



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1783A -

ANNO: 2015

# **A P P U N T I**

STUDENTE: Beghini Giulia

MATERIA: Scienza e tecnologia dei materiali ceramici - Prof.  
Fino

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

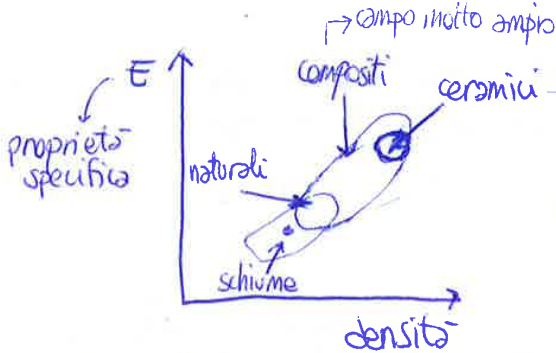
Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.  
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

# CERAMICI

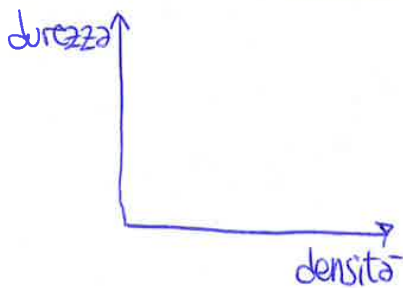
CERAMICI = composti metallici e non metallici legati insieme da legami ionico-covalenti  
(grado ionicità legame  $\propto e^{\text{elettronegatività}}$ )

↓  
legami forti → elevato MODULO ELASTICO  
che non dipende da  
Modificazioni nanostrutturali



ceramici → non densità elevatissime (tranne tungsteno e zirconio)  
ma alto modulo

scala logaritmica: 1 casella = 1 ordine di grandezza

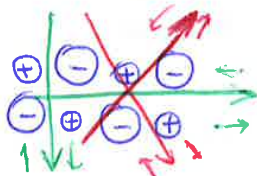


la durezza esprime deformazione plastica.

↑ durezza, deformazione plastica ↓

orizzontalmente: andamento simile al grafico precedente  
verticalmente: i ceramici sono molto più distribuiti in  
base alla ionicità del legame.

problema legame ionico:



scorimenti orizzontali o verticali:

provocano affacciarsi di cariche +,+ e -,- con  
conseguente rottura immediata.

scorimenti obliqui:

danno meno problemi. Se materiale fosse monocristallo  
fino non sarebbe fragile. Nella realtà non si hanno  
mai dei monocristallini quindi nella maggior parte  
delle regioni ho rottura e non deformazione plastica

legame covalente: indissolubile. Covalente puro = diamante, massima durezza  
vetri: intermedi tra puro covalente e puro ionico

i ceramici hanno durezza tra 7000 e 550 HK (Durezza Knoop):  
intervallo di esistenza di 1 ordine di grandezza.

✓ ⊕ Resistenza a shock termico = rischio rottura a cicli caldo-freddo → dilatazione contenziosa = meno tensioni residue

✓ BUONA INERZIA CHIMICA → se legame forte, alta energia, poco attaccabile chimicamente.

APPLICAZIONE → comune → potenzialità basse: non si prestano a produrre comportamenti meccanici e coefficienti di sicurezza adeguati e le applicazioni sono poco flessibili/adattabili in relazione ad ambienti esterni  
↓  
specifico → no concorrenza  
• lavoro ad alta T  
• inerzia chimica  
• compressione

CERAMICI → TRADIZIONALI → generalmente cottura terracotta, gres, porcellane = da argille  
↓  
AVANZATI O AD ALTA TECNOLOGIA → da primi '900, processi tecnologici complessi con caratteristiche ad hoc.

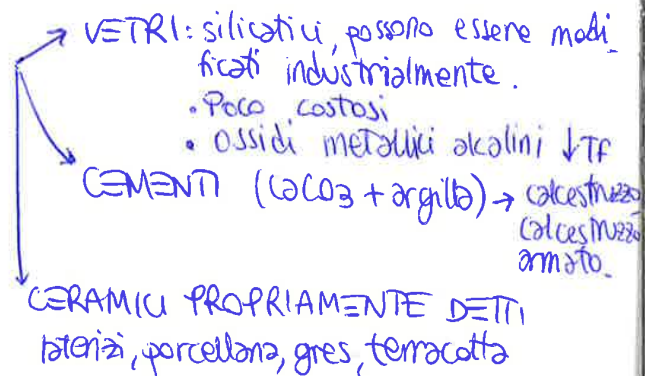
### → CLASSIFICAZIONE

#### COMPOSIZIONE CHIMICA

- OSSIDICI: anione nella formula bruta è ossigeno → SILICATI / NON SILICATI
- NON OSSIDICI: materiali covalenti non metallo-non metallo come SiC, nitruro di boro ecc.  
Quasi tutti ceramici avanzati → B, C, N, Si

#### ORIGINI

- NATURALI
- DI SINTESI/DA PROCESSI INDUSTRIALI



#### APPLICAZIONE

Non sempre distinzione chiara. Se struttura funzionale si autosostiene e anche strutturale.

## → STRUTTURA

$$\% \text{ IONICITÀ} = (1 - e^{-0,25(x_A - x_B)^2}) \cdot 100$$

più ionico:  $\text{CaF}_2$  89%  
 più covalente:  $\text{SiC}$  12%

sempre 10% residuo dell'altro tipo di legame

strutture cristalline possibili

- $\text{AX}$  → valenza uguale tra catione e anione
- $\text{A}_m\text{X}_n$
- $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$  → da ossidi misti o da composti con cella cristallina ad hoc.

- ① neutralità di carica
- ② gabbia anionica, al più tangente al catione, cioè cationi troppo piccoli non possono stabilizzare tanti atomi grossi
- ③ stechiometria.

## ① STRUTTURA AX

- ossidi binari
- solfuri binari ( $\text{ZnS}$ )

### Ⓐ STRUTTURA SALGEMMA: $\text{NaCl}$

- catione e anione hanno circa la stessa dimensione
- un catione stabilizza 6 anioni → n° coordinazione = 6
- neutralità di carica:  $\oplus 1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 4$   
 $\ominus 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = -4$

### Ⓑ STRUTTURA CLORURO DI CESIO: $\text{CsCl}$

- catione molto più grande dell'anione
- n° coordinazione = 8

### Ⓒ STRUTTURA BLENDA: $\text{ZnS}$

- anione molto più grande del catione
- Zn piccolo, non riesce a stabilizzare tanti anioni, solo 4
- ci sono 2 configurazioni spewbn

- Neutralità carica:  $\ominus \text{Zn} = -2 \rightarrow -2 \cdot 4 = -8$   
 $\oplus \text{S} = +2 \rightarrow 2 \cdot (8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}) = 8$

n° coordinazione dipende da rapporto tra raggio catione e anione se la valenza del catione e dell'anione sono uguali



reversibilità trasformazione  $\leftrightarrow \Delta$  volume  $\leftrightarrow$  velocità trasformazione  
 se porta Si a una certa T ottengo trimidite, che non si trasforma  
 quindi è stabile anche a Tamb.

È l'unico refrattario acido  $\rightarrow$  problemi di stabilità chimica  
 se in applicazioni ad alta T bisogna prestare attenzione a  $\Delta V$  per evitare rotture,  
 non parto da strutture in quarzo ma direttamente in trimidite.

ⓐ TITANIO:  $TiO_2$  (fotocatalizzatore)

Tetragonale corpo centrato con Ti al centro.

Ha 2 forme allotropiche  $\rightarrow$  RUTILIO  $\rightarrow$  lato comune   
 $\rightarrow$  ANATASIO  $\rightarrow$  solo vertici in comune



n° coordinazione = 6

differenza nell'impilamento delle celle  
 sono funzionali diversi (es. rutilio no foto  
 catalisi, anatasio si)

$\rightarrow M_2O_3$

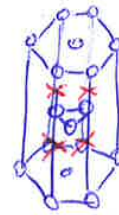
ⓐ ALLUMINA:  $Al_2O_3$

n° coordinazione = 6  
 esagonale compatta ma lacunosa

$$O: (6 \cdot \frac{1}{6} + 6 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 3) \cdot -2 = -12$$

$$Al: 4 \cdot +3 = +12$$

No trasformazioni di fase.



introdotti due  
 semipiani di Al  
 non pieni, con  
 2 atomi su 3  
 per mantenere  
 neutralità carica  
 = STRUTTURA  
 STATISTICA

ⓑ STRUTTURA  $A_m B_n X_p$

$A_m B_n X_p$   
 cationi

$\rightarrow$  SPINELLI:  $ABO_4$

ossidi misti, strutturali, T intermedie e basso costo.

ⓐ Alluminio-Magnesio  $Al_2MgO_4$

presenti su crosta terrestre.

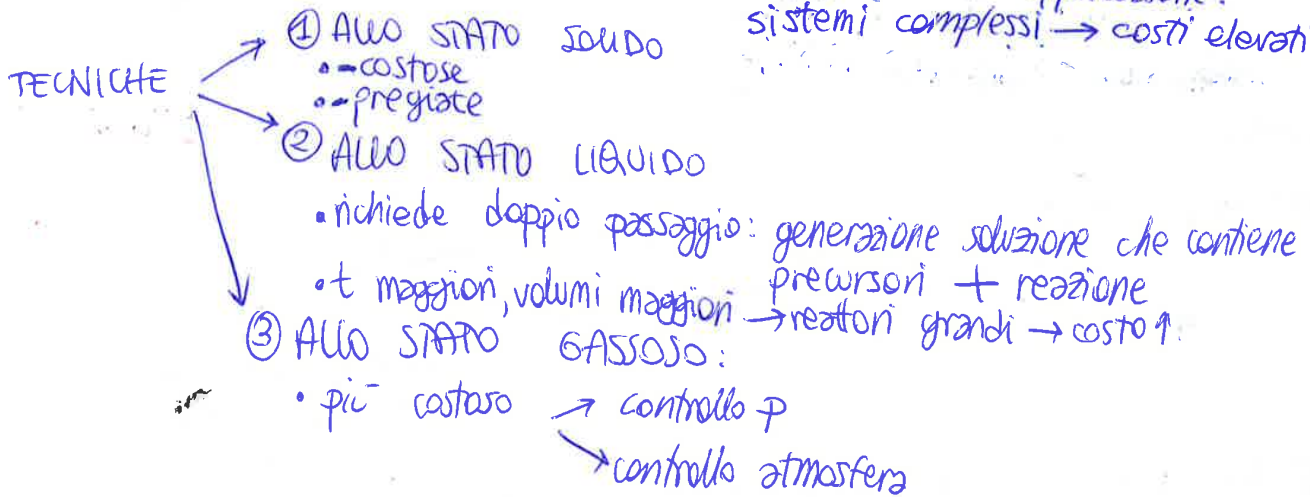
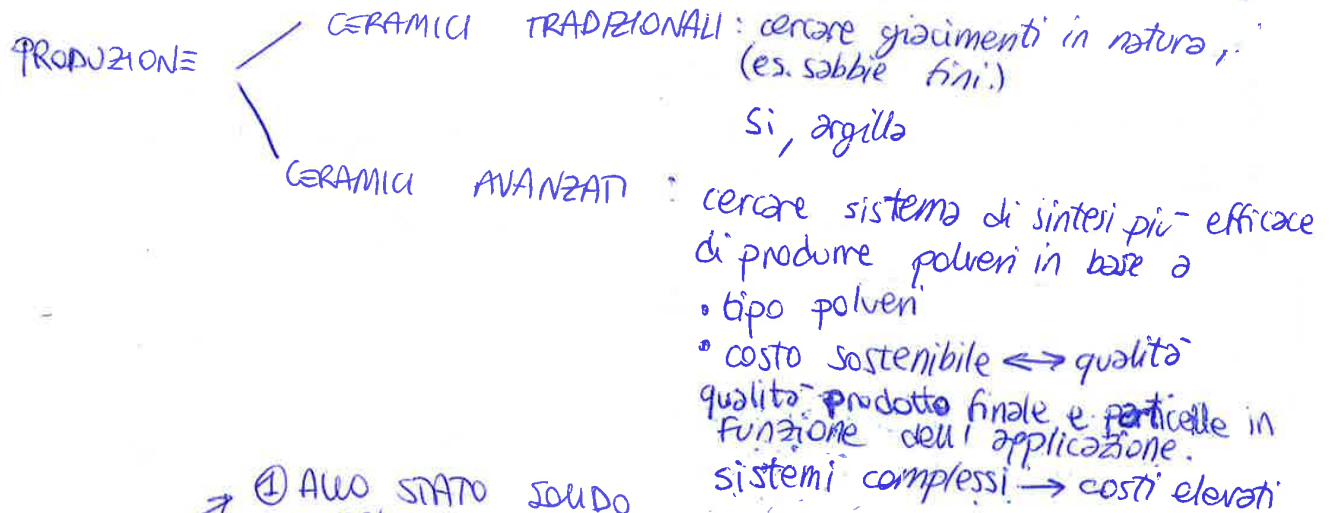
Reticoli di allumina intervallati a reticoli di magnesia (strutture cfc)

se ordinato:  $Al_2MgO_4 = Al_2O_3 + MgO$

solitamente non lo è, si possono avere sostituzioni tra ioni bivalenti,  
 trivalenti, tetravalenti, ...

- miche = silico alluminati con  $(K)$  → legami deboli
- nitru di boro → doppi legami alternati; policiclici aromatici condensati
  - simile alla grafite e come per la grafite
  - ↑ n° legami trasversali, ↓ proprietà lubrificanti
  - ↑ pressione in sinterizzazione, ↑ vicinanza tra piani, ↑ n° legami
- nitruo di silicio → sinterizzato in ambiente ricco di azoto e a ↑T e ↑P
  - ↓ tetraedri con sopra silici
  - ↓ forma non a piani ma a cristalli → no lubrificante ma strutturale
  - spesso con ossidi che migliorano tenacità a frattura
- carburi → diamante: tetraedri con tutti carboni con struttura cubica
  - no deformazione plastica
  - inerzia chimica
  - durezza
- ↓
  - carburo di Si:  $SiC$  → stessa struttura diamante ma meno perfetta
    - 2 strutture su 4 celle cubica
    - perde in
      - lucentezza (no piani netti)
      - proprietà meccaniche

## ② FORMAZIONE



## ① SINTESI ALLO STATO SOLIDO

Almeno uno dei reagenti sottoforma di solido.

Problemi di EFFICACIA delle reazioni chimiche.

Il solido impone → processo diffusivo particella solida in reattivo già reagito.

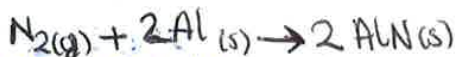
se entrambi i reagenti solidi la diffusione è difficile e non va a completamento → prodotti non puri.

La reazione a stato solido viene fatta in reattori con fasi alternate in CAMERA DI MACINAZIONE (contaminazione del macinante) e CAMERA DI REAZIONE; oneroso, purezza bassa ↓

## → Nitruuri

Più semplice perché uno dei reagenti è azoto gassoso che arriva facilmente a superficie.

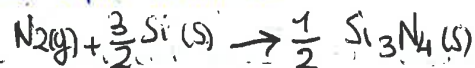
• Al: duttile → macinazione → deformazione duttile → diminuzione facce esposte



• Boro: più duro

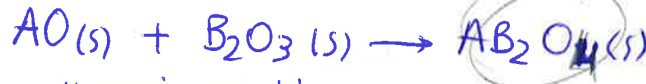


• Si: più semplice





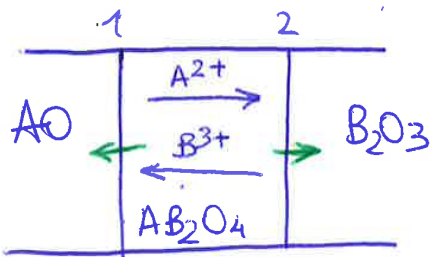
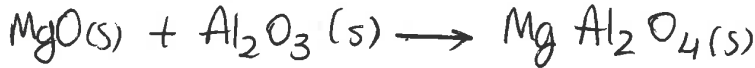
3) Una generica reazione tra due ossidi metallici per produrre una struttura ad ossido misto:



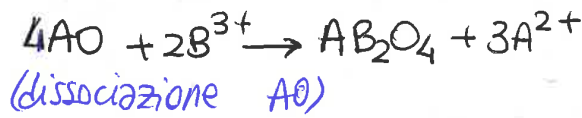
può evolvere in diversi modi:

① Diffusione simultanea dei due cationi

La diffusione nel prodotto di reazione di entrambi i cationi (reticolo di diffusione ampio), il fronte di reazione si sviluppa in 2 direzioni se entrambi i reattivi sono allo stato solido.



INTERFACCIA 1 :



INTERFACCIA 2 :

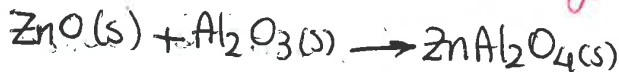


fronte di reazione avanza in entrambe le direzioni

$\frac{dc}{dx}$  legge di Fick - forza spingente

La macinazione è necessaria per aumentare la forza spingente perché su  $dc$  non posso agire, ma su  $dx$  si.

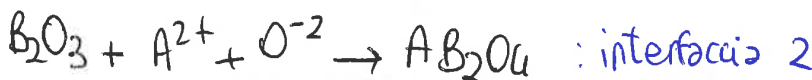
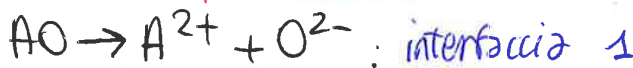
② Uno solo dei cationi è in grado di attraversare lo strato reagito



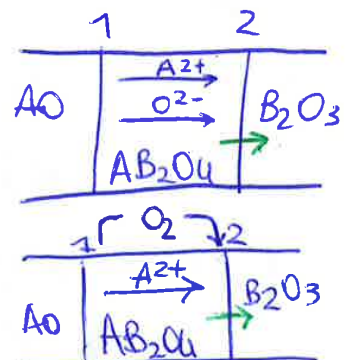
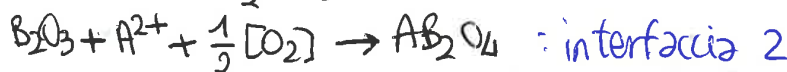
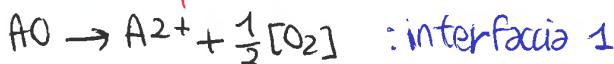
È necessario mantenere la neutralità di carica in questo caso, mentre nel caso precedente era garantita dalla doppia diffusione.

La diffusione dell'ossigeno, necessaria per la neutralità di carica può avvenire in due modi

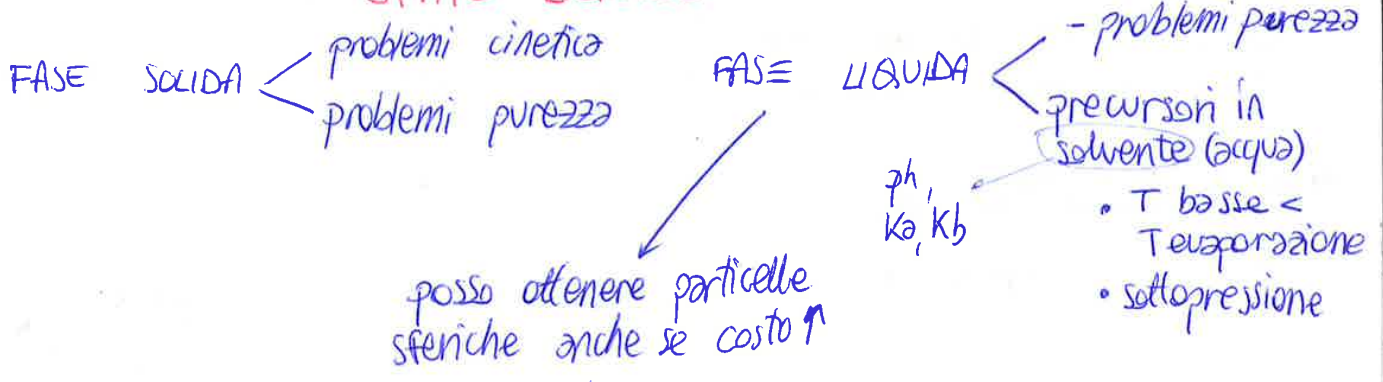
→ diffusione per via solida



→ diffusione per via gassosa



## ② SINTESI A LO STATO LIQUIDO



da reattore termico a chimico

- precipitazione idrossidi (sostanze ossidiche idratate)
- solgel  $\rightarrow$  strutture  $\approx$  polimeri ma inorganici + disidratazione

posso regolare  $\rightarrow$  pH

come arrivo al pH  $\rightarrow$  velocità produzione particelle e dimensione particelle

processo lento  $\rightarrow$  migliore regolazione della crescita

basi forti o deboli, agenti precipitanti che modificano pH per deposizione (sali d'ammonio  $\rightarrow$  soluzioni tampone)


- vedi caso urea  $\rightarrow$  verso pH basici
- tampone, pH  $\approx$  costante  $\rightarrow$  pH minore, velocità minore

- caso classico  $\rightarrow$  NaOH  $\rightarrow$  precipitazione diretta e velocità elevate

no impurezze chimiche, l'ossido si ottiene poi disidratando (acqua cristallizzazione evapora a 180°)

- sintesi TiO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  TiCl<sub>4</sub> da miniere, parzialmente solubile

$\uparrow$  solubilità acidificando con soluzioni tampone + precipitazione idrossido con NH<sub>4</sub>OH puro no tampone e formazione TiO<sub>2</sub>



configurazione dispersa: propria dei sistemi con particelle disperse in un liquido con carica superficiale tale che mantenga separate le particelle in sospensione con forza di natura elettrica.

Repulsione macroscopica:

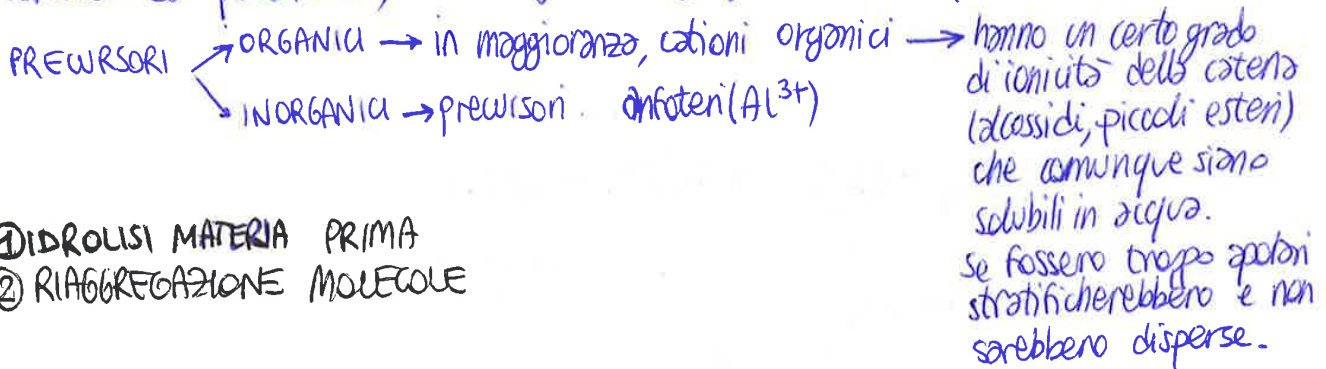
- più particelle sono grandi, più la forza di gravità le porta verso il basso
  - più particelle sono piccole, più rimangono sospese
- ↳ SOSPENSIONE COLLOIDALE
- particelle piccole
  - particelle coniche superficialmente



$F_{el} > F_g \rightarrow$  sospesa

Il processo che porta ad aggregare sposta l'equilibrio elettrostatico del processo Sol-gel.

- ① IDROLISI: rottura legami con utilizzo  $H_2O$
- ② AGGREGAZIONE: si origina il sistema che assomiglia ad un polimero. strutture polifunzionali.
- ③ Partendo da precursori, che vengono disgregati in modo opportuno, si formano catene



① IDROLISI MATERIA PRIMA

② RIAGGREGAZIONE MOLECOLE

$Al^{3+}$  si solvata con  $H_2O$  e poi in funzione dell'ambiente esterno si porta verso parte acida o basica

(Nell'esempio considerato va verso basicità)

si crea una specie di partenza per formare catene con  $AlO$ .

Questo processo è controllato da da

- pH (c'è più possibilità di crescita in ambiente basico)
  - T → agisce sulla chimica della reazione  
↳ agisce sulla velocità del moto delle molecole → moti Browniani
  - concentrazione catione metallico in soluzione → ↑ concentrazione, ↑ compattezza catena  
↓ concentrazione, ho prodotti spugnosi
  - tipo anione → Kps
  - tipo catena → lunghezza  
↳ coniche sulla catena
- } influenza su riaggregazione sistema



## ② SINTESI IN FASE GASSOSA

Complica il sistema perché:

- particelle più distanti
- particelle meno controllabili
- condizioni operative diverse
- energie chimiche difficili da controllare in fase gassosa (mentre rimangono abbastanza controllabili in fase liquida)

→ usate tecnologie moderne

Vantaggi

- particelle più separate → particelle più piccole, favorita nucleazione
- dovendo operare in una struttura emetica elimino il vincolo degli ossidi, posso eliminare  $O_2$  (non opero in  $H_2O$ ) trovando precursori di reazione che contengano elementi che mi interessano e senza ossigeno → ampia gamma di prodotti

Svantaggi

- Impianti e precursori più costosi → costi ↑↑↑
- processo più complicato
- rese basse



- se energia prodotti > energia reagenti → uso energie chimiche
- se energie più simili, viene all'equilibrio → uso fonte energetica esterna in modo dipendente da  $\Delta G$

Tale sintesi usata per produrre ceramici non ossidi ad alta qualità che non si possono fare in fase liquida.

In fase solida si potrebbero fare, ad esempio il SiC, ma con qualità molto minore.

Bisogna prestare attenzione alla sicurezza perché uno dei prodotti è HCl ad alta T → costi di sicurezza correlati ↑↑↑

Nella pressatura è importante mettersi in condizione di avere più pieni rispetto ai vuoti  
 GRANULAZIONE = prende cristalli non sferici e li aggrega in forma sferica così a quel punto posso usarli nell'alimentazione del processo.

Poi si lavora meccanicamente il prodotto di queste operazioni che non è ancora un ceramico vero e proprio.

FINITURA = insiste su proprietà meccaniche non del ceramico ma del legante

↳ i processi di lavorazione meccanica NON si fanno sul FINITO MA sul

FORMATO

↓  
 Ha la forma dell'oggetto finale ma un po' più grosso perché la densificazione porta ad una diminuzione del volume complessivo con una contrazione minima del 30%, le contrazioni tuttavia risultano isotropiche:  $\Delta V$  tutto nello stesso modo nelle varie direzioni. Rimane la forma a patto che l'oggetto non abbia tensioni asimmetriche.

Dobbiamo poi eliminare tutto ciò che non è ceramico (= porta via polimero) e poi densificazione quindi rimangono nello stesso forno per evitare rottura della forma, ma per la densificazione devo portare stampa a T più elevate

DEBINDING = T max: 700 °C - 800 °C

Bisogna far attenzione al gas che si produce per eliminare la parte polimerica



Solitamente è molto lento, così non vengono portate via molecole che interessano il prodotto finale:

24-36 h per provini di qualche centimetro con rampe di T (minori se non uso materiali ossidici)

SINTERIZZAZIONE = 1500 °C - 2000 °C

Non sempre il forno è lo stesso di quello per il debinding, perciò significa spostare un mucchio di polvere → fragile

Poi può esserci un'ultimissima finitura ≈ lucidatura o rifinitura, le lavorazioni grosse (fori) si fanno prima quando ancora c'è la fase polimerica.



impacchettamento ↔ pieni vuoti

**Bagnabilità**

Attitudine del singolo granello di polvere di permettere contatto con il liquido.

Contrarre superficie di contatto tra due fasi

Tensione superficiale e interfacciale = livello energetico dell'accoppiamento tra due superfici.

$\frac{\text{tensione interfacciale solido-liquido}}{\text{tensione interfacciale solido-gas}}$  ← energia libera superficiale delle particelle a contatto con il fluido

Se accoppiamo particelle con un liquido con coniche opposte → liquido ↓ la superficie di contatto.

vedi caso della goccia:  
sfera = figura con il minor rapporto tra area superficiale e volume

vedi concetto del lavoro che compie una forza per aumentare area

L'equazione di Laplace da equivalenza di minimizzazione dell'energia

egualio energia verso l'interno e verso l'esterno

$$\frac{\Delta P \cdot 4\pi r^2 \cdot dr}{\text{volume}} - \frac{8\gamma \pi r dr}{\text{superficie}} = 0$$

pressione/tensione che tiene insieme particelle sferiche

forza di coesione ↔ tensione interfacciale

↑ tensione interfacciale, ↓ raggio particelle, ↑ energia generata

solido in un liquido: solido tende a separarsi dal liquido ed è favorita la nucleazione rispetto alla crescita. Se  $\gamma$  piccolo, le particelle piccole tendono meno a rimanere aggregate tra loro e vanno in sospensione nel liquido.

se ho solido-liquido-gas: EQUAZIONE DI DUPRE

↳ sono tre le tensioni interfacciali → diverse interazioni tra le fasi presenti con una interazione privilegiata rispetto alle altre due influenzando l'angolo di contatto.

equazione tra SV e LV

↑  $\gamma_{LS}$ , ↑ sporcamento

- $\theta$  piccolo → quando solido ben bagnato → interfaccia solido-liquido favorevole
  - $\theta$  grande → interfaccia solido-liquido sfavorevole rispetto solido-vapore
  - sospensioni ben disperse
  - sospensioni dense
- parametri numerici per capire quali sono le condizioni del liquido e le sue caratteristiche (quelle del solido)

↑ forza tensioattiva però rende poi più complicata la successiva fase di separazione  
esempio: stearato di sodio → tensioattivo / lubrificante } uno dei principali

[vedi funzionamento tensioattivi]

**Dispersione polveri ceramiche:**

POLVERI CERAMICHE DISPERSE IN H<sub>2</sub>O:

coniche superficiali che evidenziano i dipoli con una certa % di ionicità che si riflette sul liquido circostante (H<sub>2</sub>O) che si orienterà in un certo modo sulla struttura con  
↑ interazioni tra particelle e liquido

- 1. desorbimento ioni da superficie del materiale → il reticolo inizialmente complessivamente neutro si carica superficialmente
  - 2. reazione chimica tra superficie e polvere
  - 3. adsorbimento preferenziale di ioni nel liquido sulla superficie del materiale. Si creano dipoli superficiali che facilitano adsorbimento.
- specoloni ma per entrambi ↑ di carica superficiale.

polveri → volume ↓↓↓  
          → area superficiale ↑↑↑ } fenomeni significativi solo per polveri in un liquido e non per oggetti massivi

Ⓐ DESORBIMENTO

ioni presenti comunque sulla superficie vengono portati in soluzione e disperse nel liquido.

Per una dispersione omogenea è necessario:

liquido → povero di ioni } trasferimento provoca una diminuzione di energia libera  
superficie → ricca di ioni

adsorbimento → chimico  
assorbimento → fisico

Processi facilitati ad esempio in argille che hanno strutture di tipo misto come silico-aluminati

nei reticoli l'equilibrio tra silice e alluminio può variare per l'aggiunta di Si<sup>4+</sup> e K<sup>+</sup> che sono piccoli e hanno basse energie di attivazione. Vale lo stesso per Al<sup>3+</sup> che viene sostituito da Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup>.

Eliminando ioni K<sup>+</sup> la superficie diventa spesso negativa se da essa non vengono liberati anioni.

H<sub>2</sub>O si accoppia con il catione formando una specie di idrossido con H<sup>+</sup> carico positivamente in equilibrio con la soluzione e poi deve dissolversi



carica / tipologia sospensione

se voglio mettere particelle nello stampo:

① MISCELAZIONE: particelle più lontane possibile tra loro

② dopo aver versato sospensione nello stampo: particelle si devono aggregare in modo uniforme.

Passo controllarlo con:

- pH soluzione → solitamente non sufficiente per le tipologie di materiale con n° superficiale di cariche troppo basso.

- aggiungo sostanze con affinità per specifiche particelle in modo che le faccia esporre determinate cariche (es. poliacrilato di sodio)

Questo succede se ho cariche nette superficiali basse,

legami covalenti = affinità con polimeri

simili ai tensioattivi con numero di centri ionici maggiore anche al centro della catena e non solo sulla testa. La carica è quindi distribuita su tutta la particella, simile ad un tensioattivo ma con struttura diversa.

SOSTANZE DEFLOCCULANTI: ↑ carica netta superficiale sulle particelle fa in modo che le particelle si respingano tra loro facendole rimanere in sospensione.

↓ dimensioni particelle | ↑ effetto deflocculante | ↑ sospensione (fino al limite della sospensione colloidale)

equilibrio tra forza elettrostatica e forza peso.

Ci sono teorie per quantificare le forze in gioco:

tutte le teorie partono dal punto che il moto delle particelle nel liquido dipende anche dal substrato liquido che circonda le particelle e che ha una forza di legame così elevata che si può ritenere la particella stessa approssimabile con il primo strato di liquido che la solvata.

## ① TEORIA DEL DOPPIO STRATO ELETTRICO DI HELMHOLTZ

La superficie di Helmholtz consiste appunto nella particella e nel primo strato di molecole solvate.

Allontanandosi da superficie di Helmholtz il n° di cariche si va riducendo

Vicino a superficie → campo elettrico generato da carica superficiale netta

il primo strato abbatte il campo elettrico perché ha carica opposta ed è uno strato solidale con la particella anche nel vuoto.

$f_H < \begin{cases} 1 \\ \frac{3}{2} \end{cases}$  costante di Henry

$\epsilon < \begin{cases} \text{solvente puro} \rightarrow \epsilon_0 \\ \text{soluzione} \rightarrow \epsilon_r \end{cases}$

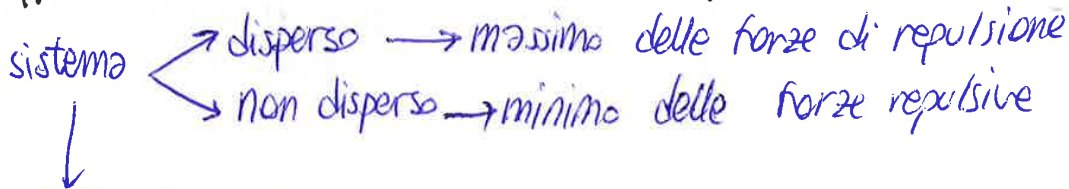
$\eta$  = viscosità del liquido

$v_e$  = velocità elettroforetica  $\rightarrow$  velocità che acquista la particella applicando  $E \rightarrow$

$\zeta$  = potenziale zeta  $\rightarrow$  
$$\zeta = \frac{(f_H \cdot \eta \cdot v_e)}{(\epsilon_0 \epsilon_r \cdot E)}$$

La maggior parte delle misure è fatto in acqua semplificando così potenziale.

applico voltaggio  $\rightarrow$  misuro  $v_e \rightarrow$  calcolo potenziale

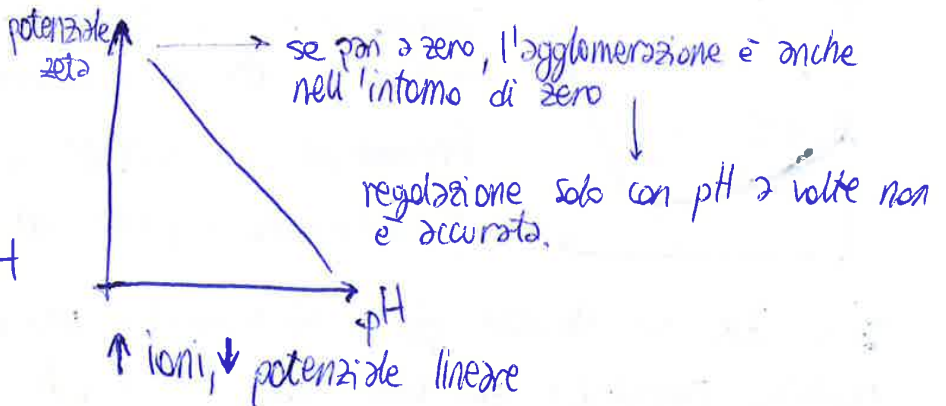
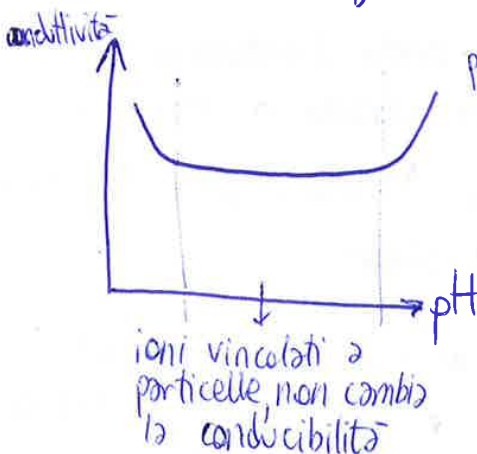


calcolo le condizioni operative che annullano forze di repulsione = potenziale zeta = 0.

Modifico pH per azzerare il potenziale, questo pH per le sospensioni è PUNTO ISOELETTRICO = allontanandomi da questo punto carico le particelle aumentando la dispersione

se non ho impurezze i due pH sono circa simili, altrimenti possono essere anche molto diversi.

pH  $\begin{cases} \rightarrow \text{uno riguarda superficie} \\ \rightarrow \text{uno riguarda shear plan} = \text{distanza} \end{cases}$

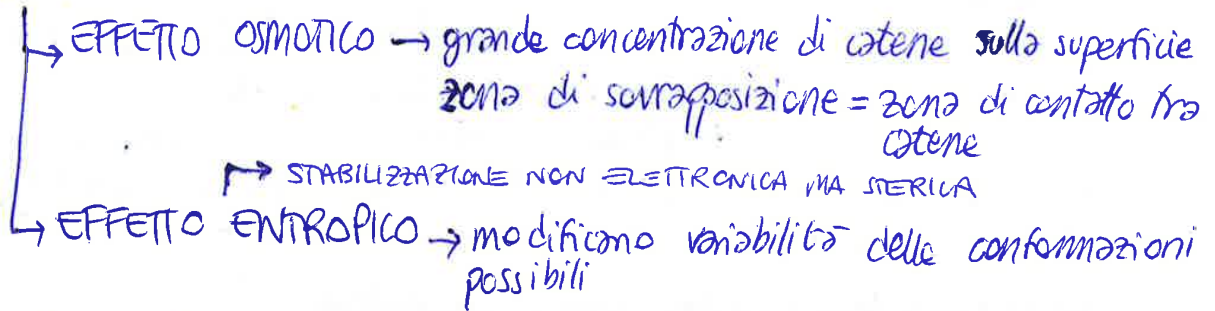


catene polimeriche lunghe  $\rightarrow$  molecole separate tra loro.



→ MANTENIMENTO STABILITÀ SOSPENSIONI

- se legame più covalente che ionico devo usare dei sistemi che permettano di agglomerare le particelle in altri modi come con le particelle polimeriche.



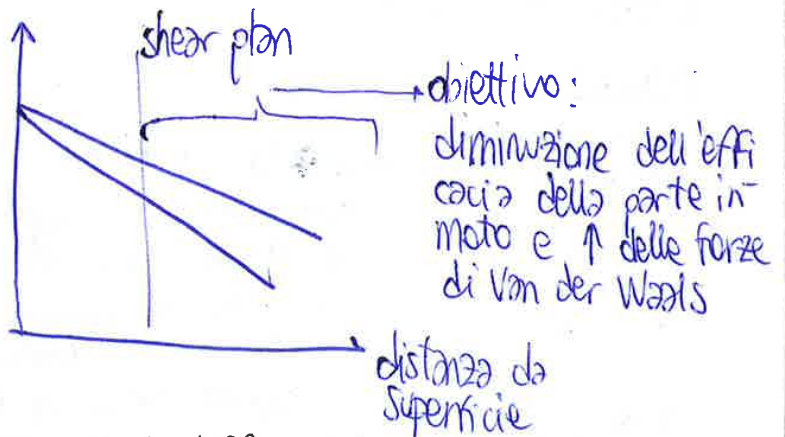
- particelle cariche da stabilizzare non schermando cariche superficiali ma creando ponti. Il controllo delle condizioni di interazione tra particelle con elementi carichi ma più facilmente gestibili delle particelle. I polimeri funzionalizzati schermano le cariche delle particelle e forniscono cariche più facilmente controllabili.
- difficile stabilizzazione → effetto combinato polimeri + cariche  
 sistemi a difficoltà elevata

| pH  
 | elettroliti  
 | polimeri schermanti con cariche elettriche direzionali  
 | combinazione effetto meccanico ed elettrico

coagulazione tra due particelle → adsorbimento ioni e piccole molecole  
 → sostanze pontanti

Heteropolar attraction → ossidi misti

coagulazione elettronica →

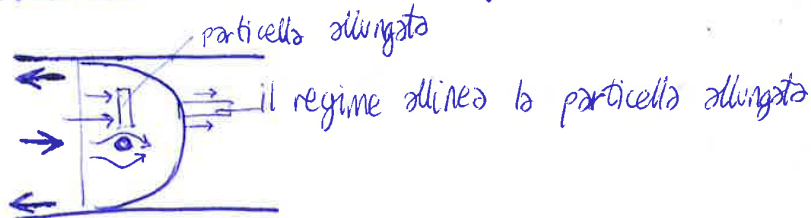


↓ potenziale zeta = ↓ efficacia dello strato diffuso



③ ↑ VISCOSITÀ → solitamente leganti sono di forma allungata come le catene polimeri che. Il moto del liquido nella camera di processo è più difficoltoso: ostacoli a geometria variabile

resistenza meccanica di un liquido



- centro più veloce ed estremi più lenti per attrito con le pareti
- Sono gli sforzi di taglio a trascinare la molecola allungata nel sistema, trascinato da elementi in fianco, non ha energia propria: resistenza in moto, resistenza che un pseudo solido genera su un liquido
- dispersione migliore ma resistenze meccaniche per sforzi di taglio ↑↑ con un ↑ viscosità

catene polimeriche:  $\frac{L}{h(\text{diametro})} \gg 1$

↑ viscosità = ↓ velocità di sedimentazione, si raggiungono così tutte le parti dello stampo

## LEGANTI

Per un certo legante posso scegliere quale funzione voglio.

ceramica avanzati → gestione slurry in dettaglio basta il 2% di porosità residua per rovinare tutto.  
Modulo elastico ≡ grande, concentrazione di energia elevata all'apice della cricca.

• in funzione di natura e concentrazione o da natura chimica (legami inorganici) → SCORREVOLEZZA

• PLASTICITÀ → cambia tecnologia di formatura  
→ se la plasticità è elevata introduco la deformabilità plastica con il pregio di poterci lavorare nuovamente sopra ma che è deformabile addirittura dal proprio peso o per degrado termico creep.

SUPERCASTING → se elimino liquido ad ogni altezza alla stessa velocità regolo le caratteristiche del prodotto. Però bisogna avere lo stampo spugnoso

↑ resistenze (catene lunghe), ↓ velocità di migrazione e ↑ difficoltà di movimento H<sub>2</sub>O

↓  
POLIVINILALCOL (PVA) → atossico, ↑ solubilità in H<sub>2</sub>O, facile da usare anche se catena lunga.  
Facile da sintetizzare = costa poco, facile da controllare in fase di polimerizzazione

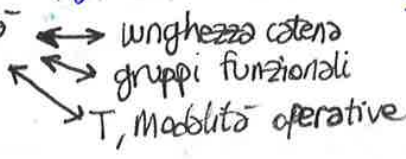
↓  
da etilene di partenza, posso anche usare

↓  
• PMMA → un po' più rigido

• PV butirale → rimane più plastico

• PEG (polietilenglicole) → facile controllo lunghezza della catena

eliminazione legante, dispersione, bagnabilità



↑ lunghezza delle molecole di legante posso da liquido ad una maggiore densificazione. Si deve sciogliere nel solvente scelto facilitato dalla presenza di gruppi OH e O.

con questi leganti si arriva ad un crudo abbastanza rigido, non da deformazione plastica.

Per formatura injection molding

↳ polimeri termoplastici piccoli (paraffine, oligomeri)

↳ leganti naturali → cere

} ↑ capacità di deformazione plastica

mescolate con polveri così come sono: miscelazione meccanica, ma liquido molto viscoso. Però ad esempio nello stampaggio ad iniezione serve una certa viscosità per la formatura

possono anche essere emulsionate con acqua con diminuzione della viscosità

### → PROBLEMA GELIFICAZIONE

Orientazione catene, molecole non hanno abbastanza liquido intorno che le tiene separate, soprattutto se l'orientazione dei gruppi funzionali crea un reticolo che intrappola il liquido formando gel.

- questo fenomeno è presente nell' alginato di sodio
- più difficile da controllare

estrusione → leganti diversi

leganti → scelti in base a → polveri processo

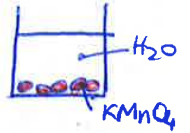


## → BILANCIO DI MATERIA

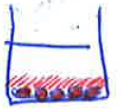
Stima

- $\vec{v}$  trasporto
- $\Delta$  composizione del sistema

a. recipiente trasparente con  $H_2O$  + sale colorato ( $KMnO_4$ ) sul fondo



b. Dopo un certo tempo  $t$ , il sale inizia a sciogliersi, creando all'interfaccia solido-liquido (SL) uno strato di liquido colorato



c. Dopo un ulteriore intervallo di tempo lo strato di liquido colorato si estende a strati di qualche cm

d. Infine il sale risulta essere completamente disciolto e la soluzione assume colore rosa in modo uniforme

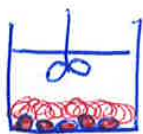


## → TRASFERIMENTO DI MATERIA

Il permanganato si trasferisce al liquido fino al raggiungimento di una soluzione omogenea. Questo perché tutti i sistemi tendono a portarsi alla condizione di equilibrio = soluzione omogenea.

Questo avviene mediante la DIFFUSIONE DI MATERIA, ma richiede  $t$  molto lunghi.

Per velocizzare il processo di trasferimento possiamo operare AGITAZIONE TERMICA, in questo modo cioè mescolando, il trasferimento avviene con un meccanismo diverso dalla diffusione e non legato al moto della singola particella ma al moto d'insieme.



utilizzando un agitatore il meccanismo non è diffusione ma CONVEZIONE: spostamento volumetrico, l'omogeneità è macroscopica ma non microscopica • molecolare.

## TRASPORTO DI MATERIA

① DIFFUSIONE → trasporto molecolare

② CONVEZIONE → legato al moto di insieme del fluido

simili in termini di fisica al trasporto di energia e di quantità di moto



milioni di molecole di permanganato con fluido in quiete

- $v$  traslazionale casuale: moti Browniani in funzione di  $T$
- risultante delle velocità è nulla, nel complesso il sistema è fermo

## CALCOLO VELOCITÀ MEDIA LOCALE DEL FLUIDO

$\vec{v}$  velocità media locale del fluido/miscela (varia nello spazio, ha profilo di velocità)  
 $\vec{v}_i$  velocità del componente  $i$   
 $\vec{v}$  media locale del fluido

### PONDERALE

$\vec{v} = v$  media pesata con il peso dei singoli componenti

$$\vec{v} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \vec{v}_i}{\rho} = \sum_{i=1}^n w_i \vec{v}_i$$

$\left( \sum_{i=1}^n \rho_i \right) \rightarrow$  DENSITÀ DELLA MISCELA

$\rho_i = \frac{\text{massa } i}{\text{volume}}$  peso è dato da frazione massica

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^n w_i \vec{v}_i$$

### MOLARE

$$\vec{v}^* = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^n c_i} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{c} \vec{v}_i = \sum_{i=1}^n x_i \vec{v}_i$$

$\left( \sum_{i=1}^n c_i \right) \rightarrow$  CONCENTRAZIONE MOLARE DELLA SOLUZIONE

$$c_i = \frac{\text{moli di } i}{\text{volume}}$$

$$\vec{v}^* = \sum_{i=1}^n x_i \vec{v}_i$$

## CALCOLO FLUSSO DI MATERIA

calcolo del flusso di materia che il sistema scambia con l'ambiente esterno

Flusso di materia =  $\frac{\text{quantità di materia (massa o moli)}}{\text{tempo} \cdot \text{superficie}}$

sistema di riferimento

- EULERIANO: sistema di riferimento fisso nello spazio
- LAGRANGIANO: sistema di riferimento si muove solidalmente con la materia.



O1: vede moto completo di A: DIFFUSIONE + CONDUZIONE  $\rightarrow$  euleriano (sistema fermo)  
 O2: sistema in moto, non vede la componente convettiva ma solo DIFFUSIVA  $\rightarrow$  Lagrangiano (sistema in moto)

SISTEMA EULERIANO	$\left\{ \begin{array}{l} \vec{N}_i \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \text{ flusso massico} \rightarrow \vec{N}_i = \rho_i \cdot \vec{v}_i \\ \vec{N}_i^* \left[ \frac{\text{moli}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \text{ flusso molare} \rightarrow \vec{N}_i^* = c_i \cdot \vec{v}_i \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{DIFFUSIVO} \\ + \\ \text{CONVETTIVO} \end{array} \right\}$
SISTEMA LAGRANGIANO		

MECCANISMO MOLECOLARE

- trasporto quantità di moto : LEGGE DI NEWTON (M) :  $\tau = \mu \cdot \frac{du}{dy}$
- trasporto materia: LEGGE DI FOURIER (D)

$$\vec{J}_i = -D_i \cdot \nabla p_i$$

PRIMA LEGGE DI FICK  
 ↳ diffusività, diffusione di materia

$$J_i \left[ \frac{kg}{m^2 \cdot s} \right]$$

$$D \left[ m^2/s \right]$$

$$\nabla p_i \left[ kg/m^4 \right]$$

$$\vec{J}_i^* = D_i^* \cdot \nabla c_i$$

dipende da :

- specie i che diffonde
- ambiente in cui diffonde
- stato termodinamico del sistema (T, P sistema)
- concentrazione specie i → trascurabile nei sistemi diluiti.
- stato fisico

GAS  $[10^{-4}, 10^{-5}] m^2/s$

LIQUIDI  $[10^{-9}] m^2/s$

SOLIDI  $[10^{-14}, 10^{-30}] m^2/s$

polimeri  $[10^{-12}] m^2/s$  : tra i solidi più permeabili

Il valore di D lo trovo:

- da letteratura
- da misurazioni
- da correlazioni teoriche (solo per liquidi e gas) → non nei solidi perché numero di molecole troppo elevato

• Gas

Da applicazione della TEORIA CINETICA che spiega moto caotico delle molecole in un gas ( $p < 10 \text{ bar}$ )

$$D_{AS} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{kb^3}{2\pi^3} \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_S} \right)} \cdot \frac{T^{3/2}}{p(d_A + d_S)^2}$$

diffusività di A in S      assimila molecole a SFERE RIGIDE

MAXWELL - BOLZMANN



$$-6\pi \mu_s \cdot R_A \cdot \vec{v}_A - \frac{k_b \cdot T}{c_A} \nabla c_A = 0$$

$$-6\pi \mu_s \cdot R_A \cdot \vec{v}_A = \frac{k_b \cdot T}{c_A} \nabla c_A$$

$$c_A \cdot \vec{v}_A = - \frac{k_b \cdot T}{6\pi \cdot \mu_s \cdot R_A} \nabla c_A$$

↓  
 $D_{AS}$

$$D \propto \frac{1}{\mu_s}$$

$$\propto T$$

→ correzioni sperimentali

WILKE-CHANG

tiene conto delle interazioni solvente-particella

$$D_{AS} = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\sqrt{\psi_s \cdot M_s \cdot T}}{M_s \cdot \sqrt{V_A^{0.6}}}$$

peso molecolare del solvente

- $\psi_s$ 
  - 1 altro
  - 2,26 H<sub>2</sub>O
  - 1,9 metanolo
  - 1,5 etanolo

$\psi_s$  = grado di associazione del solvente =  
= misura interazione solvente-soluto

$D$  [cm<sup>2</sup>/s] come per Einstein

$$D \propto T$$

$$\propto 1/\mu_s$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{m(t_1) - m(t_0)}{\Delta t} = \dot{m}_e - \dot{m}_u$$

$$\boxed{\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_u}$$

$$\int_{m(t_0)}^{m(t_1)} dm = (\dot{m}_e - \dot{m}_u) \int_{t_0}^{t_1} dt$$

o  
i  
e  
na  
re  
lu

→ **BILANCIO LOCALI**

generalmente non in massa ma in moli perché è più facile scrivere il termine di generazione

MISCELA DI N-COMPONENTI (n = numero di moli, n̄ = portata molare)

$$\frac{dn_i}{dt} = \underbrace{\dot{n}_{ei} - \dot{n}_{ui}}_{N_i^*} + \dot{n}_{gi} \rightarrow \text{misurato sperimentalmente in base al sistema di riferimento e alla reazione chimica}$$

$\downarrow$   $(R_i) \cdot V$   
 $\downarrow$  generazione/scomparsa specie rispetto all'unità di volume

$\uparrow$  sperimentali

$$R_i = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_0}{RT}\right)} \cdot c_1^\alpha \cdot c_2^\beta \dots$$

$$\frac{dn}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{n}_{ei} - \sum_{i=1}^n \dot{n}_{ui} + \sum_{i=1}^n \dot{n}_{gi}$$

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}_e - \dot{n}_u + \sum_{i=1}^n \dot{n}_{gi}$$

termine generazione  $\propto$  volume di controllo  
 $\propto R_i \left[ \frac{\text{velocità scomparsa/comparsa } i}{V} \right]$

$$\dot{n}_{gi} = R_i \cdot V$$

Esempio bilancio locale



$$v_1 = -3$$

$$v_2 = -1$$

$$v_3 = 2$$

$\dot{n}_{g3} \rightarrow$  monitoro nel tempo  $[A_3]$  e quindi la velocità con cui viene prodotta.

$$\left. \begin{aligned} \dot{n}_{U,CO_2} &= 0 \\ 10 - \dot{n}_{U,CO} - \dot{\xi} &= 0 \\ 7 - \dot{n}_{U,O_2} + \dot{\xi} \left(-\frac{1}{2}\right) &= 0 \end{aligned} \right\} \text{BILANCIO COMPONENTE}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \dot{n}_e + \dot{n}_u + \sum_{i=1}^{n_c} \nu_i \cdot \dot{\xi} \end{aligned} \right\} \text{BILANCIO TOTALE}$$

$\dot{\xi} \sum_{i=1}^{n_c} \nu_i$  → numero di componenti

$$0 = (10 + 7) - 12 + \dot{\xi} \left(-1 - \frac{1}{2} + 1\right) \rightarrow 5 - \frac{1}{2} \dot{\xi} = 0 \rightarrow \dot{\xi} = 10 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

$$\begin{cases} \dot{n}_{U,CO_2} = \dot{\xi} = 10 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \\ 10 - \dot{n}_{U,CO} - \dot{\xi} = 0 \rightarrow \dot{n}_{U,CO} = 0 \\ 7 - \dot{n}_{U,O_2} - \frac{1}{2} \dot{\xi} = 0 \rightarrow \dot{n}_{U,O_2} = 2 \end{cases} \rightarrow \dot{n}_{\text{tot}} = 12 \text{ come nei dati, corretto}$$

per calcolare  $m_{CO_2}$  nella corrente in uscita prima ne calcolo la frazione molare

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{\text{tot}}} = \frac{10}{12}$$

$n \rightarrow x \rightarrow c \xrightarrow{P} p$

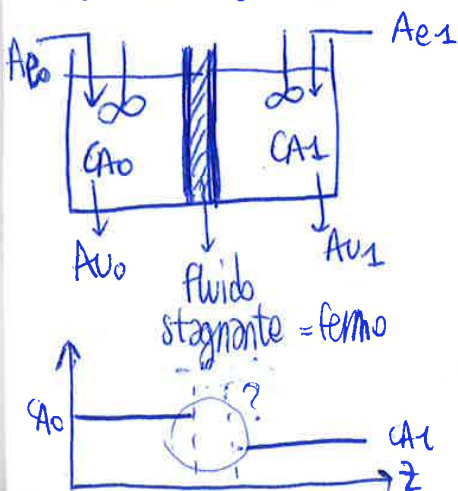
$$C_{CO_2} = x_{CO_2} \cdot C = x_{CO_2} \cdot \frac{P}{RT}$$

$$C_{CO_2} = \frac{10}{12} \cdot \frac{10^5}{8,314 \cdot 300} = 33,4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$p_{CO_2} = C_{CO_2} \cdot M_{CO_2} = 33,4 \cdot 44 = 1470 \text{ g/m}^3$$

In questo caso  $V_{\text{controllo}} = V_{\text{reattore}}$

Ma se avessi volume arbitrario infinitamente piccolo lo dovrei scegliere in base a GEOMETRIA del sistema (se ho un cilindro, uso cilindro infinitamente piccolo)



mantengo la concentrazione costante, i due ambienti sono comunicanti, il setto è permeabile alla specie A

se uso come volume di controllo quello totale ottengo  $C_{A0}, C_{A1}$  ma non la variazione di tali concentrazioni, devo perciò scegliere volume di controllo adatto all'obiettivo e al sistema

$$NA_z^* = JA_z^*$$

$(1-XA) \rightarrow$  SISTEMA DILUITO:  $1-XA \approx 1$   
 $NA_z^* = JA_z^*$

$$\frac{dNA_z^*}{dz} = 0 \rightarrow NA_z^* = C_1$$

$$\vec{J}_{A_z}^* = C_1 \rightarrow -D_{AS} \frac{dCA}{dz} = C_1$$

$$\vec{J}_A = -D_{AS} \cdot \nabla CA$$

$$\vec{J}_{A_z} = -D_{AS} \cdot \frac{dCA}{dz}$$

$$\int dCA = -\frac{C_1}{D_{AS}} \int dz$$

$$CA = -\frac{C_1}{D_{AS}} z + C_2$$

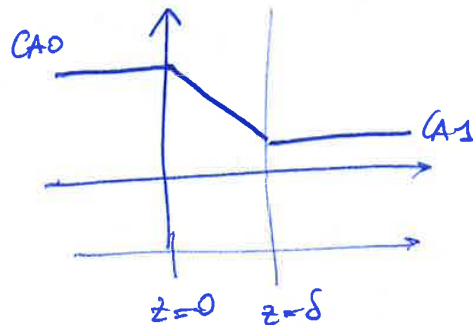
$$\left. \begin{array}{l} z=0 \rightarrow CA = CA_0 \\ z=\delta \rightarrow CA = CA_1 \end{array} \right\}$$

$$CA_0 = 0 + C_2 \rightarrow C_2 = CA_0$$

$$CA_1 = -\frac{C_1}{D_{AS}} \cdot \delta + \underbrace{C_2}_{CA_0}$$

$$C_1 = \left( \frac{CA_0 - CA_1}{\delta} \right) D_{AS}$$

$$CA = CA_0 + \frac{(CA_1 - CA_0)}{\delta} \cdot z$$



$$\left. \begin{array}{l} z=0 \quad N_{E,z} \Big|_{z=0} = 0 \text{ enzima non passa} \\ N_{E,z} = c_1 \end{array} \right\} \rightarrow c_1 = 0 \rightarrow N_{E,z} = 0$$

Scriviamo  $N_{E,z}$  come somma dei contributi convettivo e diffusivo

$$J_{E,z} + v_E (N_{E,z} + N_{R,z} + N_{P,z}) = 0$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{N_E = p \cdot v_z}$$

per termine diffusivo usa legge di fick :  $J_{E,z} = -D_E \cdot \frac{dp_E}{dz}$

$$-D_E \cdot \frac{dp_E}{dz} + p_E \cdot v_z = 0$$

$$D_E \cdot \frac{dp_E}{dz} = p_E \cdot v_z$$

$$\int D_E \cdot \frac{dp_E}{dz} = \int p_E \cdot v_z$$

$$D_E \int \frac{dp_E}{p_E} = v_z \int dz$$

$$D_E \cdot \ln(p_E) = v_z \cdot z + C_2$$

$$\boxed{p_E = \exp\left\{\frac{v_z}{D_E} \cdot z\right\} \cdot C_3} \quad C_3 = \exp(C_2)$$

Dobbiamo assegnare un valore adeguato a  $C_3$ .  
 Conosciamo solo la quantità totale di enzima inserito  $M_E$

$$M_E = \int_{-\infty}^0 p_E \cdot \underbrace{S \cdot dz}_{\text{volume}}$$

$$M_E = \int_{-\infty}^0 C_3 \cdot S \cdot \exp\left\{\frac{v_z}{D_E} \cdot z\right\} dz = C_3 \cdot S \cdot \frac{D_E}{v_z} \cdot \exp\left\{\frac{v_z}{D_E} \cdot z\right\} \Big|_{-\infty}^0 =$$

$$= C_3 \cdot S \cdot \frac{D_E}{v_z} [1 - 0]$$

$$C_3 = \frac{M_E \cdot v_z}{S \cdot D_E}$$

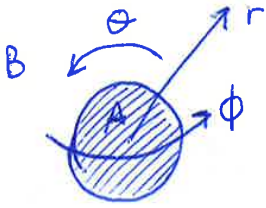
$$p_E = \frac{M_E \cdot v_z}{S \cdot D_E} \cdot \exp\left\{\frac{v_z}{D_E} \cdot z\right\}$$

→ per geometrie semplici : sistemi locali



$$\frac{dPA}{dt} + \nabla(PA \cdot \vec{v}) = DA \cdot \nabla^2 PA + RA$$

$$\frac{dPA}{dt} + \frac{d(PA \cdot v_x)}{dx} + \frac{d(PA \cdot v_y)}{dy} + \frac{d(PA \cdot v_z)}{dz} = DA \left( \frac{\partial^2 PA}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 PA}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 PA}{\partial z^2} \right) + RA$$



CA = ?  
Raggio = R

sistema DILUITO

$D_{AB} = \text{costante}$  rispetto alla concentrazione

condizioni stazionarie  
no accumulo

$$\frac{dCA}{dt} + \left( v_r \frac{\partial CA}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial CA}{\partial \theta} + v_\phi \frac{1}{r \cdot \sin \theta} \frac{\partial CA}{\partial \phi} \right) = \text{simmetria sferica}$$

$$= D_{AB} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial CA}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial CA}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 CA}{\partial \phi^2} \right) + RA$$

no reazioni  
no generazione

sistema diluito → variazione di velocità per variazione di concentrazione trascurabile perché soluto B fermo e il sistema è molto diluito.

moti diffusivi lungo  $\phi$  e  $\theta$  quando la situazione è complessa.

con condizioni diverse al contorno

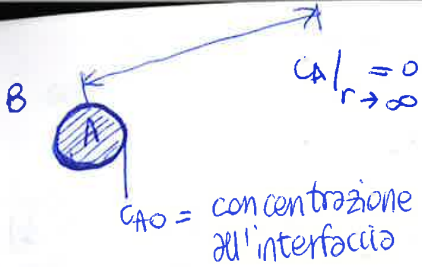
$$D_{AB} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{\partial CA}{\partial r} \right) = 0$$

$$r^2 \frac{\partial CA}{\partial r} = C_1$$

$$\int dCA = \int \frac{C_1}{r^2} dr$$

$$CA = -\frac{C_1}{r} + C_2$$

$$\begin{cases} r=R & CA = CA_0 \\ r=\infty & CA = 0 \end{cases}$$



vediamo per l'esempio precedente della particella quanto vale  $K_c$

$$N_A \cdot r \cdot S|_{r=R} = (4\pi R^2) \cdot \left( \frac{D_{AB} \cdot C_{A0}}{R} \right)$$

$$N_A \cdot r \cdot S|_{r=R} = \underbrace{(4\pi R^2)}_S \cdot \underbrace{K_c}_{\text{coefficiente scambio}} \cdot \underbrace{(C_A|_{r=R} - C_A|_{r \to \infty})}_{\text{forza spingente}} = 4\pi R^2 \cdot K_c \cdot C_{A0}$$

$$K_c = \frac{D_{AB}}{R}$$

cambiando geometria  $\rightarrow$  cambia  $R \rightarrow$  calcolo coefficiente di scambio di materia conoscendo solo diffusione di A in B senza fare bilancio e conosco velocità di dissoluzione

$$Sh = \frac{K_c \cdot D}{D_A}$$

dimensione caratteristica sistema, quella che caratterizza geometria (sfera  $\leftrightarrow$  raggio)

Sherwood = convettivo / diffusivo

$\uparrow Sh$ ,  $\uparrow$  contributo convezione rispetto a diffusione.

$$Sh = \frac{K_c \cdot (2R)}{D_{AB}} = \frac{D_{AB} \cdot (2R)}{R \cdot D_{AB}} = 2$$

- geometria
- $Sh$
- trovo  $K_c$  (sapendo  $D$  e grandezza caratteristica)

$$Sh = 2 + 0,60 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$

$$Re = \frac{\rho \cdot \langle v \rangle \cdot D}{\mu} \rightarrow \begin{matrix} \text{forza inerziale (m} \cdot v) \\ \text{forze viscosse} \end{matrix}$$

$Re \leftrightarrow$  velocità media

REYNOLDS

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}} \rightarrow \text{viscosità cinematica}$$

SCHMIDT

In caso di moto del solvente o della particella (particella cade nel fluido)

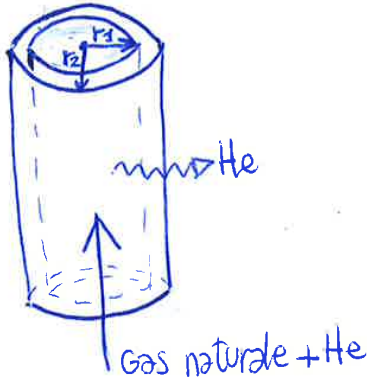
permette di distinguere moto laminare e turbolento  
 • laminare:  $F_{inerziali} > F_{viscosse}$ ,  $F_{inerti}$  non  
 • turbolento:  $F_{inerziali} > F_{viscosse}$ ,  $F_{inerti}$  non

sta ma regit

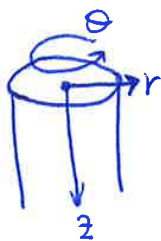
$$K_c = \frac{D_{AB}}{\delta}$$

→ ESERCIZI

① Vetro pyrex impermeabile a tutti i gas tramite He  
 velocità He ( $D, C_{He}, d$ ) =  $\vec{n}_a$ ?



A	He	$r=r_1$	$C_A = C_{A1}$ → massima all'interno della parete
B	Pyrex	$r=r_2$	$C_A = C_{A0}$ → concentrazione elio nulla all'esterno



$$\vec{N}_A = N_A \cdot S \cdot \vec{n} \quad [\text{mol/s}]$$

$$N_A \begin{cases} N_{Ar} \\ N_{Az} \approx 0 \rightarrow \text{ipotesi 1 } N_{Az} \ll N_{Ar} \\ N_{A\theta} \approx 0 \end{cases}$$

su z non c'è variazione elevata di gradiente  
 sarebbe  $\neq 0$  se una parte di tubo non fosse permeabile o se all'esterno ci fossero concentrazioni diverse di elio.

ipotesi 2 sistema diluito → sì perché la solubilità dell'elio nel vetro è molto bassa

ipotesi 3 condizioni stazionarie →  $\partial/\partial t = 0$

ipotesi 4 no reazione → He non reagisce con Pyrex, no generazione,  $g=0$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left( \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r N_{Ar}) + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial N_{A\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = R_A$$

$\begin{matrix} \int_{-\infty}^{\infty} \\ \int_{-\infty}^{\infty} \\ \int_{-\infty}^{\infty} \\ \int_{-\infty}^{\infty} \end{matrix}$

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot N_{Ar}) = 0$$

$r N_{Ar} = C_1$       ↑ z, ↑ superficie di scambio in coordinate cilindriche

$$N_{Ar} = J_{Ar} + X_A \cdot (N_{Ar} + N_{Ar})$$

$\int_{-\infty}^{\infty}$   
Pyrex fermo

$$(1 - X_A) N_{Ar} = J_{Ar}$$

$$C_A = - \frac{CA1}{\ln(r_2/r_1)} \ln(r) + \frac{CA1}{\ln(r_2/r_1)} \cdot \ln(r_2)$$

$$C_A = + \frac{CA1}{\ln(r_2/r_1)} (-\ln(r) + \ln(r_2)) = \frac{CA1}{\ln(r_2/r_1)} (\ln(r_2/r))$$

$$\boxed{\frac{C_A}{CA1} = \frac{\ln(r_2/r)}{\ln(r_2/r_1)}}$$

$$r N_{Ar} = C_1 \longrightarrow N_{Ar} = \frac{C_1}{r}$$

$$N_{Ar} = \frac{CA1 \cdot D_{AB}}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \cdot r} \quad \text{FLUSSO}$$

velocità = flusso / superficie laterale

$$N_{Ar} = N_{Ar} \cdot S = N_{Ar} \cdot 2\pi r \cdot L = \frac{CA1 \cdot D_{AB} \cdot 2\pi L}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}$$

Per sapere velocità con cui He si muove nel tubo servono:

- concentrazione He
- spessore ( $r_1, r_2$ )
- geometria (L)
- diffusività ( $D_{AB}$ )  $\rightarrow$  varia al variare di  $\begin{matrix} \nearrow T \\ \searrow \text{concentrazioni} \end{matrix}$

② diffusione

$CA0, CA5$

$CA(z)?$

$D_{AB} = \text{cost}$

piccola solubilità di A in B = diluito

$j = 0$

Profilo lineare delle concentrazioni e velocità di lisciviazione  $N_{Az} = D_{AB} \frac{CA0 - CA5}{\delta}$

trascurare curvatura particella

- A si scioglie in B istantaneamente
- processo controllante è la diffusione di A in B



$$\int dC_A = -\frac{C_1}{D_{AB}} \int dz$$

$$C_A = -\frac{C_1}{D_{AB}} \cdot z + C_2$$

$$\begin{cases} z=0 & C_A = C_{A0} & \text{superficie particella} \\ z=\delta & C_A = C_{A\delta} \end{cases}$$

$$C_{A0} = -\frac{C_1}{D_{AB}} \cdot 0 + C_2 = 0 + C_2 \rightarrow C_{A0} = C_2$$

$$C_{A\delta} = -\frac{C_1}{D_{AB}} \cdot \delta + C_2 = -\frac{C_1}{D_{AB}} \cdot \delta + C_{A0}$$

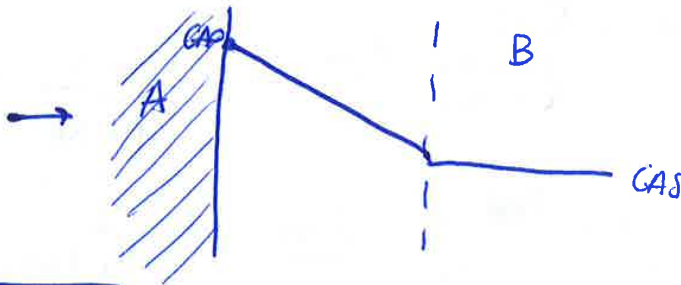
$$C_2 = C_{A0}$$

$$C_1 = \frac{C_{A\delta} - C_{A0}}{\delta} \cdot D_{AB}$$

$$C_A = -\frac{C_1}{D_{AB}} \cdot z + C_2$$

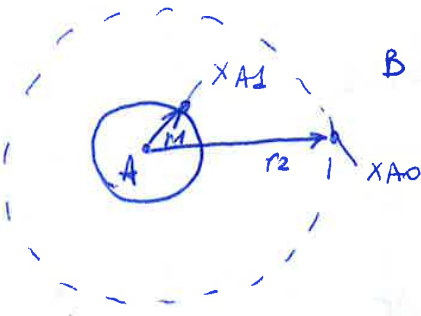
$$C_A = \frac{(C_{A\delta} - C_{A0})}{\delta \cdot D_{AB}} \cdot D_{AB} \cdot z + C_{A0}$$

$$\frac{(C_A - C_{A0})}{(C_{A\delta} - C_{A0})} = \frac{z}{\delta}$$



$$N_{Az} = C_1 = \frac{(C_{A0} - C_{A\delta}) D_{AB}}{\delta}$$

3



$$r^2 \cdot N_{Az} = C_1 = r_1^2 \cdot N_{Ar1}$$

A in B : condizione di PSEUDO QUIETE  
sistema diluito ?

$R_A = 0$   
stazionario

$$\vec{N}_A \begin{cases} N_{Ar} \\ N_{A\theta} \\ N_{A\phi} \end{cases} \left. \vphantom{\vec{N}_A} \right\} \text{no trasporto, simmetria sferica}$$



$$DAB \cdot C \cdot \ln \left( \frac{x_{B2}}{x_{B1}} \right) = r_1 \cdot NA_{r1} \cdot \frac{(r_2 - r_1)}{r_2}$$

$$NA_{r1} = \frac{DAB \cdot C}{(r_2 - r_1)} \cdot \left( \frac{r_2}{r_1} \right) \cdot \ln \left( \frac{x_{B2}}{x_{B1}} \right)$$

Flusso · raggio = costante

$$\textcircled{1} NA_1 = K_p (PA_1 - PA_2)$$

$$r_2 \rightarrow \infty \rightarrow K_p = \frac{2 \cdot C \cdot DAB}{D}$$

D:  $(PB)_{ln} \rightarrow$  pb medio logaritmico

$$\frac{DAB \cdot C}{(r_2 - r_1)} \cdot \left( \frac{r_2}{r_1} \right) \cdot \ln \left( \frac{x_{B2}}{x_{B1}} \right) = K_p (PA_1 - PA_2)$$

$\rightarrow$  se  $r_2 \rightarrow \infty$ ,  $r_1$  è trascurabile e posso così semplificare  $r_2$  facendo così rimanere  $\frac{1}{r_1}$

$$\frac{DAB \cdot C \cdot \ln \left( \frac{x_{B2}}{x_{B1}} \right)}{r_1} = K_p \cdot (PA_1 - PA_2)$$

$$\begin{aligned} PA_1 + PB_1 &= P \\ PA_2 + PB_2 &= P \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} PA_1 - PA_2 &= P - PB_1 + P - PB_2 \\ &= PB_2 + PB_1 \end{aligned}$$

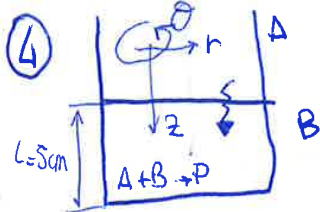
$$x_{B1} \cdot p_{tot} = p_{B1}$$

$$K_p = \frac{DAB \cdot C}{r_1} \cdot \ln \left( \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \right) \cdot \frac{1}{p_{B2} - p_{B1}}$$

$$r_1 = \frac{D}{2}$$

$$\rightarrow \frac{1}{(PB)_{ln}}$$

$$K_p = \frac{2 \cdot DAB \cdot C}{D} \cdot \frac{1}{(PB)_{ln}}$$



$$RA = -KCA$$

$$X_p \approx 0$$

$X_A \ll 1$  sistema diluito

profilo di concentrazione di A nel liquido

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r NA_r) \right) + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial NA_r}{\partial \theta} + \frac{\partial NA_z}{\partial z} = RA$$

stazionario  $\frac{\partial}{\partial t} = 0$   $\frac{\partial}{\partial \theta} = 0$   $\frac{\partial}{\partial z} = 0$

$$\frac{\partial NA_z}{\partial z} = -KCA \quad \vec{NA} \begin{cases} NA_\theta = 0 \\ NA_r = 0 \\ NA_z = 0 \end{cases}$$

$c_1$  e  $c_2$  le trovo dalle condizioni al contorno, scritte in termini adimensionali.

$$\left. \begin{array}{l} z=0 \\ z=L \end{array} \right\} \begin{array}{l} c_A = c_{A0} \rightarrow \xi = 0, \Gamma = 1 \\ \frac{dc_A}{dz} = 0 \rightarrow \xi = 1, \frac{d\Gamma}{d\xi} = 0 \end{array}$$

parete sul fondo impermeabile, gradiente di concentrazione nullo.

$$\frac{d\Gamma}{d\xi} = -\phi c_1 \cdot e^{-\phi \xi} + \phi c_2 \cdot e^{+\phi \xi}$$

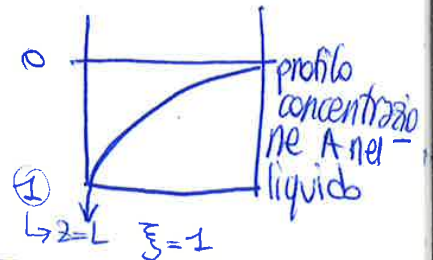
$$\begin{cases} 1 = c_1 + c_2 \\ 0 = -\phi c_1 \cdot e^{-\phi} + \phi \cdot c_2 \cdot e^{+\phi} \end{cases}$$

$$c_1 = \frac{e^{\phi}}{e^{-\phi} + e^{\phi}} \quad c_2 = \frac{e^{-\phi}}{e^{-\phi} + e^{\phi}}$$

$$\Gamma = \frac{\cosh(\phi(\xi-1))}{\cosh(\phi)} \rightarrow \cosh \phi = \frac{e^{\phi} + e^{-\phi}}{2}$$

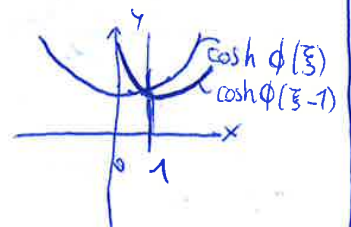
Per scriverlo in termini dimensionati basta sostituire  $\Gamma$  e  $\xi$ .

$$\boxed{\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \quad \sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}}$$



$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{c_1}{c_1 + c_2} e^{-\phi \xi} + \frac{c_2}{c_1 + c_2} e^{+\phi \xi} \\ &= \frac{e^{\phi(1-\xi)}}{e^{-\phi} + e^{\phi}} + \frac{e^{-\phi(1-\xi)}}{e^{-\phi} + e^{\phi}} \\ &= \frac{e^{\phi(1-\xi)} + e^{-\phi(1-\xi)}}{e^{-\phi} + e^{\phi}} = \frac{2 \cdot \cosh(\phi(1-\xi))}{2 \cdot \cosh \phi} \\ &= \frac{\cosh \phi(1-\xi)}{\cosh \phi} \end{aligned}$$

funzione pari, quindi  $\cosh(1-\xi) = \cosh(\xi-1)$



- liquidi: colata
  - slip casting → colata in stampo
  - tape casting → colata su nastro

### Ⓐ PRESSATURA

- Pezzi semplici
- pressatura → UNIASSIALE → da polveri granulate pretrattate con sistema fluido per avere agglomerati di polvere in forma sferica, riempiono meglio lo stampo
- ISOSTATICA → guscio elastico di elastomero → si stacca da solo se in massa pressione, sistema isostatico ad olio, anche forme complesse con poco liquido.

### Ⓑ ESTRUSIONE

Alimentazione con acquisizione di proprietà meccaniche in geometrie più o meno semplici (mattoni).

argilla → + H<sub>2</sub>O  
ceramici avanzati → + leganti } una parte del sistema deve passare sopra o sotto T<sub>g</sub>

### Ⓒ INJECTION MOULDING

Estrusione per forme complesse → alimentazione riempie forme complesse e pressioni elevate.

Più lento dello stesso processo rispetto ai polimeri perché il tempo di raffreddamento è maggiore

### Ⓓ CASTING

- Sospensione stabilizzata con additivi disperdenti e deflocculanti → omogeneità distribuzione particelle
- Colaggio in stampo è un processo lento: liquido non evapora ma si allontana permeando da pareti porose dello stampo.
- omogeneità nella spessore degli strati necessaria per avere caratteristiche uguali in ogni zona (reologia)
- formulazione dell'alimentazione → processo delicato → know how delle aziende

• dosaggio polveri:

- ↳ qualità
- ↳ caratteristiche meccaniche
- ↳ caratteristiche dimensionali
- ↳ forma

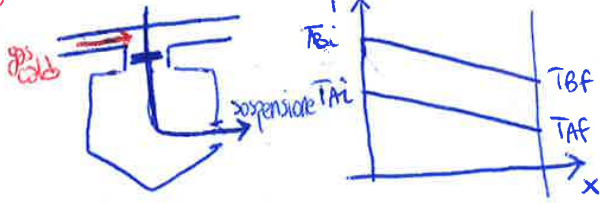
• conoscenza carrier delle polveri

- ↳ fluidità
- ↳ reologia
- ↳ viscosità

- distribuzione additivi di processo
- natura forse interparticellari (es. solgel)

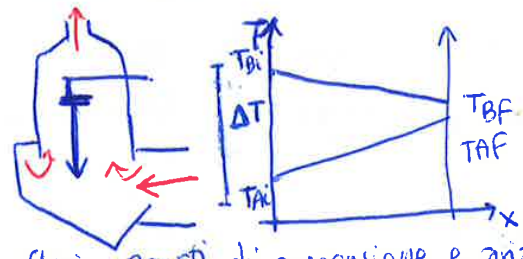


### co-corrente



sospensione nella stessa direzione del gas caldo

### contro-corrente



flussi opposti di sospensione e aria calda, prodotti più omogenei

capacità produttiva & dimensioni apparecchiatura

spray dry → dimensioni granulometriche distribuite  
 ↑ % solido, ↑ dimensione granuli

## → PROCESSATURA

con polveri granulari e non semplici, l'attrito sarebbe troppo elevato.

Per avere compatto più denso possibile → non posso aumentare pressione fino al massimo altrimenti i difetti provocherebbero rottura.

Basta arrivare alla rottura del legante, difficilmente la rottura del grano ceramico.

### → MECCANICA DI IMPACCHETTAMENTO

Fattore di impacchettamento → massima densità nel cfc.

Fumus: partendo da una generica disposizione cubica, si riempiono i vuoti con altre particelle di tagli minori con dimensioni delle particelle successive inferiori di 1/10 rispetto alle precedenti.

$$F_{MAX} = F_G + (1 - F_G) F_M + (1 - F_G)(1 - F_M) F_E \dots$$

↓  
 impacchettamento  
particelle grandi  
 ↓  
 impacchettamento  
particelle medie  
che occupano lo  
spazio lasciato da  
quelle grandi  
 ↓  
 ...

vale se usiamo 3 taglie

### PROBLEMI:

- attrito da particelle: impatto su caratteristiche superficiali → strutture regolari → meno problemi di attrito radente
- coefficiente di attrito → lubrificante

attrito → statico  
 → dinamico → metto in vibrazione il sistema  
 → particelle si riassistono più facilmente

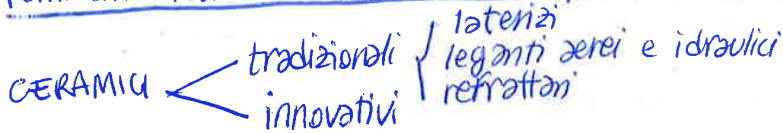
lubrificanti → diminuiscono superfici di contatto  
 → sostituzione delle superfici di contatto con altre a coefficiente di attrito minore.



→ CERAMICI TRADIZIONALI

→ LEGANTI

forniscono resistenza meccanica a temperatura ambiente senza bisogno di trattamenti termici



LEGANTI → mescolati con acqua formano una massa plastica lavorabile che indurisce progressivamente nel tempo.

$H_2O + \text{argilla} \rightarrow \text{massa idroplastica}$

• **AEREI** → in strutture non a contatto con  $H_2O$   
↳ gesso, calce

• **IDRAULICI** → leganti che induriscono soprattutto se immersi in acqua  
↳ calce idraulica, cemento

① **PRESA** (fase iniziale della stagionatura) → breve durata, intervallo di idroplasticità, dal momento in cui mescoliamo legante con acqua al momento in cui non è più lavorabile.  
da minuti a giorni  
(impasto: legante +  $H_2O$  + lavorati)

② **INDURIMENTO** → impasto già rappreso inizia a sviluppare resistenza meccanica da ore a mesi  
↳ in linea di principio non c'è fine all'indurimento finché c'è  $H_2O$

① **GESSO D'OPERA**

Mezzo idrato =  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  o anidrite (solfato di calcio senza acqua =  $CaSO_4$ )

Scaldando a bassa T la selenite o pietra da gesso =  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

L'acqua di cristallizzazione negli idrati è nella struttura cristallina ( $H_2O$  come gruppi  $H^+$  o  $OH^-$ ), appare secco ma l'acqua è parte della struttura interna.

Il meccanismo alla base di **PRESA** e **INDURIMENTO** è lo stesso, la fase biidrata ha solubilità inferiore in acqua rispetto a  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  e  $CaSO_4$  quindi precipita la fase biidrata fibrosa che si intreccia aumentando la resistenza meccanica e diminuendo la plasticità.

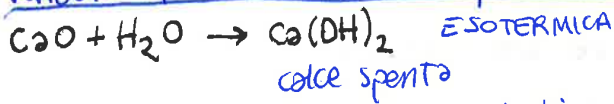
$H_2O \rightarrow 20 - 25\%$  in peso

Il gesso d'opera per essere lavorabile va mescolato fino al 100% di  $H_2O$  in parte anche chimicamente per reazioni di idratazione = reazione chimica con acqua, non solo bagnatura.

Una parte di acqua si combina  $\left\{ \begin{array}{l} \text{chimicamente} \\ \text{fisicamente} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \text{quando evapora lascia} \\ \text{pori} \end{array} \right.$

↓ caricato dall'alto con calcare + griglia in basso per estrazione materiale calcinato, la reazione avviene durante la caduta.

Problema della calce viva e l'elevata reattività:  
venduta spenta in zolle e poi diventa viva reagendo con H<sub>2</sub>O.



- calce idrata in polvere → H<sub>2</sub>O stechiometrica
- grassello → miscela acquosa, dispersione particelle di idrossido in H<sub>2</sub>O = pasta

PRESA = perdita plasticità = evaporazione di parte dell'acqua dell'impasto, cioè si ha diminuzione del volume. Quindi si aggiunge aggregato fine (inerte) come sabbia che dà scheletro indeformabile per opporsi ad un ritiro eccessivo.

INDURIMENTO → lento, si lega a CO<sub>2</sub> per riformare CaCO<sub>3</sub> liberando H<sub>2</sub>O che poi evapora  
 → cristalli CaCO<sub>3</sub> molto fini distribuiti casualmente per reazione che parte da superficie e a contatto con CO<sub>2</sub> nell'aria e poi proseguendo verso l'interno. la reazione all'interno è lenta con aumento di porosità.

calce → grassa → in zolle  
 → magra → in zolle  
 → idrata → in polvere } a seconda dell'eccesso di grassello

cemento sord → non più usato

calce → presa = evaporazione H<sub>2</sub>O da impasto } meccanismi ≠  
 → indurimento = reazione con CO<sub>2</sub>

SABBIE → SILICEE → scheletro indeformabile, meccanismo più resistente, limita ritiro  
 → CALCAREE → CaCO<sub>3</sub>, Mg<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>  
 → ARGILLOSE → da evitare

③ MALTA = CALCESTRUZZO

Malta = legante + H<sub>2</sub>O + sabbia (plaster) → pori più piccoli e distribuiti in modo uniforme e favoriscono carbonatazione

	H <sub>2</sub> O	+ legante	+ elementi lapidei (aggregati)	
MALTE		calce aerea o cemento	sabbia	→ finiture o giunzioni
CALCESTRUZZO			aggregati fini < 5mm (sabbie) aggregati grossi > 5mm (ghiaie)	→ calce strutturale, costruzione grandi opere civili

(calci idrauliche → romani)

Se numero seguito da (R) → garantita una certa resistenza dopo dieci giorni, più rapida classe non deve essere resistente più di un certo numero, la presa sarebbe troppo rapida

- requisiti chimici → prova di perdita al fuoco

## CEMENTO PORTLAND

CLINKER DI PORTLAND + 5% GESSO ( $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
 regolatore di presa

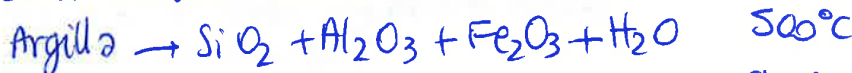
Inventato a metà del 1800 in Inghilterra, Portland perché ricorda colore grigio delle scogliere della città.

Riscaldamento fino a  $1450^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$  }  $\frac{3}{4}$  calcare  
 }  $\frac{1}{4}$  argilla

sinterizzazione → fase liquida → grani tondeggianti = clinker di Portland poi macinati per fare cemento



### A) DECOMPOSIZIONE MATERIE PRIME



B) (COTTURA) SINTERIZZAZIONE IN FASE LIQUIDA (alluminati e Fe alluminati di Ca)  
 adesione particelle solide tra loro  
diffusione atomi/ioni favorita da fase liquida ma la reazione avviene solo allo stato solido.

cottura in forno rotante → cuore del cementificio

Adesso quasi tutti i processi vengono fatti in via secca non umida, l'energia necessaria viene fornita con olio o gas.

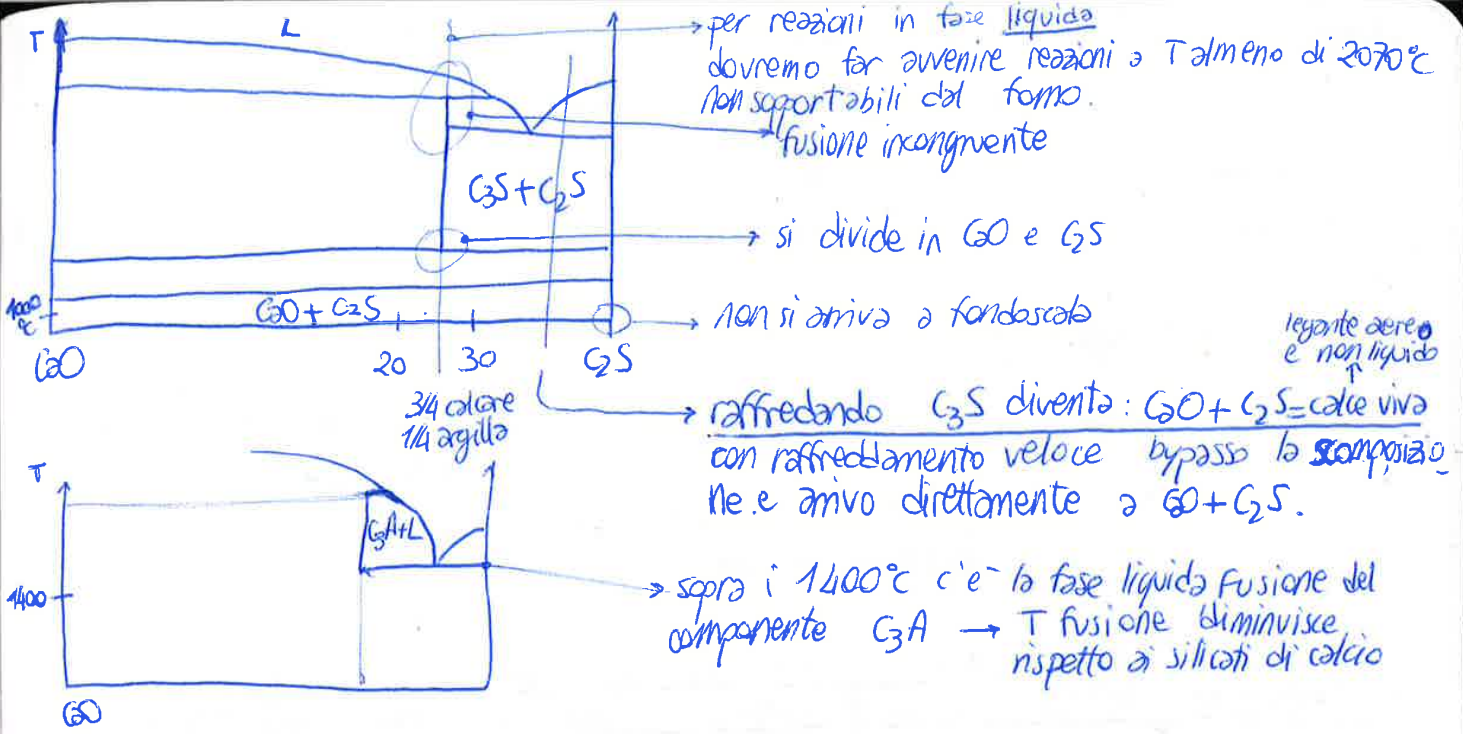
### [schema cementificio]

estrazione materie prime ↙ via secca  
 ↘ via umida

macinazione con mulini a sfere (acciaio)

cemento in sacchetti o sfuso caricato su treni (cementifici grossi)

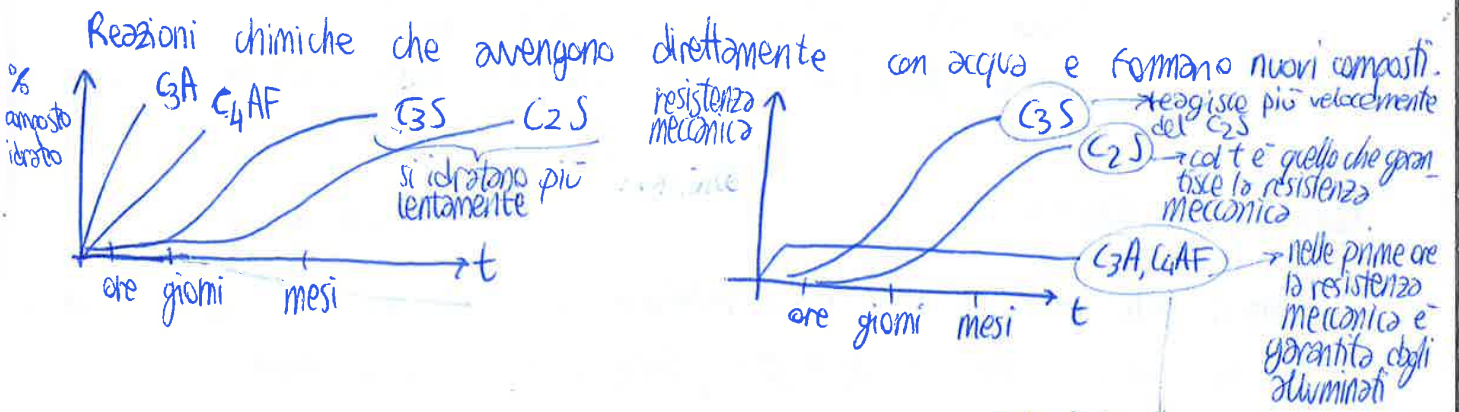




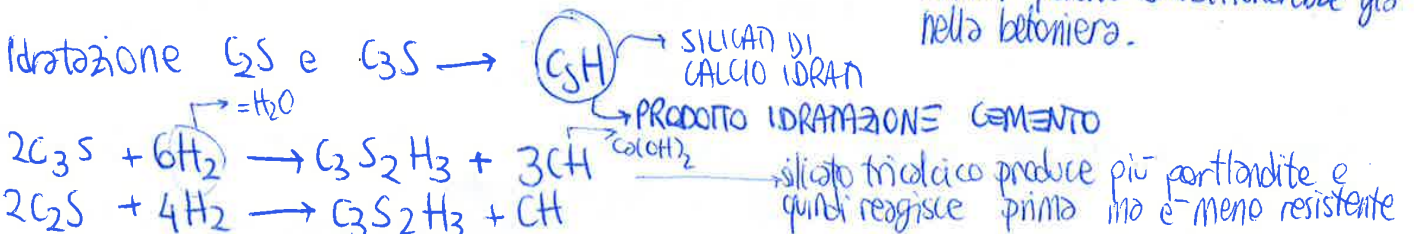
↑ quantità di Ferro, ↑ scurezza del cemento, il cemento faccia a vista tende ad essere più chiaro.

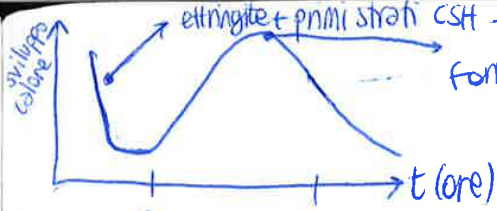
C3AF → cristallizza da fase liquida quindi occupa gli spazi prima lasciati vuoti  
 componenti indesiderati sono gli OSSIDI LIBERI MgO e CaO perché danno origine a cristalli grandi e difficilmente idratibili. MgO sconsigliatissimo perché ha reazioni di sinterizzazione diverse da CaO ed è difficile farlo reagire e rimane libero (da evitare cemento dolomitico che contiene CaO e MgO).

→ IDRAZIONE CEMENTO PORTLAND



con alluminati avrei preso troppo rapida non posso avere cemento (solo con clinker perché solidificherebbe già nella betoniera).





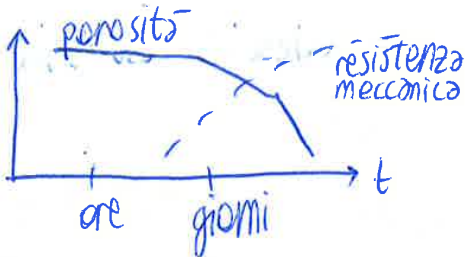
ettringite + primi strati CSH → non sumesse grosse, reazioni all'interfaccia  
 formazione fibre, arrivo fino ad 80°C → calore si smaltisce in 1 anno

se le pareti di calcestruzzo sono spesse 15 m ci vogliono anche 2 anni

per ridurre i tempi di smaltimento del calore uso calcestruzzo magro

- cementi a basso contenuto di aluminati
- ↓ H<sub>2</sub>O, ↓ uno dei reagenti e ↓ velocità di idratazione.

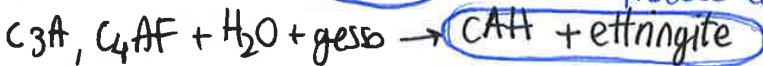
periodo di latenza, fibre fanno da barriera per ulteriori reazioni



aggiungi ettringite nei prodotti di idratazione delle siccità

**PRODOTTI DI IDRATAZIONE**

**CSH** → unico utile per resistenza meccanica



↓ punto debole del cemento

**→ CAUSE DISTRUZIONE CEMENTI?**

**① MgO e CaO LIBERI**

Devono essere minimizzati perché non reagiscono durante cottura, non si idratano durante mescolamento ma si idratano a lungo termine quando il resto è già indurito. Tuttavia indurendo in ritardo causano un aumento di volume, perciò idrossidi che si formano sono responsabili dell'apertura di cricche nella massa del materiale e si formano microfessure e tensioni

Soluzione: risolti con particolari processi

**② SBAZZI ECCESSIVI E BRUSCHI DIT**

coefficiente di dilatazione termica medio e

**cattivo conduttore** → contrazioni e dilatazioni non omogenee

Incendio: necessaria verifica dell'edificio perché potrebbe evaporare l'H<sub>2</sub>O di cristallizzazione a CSH che non ha più le caratteristiche meccaniche garantite

RST = RESISTENZA A SHOCK TERMICO

$RST \propto \frac{K}{\alpha}$  → conducibilità

$\alpha$  → dilatazione termica

Soluzione: risolti con particolari tipi di cementi porosi

**③ ACQUE DILAVANTI E SOLFATICHE**

- torreni canali
- punto debole è la portlandite a contatto con H<sub>2</sub>O. Infatti H<sub>2</sub>O povera di ioni Ca fa dissolvere la portlandite liberando ioni Ca che in presenza di CO<sub>2</sub>

acqua di mare: notevole quantità di solfati SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e ioni Ca<sup>2+</sup> che tendono a reagire con: CAH già reagito.



accompagnata da IV e disgregazione prodotti



© CEMENTI D'AIUOTOKNO (CEM III)

- loppo → da produzione di ghisa, scoria liquida raffreddata rapidamente. A differenza della pozzolana ha CaO.
- silice, allumina allo stato vetroso → più reattivo, maggiore idratazione
- loppo solo con  $\text{Ca(OH)}_2$ , reagisce con  $\text{H}_2\text{O}$  e forma C-S-H
- c'è anche cemento Portland alla loppo granulata, ma ha quantità di clinker molto maggiori, 5-19% in peso.
- interessante per le sue proprietà idrauliche

idratazione della loppo → lenta sviluppo graduale della reazione di idratazione e quindi sviluppo graduale di calore, buono per grandi gettate  
 minor contenuto di portlandite → meno attaccabile da acque solfatriche.

Più diffusi in Italia → Portland al calcare  
 II A-L →  $\text{CO}_2 \downarrow$   
 II B-L → clinker ↓  
 costo ↓

→ CARATTERIZZAZIONE

→ PROVE

Produttore → materiale da cave, da cui deve uscire cemento certificato, è diversificato

• Requisiti Meccanici e Fisici (EN 196)

Matta normale (= normata) = 1 parte cemento + 3 parti sabbia normale + 0,5  $\text{H}_2\text{O}$

• Requisiti chimici

• PERDITA AL FUOCO → forno fino a 950°C e si vede perdita in peso

• RESIDUO INSOLUBILE → cemento sciolto con HCl, se c'è troppo residuo vuol dire che non è andata a termine la cottura ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  non si sciolgono)

• SAGGIO POZZOLANICITÀ → calcestruzzo in acqua per vedere quanto  $\text{Ca(OH)}_2$  rilascia = quantità di portlandite

→ PROVE SU CEMENTI FRESCI

① APPARECCHIO DI VICAT

→ anche in loco  
 → verifica se cemento rispetta normative  
 → sonda di Vicat = cilindretto con righello graduato e con peso.



→ CALCESTRUZZO

Calcare + argilla → clinker di Portland  
 clinker di Portland + gesso + H<sub>2</sub>O → cemento

**cemento** + **aggregati** (sabbie, ghiaie) → calcestruzzo

funzione collante

- costituiscono lo scheletro, contribuisce alle proprietà meccaniche, garantisce resistenza a compressione.
- si oppone al ritiro della pasta legante durante l'indurimento
- minore quantità di legante = minore calore di idratazione
- aggregato meno costoso rispetto al cemento, direttamente dalla cava senza ulteriori lavorazioni (processi termici)

$650 \div 750 \frac{L}{m^3} \rightarrow 750 L \text{ su } 1000 L \approx \frac{1}{4}$

1 m<sup>3</sup> **calcestruzzo** → 2400  $\frac{Kg}{m^3}$  ≈ vetro, ceramico (acciai 7000  $\frac{Kg}{m^3}$ )

- |  |   |   |   |
|--|---|---|---|
| $\left\{ \begin{array}{l} 300 \text{ Kg} \\ 120 \text{ L} \\ 0,2 \text{ Kg} \\ 0,5 \text{ Kg} \end{array} \right.$ | cemento<br>H <sub>2</sub> O<br>sabbia<br>ghiaia | $\left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\}$ | conta sempre il rapporto a/c<br>aggregato sempre scomposto in sabbia e ghiaia<br>nel cemento aumenta la quantità di pori. Costituisce un punto debole ma da caratteristiche isolanti. |
|--|---|---|---|

Ⓐ INDURITO

Ⓑ FRESCO → lavorabilità (insetto in una cassaforma)

↑ densità  
 ↑ prestazioni  
 calcestruzzo ben lavorabile riempie bene la cassaforma e fa aumentare le prestazioni

- impastato
- trasportato
- posto in opera
- compattato
- infiltrato

Dalla lavorabilità dipende la segregazione: se non ben miscelato i componenti si separano e il pilastro non omogeneo e da buttare.

→ FATTORI CHE INFLUENZANO LA LAVORABILITÀ

① CARATTERISTICHE AGGREGATO

- tondeggianti e liscio → più lavorabile → ghiaia più favorevole del pietrisco perché ostacola il flusso della pasta legante
- distribuzione omogenea → ↑ lavorabilità
- ↑ quantità aggregato → ↓ lavorabilità

ghiaia ≠ pietrisco  
 (ciccoli) (frantumato)

② QUANTITÀ H<sub>2</sub>O

- idratazione più veloce, più sviluppo calore
- ↑ lavorabilità

→ ESTERNA

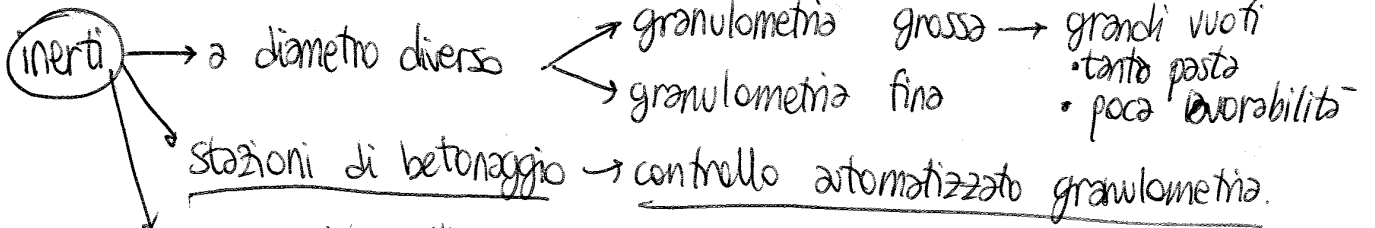
Trasportato male, se non si mette pompa fino al fondo della forma.

### ④ CALCESTRUZZO INDURITO

- pasta indurita → fragile
- interfaccia pasta-aggregati
- rapporto  $\frac{\text{cemento}}{\text{aggregati}} \rightarrow \frac{c}{a} \downarrow, \text{costo} \downarrow$

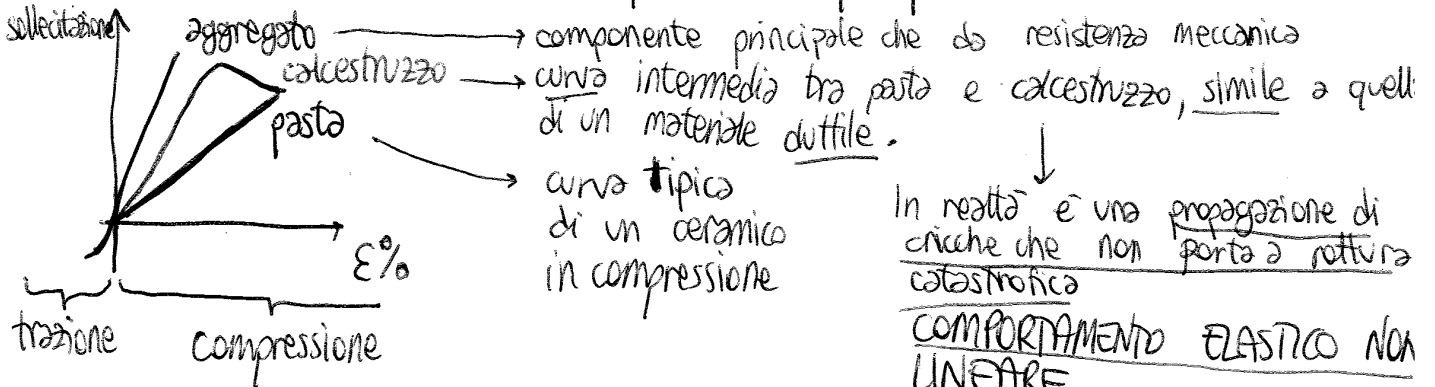
legami chimici | pochi legami primari (covalenti da idratazione)  
 | molti legami secondari tra fibre → danno proprietà meccaniche

1. pori
2. elevata superficie specifica
3. legame gel di cemento e aggregato → interlocking = meccanico  
 ↳ acido-base: chimico



Meglio sabbie silicee che calcaree, non devono essere contaminate da materiale organico o da sostanze che fanno diminuire adesione tra cemento e inerte.

Resistenza meccanica inferiore a quella reale per presenza di difetti.



In realtà è una propagazione di cricche che non porta a rottura catastrofica

COMPORTAMENTO ELASTICO NON LINEARE,

"plastico" per presenza di fessure all'interfaccia aggregato-pasta.

② CALCESTRUZZO ARMATO

calcestruzzo ha problema di resistenza a trazione.

acciaio → adisce bene  
 coefficiente di dilatazione ≈ lineare  
 ambiente basico, no corrosione



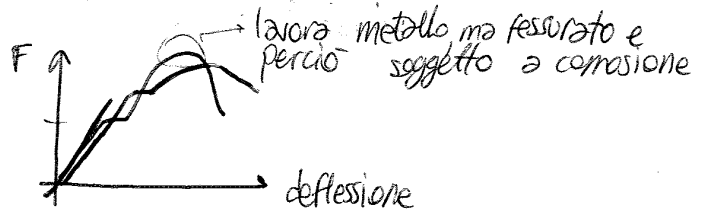
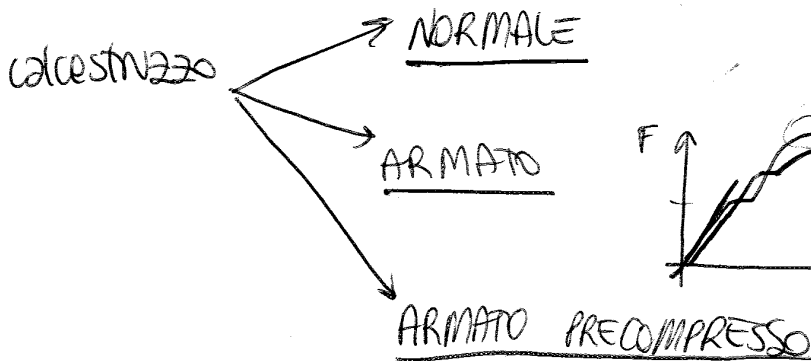
calcestruzzo può fessurarsi esponendo armatura all'attacco di agenti atmosferici quindi devo diminuire la FESSURAZIONE

← PRECOMPRESIONE calcestruzzo  
 massima resistenza a trazione

③ CALCESTRUZZO ARMATO PRECOMPRESSO

Pretensionando armatura prima della gettata

- fili in tensione
- gettata
- rilasciata tensione che crea compressione



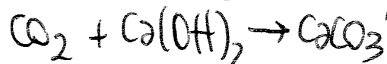
→ DEGRADO = DURABILITÀ

cause

- CHIMICHE (CO<sub>2</sub>, ioni Cl<sup>-</sup>, ioni K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)
- FISICHE
- MECCANICHE

Ⓐ CO<sub>2</sub> : carbonatazione calcestruzzo

- in ambienti basici, Fe si ricopre di strato ossidato
- Se entra CO<sub>2</sub> dell'aria, nel tempo il calcestruzzo si degrada:



Abbassa pH da 11 a 9 rendendo poroso lo strato passivato = distacco copriferro

SOLUZIONE: devo fare calcestruzzo meno poroso per ↑ durata della vita del calcestruzzo.



## ④ CALCESTRUZZI SPECIALI

### Ⓐ LEGGERI

$$300 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

8 volte più leggeri dei calcestruzzi normali  
sezioni minori  
↑ resistenza al fuoco, ↑ durevolezza  
edifici sviluppati in altezza

- aggregati con basso peso specifico, non sabbia ma con polistirene espanso
- cellulare: sistema di vuoti fatto con generatori di gas
- non utilizzo sabbia = no aggregato fine

### Ⓑ PESANTI

$$4000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Aggregati pesanti ( $\text{BaSO}_4$ ), minerali con Fe, metallici Pb, Fe per chiudere ad esempio scorie radioattive.

Complicato fare la gettata, prima metto letto di aggregati e poi la pasta fluida.

### ⑤ CALCESTRUZZI FIBRORINFORZATI

Rinforzo con fibre di acciaio, di vetro o polimeriche  
tetti galleggianti,  
pavimentazioni

resiste a esplosioni e urti

### ⑥ CALCESTRUZZI POLIMERO IMPREGNATO

Liquidi monomercati che polimerizzano, molto costoso

### ⑦ CALCESTRUZZO RPC

$$R_c = 200 \text{ MPa}$$

$$R_f = 20 - 40 \text{ MPa}$$

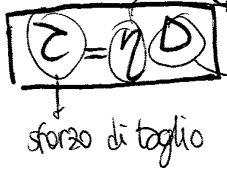
$$\text{energia frattura} = 30000 \text{ J/m}^3$$

### ⑧ CALCESTRUZZO AUTOCOMPATTANTE

(Leca = argilla espansa, aggregato)

→ **KEOLWZIA** **MAJIC** **L'INDUCTION**

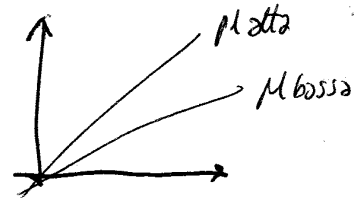
Gradiente di velocità genera sforzo di taglio



viscosità  $\rightarrow \frac{\Delta \text{mPa}}{s} = 1 \text{ cP Poise}$

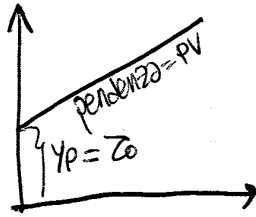
gradiente di velocità

$$\eta \propto \frac{1}{T}$$



→ **FLUIDI NON NEWTONIANI**

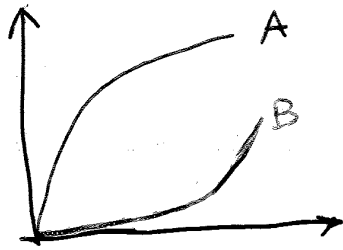
• Fluidi di Bingham



$$\tau = \tau_0 + PV$$

$\tau_0$  = soglia dello sforzo di taglio che è necessario superare per mettere in moto il fluido

• Pseudoplastici e Dilatanti



A: Pseudoplastici  $\rightarrow \uparrow$  gradiente di velocità,  $\uparrow \tau$   
 B: Dilatanti  $\rightarrow \uparrow$  gradiente di velocità più lentamente di  $\tau$ .

Pseudo plastici  $\rightarrow \uparrow$  velocità e  $\downarrow$  resistenza al moto del fluido

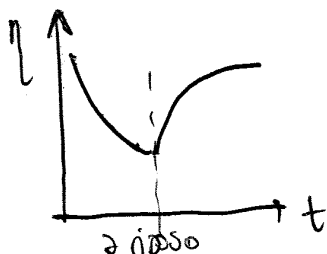
Shear-thinning  $\rightarrow$  applico sforzo di taglio, fluido si mette in moto e si scontra con particelle non equiassiche che vengono allineate dalle diverse velocità dei filetti di fluido.

L'allineamento delle particelle con il moto del fluido causa una diminuzione dell'attrito generato.

$\uparrow \tau$ ,  $\uparrow$  gradiente velocità, orientamento particelle sotto sforzo e  $\downarrow \mu$ .

Shear-thickening  $\rightarrow$  quantità troppo basse di liquido,  $\uparrow \tau$  localmente che causa un asciugamento delle particelle e attrito vincolato e scombinamento delle particelle secche.

Tissotropia:



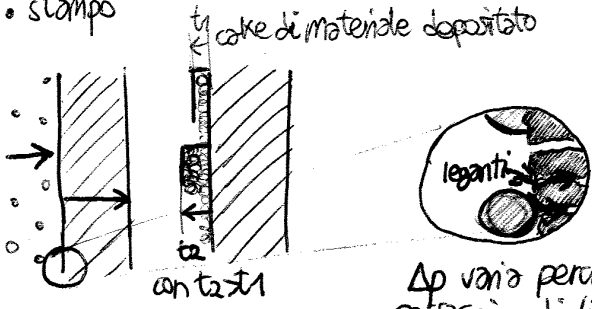
$\approx$  pseudoplastici

tornano in modo rapido al sistema iniziale

Applica  $\tau$  e  $\downarrow \eta$  interna, se  $\downarrow \tau$  ritorno a condizione iniziale

Opposizione al flusso libero:

- filtro
- stampo



cake di materiale depositato ha comportamento non uguale ma analogo, può accadere che la resistenza che esso oppone al flusso libero sia anche maggiore di quella dello stampo.

$\Delta p$  varia perché il passaggio di liquido è complicato

LEGGE DI DARCY → informazioni sulla caduta di pressione rispetto alle dimensioni dello strato filtrante.

$$Q = \frac{\Delta P}{L} = \eta (\alpha_c + \alpha_m) v_0$$

- viscosità
- velocità superficiale:  $\frac{v_{passaggio}}{\text{dimensione spazi vuoti}}$
- resistenze specifiche

Andamenti:  $L \propto \sqrt{t}$  andamento  $\approx$  quadratico

forme diverse delle particelle ostacolano il fluido in modo diverso

Slip casting → per ceramici tradizionali → argille, caolino, ecc. → forme lamellari

tendenza a depositarsi di piatto sulla superficie provocando IMPACCHETTAMENTO DIREZIONALE e diminuzione della velocità di deflusso del liquido.

fibre → hanno una sola dimensione significativo, soprattutto se la dimensione media dello stampo è minore del diametro della fibra.

Alimentazioni tipiche dello slip casting

tradizionali

- almeno 50% liquido
- legante non necessario

avanzati (ad esempio Allumina)

- si aggiunge il legante
- maggiori quantità di deflocculante perché ha maggiore tendenza ad aggregarsi in quanto anfotera.

- leganti sempre in quantità minori rispetto alla formatura allo stato solido perché in quel caso non c'era un mezzo a garantire la dispersione omogenea.
- ceramici avanzati normalmente si ottengono però per estrusione



Gli stampi vengono fatti in materiali diversi, come composti a matrice polimerica. Ho esempio la presenza di fibre di vetro nello stampo permette una diminuzione dell'usura ma anche una diminuzione del dettaglio.

## → ESTRUSIONE

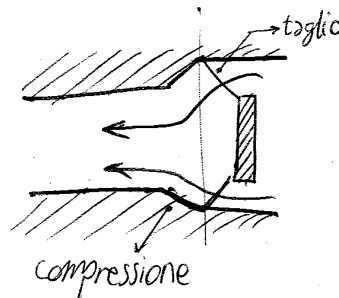
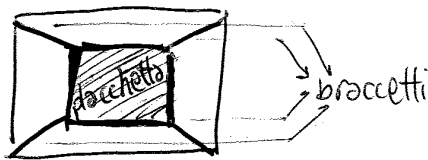
Si utilizza perché parte significativa della carica è composta da legante termoplastico. Nel caso dei ceramici però ci sono più limitazioni rispetto ai polimeri in quanto l'alimentazione è molto più erosiva.

I profili di velocità variabile di un fluido molto viscoso come un polimero sopra la Tg e particelle ceramiche ad elevata durezza e spesso a spigoli vivi hanno alta capacità erosiva.

Le matrici devono avere una durezza superficiale elevata

Gli stampi che costituiscono le strutture all'interno della matrice sono formati da tasselli removibili e quindi sostituibili proprio a causa dell'elevata usura alla quale sono soggetti. I braccetti che li sostengono sono molto fini ed

interrompono la continuità del materiale per tratti molto piccoli che sono seguiti da parti che mandano il materiale in compressione per risaltarlo nelle zone di taglio.



per mattoni e strutture a nicchi d'ape

Come per l'estrazione continua da stampo → **LUBRIFICANTI**

Solidi:  
stearati

2 volte di minerali  
 ↓  
 problemi ambientali      per carboni non ossidici

capacità produttiva → forme semplici: produttività ↑  
 p↓, v↓ permettono cura del dettaglio e viceversa.

Sic → legante plastificante ≈ 8% caratteristica più simile al polimero rispetto allo slip casting.