cubo (più una piccola porosità sempre presente). In un metro cubo di calcestruzzo sono presenti, approssimativamente, seguenti volumi assoluti: 1) *cemento*: circa 100 litri assoluti, per dosaggio intorno ai 300 kg/m³; circa 115 litri assoluti, per dosaggio intorno ai 350 kg/m³. 2) *acqua totale* (compresa l'umidità degli inerti): circa 160 litri, per calcestruzzo asciutto; circa 180 litri per calcestruzzo plastico; circa 200 litri per calcestruzzo fluido (questi valori sono indicativi di larga massima per inerti tondeggianti e lisci; per inerti frantumati è opportuno aumentarli di circa 15 litri/mc). 3) *inerti secchi*: 1000 litri – vuoti – litri cemento – litri acqua totale

Considerando la densità del cemento, in valore medio, uguale a 3,00 kg/l e quella degli inerti uguale a 2,60 kg/l, si ricavano, come riportato in Tab. 35, i pesi dei materiali che dovranno essere usati per ottenere un metro cubo di calcestruzzo.

Tabella 35 – Peso dei materiali necessario per ottenere 1 m³ di calcestruzzo

| | litri assoluti | densità | pesi in kg |
|-------------------------------------|----------------|---------|---------------|
| Cemento 300 kg/mc | 100 | 3,00 | 300 |
| acqua totale (consistenza plastica) | 180 | 1,00 | 180 |
| porosità residua dopo compattazione | 20 | - | - |
| inerti: 1000-100-180-20= | 700 | 2,60 | 1820 (secchi) |

4.3 Proprietà del calcestruzzo

4.3.1 Resistenza meccanica

La resistenza meccanica è il massimo sforzo σ che un materiale, in forma di una porzione geometricamente determinata (*provino*), è in grado di sopportare prima della rottura. A seconda che lo sforzo applicato sia a compressione (σ_c), a flessione (σ_f) o a trazione (σ_t), si parlerà di *resistenza meccanica a compressione* (R_c), *a flessione* (R_f) o *a trazione* (R_t). Il calcestruzzo è un materiale che si comporta abbastanza bene sotto l'azione di uno sforzo a compressione, e mediocrementemente sotto quella di uno sforzo a trazione diretta o a trazione per flessione. Per questi ultimi tipi di sollecitazione, il calcestruzzo si affida al connubio con l'acciaio – notoriamente molto più resistente a trazione – in forma di armature metalliche per le strutture dette, appunto, in *cemento armato* (*c.a.*) che meglio sarebbe chiamare in *calcestruzzo armato*. Per questi motivi, ma anche per le difficoltà sperimentali insite nelle misure di R_t ed R_f , di solito sul calcestruzzo si effettuano solo misure dirette di R_c e si ricorre al calcolo per determinare indirettamente R_t , R_f ed anche E (modulo elastico). Val la pena di

precisare che per il calcestruzzo è possibile misurare la resistenza meccanica a compressione su *provini cubici* (detti anche *cubetti*) ed in tal caso si adotta il simbolo R_c o su *provini cilindrici* (con rapporto altezza/diametro, h/D , di 2) ed in tal caso si adotta il simbolo f_c . Per uno stesso calcestruzzo, il valore di f_c è pari a circa l'80% di R_c :

$$f_c = 0,8R_c \quad (1)$$

la differenza tra f_c ed R_c dipende sostanzialmente dal fatto che, nel sollecitare provini cilindri “snelli” (cioè con un rapporto $h/D=2$), si instaura uno stato tensionale effettivo maggiore di quella che si registra per i provini cubici più “tozzi” (cioè con altezza eguale a larghezza).

4.3.2 Resistenza Meccanica a compressione: il ruolo di a/c e α

Attraverso la teoria di Powers è possibile calcolare la R_c di una pasta di cemento Portland in funzione del volume della porosità capillare (V_p) e del volume di cemento idratato (V_g), o del rapporto acqua-cemento (a/c) e del grado di idratazione (α), come è indicato nelle equazioni [2] e [4] dell'articolo «“P” come.....Porosità, ma anche come Permeabilità» pubblicato su *Enco Journal* N° 14:

$$R_c = 250 \left(\frac{0.6790\alpha}{0.3185\alpha + a/c} \right)^3$$

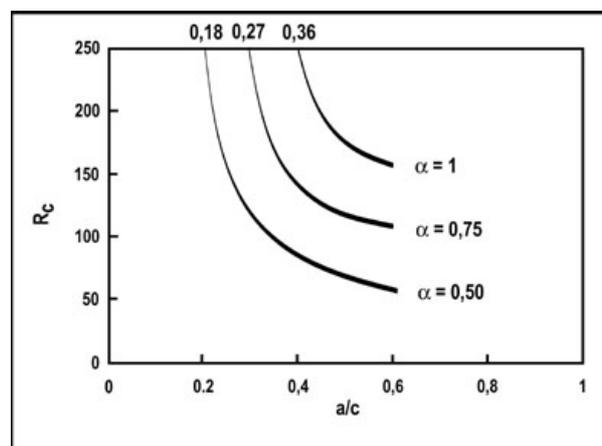


Fig. 44 - Influenza del rapporto a/c sulla resistenza meccanica a compressione (R_c) della pasta di cemento secondo Powers.

Secondo l'equazione di Powers sopra riportata, la resistenza meccanica a compressione di una pasta di cemento dipende, a parità di temperatura, da a/c e da α (Fig. 44). Tuttavia, da un punto di vista pratico interessa di più la resistenza meccanica del calcestruzzo che è il vero materiale da costruzione. Inoltre, è difficile determinare il valore di α in un sistema più complesso come il calcestruzzo. D'altra parte α , in pratica, dipende dal tempo e dalla classe di resistenza del cemento. Pertanto i grafici della Figura 45 che sono riferiti alla R_c del calcestruzzo in funzione di a/c vengono espressi in funzione del tempo di stagionatura (solitamente 1-3-7-28 giorni) e della classe di resistenza del cemento. Nella Figura 45 vengono mostrati, a titolo di esempio la R_c per i calcestruzzi confezionati con cementi di classe 42.5R e 32.5R, misurati alle varie stagionature (da 1 a 28 giorni) alla temperatura di 20°C con U.R. ³ 95%. Le correlazioni $R_c - a/c$ della Figura 45 si riferiscono, come avviene in pratica per la misura di resistenza sui provini di calcestruzzo, a conglomerati sottoposti a *compattazione a rifiuto*, cioè con il massimo *grado di compattazione* possibile.

Infatti, in assenza di questa precisa prescrizione della normativa UNI, il risultato potrebbe essere influenzato, in modo significativo ma aleatorio, dal grado di compattazione, cioè dalla presenza di macrovuoti residui nel calcestruzzo per difetto di costipazione (*aria intrappolata*). In altre parole, due operatori che costipassero in modo diverso il calcestruzzo fresco otterrebbero risultati diversi nella resistenza meccanica e più bassi dove è minore il grado di compattazione cioè dove è maggiore il volume di aria intrappolata (si consulti

l'articolo «"L"....come Lavorabilità» nel N° 10 di *Enco Journal*). Rimane il fatto, ovviamente, che la resistenza meccanica del calcestruzzo in opera potrà risultare tanto inferiore a quella del provino quanto minore è il *grado di compattazione* del calcestruzzo in opera rispetto a quella del calcestruzzo nel provino.

Per ridurre questa differenza occorre impiegare calcestruzzi di maggior classe di consistenza (cioè più lavorabili) e quindi meno dipendenti dalla cura adottata nel compattare il calcestruzzo.

Anche l'aria inglobata, cioè quella in forma di microbolle generate da un additivo aerante intenzionalmente aggiunto per produrre calcestruzzi resistenti al ghiaccio (si consulti l'articolo «"G....come Gelo, Dis-gelo e Ri-gelo"» pubblicato sul N° 7 di *Enco Journal*), può provocare una diminuzione di resistenza meccanica che può essere prevista assumendo un calo di R_c di circa il 20% nel calcestruzzo con additivo aerante rispetto a quello privo di additivo aerante (Fig. 46): a parità di R_c richiesta (per esempio 45 MPa) il rapporto a/c , che per un calcestruzzo senza aerante potrebbe essere 0,52, viene ridotto a 0,45 (Fig. 46) per compensare la caduta di resistenza provocata dalle microbolle di aria. In altre parole, non esiste alcun problema pratico nel prescrivere e produrre un calcestruzzo con una determinata R_c e resistente ai cicli di gelo-disgelo (e quindi con microbolle d'aria).

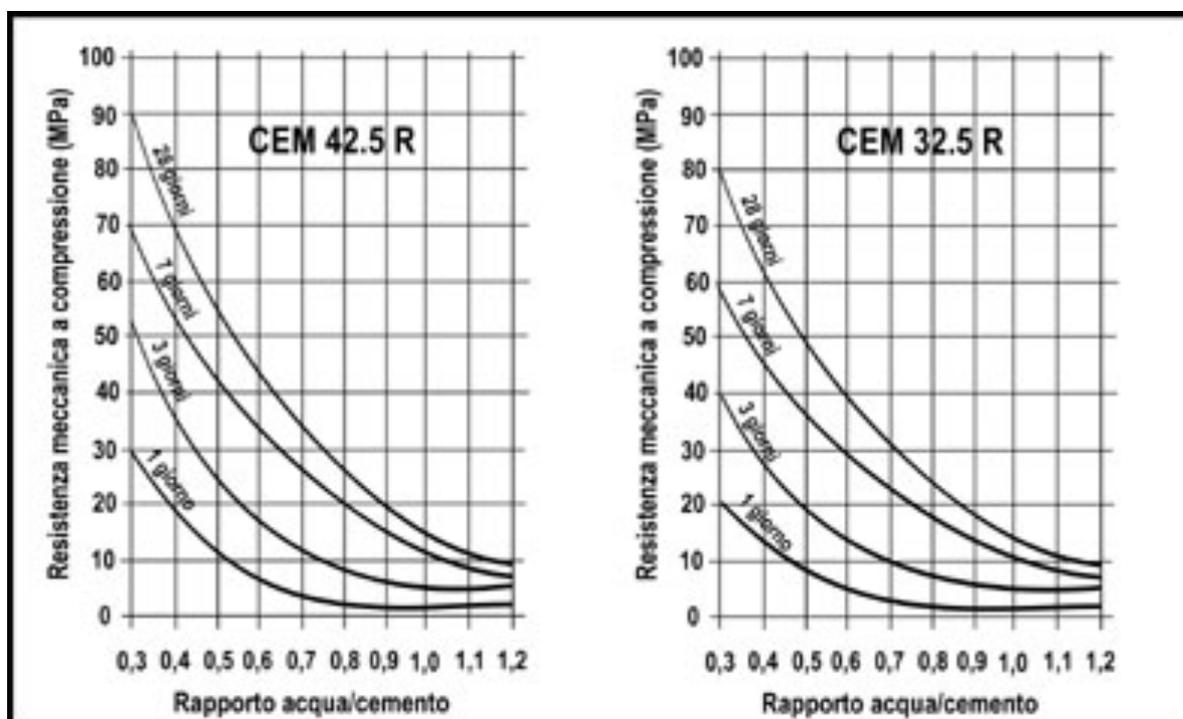


Fig. 45 - Resistenza a compressione in funzione del rapporto a/c per due cementi a diversi tempi di stagionatura (1-3-7-28 gg).

4.3.3 Resistenza caratteristica R_{ck}

Con un DM del 1972 in ottemperanza alla legge N° 1086 sui calcestruzzi armati (*c.a.*) e precompressi (*c.a.p.*), fu introdotto in Italia il concetto di resistenza caratteristica (R_{ck}) in luogo di una generica resistenza a compressione mediata dai valori dei singoli prelievi tutti riferiti a 28 giorni*:

$$R_{cm\ 28} = \sum_1^N R_{ci28} / n \quad (2)$$

Dove R_{ci28} è il valore di resistenza meccanica a compressione, a 28 giorni ottenuta *nel prelievo iesimo* (media di due provini), ed R_{cm28} è il valore medio a 28 giorni. Il valore di R_{cm28} è riportato nei grafici della Fig. 2 sulle curve "28 giorni".

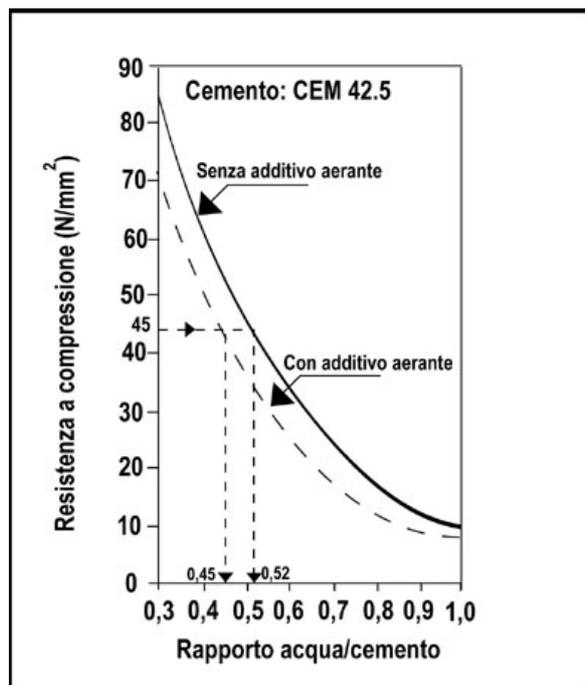


Fig. 46 - Resistenza a compressione a 28 gg per calcestruzzi confezionati con CEM 42.5 in assenza ed in presenza di additivo aerante (area = 4-6%).

Con l'avvento della legge N° 1086, occorre far riferimento non più alla R_{cm28} ma ad una *resistenza caratteristica* (R_{ck}) più bassa, ottenuta penalizzando di un certo valore ($k\delta$) il valore di R_{cm28} :

$$R_{ck} = R_{cm28} - k\delta \quad (3)$$

dove k è un valore fissato dal Ministero dei Lavori Pubblici (attualmente k vale 1,4), e δ è lo scarto quadratico medio così calcolato:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (R_{cm28} - R_{ci28})^2} \quad (4)$$

La differenza ($R_{cm28} - R_{ci28}$) rappresenta lo scarto tra valor medio e valore individuale nel prelievo i -esimo. In una produzione di calcestruzzo dove tutti i prelievi fossero tra loro coincidenti (e quindi anche eguali al valor medio) il valore di δ nell'equazione (4) si annullerebbe ed il valore di R_{ck} calcolato con la (3) coinciderebbe con R_{cm28} : in altre parole non ci sarebbe alcuna penalizzazione; in realtà δ assume valori di circa 2-3 MPa in laboratorio (dove pure è possibile lavorare con buona riproducibilità di risultati da un impasto all'altro), di circa 3-4 MPa in una centrale di betonaggio che esercita un buon *controllo di qualità* (si consulti l'articolo «"Q" come....Qualità» nel N° 15 di *Enco Journal*), e di circa 5-7 MPa in una centrale produttiva da media a mediocre nel controllo della qualità.

Appare evidente che quanto migliore è il controllo in fase produttiva, tanto minore è lo scarto quadratico medio δ dell'equazione (4) e tanto minore è la penalizzazione $k\delta$ nell'equazione (3) che occorre adottare per il calcolo della R_{ck} . In pratica, un produttore di calcestruzzo, fissata una certa R_{ck} in base al progetto strutturale dell'opera, e noto il valore di δ della specifica centrale di betonaggio dove il calcestruzzo verrà prodotto, si pone come obiettivo il raggiungimento di una R_{cm28} in grado di soddisfare la disequazione (5):

$$R_{cm28} \geq R_{ck} + k\delta \quad (5)$$

In altre parole se il valore di δ su un impianto produttivo è di 5 MPa, a fronte di una richiesta del progettista di $R_{ck} = 25$ MPa occorre garantire *almeno* una R_{cm28} di $25 + 1,4 \cdot 5 = 32$ MPa. Ovviamente valori maggiori di 32 MPa per R_{cm28} soddisfano ancor meglio la disequazione (5).

A maggior garanzia della sicurezza dell'opera è richiesto che il minimo valore di resistenza meccanica (R_{cmin28}) tra tutti i singoli prelievi (R_{ci28}) debba soddisfare la disequazione:

$$R_{cmin28} \geq R_{ck} - 3,5 \text{ Mpa} \quad (6)$$

Ciò significa che per un dato valore di R_{ck} (per es. 25 MPa) nessun prelievo dovrà risultare meno di 21,5 MPa in base alla disequazione (6). Se ciò dovesse avvenire (per es. $R_{cmin28} = 16,5$ MPa) la R_{ck} dovrà essere declassata da 25 MPa a 20 MPa per soddisfare oltre alla disequazione (5) *anche* la disequazione (6). Ciò comporterà ovviamente che, a fronte di una R_{ck} più bassa (20 contro 25 MPa) il progettista si esprimerà sulla opportunità o meno di provvedere a lavori supplementari sull'opera per compensare la riduzione di R_{ck} o addirittura di abbattere la struttura in caso di gravi deficienze strutturali per la minor classe di resistenza del calcestruzzo.

Le due disequazioni (5) e (6) sono raccomandabili per lavori molto importanti soprattutto se di grande impegno volumetrico ($>1500 \text{ m}^3$). Il tipo di controllo basato sulle disequazioni (5) e (6) è chiamato *controllo di tipo B*. Esiste un *controllo di tipo A*, dove seguita a valere la disequazione (6) per assicurare che non ci siano valori individuali più bassi di 3,5 MPa rispetto alla R_{ck} . Nel controllo di tipo *A*, la R_{ck} viene calcolata con la disequazione (7) anziché con la (5):

$$R_{cm28} \geq R_{ck} + 3,5 \text{ Mpa} \quad (7)$$

In altre parole si assume “forfettariamente” un valore $k\delta$ pari a 3,5 MPa purché si assicuri, però, che nessun prelievo (R_{cmin28}) scenda al di sotto della R_{ck} per più di 3,5 MPa come prescritto dalla (6).

4.3.4 Resistenza meccanica a flessione ed a trazione

La resistenza meccanica a flessione ed a trazione dipendono, oltre che dal rapporto a/c e dal grado di idratazione (quindi dal tempo e dalla classe di resistenza del cemento), anche dal tipo di inerte che gioca invece un ruolo meno importante nella resistenza a compressione. Nella Figura 46 è mostrato, esemplificatamente per il cemento CEM 32.5 ed il tempo di 28 giorni, la dipendenza di R_f (valore medio) in funzione di a/c per calcestruzzi confezionati con *inerte alluvionale* (tondeggiante e liscio) o con *inerte di frantumazione* (irregolare e ruvido). Come si può notare, la Figura 47a mostra due distinte curve di correlazione $R_f - a/c$ a seconda dell'inerte impiegato, mentre nella Figura 47b è mostrata un'unica curva di correlazione tra R_{cm28} ed a/c indipendentemente dall'inerte impiegato. Si può osservare che, a parità di a/c , il calcestruzzo presenta una maggiore R_f se l'inerte è di forma irregolare e di tessitura ruvida (cioè frantumato). Infatti, rispetto all'inerte alluvionale di forma tondeggiante e tessitura liscia, si realizza un miglior giunto adesivo all'interfaccia inerte frantumato–pasta cementizia. Questo legame influenza molto più R_f (ed anche R_t) che non R_c per le sollecitazioni di trazione che si generano proprio all'interfaccia inerte-pasta durante le sollecitazioni di σ_f e σ_t .

Si consideri ora una pavimentazione in calcestruzzo per la quale, accanto ad una R_{ck} di 30 MPa (controllo di tipo *A*), si richiede a 28 giorni una R_f di 6 MPa e sia disponibile un inerte frantumato. Dalla Figura 47° si ricava che, per realizzare l'obiettivo della R_f , occorre adottare un a/c di 0,40. D'altra parte alla R_{ck} di 30 MPa corrisponde [con il controllo di tipo *A*, secondo la disequazione (6)] una R_{cm28} di 33,5 MPa e quindi sarebbe sufficiente adottare un a/c di 0,59 in base al grafico di Fig. 47b (seguire il percorso della freccia dall'asse di R_{cm28} , 33,5 MPa quello di a/c). Ci si trova, in sostanza, davanti ad una richiesta “*incongruente*” giacché le due esigenze prestazionali R_{ck} ed R_f (a 28 giorni) portano a due diversi valori di a/c (rispettivamente di 0,59 e 0,40), mentre per confezionare il calcestruzzo occorre ovviamente adottare un a/c (*ed uno solo*). Per risolvere l'incongruenza, e soddisfare entrambe le prestazioni richieste, esiste un solo modo: quello di adottare il più basso tra i due valori di a/c e cioè, in questo esempio, 0,40 determinato dalla R_f . E' ovvio che adottando per a/c il valore di 0,40, la R_{cm28} (seguire in Figura 47b il percorso della freccia dal basso verso l'alto) risulterà più elevata di quella richiesta per soddisfare l'originale valore di R_{ck} (30 MPa). In altre parole, per soddisfare la R_f e quindi

adottare per a/c il valore di 0,40, la effettiva resistenza caratteristica (indicata con R_{ck}^* per distinguerla da quella nominale R_{ck}) risulterà essere:

$$R_{ck}^* = 57 - 3,5 = 53,5 \text{ MPa} \quad (8)$$

dove 57 MPa rappresenta la R_{cm28} in Fig. 10 con il rapporto a/c di 0,40.

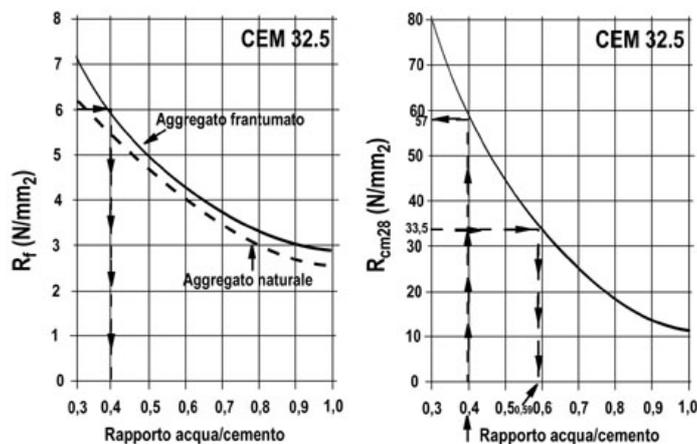


Fig. 47 - a) Influenza del rapporto a/c sulla resistenza a flessione a 28 giorni (R_f) con aggregati naturali e frantumati (grafico a sinistra); b) Influenza del rapporto a/c sulla resistenza a compressione a 28 giorni (R_{cm28}) indipendentemente dalla qualità dell'aggregato naturale o frantumato (grafico a destra)

Poiché il costo del calcestruzzo è solitamente basato sulla resistenza caratteristica, il calcolo sopra illustrato consente anche di valutare obiettivamente il valore economico del calcestruzzo in base all'effettiva resistenza caratteristica (R_{ck}^*), determinata dalla $R_f = 6$ MPa, piuttosto che in base a quella nominale (R_{ck}).

Correlazione tra R_c ed R_f o R_t . Per calcolare facilmente il passaggio dal valore di R_f al corrispondente valore di R_{cm} senza ricorrere all'ausilio di grafici (come quelli mostrati per il CEM 32,5 in Fig. 45) in genere difficilmente disponibili per tutti i cementi, si può impiegare l'equazione (9):

$$R_f = k_f \cdot \sqrt{R_c} \quad (9)$$

dove k_f è una costante che vale 0,7 per inerti alluvionali e 0,8 per quelli di frantumazione. La resistenza a trazione diretta R_t può essere, a sua volta, calcolata dalla R_f attraverso l'equazione (10):

$$R_t = K_t \cdot R_f \quad [10]$$

dove k_t è una costante che vale 0,6 per calcestruzzo con $R_{cm} > 20$ MPa e 0,5 per quelli con $R_{cm} < 20$ MPa.

Correlazione tra R_c ed E . Per completare il quadro delle correlazioni, si può menzionare quella tra R_c (o R_{ck}) ed il corrispondente modulo elastico E : la correlazione è sempre del tipo:

$$E = K_e \cdot (R_c)^{1/2} \quad (11)$$

dove il valore della costante K_e dipende dalle unità di misura adottate, da come è misurata la resistenza meccanica a compressione (R_c per provini cubici o f_c per quelli cilindrici) ed E (modulo elastico tangenziale iniziale o modulo elastico secante). Per la normativa italiana, in assenza di misure dirette per E , il modulo elastico può essere calcolato con l'equazione [12]:

$$E_{28} = 5850 (R_{ck})^{1/2} \quad (12)$$

dove E_{28} ed R_{ck} sono misurati a 28 giorni in MPa, R_{ck} è riferito a provini cubici, ed E_{28} è il *modulo elastico secante* cioè $\sigma_{1/3}/\varepsilon_{1/3}$ dove $\varepsilon_{1/3}$ è la deformazione unitaria che corrisponde all'applicazione di uno sforzo ($\sigma_{1/3}$) pari ad 1/3 della resistenza meccanica a compressione (R_{c28}).

In realtà l'equazione (12), o altre equivalenti all'equazione (11) con diversi valori di K_e , sono delle correlazioni molto approssimate e non tengono conto del fatto che il modulo elastico dipende non solo dalla resistenza meccanica (cioè, in definitiva dal valore di a/c e dalla classe del cemento prescelto) ma anche dalla

proporzione tra il componente più rigido (l'inerte generalmente con E molto elevato) e quello più deformabile (pasta di cemento con E molto minore) come è mostrato in Fig. 48.

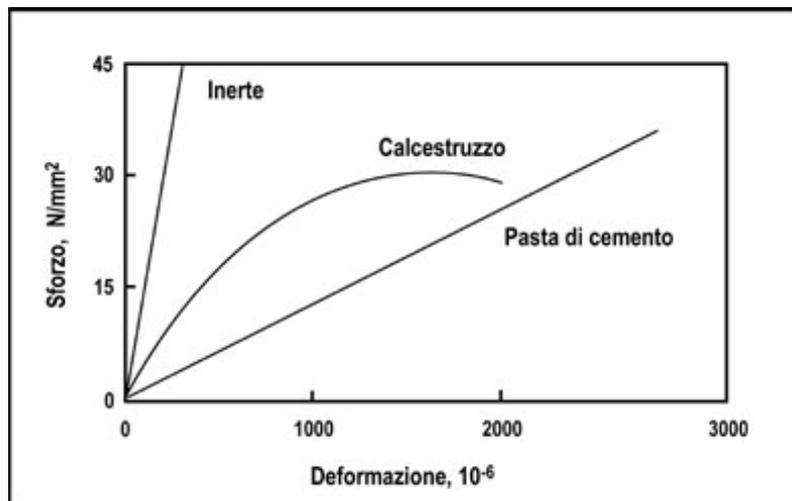


Fig. 48 - Tipico comportamento sforzo-deformazione del calcestruzzo e dei suoi componenti (inerti e pasta cementizia).

Il *modulo elastico* del calcestruzzo (E) dipende dalla pendenza iniziale della curva σ - ε della Figura 48: quanto maggiore è il contenuto di inerte nel calcestruzzo, tanto più la curva σ - ε del calcestruzzo si avvicinerà a quella dell'inerte. D'altra parte, in un conglomerato ricco di cemento e povero di inerte (per es. una malta) la curva σ - ε del conglomerato sarà più vicina alla curva σ - ε della pasta cementizia.

Occorre inoltre tener conto che, sia per l'inerte sia per la pasta di cemento, il modulo elastico, rispettivamente E_i ed E_p , sarà dipendente dal tipo di roccia più o meno rigida (granito, basalto, calcare, quarzite) o dal tipo di pasta cementizia (maggiore è a/c , minore è E_p).

Per l'effettivo calcolo di E del calcestruzzo occorrerebbe far riferimento, più che alle equazioni (11) e (12), alle equazioni (13) e (14) dove E viene espresso in funzione dei moduli elastici E_i dell'inerte (circa 70-90 GPa), ed E_p della pasta di cemento (circa 20-30 GPa), oltre che delle loro rispettive frazioni volumetriche v_i e v_p :

$$E = v_i \cdot E_i + v_p \cdot E_p = v_i E_i + (1 - v_i) E_p \quad (13)$$

$$\frac{1}{E} = v_i \frac{1}{E_i} + v_p \frac{1}{E_p} = \frac{v_i}{E_i} + \frac{1 - v_i}{E_p} \quad (14)$$

L'equazione (13) si basa sulla teoria dei materiali compositi dove i componenti *inerte* e *pasta di cemento* sono sottoposti allo stesso sforzo σ , mentre l'equazione (14) è riferita al modello che assume una stessa deformazione ε per i due componenti. In pratica, il modulo elastico del calcestruzzo potrà variare entro un intervallo di valori calcolabili con le equazioni (13) e (14) purché siano noti i valori di v_i , E_i ed E_p . Poiché quasi sempre $E_i > E_p$ l'aumento del modulo elastico del calcestruzzo E si realizza in pratica aumentando il volume di inerte (scegliendo un diametro massimo il più elevato possibile) e/o, sia pure in subordine, riducendo il rapporto a/c della matrice cementizia. *N.b.: se si impiegano provini cilindrici i simboli adottati diventano f_{cm28} ed f_{ck} in luogo di R_{cm28} ed R_{ck} .*

4.3.5 Ritiro

Il *ritiro* rappresenta la contrazione che avviene nel calcestruzzo durante l'indurimento e che si esaurisce in un periodo di tempo più o meno lungo. Dipende principalmente dal rapporto tra i componenti del calcestruzzo durante l'impasto, e dalla umidità ambientale nel periodo successivo e aumenta in funzione della proporzione della pasta di cemento. Il valore complessivo del ritiro per il calcestruzzo è di qualche decimo ‰, valore che viene raggiunto dopo alcuni mesi dall'impasto. In seguito, le variazioni risultano trascurabili e legate solo alla umidità ambiente. Si ha cioè dilatazione in ambiente umido e contrazione in ambiente secco.

Tali variazioni sono attribuibili (*Enco Journal*) all'azione di forze capillari dovute alla tensione superficiale dell'acqua che pongono il calcestruzzo in uno stato di compressione. Tale situazione è dovuta al fatto che l'acqua si trova nei pori interni in uno stato di tensione, il cui valore, essendo legato ai raggi di curvatura dei menischi di separazione acqua-aria, varia con il variare della umidità, cioè dell'acqua contenuta.

Allo stato di tensione dell'acqua, corrisponde (per equilibrio) un equivalente stato di compressione del calcestruzzo, il cui valore, in conseguenza di quanto esposto, diminuisce con l'aumento della umidità, e viceversa. Tali variazioni di compressione determina elasticamente le variazioni di lunghezza che si osservano.

4.3.6 Calore di idratazione

Tutte le reazioni di idratazione dei costituenti del clinker sono esotermiche. Il calore di idratazione dipende dal tipo e dalla classe del cemento: maggiore è il tenore di cemento Portland e maggiore è la finezza di macinazione (cioè la classe di resistenza) maggiore è il calore di idratazione. Pertanto i cementi di miscela producono un minor calore di idratazione rispetto al cemento Portland. Le quantità di calore emesse nel corso dell'idratazione dei principali costituenti del clinker di Portland sono: *i*) alite: 125 kcal/kg; *ii*) belite: 63 kcal/kg; *iii*) celite: 215 kcal/kg; *iv*) fase ferrica: 95 kcal/kg.

Per effetto del calore di idratazione il calcestruzzo subisce un riscaldamento rispetto alla temperatura iniziale del getto che coincide con quella dell'ambiente. L'andamento della temperatura in un calcestruzzo a seguito dell'idratazione del cemento è di tipo *a campana*, infatti nei primi 2-3 giorni risulterà crescente poiché il calore di idratazione si sviluppa a velocità elevate; successivamente sarà decrescente poiché la dissipazione del calore verso l'ambiente esterno prevale sul calore dovuto all'idratazione che dopo circa 7 giorni viene prodotto molto più lentamente.

Questo andamento *a campana* assume valori diversi a seconda se ci riferisce alla zona corticale o al nucleo interno. Nel primo caso l'azione di dissipazione verso l'esterno è più marcata di quella che sia ha nel secondo caso pertanto all'interno nello stesso periodo si hanno temperature più elevate rispetto a quelle della zona più superficiale. Questo gradiente termico determina l'insorgere di autotensioni poiché il nucleo interno (più caldo) si oppone alla maggiore contrazione della zona corticale (più fredda). Per quanto sopra il nucleo risulta compresso mentre la parte corticale risulta tesa; tale stato tensionale può causare fessurazioni della parte superficiale con ripercussioni sulla durabilità del materiale. Di norma questo rischio è limitato poiché il calcestruzzo in questa fase ha appena iniziato il processo di indurimento, pertanto le tensioni che insorgono sono limitate a causa del basso valore del modulo di Young e dagli effetti del rilassamento viscoso del materiale.

Tale fenomeno è invece più insidioso nei getti massivi quali quelli per la realizzazione di dighe dove, a causa del basso coefficiente di conducibilità del calcestruzzo, il nucleo si raffredda molto lentamente. Pertanto la contrazione della parte interna del calcestruzzo avviene a calcestruzzo molto indurito (pertanto a valori del modulo di Young prossimi a quelli di esercizio e con valori della viscosità meno accentuati). In queste condizioni l'opposizione effettuata dalla parte più superficiale alla contrazione interna determina autotensioni molto più elevate rispetto alla situazione precedente, inoltre in questo caso è il nucleo che risulta assoggettato a trazione con il rischio di fessurazioni interne non visibili e pertanto più pericolose.

4.4 Corrosione del calcestruzzo

La *corrosione* rappresenta un fenomeno di natura superficiale e, come tale, risulta proporzionale alla superficie sulla quale ha luogo. Da notare che compattezza, e impermeabilità del calcestruzzo risultano strettamente legate alla resistenza alla corrosione (cf. Pedferri & Bertolini, 1996).

Nella ipotesi di esaminare un cubo di calcestruzzo, compattezza e impermeabile, la superficie esposta alla corrosione risulta $6l^2$, essendo l il lato del cubo. Suddividendo ognuno dei tre lati in n parti, la superficie totale risulta di n^3 "cubetti" di lato l/n , risultando:

$$n^3 6 (l^2/n^2) = 6l^2 n \quad (15)$$

e la relazione con la superficie precedente sarà quindi:

$$6l^2 n / 6l^2 = n \quad (16)$$

Se n è molto grande, risulta anche molto grande il rapporto tra le due superfici. Assimilando il calcestruzzo a un materiale “tagliuzzato” in vari sensi, come il cubo precedente, e in cui la distanza di tali “tagli” è dello stesso ordine di grandezza del diametro delle particelle più o meno “colloidalì” che compongono il cemento idratato (frazioni di micron), è evidente che la superficie specifica esposta all’attacco sarà migliaia (milioni) di volte maggiore del materiale supposto perfettamente compatto. Si può osservare che, a salvaguardia dalla corrosione (oltre alla azione intasante della durezza temporanea, nel caso si tratti di acqua), la velocità di “ricambio” del liquido che può esercitare una azione corrosiva all’interno dei pori, risulta solitamente molto piccola, per cui la sua azione viene fortemente rallentata. In definitiva il fenomeno della corrosione è strettamente collegato alla durabilità del calcestruzzo in funzione delle azioni ambientali esercitate ad esempio da temperatura, umidità, presenza di cloruri, solfati, *etc.* Ad esempio, dato un ambiente secco a basso contenuto di cloruri, nonostante il possibile innesco dell’attacco da carbonatazione, il grado di umidità relativa al di sotto del quale la velocità di corrosione diviene trascurabile è pari a circa il 70% per climi temperati e 60% per climi tropicali. In presenza di cloruri tali valori dovranno essere ridotti. La condizione di assoluta saturazione del calcestruzzo rende l’ambiente non aggressivo anche in presenza di cloruri: in tal modo infatti l’ossigeno non raggiunge le armature e non può dunque innescare il processo corrosivo. In assenza di cloruri, per umidità relative superiori ai valori sopra riportati ma approssimativamente costanti, si parla di ambiente poco aggressivo per zone temperate oppure moderatamente aggressivo per climi tropicali; se, invece, l’umidità subisce forti variazioni, in caso di condense o cicli asciutto-bagnato, l’ambiente risulterà aggressivo nel caso di clima temperato e molto aggressivo in paesi tropicali. Si noti che, in assenza di cloruri, la qualità del calcestruzzo ha un’influenza notevole sulla velocità di corrosione per umidità relative comprese tra 70 e 95%, mentre sarà meno determinante per valori al di fuori di tale intervallo. Il grado di umidità relativa raggiunto il quale si possono avere, in presenza di cloruri, velocità non trascurabili di penetrazione della corrosione è pari al 50%. Per quanto riguarda le strutture realizzate in ambiente marino, bisogna ricordare che: l’esposizione all’atmosfera marina risulta sempre aggressiva; le condizioni di contatto con l’acqua ed il successivo asciugamento, come nel caso di frangimento del moto ondoso, sono molto aggressive.

CAPITOLO 5 - GESSO

Il gesso è costituito da solfato di calcio idrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). In natura si presenta in varie “forme”: selenite (particolare varietà di gesso cristallino che ha la particolarità di depositarsi in strati), alabastro gessoso, “*pietra da gesso*”. Sottoponendo la pietra del gesso a calcinazione si ottengono cinque varietà allotropiche base, di cui due emiidrate e tre anidre, ciascuna delle quali si distingue dalle altre per forma e struttura cristallina ed anche per alcune caratteristiche che le sono peculiari, prima tra tutte la reattività all’acqua (*cf.* Siracusa *et al.*, 2010).

5.1 La produzione del gesso

La produzione del gesso si basa sulla macinazione e seguente cottura di rocce gessose, dunque contenenti $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nel corso della cottura, una volta giunti a 130 °C, la roccia gessosa perde circa 3/4 dell’acqua di cristallizzazione: si forma così un semi-idrato di calcio [$\text{CaSO}_4 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$] Tra i 150 °C ed i 180 °C l’acqua di cristallizzazione viene eliminata completamente ed inizia a formarsi l’anidrite solubile $\text{CaSO}_4(\alpha)$: oltre i 180 °C questa trasformazione aumenta significativamente la sua velocità. Se la cottura viene effettuata oltre i 250 °C si forma anidrite insolubile $\text{CaSO}_4(\beta)$. A temperature più elevate continua la formazione di anidrite insolubile ed a 1200 °C si forma $\text{CaO} + \text{SO}_3$, ovvero monossido di calcio (calce viva) e anidride solforica (Tab. 36). Per l’impiego il gesso cotto viene macinato finemente, parzialmente raffinato e insaccato. I gessi da costruzione che si trovano in commercio sono costituiti da gesso semi-idrato o da anidrite solubile o da una miscela di essi. Per l’impiego in locali abitativi umidi sono da usare prodotti di gesso idrorepellenti.

In conclusione, sottoponendo la pietra del gesso a calcinazione si ottengono, cinque varietà allotropiche base, di cui due emiidrate e tre anidre, ciascuna delle quali si distingue dalle altre per forma e struttura cristallina,

ed anche per alcune caratteristiche che le sono peculiari, prima tra tutte la reattività all'acqua. Per poter valutare appieno le proprietà e le possibilità di impiego industriale della pietra di gesso e dell'anidrite naturale, è necessario conoscere ciò che accade sottoponendo il gesso a disidratazione (mediante trattamento termico) e a reidratazione (per miscelazione con acqua). Quando si sottopone il minerale naturale a cottura, o come si suole dire a calcinazione, esso cede, in parte o totalmente, l'acqua di cristallizzazione. Se invece il gesso calcinato viene miscelato con l'acqua si produce una sequenza di fasi di idratazione, presa e indurimento che restituiscono un solfato di calcio biidrato di caratteristiche chimiche praticamente equivalenti a quelle del minerale di partenza.

Tabella 36 - Caratteristiche della trasformazione del gesso in funzione della temperatura.

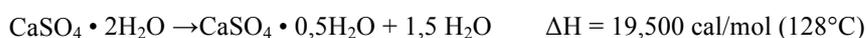
| Temperatura (°C) | Trasformazione | Tempo di presa |
|------------------|---|---|
| - | gesso biidrato – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | - |
| 120 – 180 | semi-idrato – $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | 1 – 4 minuti |
| 180 – 250 | anidrite solubile – $\text{CaSO}_4(\alpha)$ | 20 minuti |
| 250 – 600 | anidrite insolubile – $\text{CaSO}_4(\beta)$ | in assenza di catalizzatori non fa presa |

In conclusione, sottoponendo la pietra del gesso a calcinazione si ottengono, cinque varietà allotropiche base, di cui due emiidrate e tre anidre, ciascuna delle quali si distingue dalle altre per forma e struttura cristallina, ed anche per alcune caratteristiche che le sono peculiari, prima tra tutte la reattività all'acqua. Per poter valutare appieno le proprietà e le possibilità di impiego industriale della pietra di gesso e dell'anidrite naturale, è necessario conoscere ciò che accade sottoponendo il gesso a disidratazione (mediante trattamento termico) e a reidratazione (per miscelazione con acqua). Quando si sottopone il minerale naturale a cottura, o come si suole dire a calcinazione, esso cede, in parte o totalmente, l'acqua di cristallizzazione. Se invece il gesso calcinato viene miscelato con l'acqua si produce una sequenza di fasi di idratazione, presa e indurimento che restituiscono un solfato di calcio biidrato di caratteristiche chimiche praticamente equivalenti a quelle del minerale di partenza.

5.2 Proprietà leganti delle varie forme

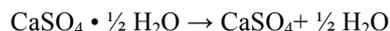
Il gesso semi-idrato e l'anidrite α , impastati con acqua, induriscono (“tempo di presa”; Tab. 36) mentre l'anidrite β non fa presa in assenza di catalizzatori.

Il gesso semi-idrato costituisce il vero *gesso da presa*. L'azione legante del gesso si basa sul fatto che la pietra da gesso, una volta persa acqua per calcinazione, è in grado di riassumerla durante il fenomeno di presa. La fabbricazione del legante è perciò basata sul riscaldamento della pietra da gesso. Riscaldando il gesso naturale a 128°C, il suo costituente essenziale, ossia il solfato di calcio biidrato, perde una molecola e mezzo di acqua di cristallizzazione; si ha così la trasformazione in gesso da presa, il cui costituente essenziale è appunto il solfato di calcio semi-idrato:



Ha un peso specifico di $24,52 \div 26,49 \text{ N/dm}^3$ e contiene il $5 \div 7,5\%$ d'acqua; polverizzato ed impastato con acqua, riprende con facilità l'acqua perduta, “fa presa”, cioè indurisce rapidamente formando un cristallino compatto. La presa avviene con leggero aumento di volume così che il semiidrato serve egregiamente come gesso da forma o gesso da modellatori, in quanto l'aumento di volume che si produce garantisce il perfetto riempimento degli stampi. Del semiidrato si conoscono due varietà allotropiche; una α a presa rapida ed una β a presa lenta, entrambe dotate di notevole solubilità nell'acqua. Mentre, infatti, alla temperatura ordinaria il biidrato si scioglie nell'acqua in ragione di 2,4 g/l, il semiidrato vi si scioglie nella misura di 10 g/l.

Con un ulteriore riscaldamento a 163°C (in pratica si raggiungono o si superano i 200°C), il solfato di calcio semiidrato ottenuto dapprima a 128°C perde tutta l'acqua di cristallizzazione e diventa solfato di calcio anidro solubile:



Si ottiene così l'anidrite solubile o anidrite α , con un peso specifico di $23,94 \div 24,03 \text{ N/dm}^3$ e una presa più lenta; è anche chiamato gesso da fabbrica. Spingendo poi la temperatura sui $500 \div 600 \text{ }^\circ\text{C}$, non si ha alcuna modificazione nella composizione chimica, ma una trasformazione in solfato di calcio anidro insolubile, il che significa che questo prodotto, detto gesso morto, non reagisce più con l'acqua e non fa più presa. Come composizione chimica e proprietà si identifica allora con l'anidrite naturale già descritta e viene anche chiamato anidrite insolubile o anidrite β ; quest'ultima rappresenta la forma stabile, mentre l'anidrite solubile o anidrite α , descritta prima, rappresenta la forma instabile, cioè suscettibile di idratarsi. A 1000°C circa, si ha poi una parziale dissociazione del solfato di calcio anidro insolubile, con liberazione sino a 3% circa di ossido di calcio o calce viva CaO e formazione di solfato di calciobasico. Il prodotto risultante prende il nome di gesso idraulico o gesso a lunga presa. Ha un peso specifico di $27,5 \div 28,4 \text{ N/dm}^3$ e fa presa soltanto dopo molte settimane. A 1360°C il prodotto fonde e a 1375°C si ha praticamente una dissociazione completa in ossido di calcio, anidrite solforosa e ossigeno, secondo la seguente reazione chimica:



Da notare che il solfato di calcio esiste in cinque modificazioni: tre stabili (anidrite I, anidrite II, biidrato) e due metastabili (anidrite III, emiidrato) le cui caratteristiche sono riportate in Tab. 37.

Tabella 37 - Caratteristiche chimico-fisiche del gesso e suoi prodotti.

| Denominazione | Formula | Tenore in H_2O | Massa Volumica (g/cm^3) | Temperatura | Nuova forma |
|---------------------------|--|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---|
| Gesso | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 20,92 | 2,31 | 100°C | Semiidrato β Semiidrato α |
| Semiidrato α | $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | 6,21 | 2,757 | $>110^\circ\text{C}$ | Anidrite III (α) |
| Semiidrato β | $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | 6,21 | $2,619 \div 2,637$ | $140\text{-}200^\circ\text{C}$ | Anidrite III (β) |
| Anidrite III (α) | CaSO_4 | 0 | 2,484 | Circa 250°C | Anidrite II (insolubile) |
| Anidrite III (β) | CaSO_4 | 0 | 2,484 | Circa 250°C | Anidrite II (insolubile) |
| Anidrite II | CaSO_4 | 0 | 2,93-2,97 | 1193°C | Anidrite I |
| Anidrite I | CaSO_4 | 0 | | 1450°C | Fusione |

5.3 Gesso e derivati

In natura si trovano soltanto il biidrato e l'anidrite II, tutte le altre modificazioni si ottengono per disidratazione parziale o totale del biidrato. Di ciascuna fase metastabile, emiidrato e anidrite II, si conoscono due forme che si distinguono con le lettere greche alfa e beta. Esse non sono modificazioni strutturali dei due composti e quindi non costituiscono fasi distinte, bensì sono due forme che hanno reticolo cristallino identico e differiscono soltanto per il grado di perfezione e di accrescimento dei cristalli.

La *forma alfa* si presenta in cristalli ben sviluppati che, a seconda del metodo di preparazione, possono essere aghiformi o prismatici e più o meno accresciuti.

L'*emiidrato beta* è criptocristallino e nella dimensione di massimo sviluppo i cristalli raggiungono raramente una lunghezza di circa 10^{-9} mm ; rispetto alla forma alfa la sua densità è inferiore, mentre la solubilità in acqua, il calore di idratazione e la superficie specifica sono superiori. L'*emiidrato beta* si ha per disidratazione del gesso biidrato in ambiente secco con differenze di tensione di vapor d'acqua fra gesso e ambiente circostante relativamente grandi (per esempio rapida decomposizione a 100°C a pressione ridotta). In pratica riscaldando la pietra da gesso finemente macinata fra 120° e 150°C , a pressione atmosferica, si ottiene prevalentemente emiidrato nella forma beta.

L'*emiidrato alfa* si ottiene dal gesso biidrato per disidratazione, quando la differenza di tensione di vapore d'acqua fra gesso ed ambiente circostante è piccola, o per lenta decomposizione del gesso in atmosfera di vapor d'acqua o a contatto con acqua al di sopra di 97°C o a temperature inferiori, quando nell'acqua sono presenti sali capaci di abbassarne la tensione di vapore. In ogni caso affinché la reazione proceda con adeguata

velocità occorre realizzare condizioni di disequilibrio per le quali la differenza tra le tensioni di vapore del biidrato e quelle dell'acqua siano sensibili. In pratica si deve operare in autoclave a temperature dell'ordine di 125-150°C che sono risultate le più favorevoli sia per la differenza di tensioni di vapore che per l'accrescimento dei cristalli di alfa emiidrato.

Le due forme alfa e beta dell'emiidrato differiscono per aspetto esterno, per proprietà fisiche, per le caratteristiche meccaniche dei prodotti induriti ottenuti dai loro impasti in acqua. L'emiidrato alfa è cristallino; il suo aspetto a seconda delle condizioni di cristallizzazione, può variare da aghiforme a prismatico. La pietra da gesso trasformata in alfa-emiidrato acquista aspetto setaceo.

Tabella. 38 - Caratteristiche fisiche dei semi-idrati α e β .

| | Emiidrato | |
|---|-----------|---------|
| | α | β |
| Resistenza a compressione | | |
| Dopo 1 ora | | |
| A umido (N/cm ²) | 2800 | 280 |
| A secco (N/cm ²) | 5600 | 560 |
| Resistenza a trazione | | |
| Dopo 1 ora | | |
| A umido (N/cm ²) | 350 | 70 |
| A secco (N/cm ²) | 660 | 130 |
| Consistenza normale (cm ³ H ₂ O/100 g emiidrato) | 35 | 90 |
| Esposizione | 0,0028 | 0,0016 |
| Tempo di presa | 15-20 | 25-35 |

Tabella 39 - Campi di stabilità e principali caratteristiche delle diverse forme di solfato di Calcio.

| Denominazione | Formula | Tenore in H ₂ O | Massa volumica g/cm ³ | Trasformazione | |
|---------------------------|--|----------------------------|-------------------------------------|----------------|---|
| | | | | Temperatura | Nuova forma |
| Gesso | CaSO ₄ 2 H ₂ O | 20,92 | 2,31 | 100-115°C | Semiidrato β Semiidrato α |
| Semi-idrato α | CaSO ₄ 1,5 H ₂ O | 6,21 | 2,757 | >110°C | Anidrite III α |
| Semi-idrato β | CaSO ₄ 1,5 H ₂ O | 6,21 | 2,619-2,637 | 140-200°C | Anidrite III β |
| Anidrite III (α) | CaSO ₄ | 0 | 2,484 | Circa 250°C | Anidrite II (insolubile) |
| Anidrite III (β) | CaSO ₄ | 0 | 2,484 | Circa 250°C | Anidrite II (insolubile) |
| Anidrite II | CaSO ₄ | 0 | 2,93-2,97 | 1193°C | Anidrite I |
| Anidrite I | CaSO ₄ | 0 | - | 1450°C | Fusione |

L'emiidrato beta è criptocristallino, voluminoso, soffice e distinguibile più facilmente al microscopio della forma alfa. La pietra da gesso trasformata in emiidrato beta acquista aspetto terroso. Rispetto alla forma alfa, quella beta ha una densità minore, un maggiore sviluppo superficiale, una solubilità più elevata e un maggiore calore di idratazione ed è più instabile della forma alfa. La forma beta impastata con acqua ne trattiene più della forma alfa, dando masse più plastiche; la forma alfa invece fa presa più rapidamente e da manufatti di migliori caratteristiche meccaniche, come da tabella. Il maggior sviluppo superficiale dei cristalli beta porta ad un più elevato grado di idratazione al quale poi è dovuto il maggior ritiro. La varietà alfa richiede invece per la maggiore grossezza dei cristalli una minore quantità di acqua di impasto e dopo indurimento i manufatti presentano densità maggiore.

Le altre fasi che si ottengono dalla pietra da gesso al variare delle condizioni di cottura sono costituite da varie anidriti. Le diverse varietà sono di solito suddivise in tre forme allotropiche; due universalmente riconosciute ed una non da tutti accettata; precisamente: la "gamma", detta anche "anidrite solubile" e da taluni autori indicata come "anidrite III"; la beta detta "anidrite insolubile" ed indicata anche come "anidrite II"; e la alfa indicata anche come "anidrite I" e di dubbia esistenza.

La gamma-anidrite o “anidrite III” a sua volta può esistere in due forme: la anidrite III-alfa e la anidrite III-beta a seconda che derivi dall’ alfa o dal beta-semiidrato, entrambe capaci di indurire con acqua e quindi dotate di proprietà leganti.

La *forma II* o *beta* fa presa solo se catalizzata da aggiunte di sali; la *forma I* o *alfa* è caratterizzata da una notevole lentezza di presa.

Nelle Tabelle 38 e 39 sono riportati schematicamente i campi di stabilità e le principali caratteristiche del gesso biidrato e delle diverse forme di gesso cotto semiidrato e anidro.

BIBLIOGRAFIA DELLA PARTE III

- Benedetti, A.(2004): Vetro, terracotta e ceramica. Bibliografia Artigianato. La manualistica artigiana del Novecento: pubblicazioni su arti e mestieri in Italia dall'Unità ad oggi, Genova, 350–367.
- Brindley, G.W. & Brown, G., eds. (1980): Crystal structures of Clay Minerals and their X-ray identification. Mineral.Soc., London, 495 p.
- Colosimo, P. & Buglioni, F. (1991): Problemi di geologia tecnica. Vol 3. Geoprint ed., Roma, 431 p.
- Carroll, D. (1970). Clay minerals: A guide to their X.Ray identification. *Geol. Soc. Am. Spec. Pub.* **126**, 80 p.
- Emiliani, G.P. & Corbara, F. (1999): Tecnologia Ceramica. Le Materie Prime. Vol.1, Faenza, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., 189 p.
- Emiliani, G.P. & Corbara, F. (1999): Tecnologia Ceramica. Le Lavorazioni. Vol.2, Faenza, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., 157 p.
- Emiliani, G.P. & Corbara, F. (2001): Tecnologia Ceramica. Le Tipologie. Vol.3, Faenza, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., 264 p.
- Giese, R.F.Jr (1988): Kaolin minerals: structures and stabilities. *Rev. Mineral.*, MSA, **19**,29-66.
- Moore, D.M. & Reinolds, R.C. (1990): X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, 332 p.
- Odom, I.E. (1984): Smectite clay minerals: propertiees and uses. *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A311**: 391-409.
- Newman, A.C.D. & Brown, G. (1987): Chemistry of Clays and Clay minerals. crystal structures of Clay Minerals and their X-ray identification. Mineral. Soc., London, 480 p.
- Reed, J. (1988): Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, NY, 232 p.
- Rieke, H.H. & Chilingarian, G.V. (1974): Compaction of Argillaceous Sediments. *Develop in Sedimentology***16**, 424 p.
- Russel, A. (1988): Ball and plastic clays. *Ind. Miner.*, 253, 63-71.
- Velde, B. (1977): Clays and clays minerals in natural and synthetic systems. Elsevier, 218 p.
- Torricelli, M. (2009): I materiali da costruzione. Maggioli Editore, 265 p.
- Wilson, M.Jr, ed. (1987): A handbook of determinative methos in clay mineralogy. Blackie, 308 p.

PARTE IV - IL VETRO

CAPITOLO 1 - LO STATO VETROSO

Tra le molte definizioni che descrivono lo stato vetroso probabilmente la più suggestiva e forse la più aderente alla percezione visiva di un osservatore è quella che definisce il vetro come un liquido sottoraffreddato (metastabile; *cf.* Benedetti, 2004). Quando una massa liquida raffreddata, il suo volume diminuisce progressivamente sino alla temperatura di solidificazione, alla quale si completa un processo di riorganizzazione strutturale che, attraverso opportuni riarrangiamenti interni, porta alla formazione di una struttura ordinata, geometricamente ben definita. A questa temperatura il volume diminuisce bruscamente e, se il raffreddamento è abbastanza lento, il fuso raggiunge una configurazione cristallina caratteristica che può essere evidenziata mediante RX.

Altri liquidi che, in prossimità del punto di solidificazione, sono dotati di altissima viscosità e che non hanno quindi il tempo di cristallizzare secondo percorsi geometrici definiti: questi liquidi, durante il raffreddamento della massa, sono caratterizzati dalla assenza dei fenomeni inerenti al passaggio dallo stato liquido allo stato solido. Le molecole che li compongono non hanno infatti la mobilità sufficiente per realizzare quegli spostamenti relativi, necessari al raggiungimento di una configurazione cristallina (evidenziabile dalla diffrazione RX), e danno così origine ad uno stato metastabile intermedio detto *stato vetroso* (Brini, 1997).

Questo fatto porta a concludere che permane la fase liquida, sia pure come fase metastabile: il vetro è quindi da considerare un liquido sottoraffreddato che, per aumento della viscosità e a causa della diminuzione della temperatura, è diventato tanto “rigido” da assumere le caratteristiche formali dei solidi normali (Fig. 49).

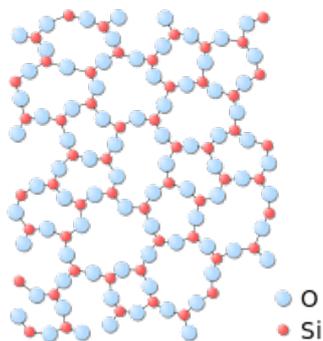


Fig. 49 - Struttura del vetro siliceo. Si può notare l'assenza di ordine a lungo raggio

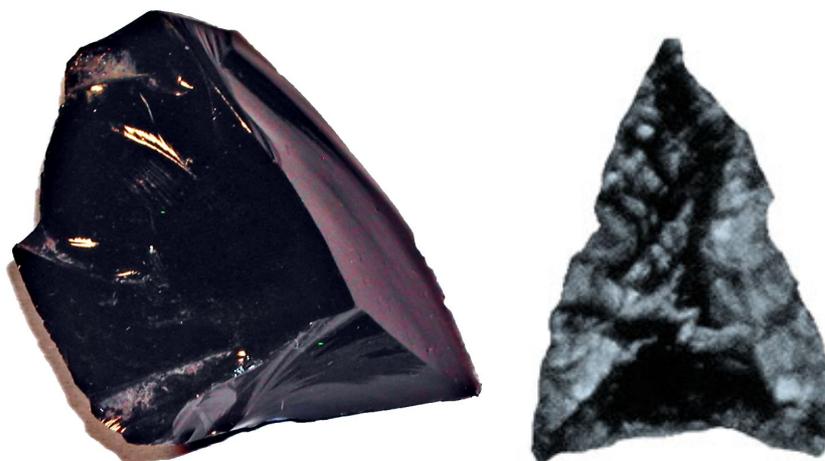


Fig. 50 - Ossidiana e punta di freccia in ossidiana.

Tra i vetri diffusi in natura si possono citare le *ossidiane* (Fig. 50). L'ossidiana è un vetro vulcanico la cui formazione è dovuta al rapido raffreddamento della lava.

All'interno dei vulcani le temperature e le pressioni sono così elevate da fondere i silicati dando origine alla lava. La lava a contatto dell'aria, si raffredda molto rapidamente portando alla formazione dell'ossidiana. Il veloce raffreddamento non consente agli atomi di ordinarsi per formare un cristallo. L'ossidiana è un vetro naturale, del tutto simile a quello di produzione umana, che nel passato veniva utilizzato per ottenere le punte delle frecce, delle lance, coltelli, *etc.*

1.1 I vetri comuni

Il vetro comune è detto anche “vetro siliceo” (Sosman, 1927; Morey, 1938; Douglas, 1966 e bibliografia citata), in quanto costituito quasi esclusivamente da diossido di silicio (SiO_2). Il diossido di silicio ha un punto di fusione di circa 1800 °C, ma spesso durante la produzione del vetro vengono aggiunte altre sostanze (dette “fondenti”), che abbassano il punto di fusione anche al di sotto dei 1000 °C, quali ad esempio: carbonato di sodio (Na_2CO_3) e carbonato di potassio (K_2CO_3). Poiché la presenza del carbonato di sodio rende il vetro solubile in acqua (caratteristica non desiderabile), viene aggiunta anche calce (CaO) per ripristinare l'insolubilità (Scarinci *et al.*, 1977). I vetri comuni (Bubbico *et al.*, 2004) sono costituiti per circa il 75% in peso da silice. Il resto è costituito di ossido di sodio (13%) e ossido di calcio (12%). Da notare che Na_2O e CaO non danno origine per fusione a vetro, o comunque a masse aventi la caratteristica dello stato vetroso. Mentre la silice può dare luogo a masse vetrose. Si potrebbe quindi utilizzare la sola silice per la fabbricazione del vetro. Ma la estrema difficoltà della fusione e successiva lavorazione impedisce la produzione a scala industriale di un vetro di questo tipo. Infatti la temperatura richiesta per la fusione è, nel caso, piuttosto elevata ($\geq 1800^\circ\text{C}$). Quindi, si può rimediare aggiungendo alla silice dei componenti che abbassino il punto di fusione e favoriscano la lavorabilità. Sotto questo aspetto l'ossido di Na rappresenterebbe un componente ideale, ma un vetro così ottenuto viene attaccato dall'acqua (cioè risulta solubile in acqua). La sostituzione, in parte, con ossido di calcio elimina questo inconveniente: Comunque l'azione fondente della calce è minore di quella dell'ossido di sodio. Si può però, usando tutti e due i componenti, eliminare l'inconveniente della solubilità e, nello stesso tempo, ottenere un prodotto molto ben lavorabile.

I vetri sodico-calcici si ottengono quindi dalla fusione di miscele che oltre alla sabbia silicea (silice) contengono prevalentemente carbonato di calcio e di sodio.

Gli ossidi di sodio e di calcio che rimangono nel fuso dopo la fusione della miscela si accomodano all'interno della struttura vetroso generata dalla silice interrompendo la continuità, seppur disordinata, del reticolo e creando degli atomi di ossigeno che non hanno funzione “di ponte” verso altri tetraedri. Si creano così delle cavità all'interno delle quali trovano posto gli ioni di sodio e calcio che neutralizzano con le loro cariche positive le cariche negative degli ossigeni “non-di ponte”. Si realizzano in tal modo strutture vetrose che saranno tanto più aperte e composite quanto maggiore sarà il numero e la quantità relativa degli atomi modificatori. Dal momento che ciascun elemento contribuisce additivamente a conferire al vetro delle proprietà peculiari (resistenza chimica, densità, brillantezza, colore, *etc.*), è pertanto possibile realizzare vetri aventi le proprietà chimico- fisiche desiderate preparando una opportuna miscela vetrificabile. Ecco quindi che si possono ottenere vetri in una vasta gamma di composizioni da impiegare per scopi profondamente diversi : contenitori per alimenti e per la industria farmaceutica, vetri per edilizia e per illuminazione, vetri per l'inglobamento di scorie radioattive o per la inertizzazione di rifiuti tossici, biovetri per impianti ossei e dentali, fibre per isolamento o per rinforzo di materiali compositi, vetri intelligenti e display a cristalli liquidi, vetri elettrocromici e vetri per la saldatura di microcircuiti elettronici. Il fatto poi che lo stato vetroso sia definito come “liquido metastabile” sta semplicemente a significare che tende per sua natura a raggiungere quello stato di ordine e di equilibrio tipico dei cristalli che a temperatura ordinaria gli è impedito: nessun pericolo comunque che nel tempo una struttura o un prodotto possano “muoversi” in modo percettibile. Nella Tab. 40 vengono riportate le caratteristiche e le proprietà generali del vetro.

Tabella 40 - Proprietà chimico-fisiche dei vetri.

| | |
|---|--|
| Composizione | Diossido di silicio (SiO ₂) più altri ossidi |
| Aspetto | trasparente |
| Stato di aggregazione (in c.s.) | solido (liquido sottoraffreddato) |
| Cristallinità | amorfo |
| Proprietà chimico-fisiche | |
| Densità (g/cm³, in c.s.) | 2,2÷6,3 |
| Indice di rifrazione | 1,458÷1,86 ¹ |
| c⁰_{p,m}(J·kg⁻¹K⁻¹) | 795 |
| Coefficiente di dilatazione termica lineare (K⁻¹) | 30÷90 × 10 ⁻⁷ |
| Conduttività termica (W/m·K) | 0,00155÷0,0030 cal/cm×s×K |
| Proprietà meccaniche | |
| Resistenza a trazione (kg_f/m²) | 4 × 10 ⁶ (vetro ricotto) |
| Resistenza a compressione (kg_f/m²) | 100 × 10 ⁶ |
| Resistenza a flessione (kg_f/m²) | 4 × 10 ⁶ (ricotto); 12÷20 × 10 ⁶ (temprato) |
| Modulo di elasticità longitudinale (GPa) | 37,67÷99,14 |
| Modulo di comprimibilità (GPa) | 35÷55 |
| Modulo di elasticità tangenziale (GPa) | 14,86÷38,81 |
| Durezza Vickers (kg_f/m²) | 4,59÷5,27 kN/mm ² |
| Durezza Mohs | 5÷7 ^[2] |
| Durezza Knoop (kg_f/m²) | 382÷572 (HK ₂₀₀) |

1.2 Il sistema ternario Na₂O- SiO₂-CaO

Il vetro è rappresentato dunque da una fase metastabile. Per osservare quali sarebbero le fasi stabili nella ipotesi di “devetrificazione”, è necessario conoscere il sistema ternario Na₂O- SiO₂-CaO, a partire dai sistemi binari SiO₂-CaO e Na₂O-SiO₂ (cf. Bubbico et al., 2004).

Nel sistema binario SiO₂-CaO (Fig. 31) la silice pura, in forma di cristobalite, fonde a 1730°C, mentre al di sotto dei 1470 °C è presente come tridimite. Questa ultima è in equilibrio e forma un eutettico alla temperatura di 1436°C con il composto CaOSiO₂. Questo composto si presenta in due forme allotropiche, **α** (monoclinica) e **β** (triclina). Con punto di trasformazione a ~1130°C, di cui la seconda esiste anche in natura (wollastonite).

Se si esamina ora il sistema binario ossido di sodio-silice nella porzione arricchita in SiO₂, si osserva che il composto in equilibrio con la silice (polimorfo quarzo **α**, alla temperatura considerata) risulta dare luogo a un eutettico con Na₂OsiO₂ alla temperatura di 793°C (Fig. 51).

Si può quindi concludere che l'azione fondente dell'ossido di sodio è molto superiore a quella dell'ossido di calcio.

Il sistema ternario (considerato sempre nella zona ricca di silice; Fig. 52) presenta un composto Na₂O3CaO6SiO₂ (anche chiamato devitrite, in quanto osservato comunemente come prodotto di devetrificazione). Tale composto non presenta un punto di fusione proprio, ma si decompone a temperature di poco superiori ai 1000°C dando luogo alla formazione di solido βCaOSiO₂ e massa liquida (cf. Tavasci, 1982; Schittich, 1998). Comunque la devitrite forma un eutettico ternario con Na₂O2SiO₂ e con quarzo **α** (Fig. 52), con temperatura di fusione a 725°C. Quindi una massa di composizione corrispondente, risulta liquida, anche se molto viscosa, a temperature anche di poco superiori a 725°C.

La composizione del vetro comune (Tavasci, 1982) risulta prossima all'area definita da SiO₂ ÷ Na₂O2SiO₂ ÷ Na₂O3CaO6SiO₂, per cui questi vetri risultano formati da una miscela meccanica delle tre fasi (Fig.

52).

Da un punto di vista tecnico, è opportuno stabilire la composizione del vetro, in modo ottimizzare al minimo la tendenza alla devetrificazione (che potrebbe verificarsi durante il raffreddamento della massa nel forno, o durante la lavorazione). Una relazione empirica al proposito fornisce le % degli ossidi: $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} = 26\%$ in peso e $74\% \text{SiO}_2$, con Na_2O compreso comunque tra il 10 e il 20% (Fig. 52).

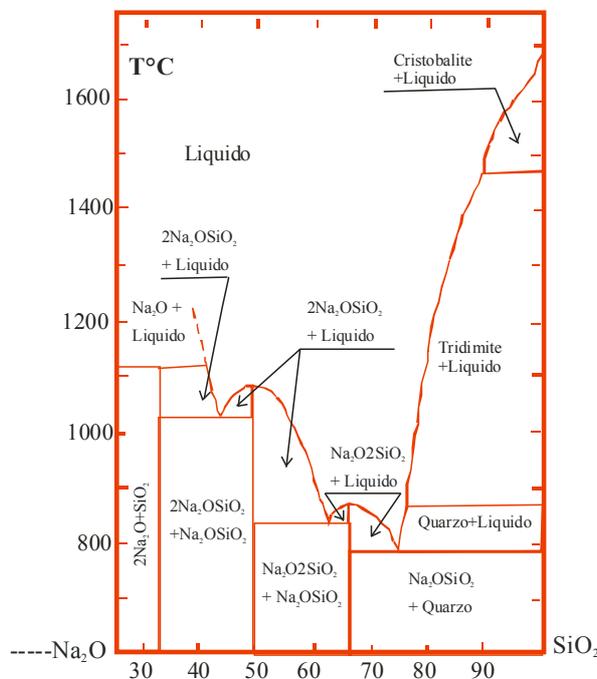


Fig. 51 - Sistema ossido di sodio-silice nelle "porzioni" arricchite in SiO_2 .

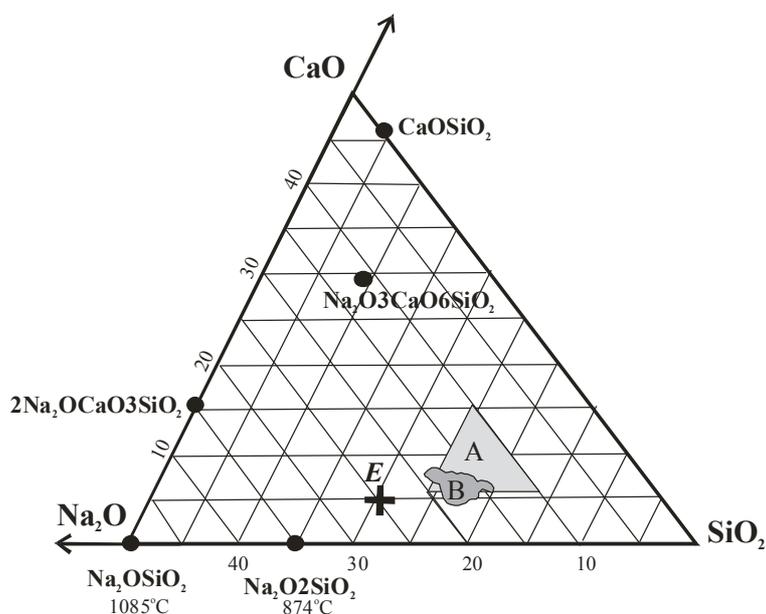


Fig. 52 - Nel diagramma ternario i vetri comuni occupano le zone A (Tavasci, 1982) e B (Bubbico *et al.*, 2004) del diagramma ternario: ciò indica l'omogeneità delle materie prime utilizzate e medesime modalità di produzione, evidenziate appunto, dalla composizione di base, la quale presenta caratteristiche strutturali molto simili e quindi il rapporto costante di sabbia/fondente. E: eutettico ternario (725°C) $\text{Na}_2\text{O}_3\text{CaO}_6\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ (quarzo α).

Ad ogni modo nei vetri comuni si possono trovare anche altri ossidi, aggiunti per vari motivi (Tab. 41). In particolare l'aggiunta di allumina contribuisce alla stabilizzazione del prodotto (Fig. 53).

Tabella 41 - Percentuali in peso tipiche di alcuni ossidi nei vetri comuni.

| Intervalli di composizione tipici dei vetri comuni | | |
|--|----------|-----------|
| Componente | % minima | % massima |
| SiO ₂ | 68,0 | 74,5 |
| Al ₂ O ₃ | 0,0 | 4,0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,0 | 0,45 |
| CaO | 9,0 | 14,0 |
| MgO | 0,0 | 4,0 |
| Na ₂ O | 10,0 | 16,0 |
| K ₂ O | 0,0 | 4,0 |
| SO ₃ | 0,0 | 0,3 |

1.3 Aggiunte di elementi chimici nei vetri

Nell'industria vetraria spesso vengono usati come fondenti borati e nitrati. Poiché la presenza di soda rende il vetro solubile in acqua (caratteristica non desiderabile), viene aggiunta anche calce (CaO) per ripristinare l'insolubilità. Altre sostanze possono essere aggiunte per ottenere diverse proprietà (Bubbico *et al.* 2004). A seconda dell'azione sul reticolo cristallino, gli ossidi aggiunti nei vetri possono essere classificati in:

a) ossidi formatori di reticolo: ossido di silicio, ossido di boro e ossido di fosforo.

b) ossidi modificatori di reticolo: ossidi di metalli monovalenti e bivalenti (tra cui sodio, potassio, calcio e magnesio)

c) ossidi intermediari: ossido di alluminio e ossido di piombo.

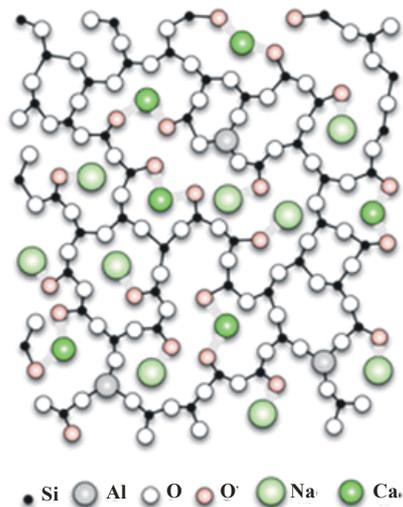


Fig. 53 - Struttura di un vetro sodio-calcico con aggiunta di alluminio come stabilizzatore

Le sostanze aggiunte al vetro possono inoltre essere classificate in base alla loro funzione:

a) fondenti: abbassano la temperatura di fusione e migliorano la fluidità del vetro durante la sua produzione (ossidi di sodio e potassio);

b) stabilizzanti: migliorano le proprietà chimiche e meccaniche del vetro prodotto (ossidi di calcio, bario, magnesio e zinco);

c) affinanti: agevolano l'eliminazione di difetti (triossido d'arsenico, nitrati alcalini e nitrati d'ammonio);

d) coloranti: modificano l'aspetto cromatico del vetro prodotto (ossidi di ferro, rame, cromo e cobalto);

e) decoloranti: neutralizzano il colore impartito da altre sostanze (biossido di manganese);

f) opacizzanti: per la produzione del *vetro opalino* (fosfati di sodio, cloruri di sodio, fosfati di calcio, cloruri di calcio, ossido di stagno e talco).

Il vetro al piombo, noto anche come *crystallo* o vetro Flint, si ottiene aggiungendo ossido di piombo, sotto forma di litargirio (ossido di piombo, PbO, giallo) o minio rosso (Pb₃O₄), ed ha un indice di rifrazione maggiore di quello del vetro comune, con l'effetto di apparire più brillante.

Aggiunte di carbonato di bario (BaCO₃) aumentano ugualmente l'indice di rifrazione del vetro, mentre aggiunte di ossido di torio producono un elevatissimo indice di rifrazione ed i vetri così ottenuti sono usati per produrre lenti di alta qualità.

Il boro è aggiunto sotto forma di borace (Na₂B₄O₇) o acido borico (H₃BO₃) per migliorare le caratteristiche termiche ed elettriche (come nel caso del vetro Pyrex).

L'aggiunta di alte quantità di ferro provoca l'assorbimento della radiazione infrarossa, come nei filtri per l'assorbimento di calore nei proiettori cinematografici. Con il cerio si ottiene un forte assorbimento delle radiazioni ultraviolette, ottenendo vetri in grado di offrire protezione dalle radiazioni ultraviolette ionizzanti.

Metalli e ossidi metallici vengono aggiunti nella produzione del vetro per dare o alterare il colore. Il manganese in piccole quantità neutralizza il verde causato dalla presenza di ferro, mentre in quantità elevate dà il colore ametista. Similmente il selenio in piccole dosi è usato per decolorare, mentre in quantità elevate dona colore rosso. Piccole concentrazioni di cobalto (0,025-0,1%) danno colore blu. Ossido di stagno con ossidi di arsenico e antimonio danno un vetro bianco opaco, usato nei laboratori di per imitare la porcellana.

Aggiunte dal 2 al 3% di ossido di rame producono un colore turchese, mentre il rame metallico dà un rosso opaco, e viene impiegato come surrogato del rubino rosso. Il nichel, dipendentemente dalla concentrazione, induce blu, violetto o anche nero. L'aggiunta di titanio dà un vetro giallo-marrone. L'oro in concentrazioni minime (0,001%) produce un vivace colore rosso rubino, mentre una quantità ancora minore dà sfumature meno intense di rosso, commercializzate con il nome di "vetro cranberry" (lampone). L'uranio (0,1-2%) può essere aggiunto per dare un colore giallo o verde fluorescente. Il vetro all'uranio solitamente non è sufficientemente radioattivo da essere pericoloso ma, può essere cancerogeno se polverizzato (per es. mediante lucidatura con carta vetrata) e inalato. I composti dell'argento, in particolare il nitrato, producono una gamma di colorazioni comprese tra il rosso arancio ed il giallo. Il modo in cui la pasta vetrosa è scaldata e raffreddata influisce molto sul colore generato da questi elementi.

1.4 La devetrificazione

Per devetrificazione si intende il processo mediante il quale un materiale passa dallo stato vetroso a uno più o meno minutamente cristallino (Mazurin *et al.*, 1993). Di solito si accompagna a una diminuzione della trasparenza sino alla completa opacità. Lo stato vetroso è instabile, però la velocità del suo passaggio allo stato stabile, che è quello cristallino, specie per l'alta viscosità che costituisce la caratteristica dei vetri, è lentissima (tanto che si hanno vetri vecchissimi che non presentano traccia, almeno apparente, di devetrificazione). Si può favorire il processo mantenendo un vetro per un tempo molto lungo nell'intervallo di devetrificazione, che per i normali vetri al silicato è di qualche centinaio di gradi al di sopra di 500 °C.

Il grado e la *velocità di devetrificazione* di un vetro dipendono essenzialmente da due fattori: la temperatura a cui avvengono i processi, e la presenza di una fase idrata e composizione del fluido acquoso. In minor misura, ma non meno importante, è anche il grado di vescicolazione del vetro. A basse temperature, in condizioni anidre o con presenza di acqua pura, le velocità di devetrificazione risultano estremamente lente. La presenza di fluidi ricchi in alcali incrementa queste velocità di quattro-cinque ordini di grandezza. La presenza di OH⁻ nel fluido permette la separazione delle catene tetraedriche SiO₄ costituenti il vetro. Questo facilita la diffusione di ioni K, Na, Ca nella struttura con conseguente ulteriore incremento delle velocità di devetrificazione.

Oltre che a cambiamenti strutturali, la devetrificazione, comporta cambiamenti di composizione del vetro,

in particolare per quanto riguarda i contenuti in SiO_2 , H_2O , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 . Da notare che in una massa vetrosa possono essere presenti dei cosiddetti “*germi di cristallizzazione*” dai quali si sviluppano i cristalli del prodotto devetrificato. Il numero G di questi germi è funzione del grado di sottoraffreddamento del liquido, cioè dall’abbassamento di temperatura al di sotto del punto di fusione.

1.4.1 Nucleazione

Sottoponendo un liquido ad un processo di raffreddamento la sua cristallizzazione dipende dalla crescita di cristalli a partire da un determinato numero di nuclei che possiedono una certa velocità di accrescimento. La formazione di un vetro sarà allora legata ad una bassa velocità di accrescimento cristallino o ad una bassa velocità di formazione dei nuclei o ad una combinazione di entrambe i fattori. La stabilità di una particella dipende da due contributi: 1) la differenza in energia libera tra la fase liquida e cristallina; 2) l’energia interfacciale.

Mentre al punto di fusione l’energia libera delle fasi liquida e cristallina è la stessa, a temperature più basse il cristallo avrà energia libera più bassa: questo si traduce nel fatto che, se sono presenti *nuclei di cristallizzazione*, il liquido tende *naturalmente* a cristallizzare. Il fenomeno della *nucleazione*, assieme all’*accrescimento*, è uno dei meccanismi attraverso cui avviene la cristallizzazione, ovvero il passaggio dallo stato liquido a quello solido.

I solidi cristallini sono in genere costituiti da più cristalli, che si formano durante il processo di cristallizzazione. Il fenomeno della nucleazione aumenta il numero dei cristalli presenti in un solido, mentre il fenomeno dell’*accrescimento* aumenta le dimensioni di questi cristalli. Se la velocità di nucleazione è molto elevata rispetto alla velocità di accrescimento, allora il solido presenterà una struttura più vicina allo stato amorfo (per es. vetroso), mentre se la velocità di accrescimento è molto elevata rispetto alla velocità di *nucleazione*, il solido presenterà una struttura più vicina a quella di solido monocristallino.

La *nucleazione* ha luogo in corrispondenza di un *centro di nucleazione*, che è una particella (o corpo estraneo o impurità) in una soluzione satura o sovrasatura, che tramite il meccanismo della catalisi eterogenea (sistema bifasico) attiva legami deboli all’interfaccia con le molecole in soluzione, promuovendo la reazione di cristallizzazione tramite la formazione del *germe* cristallino, che dà luogo a catena o allo sviluppo del cristallo, aspetto dimensionale, o alla sequenza di generazione dei microcristalli dell’intera soluzione.

La *nucleazione* può essere *omogenea* o *eterogenea*.

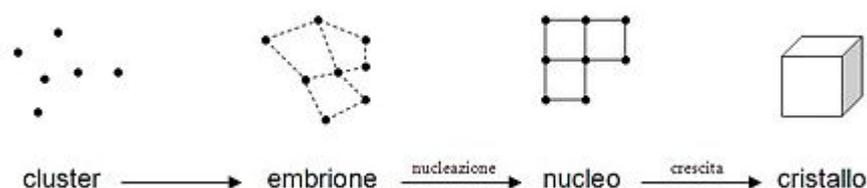


Fig. 54 - Dinamica del processo di cristallizzazione, nel caso della *nucleazione primaria omogenea*.

1.4.2 Nucleazione omogenea

La trasformazione da liquido a solido è spontanea e comporta quindi una diminuzione dell’energia libera ΔG . Solo al di sotto della temperatura di equilibrio (solidificazione) il solido è stabile, avendo energia libera inferiore. Si consideri:

(ΔG_v) = energia libera di volume, legata al volume della particella; negativa poiché l’energia viene rilasciata durante la trasformazione da liquido-solido.

(ΔG_s) = energia libera di superficie, legata alla superficie di separazione solido – liquido; positiva perché viene assorbita durante la trasformazione da liquido-solido.

(ΔG_e) = energia libera di tensione meccanica, legata alla compressione o dilatazione dei parametri strutturali del nucleo dovuti al fatto che le due fasi non hanno la stessa densità e quindi, a parità di moli, non occupano il medesimo volume. Spesso ai fini del calcolo può essere trascurato.

La solidificazione avviene quando:

$$(\Delta G_v) + (\Delta G_s) + (\Delta G_e) < 0$$

cioè quando il termine (ΔG_v) negativo si riduce di più di quanto il termine (ΔG_s) positivo aumenta. Dal momento che (ΔG_v) è nullo alla temperatura di equilibrio, è necessario un *sottoraffreddamento* notevole (e poco conveniente industrialmente).

Esempio

Si consideri l'esempio della solidificazione di una fase omogenea sottoraffreddata con embrione sferico.

Dati:

- ΔG_v energia libera di un volume unitario;
- γ energia libera specifica di superficie (*tensione superficiale*);

si ha che:

$$\Delta G_r = (\Delta G_v) + (\Delta G_s) + (\Delta G_e) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \varepsilon$$

Esiste un raggio critico r_c al di sotto del quale la particella solida, anziché accrescersi, si ridiscioglie nel liquido. Esso si ricava dall'annullamento della derivata di ΔG rispetto a r e vale:

$$r_c = -\frac{2\gamma}{(\Delta G_v + \varepsilon)}$$

Ed un'energia ΔG^* in corrispondenza del raggio critico che rappresenta una barriera di attivazione:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(\Delta G_v + \varepsilon)^2}$$

Mentre γ non dipende dalla temperatura, ΔG_v diventa sempre più negativa al diminuire della temperatura; pertanto la nucleazione è favorita dal sottoraffreddamento, il raggio critico e l'energia di nucleazione diminuiscono.

Data la dipendenza inversa della resistenza meccanica di un metallo a T ambiente dalla dimensione dei cristalli, il grado di sottoraffreddamento assume una notevole importanza.

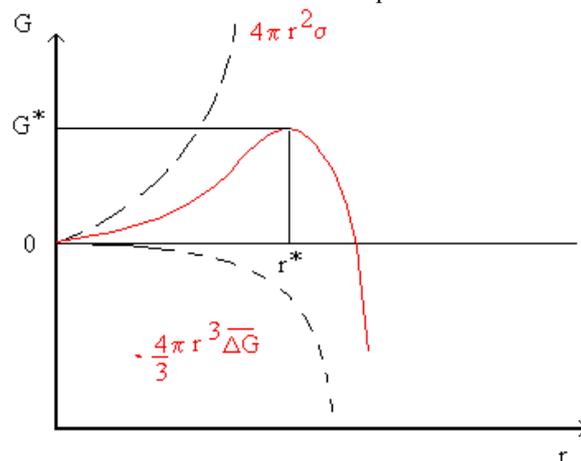


Fig. 55 - Scomponendo i due termini per piccoli valori di r domina il termine quadratico e quindi G_{nuc} . Sarà positivo (linea intera), con l'aumentare di r il termine cubico finisce per prendere il sopravvento e G_{nuc} . Diminuisce a valori negativi. La nucleazione omogenea è quindi un *processo di attivazione* con una barriera energetica (stato stazionario) da superare.

Le particelle di raggio $r < r^*$ sono chiamate *embrioni* e sono instabili poiché una loro riduzione in raggio, anche infinitesimale, è accompagnata dalla diminuzione di energia libera, esse sono quindi naturalmente destinate a ridisciogliersi nel fuso. Particelle di raggio $r > r^*$ sono chiamate *nuclei* e sono stabili poiché ogni loro aumento delle dimensioni, anche infinitesimale, è accompagnato dalla diminuzione dell'energia libera.

1.4.3 Nucleazione eterogenea

L'energia di attivazione diminuisce notevolmente se la nucleazione avviene su difetti (ad esempio: bordi di grano, vacanze, dislocazioni, superfici del contenitore, impurezze), questo perché il nucleo "copre" parte del difetto e quindi si ha un rilascio di energia con conseguente abbassamento della barriera di attivazione.

Esempio

Si consideri l'esempio di una nucleazione eterogenea di una fase β su una superficie di bordo di grano di fase α . Il nucleo avrà una forma lenticolare con un angolo di contatto θ tra le due fasi che dipenderà dal bilanciamento delle tensioni superficiali. Pertanto la condizione di equilibrio ci darà:

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2 \cdot \gamma_{\alpha\beta} \cdot \cos\theta$$

Trascurando il termine di tensione meccanica, avremo la seguente valutazione della variazione di energia libera conseguente alla variazione del nucleo con raggio di curvatura r :

$$\Delta G_r = (\Delta G_v) + (\Delta G_s) = V \Delta G_v + A_{\alpha\beta} \cdot \gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha} \cdot \gamma_{\alpha\alpha}$$

Con: V = volume della lente; $A_{\alpha\alpha}$ = area dell'interfaccia α - α rimpiazzata; $A_{\alpha\beta}$ = area della nuova interfaccia α - β .

Si nota come rispetto alla nucleazione omogenea vi sia un nuovo termine negativo in più che favorisce la nucleazione eterogenea. Si giunge dunque alla seguente relazione fondamentale:

$$\Delta G_r^{\text{etero}} = \Delta G_r^{\text{omo}} \cdot S(\theta)$$

con $S(\theta)$ fattore di forma:

$$S(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{2}$$

Dunque per un valore di angolo di contatto il fattore di forma è costante e quindi il valore del raggio critico non cambia rispetto a quello della nucleazione omogenea.

$$r_c = -\frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{(\Delta G_v + \varepsilon)}$$

Ciò che invece varia è il valore dell'energia libera di attivazione, dipendente dal fattore di forma:

$$\Delta G_r^{\text{etero}} = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma_{\alpha\beta}^3}{(\Delta G_v + \varepsilon)^2} \cdot S(\theta)$$

1.4.4 Velocità di nucleazione

Poiché la formazione di un nucleo comporta una variazione positiva nell'energia libera si può calcolare la probabilità (che sarà piccola) associata ad un tale evento. La formazione di particelle di raggio critico sarà guidata da locali fluttuazioni di densità nucleare intorno ad uno stato stazionario definito dalla barriera energetica di Figura 55; supponendo dunque una situazione di equilibrio termodinamico tra i clusters cristallini di raggio r^* e gli atomi del liquido circostante si può definire una costante di equilibrio K :

$$K = \frac{N_r}{N}$$

dove N_r è il numero di clusters di raggio r ed N è il numero di atomi per unità di volume della fase iniziale. Assumendo che il sistema sia in equilibrio e che $N_r \ll N$ la costante K è correlata a $D G^*$ dalla relazione termodinamica di Boltzmann (in Cercignani, 1997):

$$K = N_r/N = e^{-[\Delta G^*/KT]} ;$$

$$N_r = N e^{-[\Delta G^*/KT]} \quad (1)$$

In questa situazione l'aggiunta di un singolo atomo permette all'embrione di diventare nucleo. La velocità di formazione dei nuclei sarà data dal prodotto del numero di nuclei con raggio critico r^* nell'unità di volume per la velocità con la quale atomi del liquido circostante si attaccano all'embrione. Il numero di eventi per secondo nei quali un atomo riesce a superare l'interfaccia liquido-embrione è in relazione con la *frequenza vibrazionale* dell'atomo (kT/h) dove h è la costante di Planck. Mentre la probabilità P che un evento abbia successo sarà data dall'espressione generale derivata dalla statistica di Boltzmann (cf. Cercignani, 1997):

$$P = e^{-[\Delta G_c/KT]}$$

Solo gli atomi adiacenti all'interfaccia sono nella situazione favorevole per potersi attaccare all'embrione, se il loro numero è N_s allora il numero di atomi N_a che attraverserà l'interfaccia per unità di tempo sarà dato da:

$$N_a = N_s (kT/h) e^{-[\Delta G_c/KT]} \quad (2)$$

Poiché la velocità di nucleazione è data dal prodotto del numero di cluster presenti in equilibrio nel liquido per la velocità di passaggio degli atomi attraverso l'interfaccia embrione-liquido degli atomi del liquido per la [1] e la [2] si ha:

$$I = N_s \frac{kT}{h} e^{-\left(\frac{\Delta G_c}{KT}\right)} \cdot N e^{-\left(\frac{\Delta G^*}{KT}\right)} \quad (3)$$

Il secondo termine della (3) è in relazione alla probabilità che a temperatura T si abbia la formazione di nuclei con raggio superiore a quello critico: $D G^*$ è chiamato *barriera termodinamica alla nucleazione*; il primo termine della (3) è invece in relazione alla diffusione atomica attraverso l'interfaccia durante la formazione del nucleo e $D G_c$ è detto *barriera cinetica alla nucleazione*.

Sostituendo in (3) il valore di ΔG^* dalla relazione $\Delta G^* = (16/3) \pi [\sigma^3/(\Delta G^2)]$ si trova che la velocità di nucleazione è molto sensibile a piccole variazioni di temperatura: calcolando il caso dell' H_2O si nota che a $-40^\circ C$ la velocità di nucleazione aumenta di circa un fattore 9 per $1^\circ C$ di abbassamento della temperatura (Fig. 56).

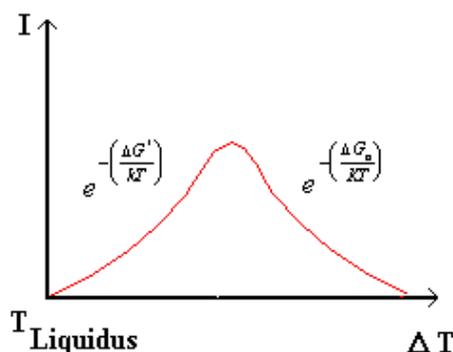


Fig. 56 - Dipendenza della velocità di nucleazione con la temperatura di sottoraffreddamento ΔT . Alla temperatura di *liquidus* il termine $e^{-[\Delta G^*/KT]}$ sarà pari a zero ed aumenterà mano a mano che ΔT aumenta (tratto ascendente), ad un certo valore di sovraraffreddamento prevarrà il termine cinetico $e^{-[\Delta G_c/KT]}$ e la velocità di nucleazione comincerà a decrescere dopo essere passata per un massimo.

CAPITOLO 2 - LA PRODUZIONE DEL VETRO

Gli ingredienti principali per la produzione dei vetri mediante fusione sono vari (cf. Crous *et al.*, 2004): 1) vetrificanti (sabbia silicea); 2) fondenti (generalmente soda o potassa sotto forma di solfato o carbonato); 3) stabilizzanti che conferiscono al vetro insolubilità in acqua; 4) affinanti; 5) decoloranti; 6) coloranti.

La silice, componente principale per la produzione del vetro, viene introdotta nella miscela per vetro in forma di sabbia naturale silicea, particolarmente pura e, per esigenze di fusione, deve avere grana uniforme con granuli di dimensioni opportune (0,5 mm di diametro medio). In Tab. 42 vengono riportate le caratteristiche compositive e le proprietà dei principali tipi di vetro.

Tabella 42 – Caratteristiche compositive e proprietà dei vetri più comuni.

| | Vetro | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | altri | proprietà |
|----|-------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--|
| 1 | Silicio | 99,5+ | | | | | | | Difficile da lavorare, ottima resistenza shock termici |
| 2 | 96% silice | 96,3 | <0,2 | <0,2 | | 2,9 | 0,4 | | |
| 3 | Sodico-calcico | 71-73 | 12-14 | | 10-12 | | 0,5-1,5 | MgO, 1,4 | Facile da lavorare |
| 4 | Silicato di Pb | 63 | 7,6 | 6 | 0,3 | 0,2 | 0,6 | PbO, 21 MgO, 0,2 | Facile da fondere e fabbricare |
| 5 | Altopiombo | 35 | | 7,2 | | | | PbO, 58 | Facile da fondere e fabbricare |
| 6 | Borosilicato | 80,5 | 3,8 | 0,4 | | 12,9 | 2,2 | | Bassa espansione e buona resistenza a shock termici |
| 7 | Bassa perdita elettrica | 70 | | 0,5 | | 28 | 1,1 | PbO, 1,2 | |
| 8 | Alluminoborosilicato | 74,7 | 6,4 | 0,5 | 0,9 | 9,6 | 5,6 | | Durabilità chimica |
| 9 | Bassi alcali (vetro E) | 54,5 | 0,5 | | 22 | 8,5 | 14,5 | | Compositi a fibre di vetro |
| 10 | Alluminosilicato | 57 | 1 | | 5,5 | 4 | 20,5 | MgO, 12 | |
| 11 | Vetro-ceramica | 40-70 | | | | | 10-35 | MgO, 10-30 TiO ₂ , 7-15 | |

2.1 Vetrificanti

La silice (SiO₂, biossido di silicio) è il più comune formatore del reticolo vetroso ed è quindi la più importante materia prima per la produzione del vetro. Circa metà della crosta terrestre è formata da minerali di silice (silicati e quarzo), il maggior costituente di rocce e sabbie. Tuttavia la silice naturale non ha, in generale le caratteristiche necessarie per la produzione del vetro, sia perché forma dei minerali complessi con altri ossidi (come ad esempio nelle argille e nei feldspati con l'allumina, Al₂O₃), sia perché contiene degli elementi come il ferro che, anche in piccola quantità, danno al vetro una colorazione indesiderata. Solo silice che contiene meno dello 0,1% di ossido di ferro (Fe₂O₃) può essere usata per la produzione di lastre; ma, per produrre vetro da tavola e artistico, tale percentuale scende al 0,01% e solo pochi giacimenti di quarzo garantiscono questi limiti. Per il vetro usato nell'ottica la quantità accettabile è ancora più bassa, meno dello 0,001%. Ancora minore deve essere il contenuto di altri minerali, come gli ossidi di cromo, cobalto, rame, *etc.* che hanno un potere colorante maggiore di quello del ferro. Nessuna sabbia naturale è in grado di rispondere ai requisiti del vetro per l'ottica; per questo, anche le sabbie dei migliori giacimenti devono essere ulteriormente purificate con speciali trattamenti.

2.2 Fondenti

Per abbassare la temperatura di fusione del quarzo (circa 1700 °C) si aggiunge un fondente, generalmente l'ossido di sodio. Nella produzione attuale esso viene aggiunto sottoforma di carbonato (soda) o nitrato. Qualunque sia la sua origine, naturale o artificiale, la soda, a circa 800°, si decompone in anidride carbonica (gas) ed ossido di sodio. Quest'ultimo ha la capacità di reagire, allo stato solido, con la silice trasformando il quarzo in silicati di sodio che fondono a più bassa temperatura. Allo stesso modo si comporta la potassa o

carbonato di potassio (K_2CO_3), anch'essa prodotta oggi industrialmente. Oltre a rendere più fusibile la silice, la soda (o potassa) ha la proprietà di allungare l'intervallo di temperature entro il quale il vetro solidifica (intervallo di lavorazione), e rende, come si dice in gergo, il vetro più *lungo*.

2.3 Stabilizzanti

Il vetro silico-sodico o silico-potassico non è stabile; basta l'umidità atmosferica per rovinarne la superficie, formando strati biancastri e corrosi. In acqua, questi vetri sono perfettamente solubili e sono usati oggi come detersivi per lavastoviglie. Per avere un vetro stabile si sostituisce parte della soda con altri composti che rinforzano il reticolo vetroso, migliorandone le proprietà chimiche. Questo effetto lo esercitano gli ossidi bivalenti di calcio (CaO), magnesio (MgO), bario (BaO), piombo (PbO) e zinco (ZnO), che per questo sono detti stabilizzanti. Un ulteriore miglioramento si ha introducendo nel vetro altri ossidi come l'allumina (Al_2O_3) e l'anidride borica (B_2O_3). Il carbonato di calcio si trova in natura sotto forma di marmo o calcare. Si decompone, a circa $1000^\circ C$ in anidride carbonica e ossido che entra a far parte del vetro. La dolomite, carbonato misto di calcio e magnesio, è usata per sostituire, in parte o completamente, il carbonato di calcio. L'allumina viene aggiunta, generalmente, sottoforma di feldspati alcalini (composti di silice, allumina e ossidi di sodio o potassio), minerali abbondanti nella crosta terrestre e facilmente fusibili. Serve a migliorare la resistenza chimica del vetro ed a controllare la viscosità del fuso. Il piombo viene aggiunto sotto forma di ossido prodotto industrialmente (minio, Pb_3O_4 oppure litargirio, PbO). Alte percentuali di piombo abbassano la temperatura di fusione, diminuiscono la durezza del vetro e ne aumentano la brillantezza. Il vetro è un materiale totalmente reversibile. Esso può essere rifuso e modellato un numero infinito di volte senza perdere o modificare le sue proprietà. Per questo il rottame di vetro è divenuto, per certe produzioni, una delle più importanti materie prime.

Nei forni fusori per la produzione di bottiglie colorate, oltre il 60% (in certi casi quasi il 100%) della miscela vetrificabile è costituita da rottame riciclato cioè da vetro recuperato attraverso la raccolta pubblica (rottame da riciclo o esterno). Tutte le miscele vetrificabili devono contenere un po' di rottame, in quanto esso accelera la fusione della miscela vetrificabile e consente di risparmiare energia e materie prime. Ogni vetreria conserva e riutilizza nella miscela i propri scarti di lavorazione (rottame interno).

2.4 Affinanti

La miscela vetrificabile non è ancora completa. Il fuso è un fluido viscoso nel quale si trovano disperse numerose bolle gassose formatesi per decomposizione dei carbonati o per altra origine. Per eliminarle, vengono aggiunti dei composti detti affinanti, come gli ossidi di arsenico (As_2O_5) e di antimonio (Sb_2O_3) associati a nitrati. Fino all'era industriale era usato quasi esclusivamente il biossido di manganese (MnO_2). Nei moderni forni continui l'affinante principale sono solfati associati a piccole quantità di composti riducenti (carbone, loppa d'altoforno, *etc.*). Questi composti si decompongono ad alta temperatura (oltre $1200^\circ C$) liberando bolle di ossigeno che, risalendo nel fuso, assorbono le bollicine che incontrano fino a raggiungere la superficie. Attraversando le stratificazioni di vetro a diversa densità, le bolle svolgono anche una azione di omogeneizzazione del fuso.

2.5 Decoloranti

A questo punto, il vetro, così ottenuto, non è ancora il vetro puro trasparente ed incolore o colorato delle vetrerie artistiche. Non basta usare materie prime di sintesi o scegliere quelle più pure; alcuni elementi, come il ferro ed il cromo, sono sempre presenti anche se in piccolissima quantità, comunque sufficienti a dare una leggera colorazione. Si deve aggiungere un altro componente alla miscela: un *decolorante*. Si tratta di alcuni elementi che in piccola quantità correggono la tonalità di colore secondo un principio fisico (sovrapposizione di un colore complementare che annulla quello ad esempio del ferro) o chimico (ossidazione o riduzione dell'elemento colorante; il ferro, per esempio, a parità di concentrazione nel vetro, colora molto più intensamente se si trova allo stato ridotto che non allo stato ossidato). Il decolorante più noto, che agisce in tutti e due i modi, è il biossido di manganese che, per questa sua proprietà, era chiamato il sapone dei vetrai. Tuttavia il manganese, fissato nel vetro, ha ancora la capacità di catturare l'energia della luce solare e quindi di ossidarsi, dando al vetro

una colorazione giallo-viola. Per questa sua instabilità oggi il manganese è sostituito da una miscela di elementi come il selenio, il cobalto e terre rare che, dosate singolarmente, danno un risultato più completo e stabile.

2.6 Coloranti

Per la produzione di vetri colorati si ricorre all'impiego nella miscela vetrificabile di opportune sostanze. L'intensità della colorazione dipende dalla quantità di colorante introdotto nella composizione del vetro, dalla presenza o meno di sostanze ossidanti o riducenti nell'atmosfera del forno, dalla conduzione termica della fusione e dal tipo di colorazione (ionica o colloidale). In Tab. 43 vengono elencati alcuni dei principali elementi e composti coloranti con i relativi effetti distinti a seconda delle condizioni operative ossidanti o riducenti.

Tabella 43 – Elementi utilizzati nella produzione di vetri colorati.

| <i>Elemento/composto</i> | <i>Colorazione prodotto</i> | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | <i>Condizioni ossidanti</i> | <i>Condizioni riducenti</i> |
| Colorati ionici | | |
| Cobalto ossido | Blu | Blu |
| Rame ossido | Acquamarina | Verde |
| Manganese | Viola | |
| Cobalto-Manganese | Ametista, nero | Ametista, nero |
| Ferro | Giallo | Verde-blu |
| Zolfo-Ferro | | Giallo-Ambra |
| Coloranti colloidali | Condizioni ossidanti | Condizioni riducenti |
| Zolfo-Cadmio-Selenio | | Rosso |
| Zolfo-Cadmio-Selenio | | Rosso |
| Rame | | Rosso rubino |
| Oro | | Rosso rubino |
| Argento | | Giallo |

CAPITOLO 3 - FUSIONE

Il vetro si ottiene per fusione in un forno ad alta temperatura di una miscela omogenea di minerali (miscela vetrificabile), detti materie prime (v. paragrafo precedente), mescolati in opportune proporzioni in peso, e di rottame di vetro. Le aggiunte delle materie prime sono calcolate in peso, facendo riferimento a 100 kg di sabbia. Tutti i componenti la miscela sono in polvere e le dimensioni dei grani hanno una grande importanza per la riuscita della fusione. Se le polveri sono troppo fini vi sono problemi di spolverio, cioè di dispersione del prodotto nella camera fusoria e nell'ambiente attraverso i fumi, prima che abbia avuto il tempo per reagire. Se, invece, sono troppo grossolane, vi sono problemi di omogeneità della miscela; la silice, la materia prima più altofondente, è la più delicata da questo punto di vista. Grani troppo grossi non riuscirebbero a fondere; grani troppo fini si possono segregare (impaccare) e, non miscelandosi omogeneamente con le altre materie prime, risulterebbero anch'essi infusibili. L'omogeneità della miscela è importantissima e, per favorirla, oltre alla dimensione dei grani delle singole materie prime (granulometria), è fondamentale la buona qualità della miscelazione e l'aggiunta di piccole quantità di acqua (2-4%) che impedisce la separazione tra le fasi.

Le materie prime, opportunamente macinate e mescolate, vengono introdotte in un forno: questo può essere a *crogioli* (e a vasca) o a *bacino* (in ogni caso è del tipo a riverbero).

3.1 Forni a crogiolo e a vasca

Nei forni a crogiolo si trovano uno o più contenitori in materiale refrattario (argilla e sabbia silicea) nei quali, alla fusione della miscela (o della frittata o del vetro grezzo) segue la lavorazione del vetro e quindi nuovamente il caricamento (processo discontinuo).

Nella produzione del vetro artistico, il forno a crogioli è costruito con mattoni resistenti al calore, in materiale silico-alluminoso (le pareti) o di silice (la volta). I crogioli hanno la forma di un cilindro aperto nella parte superiore oppure, i più piccoli, ellittica. Hanno capacità variabile da qualche decina di kg ad oltre una tonnellata di vetro. Il crogiolo è posto al centro del forno, sostenuto da appositi mattoni appoggiati sul banco, in modo che la fiamma del bruciatore lo riscaldi uniformemente. Una volta posto nel forno, il crogiolo deve essere riscaldato lentamente fino a raggiungere la temperatura di esercizio di oltre 1000°C nel giro di diversi giorni, per

evitare che si fessuri a causa della dilatazione troppo rapida dei materiali cristallini che lo costituiscono. Una volta a regime, il crogiolo può continuare ad essere usato per diversi mesi prima di essere sostituito. Il forno rimane sempre acceso e la temperatura oscilla tra i 1400°C (fusione) e 1000°C (lavorazione).

Nelle vetrerie artigianali più grandi si usano anche vasche, forni senza crogiolo con le pareti ricoperte da parallelepipedi perfettamente squadrate (per evitare l'infiltrazione di vetro tra i giunti) di materiale refrattario elettrofuso a base di silice-allumina-zirconio, molto resistenti alla corrosione. Nelle vasche, che hanno una capacità anche di alcune tonnellate, la fiamma riscalda la miscela per irraggiamento, passando sopra il bagno fuso. La fiamma è alimentata da metano (il combustibile meno inquinante), o olio combustibile ed aria. Per ridurre il consumo di energia, quest'ultima viene preriscaldata in un recuperatore di calore (tubo metallico riscaldato dai fumi in uscita dal forno). L'impiego del metano non è sufficiente a ridurre l'inquinamento entro i limiti richiesti dalle norme antinquinamento europee per la presenza nella fiamma di ossidi di azoto in quantità superiore a quanto consentito. Per questo in futuro si dovrà ricorrere all'ossicombustione (l'ossigeno sostituisce l'aria nelle fiamme) oppure ai forni elettrici. Questi ultimi sono già oggi diffusi nei paesi in cui è basso il costo dell'energia elettrica o sono utilizzati nella fusione delle miscele più inquinanti (come quelle contenenti composti del piombo o del fluoro). Vi sono due sistemi per fondere elettricamente: irradiare il crogiolo con resistenze fissate alle pareti del forno o fondere la miscela in vasche dove viene riscaldata da elettrodi di molibdeno immersi direttamente nel vetro.

3.2 Forni a bacino

I forni a bacino sono di realizzazione ed impiego piuttosto recenti: è alla fine del XIX secolo, con l'avvento delle macchine formatrici in sostituzione della fabbricazione manuale, che il bacino ha fatto la sua prima comparsa. Questo forno è realizzato per la produzione continua di vetro; le varie fasi che nel forno a crogioli avvengono nel tempo, qui avvengono nello spazio. Il caricamento della miscela avviene in continuo ad un estremo di una grande vasca rettangolare, la cui superficie varia da pochi m² fino a quasi un centinaio di m², nel caso di forni per lastre *float* e lo spessore del bagno di vetro fuso da 80 a oltre 150 cm. Avanzando verso l'estremo opposto, la miscela fonde formando un liquido che si affina ed omogeneizza e quindi esce dalla vasca attraverso un foro sommerso (gola) per raggiungere la zona di lavorazione.

Questi forni producono da 100 fino 1000 tonnellate di vetro al giorno. Un forno per bottiglie può produrre un milione di pezzi al giorno! Ed un forno *float* produce lastre sufficienti a ricoprire una superficie uguale a dieci campi da calcio! Tutto il processo, dalla pesata e miscelazione delle materie prime fino all'imbottaggio del prodotto finito, è completamente automatizzato. I forni a bacino sono costruiti con blocchi di materiale refrattario di varia natura. Si tratta in genere di composti a base di allumina ed ossido di zirconio. Nelle zone a contatto del fuso, si usano blocchi di tipo elettrofuso particolarmente resistente alla corrosione essendo compatti e privi di porosità. La volta è in refrattari di silice (elettrofuso per la produzione di vetri fusibili ad alta temperatura) e le pareti in genere in materiale silico-alluminoso.

L'energia necessaria per raggiungere la temperatura di fusione, è fornita, generalmente, da bruciatori a gas o olio combustibile ed il riscaldamento avviene per irraggiamento. Si vanno però sempre più affermando i forni a bacino misti, in cui parte dell'energia viene fornita attraverso elettrodi immersi nel fuso (boosting elettrico). L'attivazione di questi elettrodi avviene solo in particolari momenti per aumentare la quantità di vetro prodotta.

In relazione alla disposizione dei bruciatori, i forni a bacino possono essere così suddivisi:

a) forni a fiamma ad U o a ferro di cavallo (di piccole dimensioni, con produzioni inferiori a 200 ton. Al giorno). In questi forni l'energia viene recuperata preriscaldando l'aria in recuperatori metallici preriscaldati dai fumi in uscita.

b) forni a fiamma trasversale (i più grandi, alimentati da 4-6 bruciatori per lato, regolabili indipendentemente in modo da ottenere, lungo l'asse del forno, la distribuzione voluta di temperatura. Il recupero del calore avviene mediante rigeneratori, impilaggi di mattoni refrattari posti ai lati del forno, riscaldati alternativamente dai fumi.

A seconda del tipo di produzione i forni possono essere a vasca unica (forno cosiddetto aperto) di forma rettangolare, allungata nel senso dello scorrimento del vetro, oppure a due vasche: nella prima più grande avviene la fusione e l'affinaggio, dalla seconda, detta di lavorazione, si dipartono i canali (*feeders*) che portano alle macchine di formatura (bottiglie, vasi, bicchieri). Le due vasche sono collegate tra di loro dalla gola.

Nella fusione del vetro si distinguono tre fasi successive: 1) di fusione propriamente detta, a circa 1200-1500°C; 2) di un periodo di tempo affinazione e omogeneizzazione della massa attorno ai 1500°C, necessario a causa della viscosità della massa fusa; 3) di raffreddamento, per portare la massa alla temperatura di lavorazione.

Nella fusione a crogiuolo (processo discontinuo) le tre fasi coesistono in punti diversi; nella fusione a bacino (processo continuo), la temperatura del forno è variabile dalle “bocche” di introduzione delle materie prime, alle “bocche” di estrazione del vetro per la lavorazione. La diversità di temperatura è favorita, oltre che da una diversa distribuzione del riscaldamento, anche da un ineguale raffreddamento della base e delle pareti del forno mediante correnti d'aria fredda. Tale raffreddamento risulta necessario, in quanto altrimenti la massa fusa fluida corroderebbe rapidamente base e pareti del forno. Da notare che con il raffreddamento base e pareti del forno risultano protette da uno strato di vetro più freddo che, di conseguenza, risulta molto più viscoso e quindi meno corrosivo.

CAPITOLO 4 - TIPI DI VETRO

Secondo l'aspetto, le proprietà e l'uso, si possono distinguere i seguenti tipi di vetro.

Vetro allegato: ottenuto sovrapponendo uno strato di vetro comune al vetro di Jena, è resistente alle alte temperature e si usa per le caldaie.

Vetro antico: è un tipo di vetro soffiato in cui si determinano appositamente dei difetti per dare l'impressione di materiale antico.

Vetro antiriflesso: sottoposto a trattamento antiriflettente, è usato in ottica.

Vetro antirumore: è composto da due cristalli di spessore diverso, uniti tra loro da un foglio di polivinilbutirrale e poi sottoposti a elevate condizioni di temperatura e di pressione in autoclave.

Vetro armato o retinato: si ottiene per colata e laminazione continua di vetro fuso nel quale è immersa una rete di acciaio.

Vetro artistico: è tipico dei mosaici e degli smalti adoperati per la decorazione e la protezione di prodotti ceramici. È caratterizzato da temperatura di rammollimento inferiore rispetto al vetro, a causa dalla presenza di fluoruri e di ossido di piombo. I vetri vengono macinati e la sospensione formatasi, con l'aggiunta di additivi, viene applicata sull'oggetto tramite immersione o spruzzo e riscaldata fino a costituire uno strato uniformemente disteso.

Vetro atermico: è prevalentemente di composizione fosfatica (70% P₂O₅) con l'aggiunta di ossidi di ferro che assorbono le radiazioni infrarosse. Usato in edilizia per vetrate capaci di limitare il passaggio di calore ma non quello di luce, questo tipo di vetro è capace di intercettare gran parte delle radiazioni infrarosse dello spettro solare, senza ostacolare le radiazioni visibili. La riduzione della trasparenza alle radiazioni infrarosse si ottiene con un tipo di lavorazione consistente nell'introduzione di ossidi colorati nel vetro. Questi provocano un assorbimento selettivo. Utilizzando un altro metodo, è possibile creare, sulla superficie del vetro destinata all'esterno, dei sottili rivestimenti di metalli, riflettenti il calore ma non la luce.

Vetro all'avventurina: più duro del vetro comune, è utilizzato per la fabbricazione di oggetti ornamentali. Ha colore giallo-rosa scuro, oppure giallo-verdastro.

Vetro bianco: incolore, è utilizzato per oggetti domestici ed ornamentali come servizi da tavola e bottiglie per farmacia.

Vetro biologicamente attivo o biovetro: è costituito da silice (45%), ossido di calcio (24,5%), ossido di sodio (24,5%), anidride fosforica (6%). Caratterizzato da biocompatibilità con il tessuto cellulare e dalla predisposizione alla formazione di un legame biologico tra vetro e tessuto osseo, questo tipo di vetro è utilizzato per le protesi dentarie e in ortopedia come ossa artificiali.

Vetro di Boemia: calcico-potassico e fabbricato con materie pure, è duro, poco fusibile, trasparente e rifrangente. È utilizzato per cristallerie, tubi e oggetti da laboratorio che devono essere esposti ad alte temperature, alle quali il vetro comune non resisterebbe.

Vetro breve o corto: è caratterizzato da ristretto intervallo di lavorabilità.

Vetro cellulare: dotato di caratteristiche isolanti, di bassa densità, di elevata stabilità chimica e di buone prestazioni meccaniche, contiene una quantità di piccoli pori non comunicanti tra loro e, per questo, è adatto come isolante termico ed acustico. Si prepara insufflando un gas in una massa di vetro fuso in via di raffreddamento, oppure introducendo nel vetro fuso in via di solidificazione composti capaci di decomporsi, sviluppando gas. Il processo di lavorazione inizia da rottami di vetro che sono frantumati, macerati e miscelati con polvere di carbone (egente riducente) e con un solfato (egente ossidante). Questa massa è poi introdotta in stampi parzialmente riempiti e quindi chiusi per essere portati a temperatura compresa tra 600 e 800 °C. In queste condizioni, la massa rigonfia occupando tutto lo stampo, in quanto i granuli incominciano a saldarsi, inglobando le particelle di carbone.

Vetroceramica: si ricava da vetri instabili come quelli a base di silicato di litio. In seguito alla formatura, il vetro viene riscaldato fino a ottenere una completa devetrificazione, catalizzata da agenti nucleanti (metalli) o da microliquazioni (ottenibili in vetri con biossido di titanio). Le composizioni ottenute presentano valori bassissimi di dilatazione termica (57*19 alla -7°C) e ottime proprietà meccaniche (modulo di rottura 13-16 • 10⁻⁸ dyn/cm²). Le proprietà ferroelettriche si ottengono tramite la separazione di cristalli di titanato di bario. Tra le applicazioni di questo tipo di vetro, si possono ricordare le ogive dei missili, le finestre e le antenne per i veicoli industriali.

Vetri colorati: si ottengono con aggiunte di sostanze coloranti al vetro fuso. E' possibile utilizzare vari tipi di coloranti, quali: *i*) Elementi come oro, argento e rame che si disperdono colloidalmente nel vetro. In questo caso, l'intensità della colorazione dipende dalla concentrazione e dalla grandezza delle particelle disperse. *Ii*) Ossidi metallici, principalmente ferro, cobalto, cromo, vanadio e rame, che si sciolgono nel vetro, impartendo a questo il proprio colore. Quest'ultimo dipende dalla natura dell'ossido, dalla composizione del vetro e dallo stato di ossidazione del metallo dell'ossido. *Iii*) Composti colorati o incolori, sotto forma di particelle che, disperse nella massa del vetro, gli conferiscono una particolare colorazione.

Vetri conduttori e semiconduttori: i primi presentano conducibilità elettrica di tipo ionico, dovuta alla presenza di ioni dotati di elevata mobilità. I secondi si preparano inglobando in vetri silicatici ossidi di metalli di transizioni a più valenze, oppure zolfo, selenio, tellurio o loro miscele con elementi quali silicio, germanio, arsenico e antimonio.

Vetro corrugato: stampato su una faccia a sporgenze e rientranze granulari, è dotato di notevole potere diffondente della luce. E' utilizzato per pannelli di porte, per sportelli di armadi e librerie.

Vetro cristallo: è la denominazione attribuita dalla CEE ai vetri al piombo. Ogni oggetto fabbricato con questo tipo di vetro deve essere munito di etichetta indicante la categoria di appartenenza: cristallo superiore, cristallo al piombo, vetro sonoro superiore, vetro sonoro.

Vetro duplicato o placcato: presenta una colorazione ottenuta applicando uno o più strati di vetro incolore.

Vetro elettronico: è generalmente costituito da due lastre stratificate mediante elettrolita polimerico e trattate sulle superfici interne con depositi conduttori di elettricità ed altri film sottili. Questo tipo di vetro trova applicazione negli specchietti retrovisori ed in tettucci per auto.

Vetro di Falconnier: dotato di notevole robustezza, è adatto per aperture in opere murarie e per simili lavori di costruzione.

Vetro in fibre: è costituito da filamenti sottili suddivisi tra fibre lunghe o continue e corte o fiocco. Le prime si ottengono con una tiratura mediante tamburo, le seconde con una filatura per forza centrifuga. In quest'ultimo metodo, il vetro fuso cola al centro di un disco circolare che ruota alla velocità di 400 giri al minuto, e che è dotato di un bordo radialmente scanalato. In seguito il vetro è proiettato all'esterno in forma di

fibre. Nella tiratura mediante tamburo, il forno ed il dispositivo di filatura consistono in una filiera di platino-radio riscaldata elettricamente e provvista di ugelli di diametro ristretto. I filamenti, che da qui fuoriescono, sono tirati da un tamburo di avvolgimento. Le fibre di vetro sono impiegate nella preparazione di plastici rinforzati e nell'isolamento termico e acustico. Le fibre continue si usano per preparare tessuti tingibili che trovano largo impiego nella fabbricazione di tendaggi e di tessuti di arredamento. Le fibre ottiche sono un tipo particolare di fibre, usate come guida di luce. Vedasi: <http://www.bdp.it> o <http://www.fis.unipr.it>.

Vetro filato: usato per filtri in chimica, corrisponde alla denominazione data in passato a fibre di vetro ottenute da bacchette di vetro allo stato pastoso, stirate.

Vetro filigranato: utilizzato per decorazioni di vasi e simili applicazioni, è un tipo di vetro a filamenti colorati, paralleli o incrociati. Si ottiene da mazzetti di sottili filamenti vetrosi piegati a spirale, stirati e poi ricoperti con altro vetro incolore.

Vetri fotocromatici: possono variare il loro coefficiente di trasmissione in funzione dell'intensità della luce che li colpisce. Per azione degli alogenuri di argento in essi contenuti, questi vetri assumono colorazione grigia quando sono esposti alla luce solare: in questo modo funzionano da filtro, soprattutto per le radiazioni infrarosse. La colorazione grigia è conferita dall'argento metallico sprigionato dalle particelle di alogenuro e diminuisce con il venir meno della luce solare. I vetri fotocromatici sono utilizzati per le vetrate di edifici, per le vetrine dei negozi, per gli occhiali da sole e per le registrazioni fotografiche.

Vetri fotosensibili: sono capaci di dare origine ad una marcata nucleazione, in conseguenza dell'esposizione a raggi ultravioletti o a raggi X. I germi di cristallizzazione possono crescere per riscaldamento, dando origine ad una fase cristallina, per accelerare la formazione della quale, occorre aggiungere al vetro ioni argento e ioni cerio. Dopo l'immersione in soluzioni acide, è possibile creare, in questo tipo di vetro, fori e disegni di estrema precisione, come richiesto dall'industria optoelettronica.

Vetro di gel: si ricava dal riscaldamento di gel ottenuti per reazioni di idrolisi e policondensazione di composti metallorganici liquidi. Questo metodo di produzione, detto metodo sol-gel, consente di ottenere: vetri iperpuri, film sottili vetrosi applicabili a diversi materiali, prodotti vetroceramici e ceramici, una vasta gamma di vetri nitrurati. Questi contengono azoto e possiedono durezza, resistenza chimica ed alle rotture, refrattarietà elevata e particolari proprietà elettriche.

Vetro ghiacciato o ghiaccioli: caratterizzato da disegni in rilievo simili a cristallizzazioni di ghiaccio. Si ottiene facendo solidificare della colla distesa su vetro opaco. Questo tipo di lavorazione dà origine a piccole scaglie che creano disegni di effetto.

Vetro ghiaccio: si ottiene per brusco raffreddamento degli oggetti in vetro soffiato e poi per ricottura. La prima fase della lavorazione serve per determinare appositamente innumerevoli incrinature nella massa di vetro.

Vetro di Jena: comprende diverse varietà di vetro, generalmente utilizzate per apparecchi di laboratorio ed ottica.

Vetro lamellare: caratterizzato da resistenza alla disgregazione, è un materiale in lastre costituito da strati alternati di vetro e di materia plastica trasparente, incollati insieme con acetato di cellulosa e pressati in autoclave.

Vetri per laser o vetro laser: utilizzati nella trasmissione di dati, in chirurgia e nella lavorazione dei materiali, sono vetri che presentano un'emissione stimolata di radiazioni monocromatiche. Sono vetri sodico-calcici o borici, contenenti ossido di lantanio e torio e drogati con neodimio.

Vetro di latte o latteo o vetro opalino: è un vetro traslucido a causa della dispersione di fluoruri, fosfati, ossidi e in conseguenza della formazione di bollicine gassose, di estrema piccolezza. L'opalescenza dipende dalla diversità degli indici di rifrazione fra vetro e particelle eterogenee.

Vetro lungo: è un tipo di vetro caratterizzato da intervallo di lavorabilità piuttosto ampio.

Vetro madreperla: è prodotto miscelando piccole scaglie di mica alla massa vetrosa.

Vetri multiformi: impiegati per componenti elettronici e mezzi filtranti, sono articoli di dimensioni minute in vetro ottenuto per sinterizzazione entro stampi metallici.

Vetro neutro: né acido, né basico, è un vetro formato da borosilicati di alluminio, bario, sodio e zinco. E' utilizzato per scopi chimici.

Vetro olofano: è usato per diffusori di luce.

Vetro opaco: si ottiene manipolando accuratamente il vetro in fase di lavorazione e aggiungendo alla pasta vetrosa sostanze specifiche.

Vetro organico o sintetico: con questo termine sono indicati dei prodotti a base di resine sintetiche metacriliche che, in alcuni usi, sostituiscono il vetro comune.

Vetro d'ottica o vetri ottici: molto utilizzato in ottica, questo vetro deve presentare alti valori di isotropia (medesimo indice di rifrazione), essere trasparente, inalterabile, omogeneo, capace di subire lavorazione a freddo fino al perfetto pulimento. Devono inoltre essere assenti difetti come bolle o strie e il vetro deve essere privo di tensioni interne. Le loro proprietà ottiche sono definite dall'indice di rifrazione e dalla variazione dello stesso in funzione della differente lunghezza d'onda dei raggi luminosi (dispersione). Tale indice è riferito alla riga D del sodio (nD), mentre la dispersione è rappresentata dal numero di Abbe che misura l'inverso del potere dispersivo. Nella lavorazione è fondamentale una omogenea miscelatura iniziale. La fusione avviene in forni a crogiolo in platino a 1000 °C, con ulteriori innalzamenti di temperatura secondo il tipo di vetro trattato (fino a 1800 °C). Dopo un rimescolamento in senso verticale e orizzontale, per eliminare le bolle gassose, la temperatura viene abbassata fino a ottenere un grado di viscosità sufficiente per la successiva modellazione. La massa fusa viene lasciata raffreddare per settimane e, quando necessario, anche per mesi, in modo da impedire la devettrificazione. Occorre una fase di ricottura lentissima e spesso eseguita sullo stesso crogiolo di fusione per evitare la formazione di ogni tensione, anche minima. Il vetro ottenuto viene frantumato in forme irregolari che, previa selezione, vengono sagomate in sbocchi posti entro stampi, e vengono portate a rammollimento. Gli sbocchi sono in seguito lavorati e lucidati, con smeriglio finissimo e mole diamantata. I vetri d'ottica sono classificati in base al numero di Abbe, secondo quanto segue: *i*) Crown, vetri con numero di Abbe superiore a 50. Tra questi abbiamo i crown-borosilicati, leggeri, limpidi e poco dispersivi, contenenti boro, e i crown-bario, le cui particolarità sono dovute all'aggiunta di bario alla loro composizione. *ii*) Flint, vetri molto dispersivi, con alto indice di rifrazione, contengono percentuali di piombo e bario.

Al 1930 risalgono i così detti vetri nuovi, di composizione varia e complessa (SiO₂ e B, P, Ba, Zn); successivamente compaiono molte varietà di vetro, fra le quali è possibile ricordare: *i*) quelli in cui la sostanza base, SiO₂, è stata sostituita con terre rare; *ii*) quelli composti unicamente di SiO₂ e con tracce di titanio. I vetri irtran, trasparenti all'infrarosso.

Vetro in perle: tipo di vetro composto da piccole sfere ottenute lavorando un filetto di vetro, fuso con gas caldi. Il filetto, investito da una corrente di gas, si suddivide in piccoli spezzoni che, mantenuti in ambiente turbolento ad alta temperatura, assumono forma sferoidale. Un'altra tecnica di lavorazione è quella che consiste nel far cadere il vetro fuso su di un piatto rotante ad alta velocità. Le piccole sfere di vetro, miscelate ad alcuni tipi di fluido, sono utilizzate per vernici riflettenti e catarifrangenti.

Vetri con proprietà meccaniche migliorate: si ottengono sottoponendo il vetro a trattamenti specifici, in modo da eliminare le microfessure superficiali. Queste possono essere migliorate con trattamenti di pulitura a fuoco, oppure mediante scambio ionico in bagni di sali fusi. E' anche possibile modificare la composizione chimica della superficie del vetro, per favorire la creazione di una fase cristallina meno dilatabile di quella interna.

Vetri refrattari: hanno temperatura di ricottura superiore a quella dei vetri comuni e non inferiore ai 700 °C. Comprendono i vetri di quarzo e quelli di silice. Presentano notevole resistenza agli sbalzi di temperatura, grazie alla presenza di ossido di Boro.

Vetro a reticello: incolore, presenta una filigrana di vetri lattei.

Vetro retinato o armato: si ottiene per colata e laminazione continua di vetro fuso, al cui interno viene immersa una rete di acciaio.

Vetro di rubino: è caratterizzato da una colorazione rossa, ottenuta con oro allo stato colloidale disperso nella pasta.

Vetro satinato o vetro seta o vetro veluria: usato per riflettori, si ricava da una smerigliatura effettuata chimicamente. La superficie del vetro viene resa traslucida per la formazione di cristalli protettori, in seguito all'immersione in un bagno di fluoruri.

Vetro schiuma: utilizzato in edilizia per l'isolamento termico e quello acustico, ha una struttura cellulare impermeabile all'acqua. Si ottiene mescolando polvere di carbone a polvere di vetro e portando a temperatura di sinterizzazione.

Vetro semibianco: poco colorato, è usato per oggetti domestici ed ornamentali.

Vetro di sicurezza: ha una elevata resistenza alla rottura per urto e, quando si spezza, non dà origine a spigoli vivi. Questi tipi di vetri possono essere stratificati, oppure temperati. I primi si ottengono intercalando un foglio di butinale polivinico tra due lastre, in modo da incollarle stabilmente, a caldo e sotto pressione. Un esempio è costituito dai vetri per auto, in cui lo strato inserito tra due lastre è di tre millimetri. I secondi si ricavano da lastre riscaldate al di sotto della temperatura di rammollimento e raffreddate con getti d'aria sulle due facce. Sono vetri di sicurezza anche quelli infrangibili, armati, retinati, antinfortuno, antivandalismo ed antiproiettile. Quest'ultimo si ottiene combinando strati alternati di vetro e di policarbonato. Tale combinazione permette di unire alle caratteristiche positive del vetro, come l'elevata resistenza termica, quelle del policarbonato, come l'elevata tenacità. La stratificazione avviene mediante fogli di resina poliuretanica, che assorbono le differenze di dilatazione termica dei due materiali. Questo tipo di vetro presenta un'ulteriore distinzione tra vetro antiproiettile semplice e antiproiettile-antischeggia.

Vetro sinterizzato: utilizzato nell'industria elettrica ed elettronica, per la sua impermeabilità ai gas e per l'elevata lavorabilità, si ottiene dalla sinterizzazione di polvere di vetro macinata, pressata e riscaldata.

Vetro smerigliato: è traslucido e poco trasparente, in quanto la sua superficie è stata sottoposta, durante la lavorazione, all'azione meccanica di un getto di sabbia finissimo, oppure perché esposto alla lavorazione chimica di sali corrosivi.

Vetro solubile: è una soluzione colloidale viscosa costituita da silicato di sodio o di potassio in acqua. Trova svariate applicazioni nelle industrie e serve a preparare il silicogel, decolorante e assorbente.

Vetro sonoro: vetro al piombo.

Vetri per specchi: si ricavano da lastre di vetro che devono essere sottoposte ai seguenti processi: ii) pulitura; ii) trattamento di argentatura: consiste nella formazione di un sottile strato d'argento sulla superficie di una lastra di vetro, immersa in una soluzione di nitrato d'argento, in ambiente riducente; iii) ramatura galvanica: protezione strato d'argento e applicazione di vernici; iv) protezione specchio: si realizza con vernice ed essiccazione della stessa tramite impiego di forni a raggi infrarossi; v) pulitura e lucidatura finale. La vernice protettiva, a base di una miscela di resine alchidiche-melamminiche, può essere di due tipi: termoindurente con pigmenti di piombo o senza.

Vetri speciali: sono destinati ad usi particolari come i vetri al piombo utilizzati a protezione dei raggi X o i vetri per lampade al sodio. La presenza dell'ossido di piombo determina una diminuzione di viscosità senza modificare i valori di resistività elettrica e comporta buoni valori di densità e rifrazione.

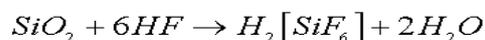
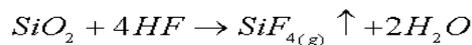
Lana di vetro: è costituita da vetro in fili sottilissimi che vengono ottenuti per proiezione del vetro fuso, sia con un getto di vapore, sia facendo cadere la massa vetrosa alla periferia di un disco rotante ad alta velocità. Serve specialmente come coibente termico e acustico.

CAPITOLO 5 - PROPRIETA' DEI VETRI

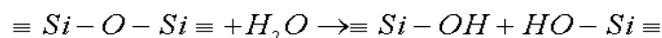
5.1 Stabilità e prove chimiche

Più che l'analisi chimica del prodotto (che rientra nelle comuni operazioni e tecniche della chimica analitica), sono qui interessanti le prove per determinare la resistenza alla corrosione che riguarda la stabilità chimica dei vetri.

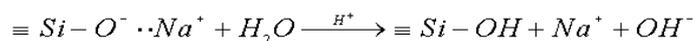
Attacco dell'acido fluoridrico. Il vetro silicatico è attaccato a temperatura ambiente in maniera evidente dall'acido fluoridrico HF, anche se la velocità di reazione è in genere bassa e decresce nel tempo a causa della permanenza dei prodotti di reazione sulla superficie. Il meccanismo della reazione comporta un attacco del reticolo di silice con formazione di SiF₄ gassoso o acido fluorosilicico H₂SiF₆



Reazione in un mezzo acquoso. Il reticolo silicico reagisce con acqua e il meccanismo proposto è il seguente: si ha la rottura di un ponte ossigeno con la formazione di gruppi terminali OH⁻; la reazione può proseguire con formazione di acido silicico Si(OH)₄ che viene rimosso dall'ambiente di reazione sotto forma di sospensione colloidale:



La reazione è più rapida in presenza di elementi alcalini nel vetro e essa è anche favorita da un ambiente debolmente acido; in questo caso si ha uno scambio ionico tra H⁺ e lo ione alcalino R⁺. In seguito, per l'aumento del pH del mezzo acquoso, si ha un attacco alcalino con rottura del reticolo:



Reazione in soluzione alcalina. I vetri silicatici sono attaccabili da soluzioni alcaline come si può osservare dalla reazione riportata più avanti. In questo caso il gruppo OH⁻ funziona da catalizzatore e fa procedere la reazione con una velocità sufficientemente alta da provocare un severo attacco alla struttura silicea del vetro.

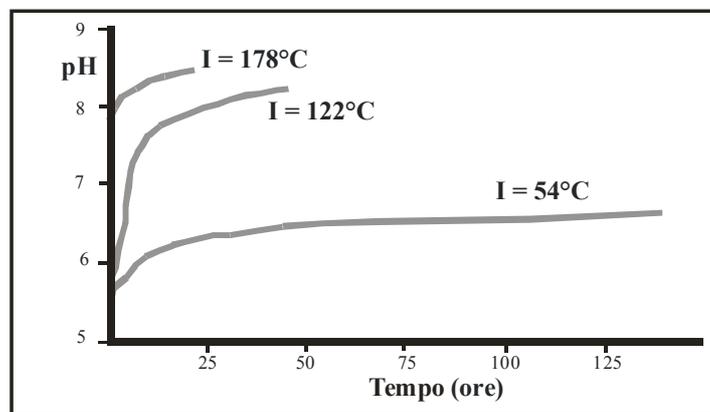
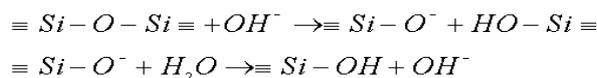


Fig. 57 - Curve della temperatura rappresentanti gli stadi della corrosione I in funzione del pH e del tempo.

L'attacco di vetri alcalino-silicatici è condizionato dalla velocità di diffusione degli ioni alcalini sulla superficie e diminuisce in genere con la radice quadrata del tempo. L'attacco è inoltre indipendente dalla "forza" dell'acido in quanto la velocità di reazione è scarsamente influenzata dal pH della soluzione. I componenti principali dei vetri comuni da finestra sono SiO₂ (73 %), Na₂O (14%), CaO (8%) e MgO (4%) dove la durabilità chimica è garantita dall'introduzione di ioni di metalli alcalino-terrosi come il Ca⁺⁺ che riducono la diffusione degli ioni alcalini alla superficie, mentre lo ione Mg²⁺ ha lo scopo principale di ampliare il range di lavorabilità. Ossidi degli elementi formatori di reticolo o formatori di reticolo condizionati come Al₂O₃, B₂O₃, ZnO, PbO, aggiunti in piccola quantità, aumentano la forza dei legami del network e quindi la stabilità chimica. Quando un

vetro piano commerciale (vetro comune da finestra) entra in contatto con l'acqua, lo ione H^+ , prodotto dalla dissociazione dell'acqua, reagisce con la superficie del vetro con un processo di scambio ionico che porta alla sostituzione di ioni Na^+ del vetro con ioni H^+ : questo è anche conosciuto come *primo stadio della corrosione*.

La reazione inizia immediatamente anche a temperatura ambiente: a mano a mano che gli ioni H^+ vengono consumati, si ha una rottura dell'equilibrio di dissociazione e nuove molecole di acqua si dissociano per fornire i protoni necessari alla reazione; in questo modo la concentrazione di OH^- inizia a crescere facendo aumentare il valore del pH del mezzo acquoso. L'effetto della temperatura in questo stadio è rilevante come si nota dal grafico in Figura 57, rappresentante l'andamento del pH contro il tempo in un processo di scambio ionico $H^+ \rightarrow Na^+$. L'esperimento è stato condotto con acqua deionizzata in una cella di teflon con un rapporto superficie/volume estraente di $0,544 \text{ cm}^{-1}$.

Il rapporto *superficie di attacco /volume di soluzione estraente* è molto importante: infatti se un grande volume d'acqua è in contatto con una superficie vetrosa la concentrazione ossidrilica rimane relativamente bassa e quindi è necessario un tempo maggiore per far crescere il pH al di sopra di 8,5 e dar luogo al *II stadio della corrosione* in cui i danni si fanno più rilevanti, d'altra parte un sottile film di condensa sulla superficie vetrosa provoca un rapido innalzamento del pH. Questo fenomeno è di grande importanza commerciale quando si pensi che le lastre di vetro piano confezionate per il trasporto si trovano in media ad una distanza di $0,0127 \text{ cm}$ l'una dall'altra e quindi si deve evitare il formarsi di condensa tra le lastre poiché in questo caso il pH del mezzo acquoso salirà molto rapidamente. Il primo stadio del processo di corrosione termina quando il pH del mezzo acquoso ha raggiunto il valore di 8,5-9: a quel punto allo scambio ionico subentra la dissoluzione del network come si può osservare da esperimenti in camera di corrosione che mettono in evidenza nel mezzo acquoso la presenza di prodotti della demolizione del network, come metalli di modificatori di reticolo e silice.

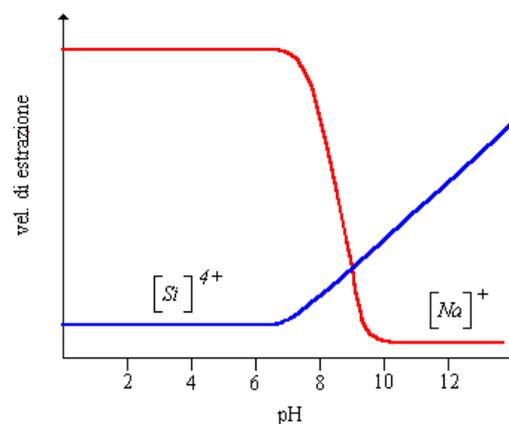


Fig. 58 - Velocità di corrosione di un vetro silicatico in funzione del pH

Questo processo può provocare seri danni alla superficie del vetro fino alla frattura del materiale. La corrosione nei vetri è funzione della loro composizione e delle condizioni ambientali (Fig. 58; cf. Scholze, 2011 e bibliografia citata): si può osservare una alta velocità di estrazione dei metalli alcalini fino a pH 9, mentre per valori di pH superiori il grafico si inverte in favore del silicio; il punto di "incrocio", chiamato pH di equilibrio del vetro, si trova tra pH 9 e 10 e dipende dalla composizione. Nelle condizioni normali di utilizzo le variabili condizioni atmosferiche provocano una situazione dinamica sulla superficie del vetro che difficilmente consente il raggiungimento del secondo stadio della corrosione, il fenomeno corrosivo è trascurabile e limitato alla lisciviazione degli ioni alcalini nelle immediate vicinanze della superficie vetrosa; questo favorisce la formazione di uno strato vetroso ricco in silicio che, in assenza di innalzamenti di pH funziona da barriera contro un'ulteriore corrosione, a meno che condensazioni e successive evaporazioni del vapor acqueo presente non determinino una concentrazione di sali alla superficie ed un conseguente aumento della alcalinità (Fig. 59).

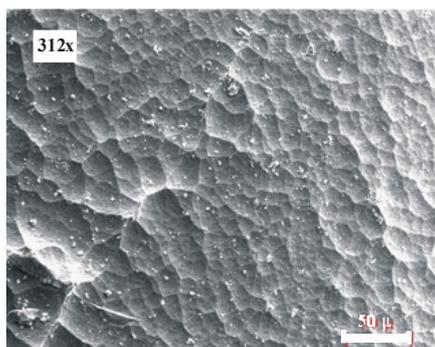


Fig. 59 - Microfotografia SEM di una superficie di vetro danneggiata; si noti la caratteristica struttura causata dall'attacco del reticolo di silice.

5.1.1 Dipendenza dalla composizione.

In Figura 60 è mostrato il comportamento alla corrosione in vari mezzi di un vetro alcalino-silicatico (Na_2O 25%, SiO_2 75%) nel quale Na_2O è sostituito da altri ossidi, si noti come in ambiente acido ZnO e PbO hanno un comportamento simile a quello degli ossidi dei metalli alcalino terrosi. Per quanto riguarda la resistenza in acqua essa aumenta nella serie: $\text{Zn} < \text{Mg} < \text{Ca} < \text{Pb} < \text{Sr} < \text{Ba}$, è stato inoltre notato che l'aggiunta di ZrO_2 ed in genere di ossidi del tipo R_2O in composizione aumenta fortemente la resistenza sia agli acidi che agli alcali per la formazione di composti del tipo $\text{Zr}(\text{OH})_4$ piuttosto insolubile in acqua.

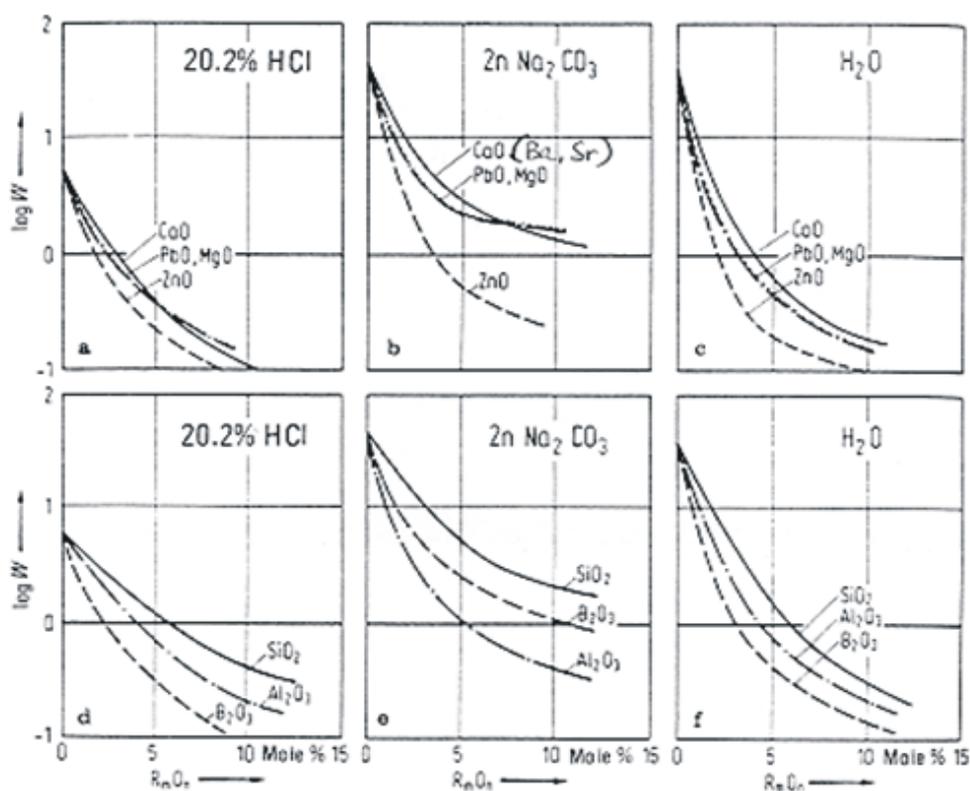


Fig. 60 - Cambi nella perdita % in peso di un vetro $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (25-75 mole%, rispettivamente), quando Na_2O è sostituito da altri ossidi, dopo un'ora di bollitura di vetro granulato (dimensione dei granuli da 0,5 a 1 mm) in 500 ml di varie soluzioni (Dimpleby & Turner, 1939; Dimpleby, 1953)

In Fig. 61 si può osservare nel dettaglio il comportamento di alcuni ioni al variare del pH del mezzo. Al di sotto di pH 6,1 l'attività dello ione Zn^{2+} è maggiore di quella della specie $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a); quindi il vetro nella cui composizione è presente ZnO sarà suscettibile di attacco acido già al di sotto di pH 5,5.

Per quanto riguarda la resistenza di vetri contenenti zinco ad ambienti alcalini, l'attività delle specie HZnO_2^- e ZnO_2^{2-} è minore di quella dello $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e quindi si avrà un vigoroso attacco alcalino solo a $\text{pH} > 13$, l'aggiunta di ZnO aumenterà la durabilità chimica del vetro nell'intervallo $5,5 > \text{pH} < 13$.

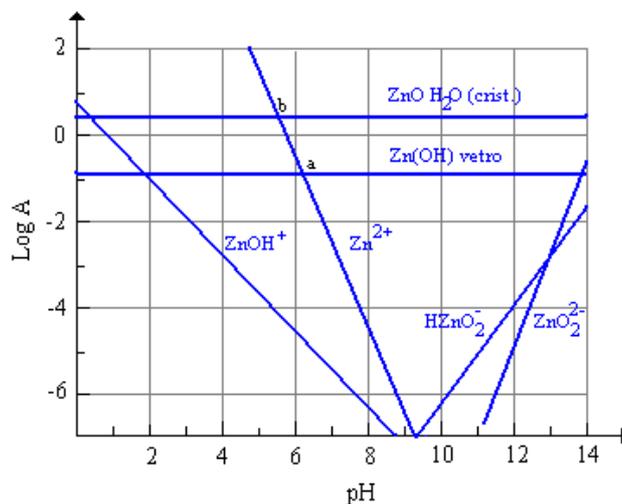


Fig. 61 - Stabilità dello ZnO in soluzioni acquose a differenti pH (25°C)

Nella Figura 62 si nota che a pH minore di 6,8 il piombo presente sulla superficie del vetro comincia a dissolversi, prima come Pb^{2+} e quindi come Pb(OH)^+ ; la specie HPbO_2^- si forma in ambiente fortemente alcalino, infatti la sua attività è maggiore di quella della specie Pb(OH)_2 a $\text{pH} > 14,5$. I vetri contenenti piombo hanno una ottima durabilità in ambiente alcalino mentre in ambiente acido la deplezione del Pb^{2+} dipende da numerosi fattori: se il piombo nel vetro agisce da “network former” o “modifier”, dalla sua concentrazione e dalla natura del mezzo acido; ad esempio, l'acido cloridrico ha un effetto minore dell'acido nitrico sulla durabilità di un vetro piombico a causa della formazione di specie clorurate poco solubili.

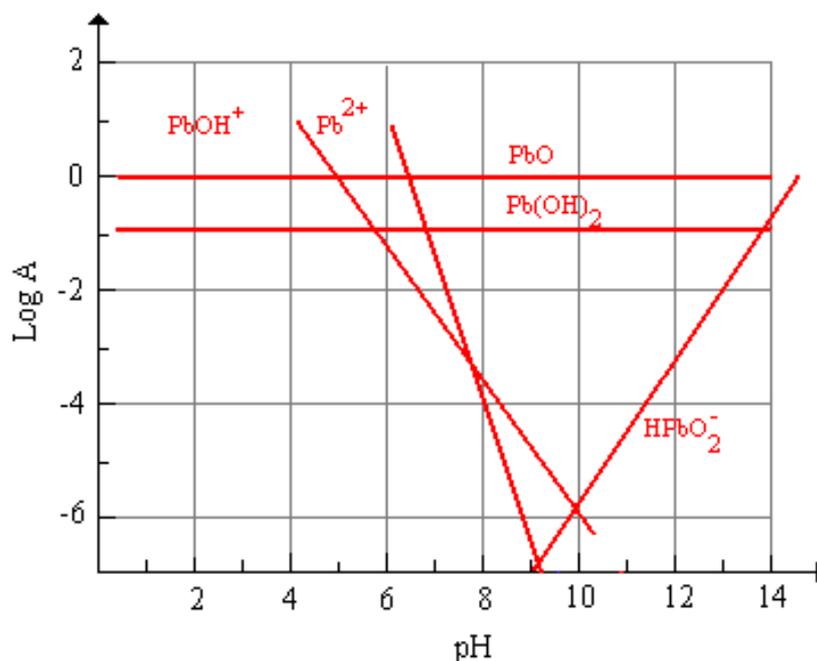


Fig. 62 - Stabilità di PbO in soluzioni acquose a differenti pH (25°C)

La Figura 63 rappresenta la stabilità di Al_2O_3 in soluzioni acquose al variare del pH: le specie solubili Al^{3+} e AlO_2^- predominano a pH inferiori a 3,2 e superiori a 12. Un vetro contenente alluminio diviene sensibile al pH a valori inferiori a 4: è per questo motivo che composizioni vetrose contenenti alluminio sono utilizzate nella fabbricazione di elettrodi specifici (Ross).

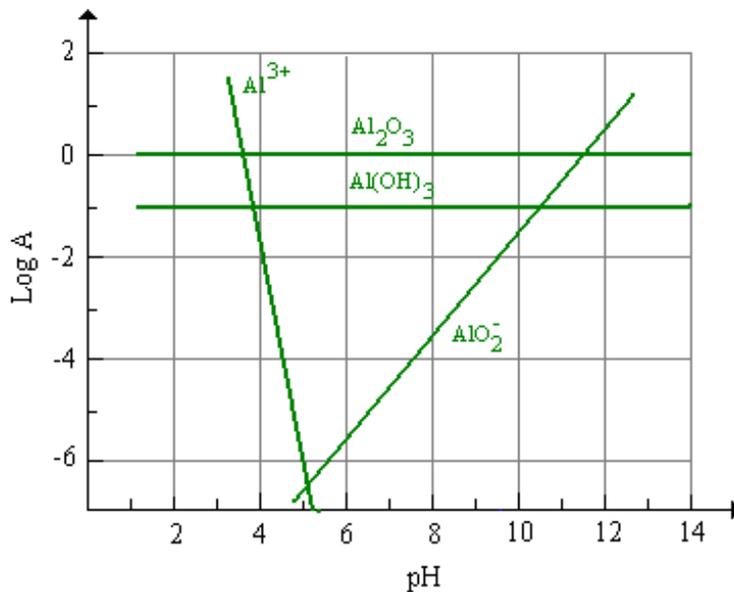


Fig. 63 - Stabilità dell' Al_2O_3 in soluzioni acquose a differenti pH (25°C).

Lo zirconio (Fig. 64) incrementa la durabilità all'attacco acido e basico anche con vetri contenenti basse concentrazioni del relativo ossido.

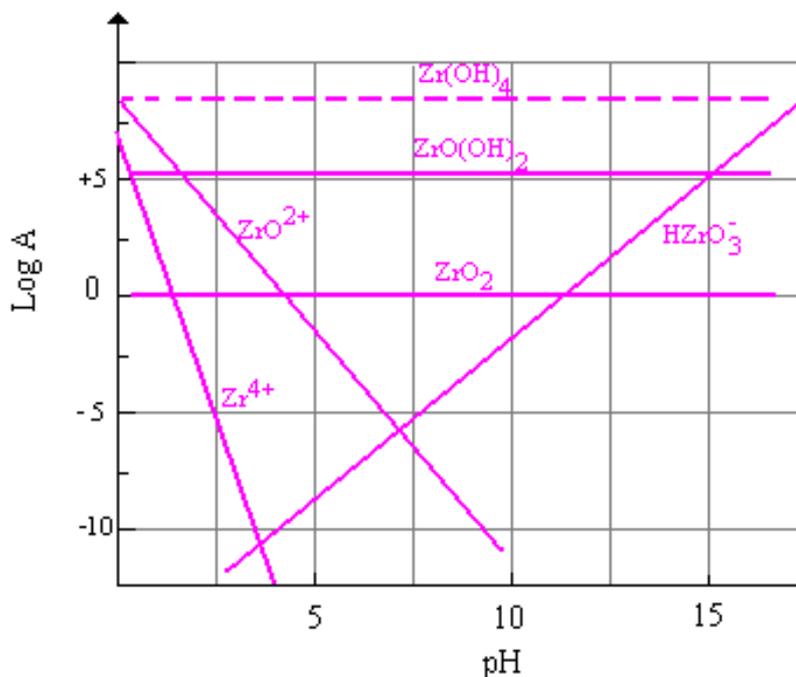


Fig. 64 - Stabilità dello ZrO_2 in soluzioni acquose a differenti pH (25°C).

5.1.2 Metodi di controllo e trasformazioni superficiali dei vetri

La Tab. 44 riporta la classificazione dei vetri secondo normativa DIN in base alla resistenza agli acidi (DIN 12-116), agli alcali (DIN 52-322), ed in acqua (DIN 12-111).

Tabella 44 - Definizione delle classi relative alla durezza chimica dei vetri.

| DIN 12 116 | | | DIN 52 322 | | | DIN 12 111 | | |
|-----------------------|---------------------------------|---|------------------------|-------------------------------|---|---------------------|------------------------------|--|
| Resistenza agli acidi | Designazione | Perdita in peso di metà della superficie dopo 6 ore (mg/dm ²) | Resistenza agli alcali | Caratteristiche | Perdita in peso della superficie dopo 3 ore (mg/dm ²) | Resistenza in acqua | Consumione in acido 0,01N ml | Base equivalente come Na ₂ O µg/g |
| 1 | Resistente agli acidi | 0-0,7 | 1 | Alcali debolmente solubili | 0-75 | 1 | Sino a 0,1 | Sino a 31 |
| 2 | Debolmente solubile in acido | >0,7-1,5 | 2 | Alcali moderatamente solubili | >75-175 | 2 | >0,1-0,2 | >31-62 |
| 3 | Moderatamente solubile in acido | >1,5-15 | 3 | Alcali fortemente solubili | >175 | 3 | >0,2-0,85 | >62-264 |
| 4 | Fortemente solubile in acido | >15 | | | | 4 | >0,85-2,0 | >264-620 |
| | | | | | | 5 | >2,0-3,5 | >620-1085 |

Resistenza agli acidi. Un campione di vetro della forma di una lastra con facce parallele e di superficie minima di 300 cm² viene fatto bollire in una soluzione 6N di HCl, la classe di appartenenza viene stabilita in base alla perdita in peso espressa in mg. Per dm² di superficie.

Resistenza agli alcali. Il campione di superficie compresa tra 10 e 15 cm² viene fatto bollire in una capsula di argento a refluxo per 3 h con una soluzione 1N di NaOH e Na₂CO₃. Anche in questo caso la classe di appartenenza viene stabilita in base alla perdita in peso espressa in mg. Per dm² di superficie.

Resistenza in acqua. Due grammi di vetro macinato (dimensioni delle particelle 0,315-0,5 mm) vengono scaldati a 98° C per 60' in 50 ml di acqua distillata; la soluzione risultante viene titolata con una soluzione 0,01 N di HCl fino a viraggio con rosso metile. La classe di appartenenza viene stabilita dai ml di soluzione acida consumata per arrivare al punto di viraggio.

Trasformazioni superficiali dei vetri. Le modificazioni superficiali dei vetri sono state raggruppate da Hench in cinque tipologie principali (Fig. 65): 1) *Superficie di tipo I:* è una superficie idrata di spessore molto sottile inferiore a 5 nm che dà origine ad un vetro molto resistente senza che vi siano evidenti cambiamenti composizionali. 2) *Superficie di tipo II:* in questo caso si forma uno strato superficiale ricco in silice a causa della perdita in alcali per reazione di scambio ionico senza tuttavia che vi sia distruzione del network siliceo; anche in questo caso si ha superficialmente la formazione di un vetro all'idrogeno che aumenta la durabilità della superficie del manufatto. 3) *Superficie di tipo IIIa e IIIb:* si creano in questo caso degli strati protettivi a base di silicati o di della superficie del manufatto. 3) *Superficie di tipo IIIa e IIIb:* si creano in questo caso degli strati protettivi a base di silicati o di altri idrossidi inerti all'attacco chimico: sono vetri estremamente durabili sia in ambiente acido che alcalino. In questo caso la presenza di ioni Al³⁺ riduce fortemente la corrosione del vetro per la formazione di un idrossido di alluminio. 4) *Superficie di tipo IV:* si crea un film superficiale di un vetro ricco in silice, ma in questo caso si ha la progressiva distruzione del reticolo siliceo spesso dovuta all'insufficiente contenuto in vetro-formatori (SiO₂) (<66,7 mol%) tale da garantire il legame via ponti ad ossigeno della struttura. 5) *Superficie di tipo V:* è tipica di un vetro molto solubile in un mezzo acquoso; l'attacco in questo caso procede con velocità uniforme mentre la superficie che subisce l'attacco viene continuamente rinnovata tanto da trarre in inganno l'osservatore ed apparire del 1° tipo.

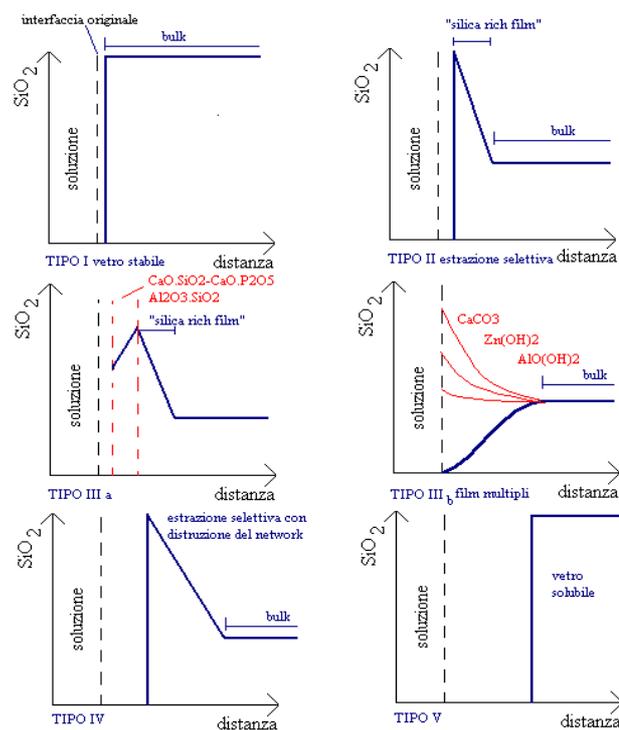


Fig. 65 - I cinque tipi di superficie vetrosa definiti da Hench & Ethridge (1982)

5.1.3 Principali cause del deterioramento del vetro.

Concludendo, le più frequenti cause relative al deterioramento delle superfici dei vetri si possono schematizzare come segue: 1) *Composizione chimica*: alte percentuali in ossidi alcalini e basso contenuto in silice e vetro-stabilizzatori. 2) *Cause fisiche*: cristallizzazioni, microfratture, bassa resistenza meccanica, bassa resistenza allo shock termico. 3) *Cause ambientali*: temperatura, vibrazioni, grado di umidità, inquinamento, presenza di microorganismi, rapporto superficie esposta/volume del mezzo acquoso. 4) *Cause antropiche*: cattiva conservazione, errati interventi di pulizia e di restauro.

CAPITOLO 6 - PROPRIETÀ FISICHE

6.1 Moduli fisici

Modulo di Young (E). Grandezza tipica di un materiale che esprime il rapporto tra deformazione e tensione. Data la possibilità di tre tipi di tensioni (trazione, compressione e taglio) si possono individuare tre corrispondenti moduli di elasticità. In particolare, il modulo di Young rappresenta il rapporto tra trazione e allungamento relativo. Considerando il caso più semplice di un solido prismatico, omogeneo e isotropo sottoposto a trazione pura, in tale condizione, ogni punto del solido è sottoposto soltanto a uno sforzo di trazione di entità variabile da punto a punto in modo proporzionale al variare della forza. La deformazione dovuta a tale tensione è costituita da un allungamento delle fibre parallele alla direzione della forza e da un accorciamento delle fibre normali rispetto a essa, e risulta a sua volta proporzionale alla tensione. In particolare, se la forza agisce nella direzione dell'asse x e Φ_{xx} è la grandezza dello sforzo, si ha un allungamento unitario delle fibre parallele a x di entità $\varepsilon_x = \Phi_{xx}/E$ e un accorciamento delle fibre parallele a y e a z di entità $\varepsilon_y = \varepsilon_z = -\nu \Phi_{xx}/E$, dove E è appunto il modulo di elasticità longitudinale o modulo di Young e ν è il coefficiente di Poisson o di contrazione laterale, variabili da materiale a materiale. In altre parole, questo modulo esprime la forza di trazione che bisognerebbe teoricamente applicare ad una provetta di vetro per conferirle un allungamento pari alla sua lunghezza iniziale. Esso si esprime in forza per unità di superficie. Per il vetro, secondo le norme europee:

$$E = 7 \times 10^{10} \text{ Pa} = 70 \text{ GPa}$$

Coefficiente di Poisson. Il modulo di Poisson (indicato più correttamente come coefficiente di Poisson, coefficiente di contrazione trasversale o rapporto di Poisson) è una caratteristica propria di ciascun materiale (dipendente dalla temperatura) che misura, in presenza di una sollecitazione monodirezionale longitudinale, il grado in cui il campione di materiale si restringe o si dilata trasversalmente.

M (coefficiente di contrazione laterale). Quando una provetta subisce un allungamento in conseguenza di uno sforzo meccanico, si osserva un restringimento della sua sezione. Il coefficiente di Poisson (μ) è il rapporto tra il restringimento unitario in direzione perpendicolare al senso dello sforzo e l'allungamento unitario nella direzione dello sforzo. Per i vetri utilizzati nell'edilizia, il coefficiente μ è pari a 0,22.

6.2 Proprietà meccaniche

Per varie ragioni è necessario conoscere le caratteristiche meccaniche del vetro. Il vetro allo stato fluido esercita sulle pareti dei crogioli una pressione che è proporzionale alla sua *densità*; la densità va pertanto tenuta in considerazione nel calcolo delle pareti dei crogioli. Nella produzione di grandi masse, la densità del vetro diventa elemento di carattere economico. Essa varia da 2-2,3 per i borosilicati extra-leggieri sino a 5 per i flint extra-densi, e persino a 6 per vetri piombici molto pesanti; la densità media dei vetri calcico-sodici è di 2,50, il che corrisponde, nel caso dei vetri piani, ad una massa di 2,5 kg per ogni m² e per ogni mm di spessore. Ma soprattutto nel vetro d'ottica la densità assume grande importanza a causa della sua influenza sull'indice di rifrazione. La densità dei vetri aumenta con la loro ricottura.

Resistenza alla compressione. Un corpo è sollecitato a compressione quando la forza applicata tende ad accorciarlo: il pezzo s'accorcia invece di allungarsi. Il vetro offre una elevatissima resistenza alla compressione (1 000 N/mm² = 1 000 MPa). Ciò vuol dire che, per rompere un cubo di vetro di 1 cm di lato, occorre un carico dell'ordine di 10 tonnellate.

Resistenza alla trazione. La *resistenza alla trazione* ha importanza come elemento di stabilità degli oggetti vitrei. Varia da 4 a 10 kg/mm². Fra tutte le caratteristiche meccaniche, a prescindere dalla fragilità, essa è quella che più di frequente, per la sua insufficienza, limita le applicazioni del vetro. Partecipa con il modulo di elasticità e il coefficiente di dilatazione al calcolo della resistenza ai bruschi cambiamenti di temperatura.

Resistenza alla pressione. La *resistenza alla pressione* ha nell'industria vetraria minore importanza di quella alla trazione, poiché in tutte le applicazioni industriali le sollecitazioni per unità di misura sono sempre minime. È per il vetro dell'ordine di 100 kg/mm².

Resistenza alla flessione. Un corpo è sollecitato a trazione quando una forza applicata tende ad allungarlo: il pezzo, prima di rompersi, si allunga in misura tanto più notevole quanto più il materiale è plastico. Un vetro sollecitato a flessione presenta una faccia in compressione ed una in trazione. Il valore di resistenza alla rottura di un vetro flesso è dell'ordine di: 40 MPa (N/mm²) per vetri levigati ricotti; -120 a 200 MPa (N/mm²) per vetri temprati (variabile secondo lo spessore, la molatura dei bordi e il tipo lavorazione). Da notare che il valore elevato di resistenza del vetro temprato è dovuto al fatto che il processo di tempra ha l'effetto di mettere le facce della lastra trattata in condizioni di forte compressione.

Maggiore considerazione richiede la *resistenza alla flessione*: basta ricordare le applicazioni del vetro alle lastre da finestre e portiere, da cattedrali, da specchi specialmente se fissate in ante da mobili, da sostegni nelle vetrine, *etc.* Essa varia notevolmente con la larghezza delle lastre. I valori limiti di rottura vanno da 1 a 2,5 kg/mm². L'influenza esercitata sul grado di resistenza alla flessione dagli ossidi presenti nel vetro segue la scala segnata da Gehlhoff & Thomas (1924): dal massimo al minimo: CaO, BaO, ZnO, MgO, B₂O₃, Fe₂O₃, SiO₃, Al₂O₃. Gli alcali sono difficili a classificare perché da quasi zero in bassi tenori percentuali salgono a notevole influenza con tenori elevati: non crescono cioè in rapporto lineare. È singolare la constatazione che la presenza di tensioni interne non modifica sensibilmente la resistenza alla flessione. La tempera (cristallo temperato) aumenta in modo sorprendente la resistenza alla flessione di lastre quando viene effettuata secondo speciali procedimenti.

Elasticità. Il vetro è un materiale estremamente elastico, che non presenta mai deformazioni permanenti.

Esso presenta tuttavia caratteristiche di fragilità ovvero, quando è sottoposto ad un carico crescente a flessione, si rompe senza alcun segno di preavviso.

Il *modulo di elasticità dei vetri*, compreso fra 5000 e 10.000 kg/mm²: si cerca nella pratica di ridurre a un minimo per favorire la resistenza meccanica: per evitare cioè che negli oggetti malamente deformati si producano dannose sollecitazioni.

Durezza. La *durezza* è una caratteristica che interviene in tutti i lavori di taglio, incisione, molatura e lucidatura. È presa in considerazione nella scelta dei vetri ottici, da finestre, copertura di tetti, *etc.*, dovunque cioè all'atto della ripulitura si possono produrre col tempo graffiature e screzi con perdita di luce per riflessione e diffusione.

Gli alcali diminuiscono notevolmente la durezza; l'ossido sodico più che l'ossido potassico: si ha un minimo di durezza, in quanto effetto di alcali, quando sono presenti entrambi. La diminuisce anche l'ossido piombico, ma meno di quanto si potrebbe ritenere. L'aumentano invece gli ossidi di magnesio, di zinco, di bario; l'anidride borica l'aumenta rapidamente fino a una data percentuale e poi la diminuisce. Nella scala di Mohs la durezza dei vetri è compresa fra 4,5 (flint extra-densi) e 7,5 (vetri duri). Per vetro da specchi si ha circa 6,5.

Fragilità. La *fragilità* è notoriamente la più caratteristica proprietà meccanica del vetro. Si dice che un corpo è fragile quando, sorpassato leggermente il limite di elasticità, se ne produce la rottura. Nella pratica la fragilità porta soprattutto a considerare nei vetri la resistenza agli urti, che viene determinata mediante appositi congegni. La resistenza agli urti aumenta sensibilmente quando dalla superficie dei vetri si elimina la cosiddetta politura a fuoco. Gli alcali e gli ossidi di RO hanno poca influenza sulla resistenza agli urti; notevole invece l'hanno in senso favorevole l'anidride borica e l'allumina. La tempera bene eseguita, diminuisce assai la fragilità.

6.3 Proprietà termiche

Emerge fra queste per particolare importanza la *dilatazione*. Per numerose applicazioni si impone un coefficiente di dilatazione ben precisato.

Per resistere a repentini cambiamenti di temperatura la dilatazione deve essere tanto più debole quanto maggiori sono gli sbalzi di temperatura; la saldatura fra due vetri o fra vetro e metallo non si può realizzare senza inconvenienti se non si ha tra le parti sufficiente concordanza delle dilatazioni, non solo alla temperatura ambiente, ma anche al variare delle temperature dentro certi limiti. Fra i metalli è il platino che possiede il coefficiente di dilatazione più vicino a quello del vetro comune; ma oggi si producono anche ottime leghe, per esempio, il ferro-nichelio, che danno pratici risultati. Il coefficiente di dilatazione lineare varia nei vetri calcico-sodici fra $11 \cdot 10^{-8}$ e $8 \cdot 10^{-6}$; nel cristallo piombico è $9 \cdot 10^{-6}$; nei vetri da laboratorio fra $55 \cdot 10^{-6}$ e $75 \cdot 10^{-6}$. La minima dilatazione segna il vetro americano Pyrex con $32 \cdot 10^{-6}$ e il vetro italiano "Murano 1924" con $32,8 \cdot 10^{-6}$ fra temperature di 19 e 350°. Per contro si possono produrre vetri col coefficiente di dilatazione del ferro ($13 \cdot 10^{-7}$) il che dimostra che le paste vitree, a seconda delle variate loro composizioni, possono avere coefficienti di dilatazione nel rapporto da 1 a 4.

Il *calore specifico* sta per il vetro fra 0,08 e 0,25 ed è importate talora per calcolare altre caratteristiche del vetro (v. in seguito).

La *conducibilità termica* del vetro è debole ed è difficile a misurare. Va nei vetri ottici, per es., a seconda della loro composizione, da 0,00170 C.G.S. del flint denso a 0,00282 del borosilicato. Nella pratica la conducibilità termica, per quanto debole, si rivela durante la foggatura, perché da essa dipende la rapidità di raffreddamento dell'articolo formato: vetri a piuttosto elevata conduttività termica, come ad esempio quelli ad alto tenore di calcio, devono essere trasportati rapidamente al forno di lento raffreddamento dopo la plasmatura per evitarne l'immediata rottura. Solo dopo aver lasciato tempo in detti forni all'assestamento delle tensioni interne, si giunge in alcuni vetri di speciale composizione a conseguire la resistenza anche a forti sbalzi di temperatura, la cui necessità, per molte applicazioni, è intuitiva.

6.4 Proprietà elettriche.

Ha particolare importanza la *conduttività elettrica* la quale, molto debole alle basse temperature, giustifica l'applicazione del vetro come isolante negli apparecchi e come sostegno (isolatori) di condutture nei trasporti a distanza dell'energia elettrica anche ad alto potenziale; al salire della temperatura cresce la conduttività elettrica, il che ha condotto alla soluzione di forni fusori nei quali il vetro stesso funge da resistenza. Gli alcali (l'ossido sodico meno che il potassico) aumentano nei vetri la conduttività; l'ossido di zinco influisce poco; la diminuiscono la calce, il bario e l'ossido di piombo; fra gli ossidi R_2O_3 la diminuiscono fortemente l'anidride boricata e l'ossido ferrico, mentre l'allumina la aumenta. La conduttività elettrica nei vetri è legata dunque alla mobilità ionica all'interno del network, contrariamente a quanto accade nei cristalli ionici nei quali essa è dovuta a elementi estranei in traccia. Un modello della conduttività elettrica deve prevedere che gli ioni del reticolo abbiano elevata mobilità unitamente e moti vibrazionali di origine termica. Considerando ad esempio uno ione Na^+ , esso si trova in una "buca" di potenziale (Fig. 66): a causa del suo moto vibrazionale ha una probabilità finita di oltrepassare la barriera energetica e di finire in un minimo di potenziale adiacente. Se l'altezza della barriera è $\Delta H/N$, con N Numero di Avogadro, la probabilità P che l'evento avvenga assume dunque l'aspetto di una distribuzione di Boltzmann:

$$P = b e^{-\frac{H}{NRT}}$$

con b = frequenza vibrazionale dello ione nel suo minimo di potenziale. In Figura 66 è mostrata la barriera di potenziale per un vetro sodio-calcio-silicatico in cui uno ione Na^+ si muova in una direzione parallela all'asse delle ascisse.

Se l è la distanza tra due minimi, la probabilità di uno spostamento ionico verso destra (P_+) sarà data da:

$$P_+ = \frac{1}{2} \cdot b e^{-\frac{[\Delta H/N - \frac{1}{2} \cdot F \cdot \lambda]}{K \cdot T}}$$

$$P_- = \frac{1}{2} \cdot b e^{-\frac{[\Delta H/N + \frac{1}{2} \cdot F \cdot \lambda]}{K \cdot T}}$$

il minimo di destra sarà più basso di $\frac{1}{2} F \lambda$, (dove F = E è la forza agente su di uno ione), mentre quello di sinistra sarà più alto di $\frac{1}{2} F \lambda$, quindi le transizioni verso destra saranno più frequenti di quelle verso sinistra e la velocità media del moto sarà :

$$v = (P_+ - P_-) = p \cdot \sin h \frac{(F \lambda)}{(2KT)}$$

Dipendenza dalla temperatura e dalla composizione. Dalla Figura 67 si può notare come varia la resistività in funzione della temperatura per vari tipi di vetri: come era da aspettarsi i vetri alcalini presentano una conduttività maggiore degli altri.

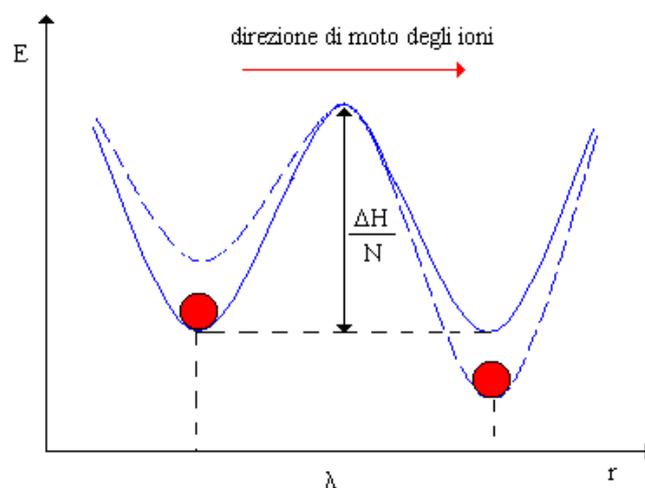


Fig. 66 - Applicando un campo elettrico E, la barriera energetica subirà un disturbo con l'effetto che il minimo di potenziale si innalzerà dalla parte sinistra della barriera e si abbasserà dalla parte destra; l'effetto sarà quello di favorire il moto degli ioni verso destra.

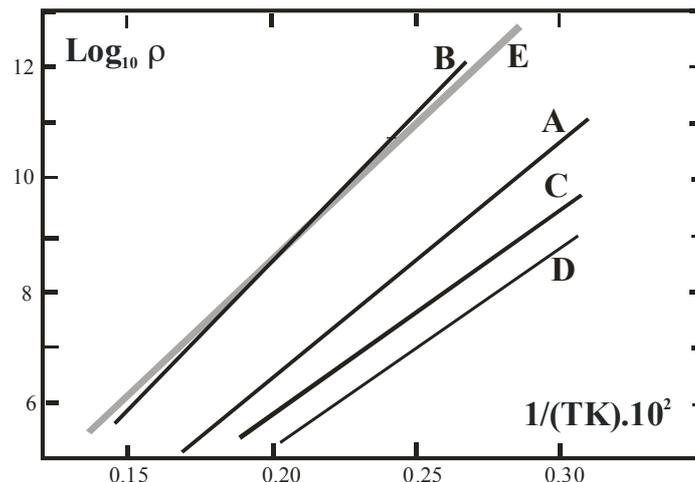


Fig. 67 - Resistività come funzione della temperatura per alcuni vetri tipici. A: 18Na₂O, 10CaO, 72 SiO₂; B: 10Na₂O, 20CaO, 70 SiO₂; C: 12Na₂O, 88 SiO₂; D: 24Na₂O, 76 SiO₂; E: Pyrex (vetro Boro-silicato)

La conduttività nei vetri è in genere molto bassa (nell'ordine di $7 \cdot 10^9 \text{ W}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e la resistività è proporzionale alla viscosità. Inoltre la resistività in funzione della temperatura, per i vetri alcalini diminuisce in maniera sensibile col crescere della percentuale molare di ossido aggiunto ad un ipotetico vetro di silice pura. All'opposto, aggiunte di CaO, BaO e MgO e PbO e di B₂O₃ provocano un aumento della resistività elettrica: in particolar modo l'effetto degli ossidi dei metalli alcalino terrosi determinano un aumento della resistività nell'ordine della serie CaO>BaO>MgO. Quando si introducono contemporaneamente due ossidi alcalini si osserva invece una relazione non lineare della concentrazione con la resistività con un massimo accentuato quando i due ossidi sono dosati in quantità equimolari.

BIBLIOGRAFIA DELLA PARTE IV

- Atkins P.W. & De Paula, J. (2004). *Chimica Fisica*. Zanichelli, Bologna, 1136 p.
- Benedetti, A. (2004): Vetro, terracotta e ceramica. In "Bibliografia Artigianato. La manualistica artigiana del Novecento: pubblicazioni su arti e mestieri in Italia dall'Unità ad oggi". Erga (Genova), 350-367.
- Brisi, C. (1997): *Chimica Applicata*. III ed., Levrotto & Bella Editore, Torino, 482 p.
- Bubbico, G., Crous, J., Crous, G. (2004): *Vetro: Manuale completo*. Giunti Editore, Firenze, 128 p.
- Calcatelli, A., Germak A. (2010): La durezza: definizione e misurazione. I.N.R.I.M. (a.calcatelli@inrim.it)
- Cercignani, C. (1997): Ludwig Boltzmann e la meccanica statistica. Percorsi della fisica. La Goliardica Pavese, 300 p.
- Crous, J., Crous, G., Bubbico, G. (2004): *Vetro. Manuale completo*. Firenze, Giunti Editore, Firenze, 440 p.
- Dimbleby, V. (1953): Glass for pharmaceutical purposes. *J. Pharm. Pharmacol.*, **5**, 969-989.
- Dimbleby, W. & Turner, W.E.S. (1939): Physical properties of glass. *Journ. Soc. Glass Techn.*, **23**, 230-255.
- Douglas, R.W. (1966): Fifty Years of Glass Technology. *Nature*, **212**, 769-774.
- Gehlhoff, G. & Thomas, M. (1924): *Lehrbuch der technischen Physik*. J. A. Barth-Verlag, Leipzig, 376 p.
- Hazen, A. (1982): Some physical properties of sands and gravels, with special reference to their use in filtration. 24th Annual Rep., *Massachusetts State Board of Health. Publ. Doc.* **34**, 539-556.
- Hench, L.L. & Ethridge, E.C. (1982): *Biomaterials – an interfacial approach*. Academic Press, London, 385 p.
- Manuale Enciclopedico della Ingegneria Moderna (1918): *Vetro*. Hutte Italiana, Ulrico Hoepli ed. Vol.I, 713-721.
- Mazurin, O.V., Streltsina, M.V., Shvaico-Shvaikovskaya, T.P. (1993): Handbook of glass data. *Phys. Sci. Data*, **15**, 486 p.
- Morey, G.W. (1938): *The Properties of Glass*. New York, Reinhold Publishing Corp., 561 p.
- Tavasci, B. (1982): *Tecnologia dei materiali e chimica applicata*. Masson Ed., 204 p.
- Scarinci, G., Toninato, T. & Locardi B. (1977): *Vetri. Quaderni di Chimica Applicata*, Ambrosiana Ed, 199 p.
- Schittich, C. & Trentini, L. (1998): *Atlante del vetro*. Grande Atlante Di Architettura Vol 06 UTET, 334 p.
- Scholze, H. (2011): *Glass, nature, structure and properties*. Springer-Verlag Ed, 468 p.
- Sosman, R.B. (1927): *The Properties of Silica*. New York, Reinhold Publishing Corp., 856 p.