



Università degli Studi di Cagliari

DOTTORATO DI RICERCA

Ingegneria Civile e Architettura

Ciclo XXX

**INFLUENZA DELLA POROSITÀ SULLE
PROPRIETÀ DEI MATERIALI.**

**UN APPROCCIO FENOMENOLOGICO BASATO SULLA
GEOMETRIA FRATTALE**

Settore scientifico disciplinare di afferenza

ING-IND/22

Presentata da: Maria Ludovica Casnedi

Coordinatore Dottorato: prof. Roberto Deidda

Tutor: prof. Michele Brun
Dr. Giorgio Pia

Esame finale anno accademico 2016 – 2017

Tesi discussa nella sessione d'esame Febbraio-Marzo 2018

Ai miei genitori
"con Gratitudine"

Indice

<i>Riassunto</i>	5
<i>Abstract</i>	5
<i>1. La porosità nei materiali e lo scopo della Ricerca</i>	7
1.1. Definizione di porosità	8
1.2 Cenni sulla genesi della porosità	8
1.3. Metodi di misura della porosità	10
1.3.1. Intrusione forzata di mercurio	11
1.3.2. Picnometria ad elio	12
1.3.3. Adsorbimento di azoto	13
1.4. Scopo della Ricerca	14
Riferimenti bibliografici	15
<i>2. Da Erodoto alla Geometria Frattale</i>	17
2.1. Origine della Geometria	18
2.2. I postulati di Euclide e la sezione aurea	19
2.3. La sequenza di Fibonacci e il legame con la sezione aurea	22
2.4. La geometria frattale	25
2.4.1. La dimensione frattale	28
2.4.2. La dimensione di Hausdorff	28
2.4.3. Curva triadica e quadratica di Hegle Von Koch	31
2.4.4. Il triangolo e il tappeto di Sierpinski	33
2.4.5. Spugna di Menger	34
2.4.6. L'autosimilarità	34
Riferimenti bibliografici	36

3. Modellazione frattale delle microstrutture porose	37
3.1. Applicazione della geometria frattale alla scienza dei materiali	38
3.2. <i>Intermingled Fractal Units' model</i>	40
3.3. Simulazione della microstruttura porosa delle rocce calcaree	46
3.3.1. Pietra di Cagliari	46
3.3.2. Pietra Leccese	48
3.4. Simulazione della microstruttura porosa di materiali a base di terra cruda	51
3.5. Simulazione della microstruttura porosa di ceramici tradizionali	53
3.6. Simulazione della microstruttura porosa di ceramici avanzati	60
3.6.1. Zirconia stabilizzata con ittrio	61
3.6.2. Allumina	65
3.7. Simulazione della microstruttura porosa di materiali leganti	68
Riferimenti bibliografici	74
4. Procedure di calcolo per la previsione della conducibilità termica	79
4.1. L'influenza della microstruttura porosa sulla conducibilità termica	80
4.2. Procedure analitiche per la previsione della conducibilità termica	83
4.3. Procedura analitica frattale per la previsione della conducibilità termica	84
4.4. Previsione della conducibilità termica delle rocce calcaree	88
4.4.1. Pietra di Cagliari	88
4.4.2. Pietra Leccese	90
4.5. Previsione della conducibilità termica dei ceramici tradizionali	91
4.6. Previsione della conducibilità termica dei ceramici avanzati	93
4.6.1. Zirconia stabilizzata con ittrio	93
4.6.2. Allumina	96
4.7. Vantaggi derivati dall'applicazione dell'IFU	99
Riferimenti bibliografici	101

5. Procedure di calcolo per la previsione dei fenomeni di trasporto dei fluidi	105
5.1. L'influenza della microstruttura porosa sui fenomeni di trasporto dei fluidi	106
5.2. Procedure analitiche per la previsione del coefficiente di assorbimento capillare	110
5.3. Procedura analitica frattale per la previsione del coefficiente di assorbimento capillare e della permeabilità al vapore acqueo	112
5.4. Previsione del coefficiente di assorbimento capillare	115
5.4.1. Pietra di Cagliari	116
5.4.2. Ceramiche tradizionali	120
5.4.3. Materiali leganti	123
5.5. Previsione della permeabilità al vapore acqueo	125
5.5.1. Pietra Leccese	125
5.5.2. Materiali a base di terra cruda	127
5.5.3. Materiali leganti	129
5.6. Vantaggi derivati dall'applicazione dell'IFU	130
Riferimenti bibliografici	131
6. Procedura di calcolo per la previsione del modulo elastico	137
6.1. L'Influenza della microstruttura porosa sul modulo elastico	138
6.2. Procedure analitiche frattali per la previsione del modulo elastico	139
6.3. Previsione del modulo elastico dei ceramiche tradizionali	142
6.4. Vantaggi derivati dall'applicazione dell'IFU	143
Riferimenti bibliografici	144
7. Conclusioni e prospettive future	147
Pubblicazioni internazionali realizzate durante il percorso di Dottorato	151
Ringraziamenti	153

Riassunto

In questo lavoro di Tesi viene analizzata la correlazione tra microstruttura e proprietà dei materiali porosi, attraverso l'utilizzo della Geometria Frattale. In particolare viene analizzata l'influenza della distribuzione dimensionale dei pori nelle proprietà di trasporto dei fluidi, della conducibilità termica e alcune proprietà meccaniche. Sono stati presi in esame materiali utilizzati nell'edilizia storica, contemporanea e nell'ingegneria industriale come rocce calcaree, materiali a base di terra cruda, ceramici tradizionali, ceramici avanzati (zirconia e allumina) e leganti.

I dati sperimentali di porosità sono stati acquisiti con la tecnica dell'intrusione forzata di mercurio. In questa ricerca viene utilizzato un modello che impiega unità frattali del tipo tappeto di Sierpinski. Attraverso l'affiancamento di unità, di diversa dimensione e configurazione, è stato possibile ricostruire una microstruttura del materiale simile a quella sperimentale. Successivamente sono state sviluppate delle procedure analitiche frattali per la previsione della conducibilità termica, del coefficiente di assorbimento capillare, della permeabilità al vapore acqueo e del modulo elastico. I dati ottenuti dal modello frattale sono stati confrontati con quelli sperimentali.

I risultati ottenuti, sono in accordo con quelli sperimentali e si è rilevato che questa procedura è più efficace rispetto ad alcuni modelli presenti nella recente letteratura.

Parole chiave: Materiali, Porosità, Microstruttura, Distribuzione dimensionale dei pori, Geometria Frattale, Conducibilità termica, Coefficiente di assorbimento capillare, Permeabilità al vapore acqueo, Modulo elastico.

Abstract: Influence of porosity on materials properties. A phenomenological approach based on fractal geometry.

In this thesis, the correlation between microstructure and properties of porous materials is analysed using Fractal Geometry. In particular, the effect of pore size distribution in fluid transport, thermal conductivity and some mechanical properties is studied. Materials used in cultural heritage, contemporary architecture and industrial engineering such as limestone, earth based materials, traditional ceramics, advanced ceramics (zirconia and alumina) and binder have been examined. The porosimetry experimental data has been acquired by mercury intrusion technique. In this research, a model based on fractal of Sierpinski carpet is used. By mixing fractal units with different dimension and configuration, it was possible to create a microstructure of material similar to experimental. Some fractal analytical procedures have been developed to predict thermal conductivity, sorptivity, water vapour permeability and elastic modulus. The data obtained by fractal model has been compared with experimental data. The results obtained are quite close to experimental ones and it has been revealed that this procedure is more effective than other model proposed in the recent literature.

Keywords: Materials, Porosity, Microstructure, Pore size distribution, Fractal geometry, Thermal conductivity, Sorptivity, Water vapour permeability, Elastic modulus.

1

*La porosità nei materiali
e lo scopo della Ricerca*

1.1. Definizione di porosità

I materiali porosi possono essere definiti come solidi contenenti delle discontinuità, cioè una frazione del loro volume è occupata da spazi vuoti di differenti forme e dimensioni. Pertanto la porosità può essere considerata come una "componente non componente" della microstruttura del materiale che viene distinta in due tipologie, una rappresentabile come una rete continua di vuoti, collegati con l'ambiente esterno, *interconnessi*, e una costituita da pori isolati dispersi nel materiale, *non interconnessi* (Fig. 1.1.1). Una situazione intermedia è rappresentata da quella dei pori collegati con l'ambiente esterno solo ad un'estremità del materiale [1–3].

La porosità di un materiale, espresso in frazione (ε), viene definito come il rapporto tra il volume dei pori (V_p) e il volume totale del materiale (V_T):

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_T} \quad (1.1.1)$$

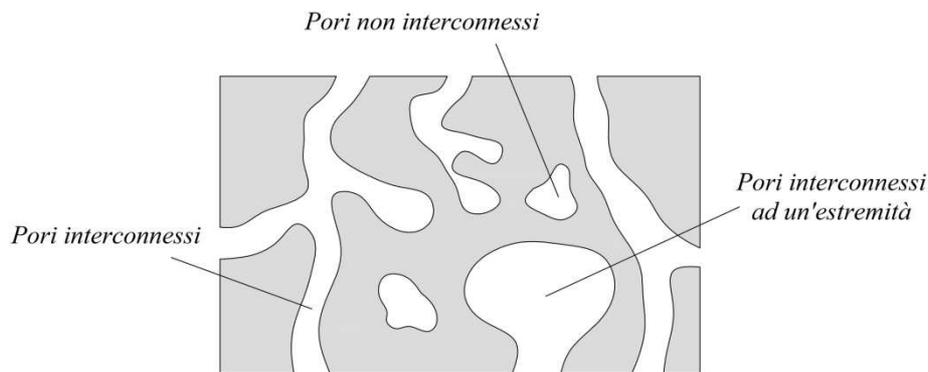


Fig. 1.1.1. Schematizzazione di un materiale con pori interconnessi, non interconnessi e interconnessi ad un'estremità del materiale.

Una classificazione dei pori in funzione della loro dimensione è stata data da Everett, nel 1972, nella quale questi vengono distinti in macro, meso e micro, caratterizzati rispettivamente da un diametro maggiore di 50 nm, un diametro compreso tra 2 e 50 nm e un diametro minore di 2 nm [4,5].

La porosità rappresenta una componente microstrutturale dei materiali, che esercita una diretta influenza sulle proprietà fisico-chimiche determinandone positivamente o negativamente la resistenza meccanica, la capacità di trasmettere il calore o di consentire la circolazione dei fluidi [6].

1.2. Cenni sulla genesi delle microstrutture porose

La porosità intesa dal punto di vista della frazione dei vuoti, della forma, della distribuzione dimensionale e della tortuosità dei pori, è strettamente legata al processo di genesi dei materiali. Ad esempio, la formazione della microstruttura di una roccia

sedimentaria è dovuta alla stratificazione del materiale detritico, alla precipitazione di minerali negli spazi intergranulari e all'effetto del peso dei vari strati che produce la compattazione del materiale e la formazione della microstruttura [7]. Le arenarie (Fig. 1.2.1a) sono un esempio di roccia sedimentaria, la cui porosità dipende dal grado di compattazione dei sedimenti, infatti esistono arenarie con porosità compresa tra il 10 e 45%. La frazione dei vuoti di questa pietra tende inoltre a diminuire con la profondità a cui si trova, ad esempio un arenaria a 10 km di profondità ha una porosità inferiore del 5% rispetto ad un arenaria che si trova in superficie [1].

Le rocce ignee o magmatiche (Fig.1.2.1b) invece, hanno un processo di genesi differente, in quanto originate dal lento o brusco raffreddamento e dalla solidificazione del magma. La porosità è piuttosto variabile a seconda della natura e della composizione del magma, ad esempio, il granito ha una porosità di 0.5÷2% e il basalto di 3÷25% [8–10].

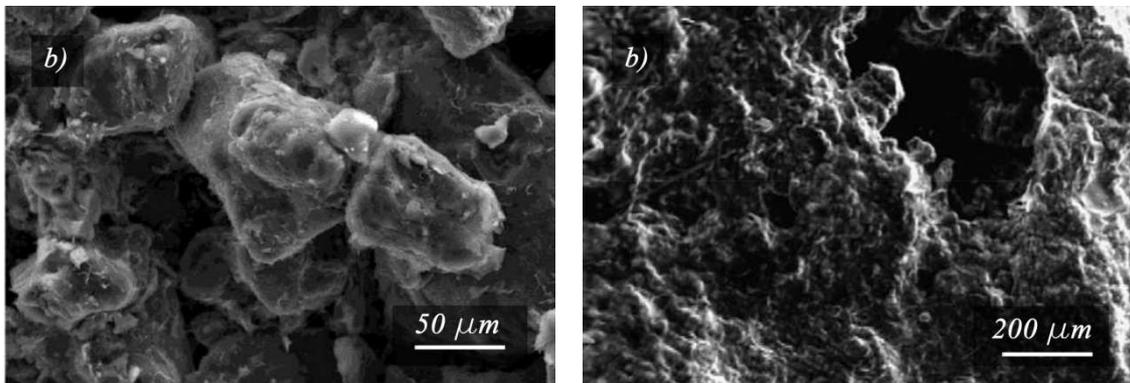


Fig. 1.2.1. Microscopia elettronica a scansione: a) arenaria [11], b) basalto [12].

Nei ceramici tradizionali (Fig.1.2.2a) la formazione della microstruttura è strettamente legata, oltre che alle materie prime, alle tecniche di fabbricazione, in particolare alle fasi di essiccamento e di cottura. Infatti, nella prima fase avviene lo smaltimento dell'acqua in eccesso, producendo un avvicinamento delle particelle. Questo genera un ritiro del materiale e la formazione di un reticolo di pori sia interconnessi sia chiusi [13]. Infine, nella fase di cottura (a circa 1000°C), avvengono delle trasformazioni irreversibili che portano alla formazione di neo-composti stabili e resistenti con ulteriore riduzione della porosità. Un laterizio ha generalmente una percentuale di vuoti che varia nell'intervallo 30÷40% e un diametro medio dei pori compreso tra 0.5 e 1.5 μm [10]. Nel caso invece dei materiali leganti (Fig.1.2.2b), ad esempio di una pasta cementizia, la genesi della microstruttura avviene durante la fase di idratazione del materiale. Dopo la miscelazione del cemento con l'acqua, sulla superficie delle particelle si forma uno strato di ettringite che rallenta il corso dell'idratazione. Qualche ora dopo, la pellicola diventa permeabile all'acqua e consente la formazione dei prodotti di idratazione, silicati (C-S-H) e portlandite. Il loro volume è maggiore di quello del cemento da cui provengono, e al procedere dell'idratazione occupano gli spazi tra i grani di cemento, originariamente

occupati dall'acqua. L'idratazione può continuare nel corso del tempo con velocità decrescente e anche dopo anni il cuore delle particelle di cemento può restare non idratato [14].

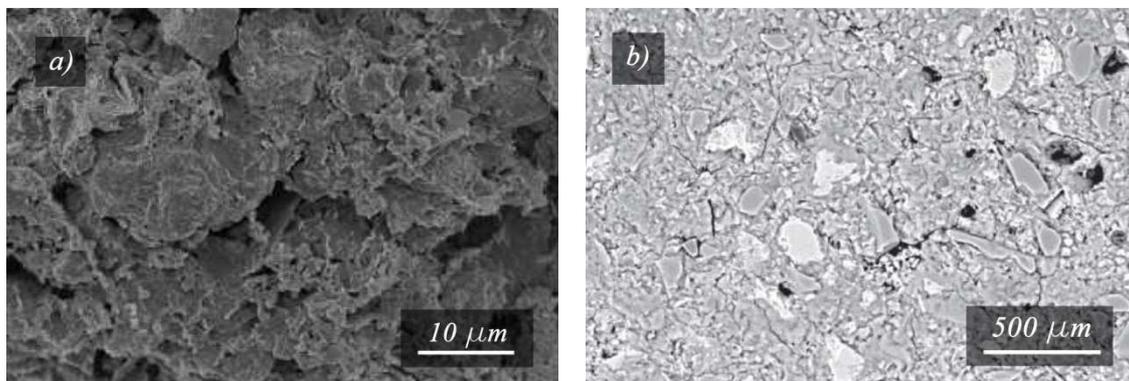


Fig. 1.2.3. Microscopia elettronica a scansione: (a) ceramico tradizionale [15], (b) pasta cementizia [16].

Le paste di cemento idratate sono caratterizzate da tre tipologie di pori, diversi per dimensione e che incidono in maniera differente sul comportamento del materiale [17]. La prima tipologia risiede tra gli strati che costituiscono il C-S-H e hanno dimensioni comprese tra qualche frazione di nm e qualche nm. Questa tipologia rappresenta il 28% del volume del C-S-H e non influenza le caratteristiche meccaniche del materiale. Inoltre questi vuoti hanno dimensioni inferiori rispetto a quelle necessarie per consentire i fenomeni di trasporto di entità rilevante. L'effetto determinante sulle proprietà fisico-meccaniche è dato dalla seconda tipologia di pori, cioè i pori capillari. Questa tipologia ha generalmente una dimensione compresa tra i 10 e i 50 nm se il materiale è prodotto con bassi rapporti acqua-cemento, ma possono raggiungere anche dimensioni di 3-5 μm se il materiale è realizzato con tenori acqua-cemento elevati. Infine, possono essere presenti delle bolle d'aria che rimangono intrappolate nel materiale dopo il getto che hanno generalmente delle dimensioni comprese tra 0.1 e 1 mm.

1.3. Metodi di misura della porosità

Per la misurazione della porosità esistono differenti metodi, i quali hanno lo scopo di misurare il volume dei vuoti presente nel mezzo poroso [1,3,18]. Le tecniche possono essere distinte in:

- *metodo diretto*, consiste nella misurazione del volume occupato dal materiale, riducendo il materiale in polvere al fine di determinare il volume risultante;
- *adsorbimento di gas*, consiste nella misurazione della porosità, attraverso la misura della quantità di gas che può essere adsorbita nei pori di un materiale;
- *intrusione forzata di mercurio*, consiste nella misurazione della porosità effettiva del mezzo poroso. Imprimendo una certa pressione al mercurio, il

liquido penetra nel materiale riempiendo gli spazi vuoti presenti al suo interno, in modo da terminare il volume occupato dai pori;

- *imbibizione*, consiste nella misurazione della porosità effettiva attraverso l'immersione di un mezzo poroso in un liquido bagnante, fino alla completa saturazione. Conoscendo il volume e il peso del materiale prima e dopo l'immersione è possibile determinare la porosità del materiale;
- *metodo ottico*, consiste nell'osservazione, statisticamente significativa, di sezioni del materiale mediante analisi microscopica e macroscopia.

Di seguito vengono descritte alcune procedure di misurazione, in particolare l'intrusione forzata di mercurio, la picnometria ad elio e l'adsorbimento d'azoto.

1.3.1. Intrusione forzata di mercurio

La porosimetria a mercurio (MIP) è una tecnica largamente adoperata nella caratterizzazione dei materiali porosi, in quanto in grado di fornire informazioni sulla loro microstruttura [19–21]. La tecnica viene utilizzata in campi di applicazione molto diversi, come la caratterizzazione di rocce, terre, materiali a base di cemento, legno, carta e biomateriali [22].

Il metodo consiste nell'intrusione forzata di mercurio in di campioni di circa $1\div 5\text{ cm}^3$ di volume [7]. Il mercurio essendo un metallo liquido "non bagnante", cioè con un angolo di contatto maggiore di 90° , non può penetrare naturalmente all'interno della matrice porosa. Pertanto attraverso l'applicazione di una pressione esterna, il liquido è in grado di infiltrarsi all'interno del materiale e raggiungere le cavità più piccole [23,24]. La pressione necessaria per permettere l'ingresso del mercurio nella matrice porosa è legata al raggio dei pori, la cui relazione è espressa dall'equazione di Washburn:

$$p = -\frac{2\gamma\cos\theta}{r} \quad (1.3.1.1)$$

in cui p è la pressione assoluta esercitata (N/m^2), γ è la tensione superficiale del mercurio (N/m), θ è l'angolo di contatto del sistema mercurio-aria e r è il raggio del poro (\AA). Considerando rispettivamente per γ e θ i valori di $4.80\cdot 10^{-2}\text{ N/m}$ e 141.3° e ipotizzando che tutti i pori siano cilindrici, l'equazione (1.3.1.1) diventa:

$$r = -\frac{75000}{P} \quad (1.3.2.1)$$

Se la pressione massima impostata raggiunge i 2000 bar, lo strumento è in grado di determinare il volume di pori con raggio compreso fra 0.0037 e $7.5\text{ }\mu\text{m}$, mentre se la pressione applicata arriva fino a 4000 bar è possibile penetrare nei pori con raggio $0.0018\text{ }\mu\text{m}$.

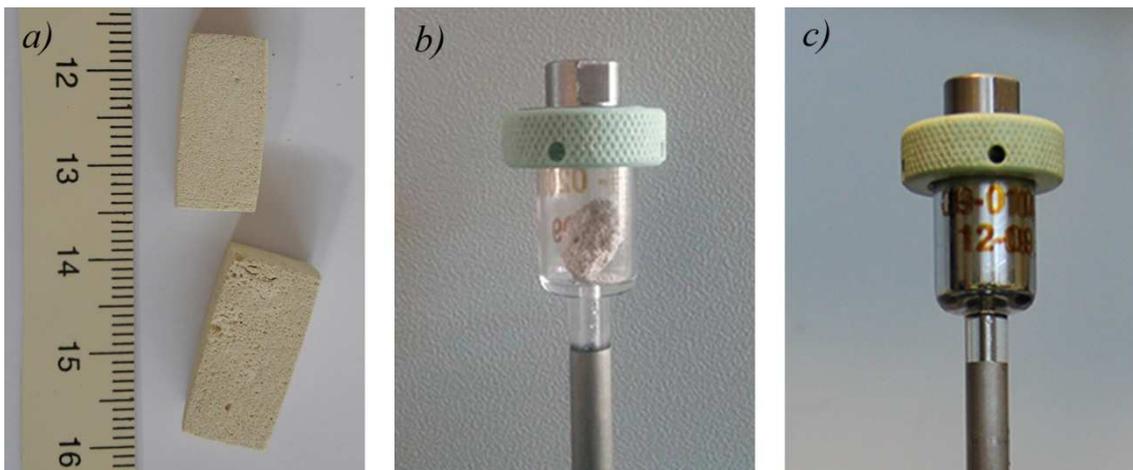


Fig. 3. *a)* campioni per prova MIP, *b)* campione all'interno del dilatometro, *c)* dilatometro con mercurio.

Durante la prova il campione di circa 1 cm^3 , dopo essere stato essiccato e pesato, viene inserito nel dilatometro e posto sottovuoto (Fig.1.3.1*a-b*). Il dilatometro viene riempito di mercurio a pressione ambiente e successivamente innalzata per favorire l'ingresso di mercurio fino ai pori più piccoli (Fig.1.1.1*c*).

La variazione di pressione è proporzionale al volume dei pori e viene registrata per mezzo di un sistema di elaborazione dati. Dall'equazione di Washburn, ipotizzando che i pori siano tutti cilindrici, si ricava il raggio r , in quanto nota la pressione p .

La tecnica dell'intrusione forzata di mercurio consente di determinare sia la porosità aperta che la distribuzione dimensionale dei pori, oltre alla superficie specifica e alla densità.

La tecnica MIP presenta anche alcune limitazioni nell'interpretazione dei dati sperimentali. Ad esempio, le microstrutture dei materiali cementizi sono spesso caratterizzate da vuoti *ink bottle*, (a collo di bottiglia) cioè dei vuoti ai quali è possibile accedere da vuoti più piccoli. Durante la prova MIP, il volume dei pori della bottiglia d'inchiostro può essere attribuita erroneamente alla dimensione degli ingressi più piccoli, portando a delle interpretazioni errate di porosità [25]. Nonostante ciò, risulta una delle tecniche più utilizzate per la caratterizzazione dei materiali porosi.

1.3.2. Picnometria ad elio

La picnometria ad elio è una tecnica che consente di determinare il volume effettivo di pori del campione oggetto di studio. L'elio (He) è un gas nobile caratterizzato da piccole molecole che possono penetrare nei pori più piccoli fino all'ordine di 1 \AA . L'analisi avviene attraverso uno strumento caratterizzato da due camere, *a* e *b*, di volume noto. Il campione viene inserito all'interno della camera *a* e tutto il sistema viene evacuato. A questo punto nella camera *b* viene introdotto l'elio a pressione nota e viene aperta la valvola di collegamento tra le due camere, lasciando espandere il gas all'interno del

materiale. Il volume effettivo occupato dai pori (V_p) viene calcolato con la formula di Boyle Mariotte [3,23]:

$$V_p = V_A - V_b - V_a + V_b \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \quad (1.3.2.1)$$

dove V_A è il volume del campione solido, V_b è il volume della camera b , V_a è il volume della camera contenente il campione, p_1 è la pressione iniziale e p_2 la pressione finale.

La porosità effettiva viene calcolata con:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{V_T - V_S}{V_T} \quad (1.3.2.2)$$

in cui V_T e V_S sono rispettivamente il volume totale del campione e il volume del materiale solido.

1.3.3. Adsorbimento d'azoto

L'adsorbimento d'azoto (N_2) è una delle tecniche più utilizzate per la misurazione della superficie specifica dei materiali porosi. Questa procedura, definita anche con l'acronimo BET, prende nome dai tre inventori Brunauer, Emmett e Teller. Tale procedura consente di determinare la superficie specifica dei materiali porosi, basandosi sull'isoterma d'assorbimento dell'azoto. La procedura avviene a basse temperature, circa -190°C . Dall'isoterma è possibile valutare il volume di azoto assorbito dal materiale, volume che corrisponde alla quantità di azoto necessaria per formare uno strato monomolecolare del gas sulla superficie del poro. Tale quantità viene calcolata con l'equazione di BET [26]:

$$v = \frac{v_m CP}{(p_0 - p)[1 + (C - 1)(p/p_0)]} \quad (1.3.3.1)$$

in cui, v è il volume total assorbito, v_m è il volume assorbito dallo strato monomolecolare, p/p_0 è la pressione relativa e C è la costante di BET.

Per definire la distribuzione dimensionale dei pori, il raggio r viene definito dall'equazione di Kelvin:

$$r = \frac{-2\gamma \cos \theta \cdot V}{RT \ln(p/p_0)} \quad (1.3.3.2)$$

in cui γ è la tensione superficiale dell'azoto, θ è l'angolo di contatto, V è il volume molare di gas assorbito, R è la costante universale dei gas (8.31 J/mol K) e T è la temperatura. La procedura BET può avvenire anche con altri gas ad esempio l'argon, l'idrogeno e l'ossigeno.

1.4. Scopo della Ricerca

I materiali porosi, per la presenza di vuoti, sono caratterizzati da microstrutture complesse che influiscono sulle proprietà fisico-chimiche del materiale stesso, come il comportamento meccanico, i fenomeni di trasporto di massa e di energia. Per questa ragione, la porosità è un *componente non componente* fondamentale, il cui studio necessita di essere approfondito per comprendere al meglio la correlazione tra microstruttura e proprietà. Per poter fare questo, è necessario conoscere gli aspetti morfologici e topologici delle strutture porose, le quali tuttavia risultano particolarmente articolate e di difficile simulazione. I dati provenienti dall'applicazione delle tecniche sperimentali porosimetriche, descritte precedentemente, misurano la frazione dei vuoti, la distribuzione dimensionale dei pori, la superficie specifica, la tortuosità, senza fornire alcuna informazione sull'organizzazione geometrica delle strutture macro e microscopiche. Infatti, la forma dei pori, l'interconnessione e la variazione dimensionale dei capillari, la distribuzione dei vuoti nelle differenti sezioni, ecc., non sono prese in considerazione. Allo stesso tempo, sempre più diffuse tecniche tomografiche danno la possibilità di ricreare immagini bidimensionali e tridimensionali delle strutture reali [27]. Tuttavia, la loro gestione, anche in termini di *hardware* e *software*, è estremamente difficoltosa. Per questo, sebbene tali elaborazioni risultino particolarmente rappresentative, oggi hanno principalmente una importante e rilevante funzione illustrativa.

Questo aspetto rafforza l'idea che sia necessaria una riproduzione delle microstrutture porose attraverso dei modelli fenomenologici che possano consentire non solo la rappresentazione geometrica, ma anche il calcolo predittivo delle proprietà caratterizzanti i materiali porosi. Da questo punto di vista, la letteratura è alquanto deficitaria e gli approcci seguiti sono spesso esclusivamente analitici e non direttamente riferiti al dato porosimetrico sperimentale presentando estreme semplificazioni o l'introduzione di aspetti fondamentalmente empirici. Una delle novità adottate in questi ultimi anni è l'applicazione dei concetti e metodi della Geometria Frattale, formalizzata da Mandelbrot nel 1975. La definizione di una dimensione frazionaria, l'autosimilarità e la ricorsività, l'aspetto deterministico e random, il processo iterativo e quello sottrattivo, permettono di ottenere figure articolate e complesse, ma allo stesso tempo geometricamente e numericamente definibili.

Lo scopo di questa ricerca è quello di proporre e perfezionare l'utilizzo della Geometria Frattale e delle sue figure semplici o combinate come *approssimanti* delle microstrutture dei materiali porosi al fine di poter prevedere le proprietà che li caratterizzano.

Le procedure geometriche e analitiche per la costruzione del modello e per il calcolo delle grandezze fisiche studiate è funzionale alla realizzazione di strumenti informatici in grado di supportare i futuri tecnici nella comprensione del comportamento dei materiali e nella loro progettazione.

Riferimenti bibliografici

- [1] F. Dullien, Porous media fluid transport and pore structure, Academic press, San Diego, 1992.
- [2] K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nanko, Porous Materials, Springer US, Boston, MA, 1998. doi:10.1007/978-1-4615-5811-8.
- [3] R. Collins, Flow of fluid through porous materials, PennWellBooks, Tulsa, Oklahoma, 1961.
- [4] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, et al., Recommendations for the characterization of porous solids, Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1739–1758.
- [5] IUPAC, Manual of symbol and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II, Part 1, London, 1971.
- [6] L. Bertolini, Materiali da costruzione: Struttura, Proprietà e Tecnologie di produzione, volume primo, prima edizione, CittàStudi edizioni, Torino, 2006.
- [7] C. Hall, W.D. Hoff, Water Transport in Brick, Stone and Concrete, CRC Press, New York, 2009.
- [8] L. Gonzalez, M. Ferrer, L. Ortuno, C. Oteo, Geoingegneria, Pearson, Milano, 2005.
- [9] A. Al-Harhi, R. Al-Amari, W.M. Shehata, The porosity and engineering properties of vesicular basalt in Saudi Arabia, Eng. Geol. 54 (1999) 313–320.
- [10] C. Atzeni, G. Pia, U. Sanna, I materiali dell'edilizia storica: Storia, Tecnologia, Applicazioni, Aracne editrice, Roma, 2010.
- [11] H. Zheng, X. Feng, X. Hao, A creep model for weakly consolidated porous sandstone including volumetric creep, Int. J. Rock Mech. Min. Sci. 78 (2015) 99–107. doi:10.1016/j.ijrmms.2015.04.021.
- [12] C. Atzeni, G. Pia, U. Sanna, N. Spanu, A fuzzy model for classifying mechanical properties of vesicular basalt used in prehistoric buildings, Mater. Charact. 59 (2008) 606–612. doi:10.1016/j.matchar.2007.05.001.
- [13] V. Gotardi, I ceramici: appunti delle lezioni di tecnologia dei materiali e chimica applicata, Pàtron editore, Bologna, 1997.
- [14] L. Bertolini, P. Pedferri, Tecnologia dei materiali: leganti e calcestruzzo, CittàStudi edizioni, Torino, 2000.
- [15] A. De Bonis, G. Cultrone, C. Grifa, A. Langella, V. Morra, Clays from the Bay of Naples (Italy): New insight on ancient and traditional ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 3229–3244. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.014.

- [16] M. Kamali, A. Ghahremaninezhad, An investigation into the influence of superabsorbent polymers on the properties of glass powder modified cement pastes, *Constr. Build. Mater.* 149 (2017) 236–247. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.04.125.
- [17] L. Bertolini, M. Carsana, *Materiali da costruzione: Struttura, Proprietà e Tecnologie di produzione*, volume primo, terza edizione, CittàStudi edizioni, Milano, 2014.
- [18] A. Scheidegger, *The physics of flow through porous media*, University of Toronto Press, 1957.
- [19] M. Wyrzykowski, R. Kiesewetter, J. Kaufmann, R. Baumann, P. Lura, Pore structure of mortars with cellulose ether additions – Mercury intrusion porosimetry study, *Cem. Concr. Compos.* 53 (2014) 25–34. doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.06.005.
- [20] S. Sasanian, T. a. Newson, Use of Mercury Intrusion Porosimetry for Microstructural Investigation of Reconstituted Clays at High Water Contents, *Eng. Geol.* (2013). doi:10.1016/j.enggeo.2013.03.002.
- [21] C. Volzone, N. Zagorodny, Mercury intrusion porosimetry (MIP) study of archaeological pottery from Hualfin Valley, Catamarca, Argentina, *Appl. Clay Sci.* 91-92 (2014) 12–15. doi:10.1016/j.clay.2014.02.002.
- [22] J. Hyväluoma, P. Raiskinmäki, A. Jäsberg, A. Koponen, M. Kataja, J. Timonen, Evaluation of a lattice-Boltzmann method for mercury intrusion porosimetry simulations, *Futur. Gener. Comput. Syst.* 20 (2004) 1003–1011. doi:10.1016/j.future.2003.12.013.
- [23] G.G. Amoroso, *Trattato di scienza della conservazione dei monumenti*, Alinea edi, Firenze, 2002.
- [24] J.M. Kate, C.S. Gokhale, A simple method to estimate complete pore size distribution of rocks, *Eng. Geol.* 84 (2006) 48–69. doi:10.1016/j.enggeo.2005.11.009.
- [25] S. Diamond, Mercury porosimetry An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1517–1525.
- [26] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gasses in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 407 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [27] A.N. Houston, W. Otten, R. Falconer, O. Monga, P.C. Baveye, S.M. Hapca, Quantification of the pore size distribution of soils: Assessment of existing software using tomographic and synthetic 3D images, *Geoderma.* 299 (2017) 73–82. doi:10.1016/j.geoderma.2017.03.025.

2

*Da Erodoto alla
Geometria Frattale*

2.1. Origine della geometria

La geometria intesa da un punto di vista scientifico, come quella branca della matematica che studia le forme e le sue misure, nasce in Mesopotamia nell'attuale Iraq. Alle popolazioni di questa zona è riconosciuta anche l'invenzione della scrittura e della numerazione, avvenuta nel 3300 a.C. a Sumer e in Elam. La scrittura era nata da necessità legate al commercio, per gestire la vendita e l'acquisto dei cereali e delle terre. La scrittura, denominata cuneiforme, era fatta di simboli stilizzati, rette e piccoli triangoli. La numerazione invece era caratterizzata inizialmente da punti e successivamente da linee con dei piccoli triangoli all'estremità. In Mesopotamia inoltre sono state rinvenute delle tavolette risalenti al II millennio a.C., con problemi di geometria relative al calcolo della superficie del rettangolo, del quadrato, del cerchio e del triangolo rettangolo [1]. Un esempio è la tavoletta in argilla YBC 7289, nella quale uno scriba ha riportato un esercizio di geometria per trovare la diagonale di un quadrato attraverso la radice quadrata (Fig. 2.1.1) [2].

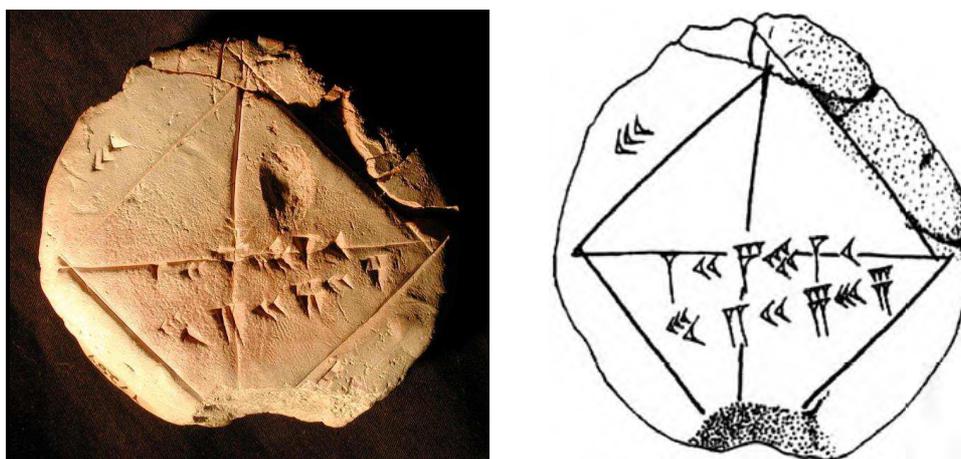


Fig. 2.1.1. Tavoletta cuneiforme in argilla YBC 7289, II millennio a.C. British Museum, Londra.

La geometria venne importata dall'Egitto in Grecia, a seguito dei viaggi commerciali effettuati da Talete. Di Talete si hanno poche notizie, si ritiene che sia vissuto tra il 625 e il 550 a.C. a Mileto. Egli non lasciò nulla di scritto sulla sua vita e sulle sue teorie, pertanto ciò che si conosce è dovuto a quello che scrissero i suoi successori. Talete viene considerato il primo greco che intraprese ricerche nel campo della matematica e della geometria. Infatti, fu il primo a stabilire che una circonferenza può essere divisa in due parti uguali dal diametro e che gli angoli alla base di un triangolo isoscele sono uguali fra loro.

Plutarco e Diogene raccontano che Talete riuscì a stupire gli egizi misurando l'altezza della piramide di Cheope, attraverso il teorema dei triangoli simili, sfruttando la proiezione delle ombre della piramide e di un bastone infilato nel terreno.

Il salto di qualità avviene con Pitagora. Pitagora originario dell'Isola di Samo visse tra il 580 e il 500 a.C. e come Talete effettuò molti viaggi in Egitto. Nell'Italia meridionale

precisamente a Crotona fondò la scuola Pitagorica, considerata anche una setta religiosa, una scuola filosofica e un circolo politico, che ebbe vita solo pochi decenni.

Il nome di Pitagora è legato ad un famoso teorema di geometria, anche se non è facile stabilire cosa sia frutto della mente di Pitagora o dei Pitagorici. Con i pitagorici il concetto di proporzione assume un valore fondamentale, in quanto il numero diventa l'essenza della forma.

Nonostante la geometria abbia origini antichissime, il termine nasce in Grecia. Infatti, l'origine della parola *Geometria* deriva dal greco *geo* (Terra) e *metrein* (misura), cioè la scienza che permette di misurare la terra e di individuare la posizione delle cose sul piano e nello spazio. Il termine Geometria venne coniato da Erodoto (484-408 a.C.) per descrivere il lavoro degli agrimensori egizi, cioè dei tenditori di corde, che svolgevano il compito misurare i campi a seguito del periodico straripamento del Nilo. Gli agrimensori sapevano calcolare le superfici di diverse figure geometriche. Gli unici documenti egizi che contengono la risoluzione pratica di problemi di geometria sono il papiro Rhind e il papiro di Mosca. Nel papiro Rhind (1650 a.C.) si trovano problemi relativi alla superfici del rettangolo, del cerchio, del triangolo e del trapezio (chiamato triangolo tronco). Il papiro inoltre fornisce esempi di calcolo su vari tipi di volumi come il cilindro, il parallelepipedo e le piramidi a base quadrata. In particolare vengono fornite informazioni sul *seked* delle piramidi cioè sulla pendenza delle pareti inclinate in rapporto alla base [1,3].

Un'altra figura di grande spicco è quella di Platone (427-347 a.C.) al quale viene riconosciuto il primo documento sui poliedri regolari, il *Timeo*. Probabilmente durante l'incontro con Archita (400-350 a.C.), matematico della scuola pitagorica, venne a conoscenza dei cinque solidi, i quali presero il nome di "solidi platonici regolari". Tuttavia, tre dei cinque solidi, il cubo, l'ottaedro e il tetraedro erano già stati studiati dagli egizi nel VI secolo a.C.

2.2. I postulati di Euclide e la sezione aurea

Euclide è stato un matematico greco vissuto tra il 305 e il 283 a.C. che scrisse la famosa opera gli *Elementi*, nella quale sono contenute tutte le scoperte matematiche e geometriche effettuate fino a quel momento. Nel corso del tempo, le copie dell'opera erano particolarmente richieste, tuttavia trattandosi di copie trascritte a mano era inevitabile che fossero diverse fra loro. A volte i cambiamenti venivano inseriti volontariamente, come Teone di Alessandria (seconda metà del IV secolo d.C.) che non essendo soddisfatto della versione originaria, rese il linguaggio più semplice e aggiunse nuove dimostrazioni e teoremi. Circa 400 anni dopo Teone, una delle tante copie venne tradotta in arabo e intorno al 1120 d.C. in latino [4].

Con Euclide si hanno le prime definizioni di alcuni elementi geometrici, che al giorno d'oggi sono scontati ma che all'epoca non lo erano affatto, come il punto, la linea o la

retta. Euclide individua anche cinque postulati, che descrivono proprietà semplici e generali:

POSTULATO I: *È possibile condurre una linea retta da un qualsiasi punto ad ogni altro punto;*

POSTULATO II: *È possibile prolungare illimitatamente una retta finita in una retta.*

POSTULATO III: *È possibile descrivere un cerchio con centro e distanza (raggio) qualsiasi;*

POSTULATO IV: *Tutti gli angoli retti sono uguali fra loro;*

POSTULATO V: *Se [in un piano] una retta, intersecando due altre rette, forma con esse, da una medesima parte, angoli interni la cui somma è minore di due angoli retti, allora queste due rette indefinitamente prolungate finiscono con l'incontrarsi dalla parte detta.*

Dopo la morte di Euclide, alcuni matematici giunsero a sostenere che lo stesso Euclide serbasse alcune perplessità su quest'ultimo postulato, in quanto nessuno dei suoi teoremi dipendeva da esso. Pertanto ritenendo inaccettabile l'esattezza del V postulato, alcuni studiosi cercarono di dedurlo come conseguenza di altre proposizioni.

Posidonio di Rodi (I secolo a. C.) propose di chiamare parallele due rette coplanari ed equidistanti. Pertanto volendo accordare la definizione euclidea con quella di Posidonio è necessario dimostrare che due rette coplanari che non si incontrano sono equidistanti.

Proclo (410-485 a.C.) invece sostiene che la distanza tra due rette parallele rimane costante. Tolomeo (II secolo d.C.) tentò di chiarire il concetto attraverso il disegno in Fig. 2.2.1 [5].

Nella Fig. 2.2.1, EF è la retta in esame che intersecando le rette AB e CD forma due coppie di angoli, 1-2 e 3-4. Ammettendo che la somma di $\angle 1 + \angle 2$ sia maggiore o minore di due angoli retti e che le rette EB e FD siano fra loro parallele, come lo sono le rette EA e FC si suppone che $\angle 1 + \angle 2$ sia maggiore di 180° e che anche $\angle 3 + \angle 4$ sia maggiore di 180° .

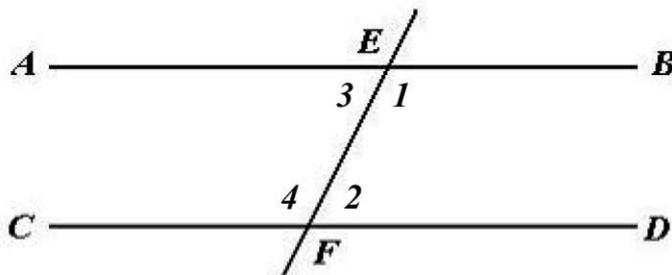


Fig. 2.2.1. Retta che interseca due rette parallele.

Seguirebbe che $\angle 1 + \angle 2 + \angle 3 + \angle 4$ sarebbe maggiore di 360° , il che è assolutamente impossibile. Pertanto non è possibile che $\angle 1 + \angle 2$ sia maggiore di 180° . Allo stesso modo però non può essere che $\angle 1 + \angle 2$ sia minore di 180° , pertanto sarà $\angle 1 + \angle 2 = 180^\circ$. Da questo risultato si comprende facilmente il V postulato, in quanto

la somma degli angoli di una delle due coppie deve essere minore di 180° , affinché le rette AB e CD possano incontrarsi tra loro; pertanto le rette non potranno essere parallele. Proclo dopo aver criticato il ragionamento di Tolomeo tentò di raggiungere lo stesso scopo per via differente, così come tentarono altri matematici. Per circa due millenni e mezzo si cercò di trovare delle soluzioni per questo postulato, finché nel corso dell'Ottocento apparve chiaro che erano possibili altri tipi di geometrie. Si giunse così alla teorizzazione di geometrie nelle quali il V postulato non era valido, la *geometria non euclidea*.

Negli *Elementi* di Euclide si parla anche del numero aureo, definito nel XV secolo *divina proporzione* dal frate francescano e matematico fra' Luca Pacioli, mentre nel 1835 venne definito *sezione aurea* dal matematico Martin Ohm (1792-1872) [6].

Il numero aureo è un numero irrazionale, poco maggiore di 1 e composto da un numero infinito di cifre: 1.6180339887498...

Euclide definì questo numero come il rapporto secondo cui si deve dividere una linea, in modo che la linea intera stia alla sua parte più lunga come quest'ultima sta alla più corta (Fig. 2.2.2).

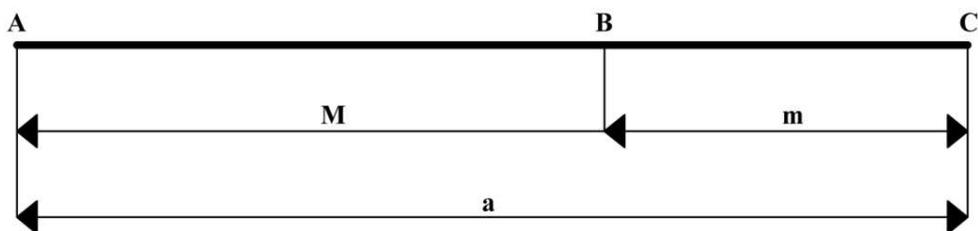


Fig. 2.2.2 Rappresentazione grafica per ottenere il numero aureo.

Dato un segmento AC diviso dal punto B , si può scrivere che $AB:BC=AC:AB$. Ciò equivale a $(AB)^2 = AC \cdot BC$, che a sua volta equivale a $(M)^2 = a \cdot m$. Facendo le relative sostituzioni si ottiene $M^2 = M \cdot m + m^2$. Dividendo ciascun termine per m^2 si ricava: $(M/m)^2 = 1 + (M/m)$. Se consideriamo $x = M/m$, si potrà scrivere $x^2 = 1 + x$, che corrisponde a $x^2 - x - 1 = 0$. Risolvendo l'equazione di secondo grado si ottiene il valore $(1 + \sqrt{5})/2 = 1.61803$ che si indicava con la lettera greca φ e rappresenta il numero aureo. In origine, nella letteratura matematica, il simbolo che indicava il rapporto aureo era la lettera greca τ dal greco *tomè*, taglio. Tuttavia nel XX secolo il matematico Mark Barr, sostituì la lettera τ con φ in omaggio a Fidia [7].

Il numero aureo è probabilmente uno dei numeri più utilizzati nella storia della matematica. Infatti, questo rapporto ha affascinato artisti, architetti e musicisti ed è un numero ricorrente in natura e nelle proporzioni del corpo umano. Un esempio è la ricostruzione dell'uomo vitruviano di Leonardo da Vinci, il quale seguendo le indicazioni di Vitruvio per la raffigurazione del corpo umano si rese conto che questo rapporto era presente all'interno delle proporzioni umane.

2.3. La sequenza di Fibonacci e il legame con la sezione aurea

Leonardo da Pisa (1170-1250) soprannominato Fibonacci venne a conoscenza della numerazione araba nel 1185, quando si trasferì insieme a suo padre a Bugia in Algeria. Il padre era un mercante e impiegato di dogana, il quale voleva che suo figlio frequentasse la scuola di calcolo per conoscere nuove forme di numerazione. Fino a quel momento in Europa si utilizzavano le cifre romane e i calcoli venivano svolti con l'ausilio dell'abaco. A Bugia ebbe l'opportunità di imparare diversi metodi di calcolo da matematici provenienti dall'Egitto, dalla Siria e dalla Grecia. Nel 1202, Fibonacci scrisse il primo libro di aritmetica il *Liber abbaci*, nel quale spiega il sistema di numerazione indo-arabico. Con la stesura di questo testo, Fibonacci divenne famoso in tutta Italia e il suo libro fu la prima fonte per molti dei testi successivi.

Nel capitolo 12 del *Liber abbaci*, Fibonacci risolve il quesito che lo rese famoso, quello sullo sviluppo di una popolazione di conigli [8,9].

Quante coppie di conigli nascono in un anno da una singola coppia?

Tenendo conto che ogni coppia genera una nuova coppia al mese e che al secondo mese i nuovi nati iniziano a loro volta a procreare, Fibonacci risolse il quesito con una successione di numeri, calcolando che le coppie di conigli sarebbero state 377.

Tabella 2.3.1. Sequenza di Fibonacci per la risoluzione del quesito di quante coppie di conigli nascono in un anno.

	Coppie di conigli
All'inizio del mese	1
Fine 1° mese	2
Fine 2° mese	3
Fine 3° mese	5
Fine 4° mese	8
Fine 5° mese	13
Fine 6° mese	21
Fine 7° mese	34
Fine 8° mese	55
Fine 9° mese	89
Fine 10° mese	144
Fine 11° mese	233
Fine 12° mese	377

La regola afferma che ogni numero successivo è la somma dei due precedenti. La successione di numeri generata in questo problema è nota come la *serie di Fibonacci*.

L'aspetto più sorprendente di questi numeri è che si possono ritrovare in natura con un'elevata frequenza, ad esempio nella fillotassi, cioè il modo con cui le foglie e i rami crescono intorno al fusto. Infatti, il numero di giri per ritrovare la foglia allineata con quella di partenza è solitamente un numero della serie di Fibonacci [10]. Un esempio è quello dell'olmo e del tiglio, nei quali occorre un giro completo e passare attraverso 2 foglie per trovare la foglia allineata con la prima (Fig. 2.3.1a). Nel melo, nell'albicocco

e nel ciliegio occorrono 2 giri completi e passare attraverso 5 foglie per trovare una foglia allineata con quella di partenza (Fig. 2.3.1b), mentre nel pero bisogna compiere 3 giri per giungere all'ottava foglia (Fig. 2.3.1c).

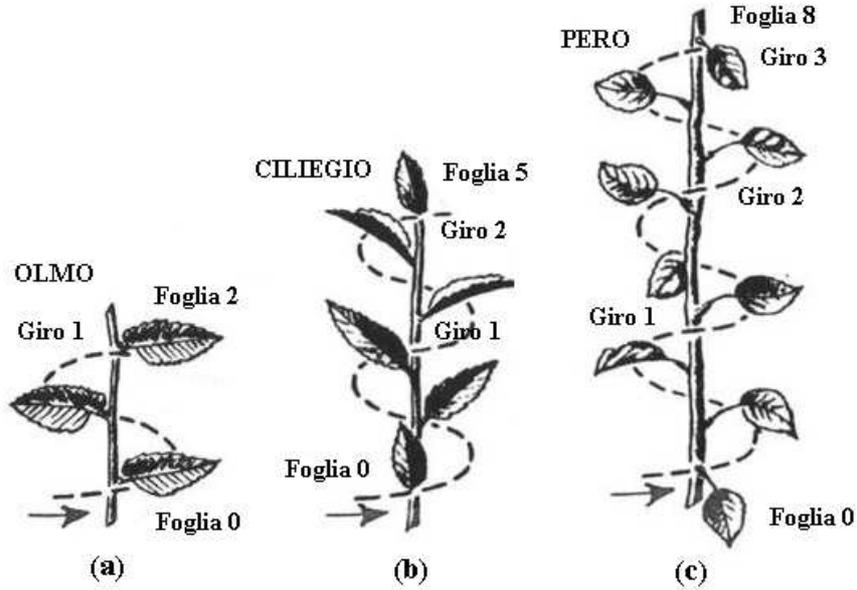


Fig. 2.3.1. Fillolessi: (a) olmo, (b) ciliegio, (c) pero.

Un altro caso nel quale si possono ritrovare i numeri di Fibonacci è il numero dei petali dei fiori, ad esempio l'iris, la rosa canina e il crisantemo hanno rispettivamente 3, 5 e 13 petali, mentre le margherite possono avere 13, 21 o 34 petali (Fig. 2.3.2).



Fig. 2.3.2. Iris con 3 petali, margherite con 13 e 21 petali.

I numeri di Fibonacci si riscontrano anche nel numero di spirali che costituiscono i girasoli [11], infatti si hanno 34 spirali in senso orario e 21 in senso antiorario (Fig. 2.3.3).

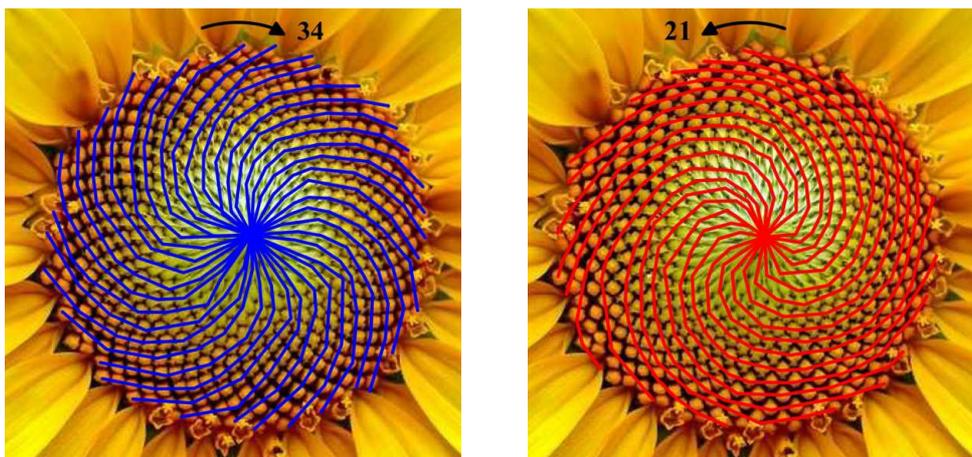


Fig. 2.3.3. Girasole con 34 spirali in senso orario e 21 in senso antiorario.

La connessione tra la sezione aurea e la serie di Fibonacci venne verificata nel XIX secolo, scoprendo che se ogni numero viene diviso per quello precedente, il risultato si avvicina progressivamente al rapporto aureo: $2/1=2$, $3/2=1.5$, $5/3=1.666$, $8/5=1.6$, $21/13=1.625$, $34/21=1.619$, $55/34=1.618$. Il legame tra la sequenza di Fibonacci e la sezione aurea si può riscontrare anche nella costruzione geometrica della spirale aurea. La spirale è una forma che ha sempre affascinato l'uomo, il quale ne ha spesso fatto uso nell'arte e nell'architettura. Questo aspetto può essere spiegato dal fatto che questa forma è particolarmente diffusa in natura come: nel moto dei cicloni, nelle molecole del DNA, nelle conchiglie e nelle galassie.

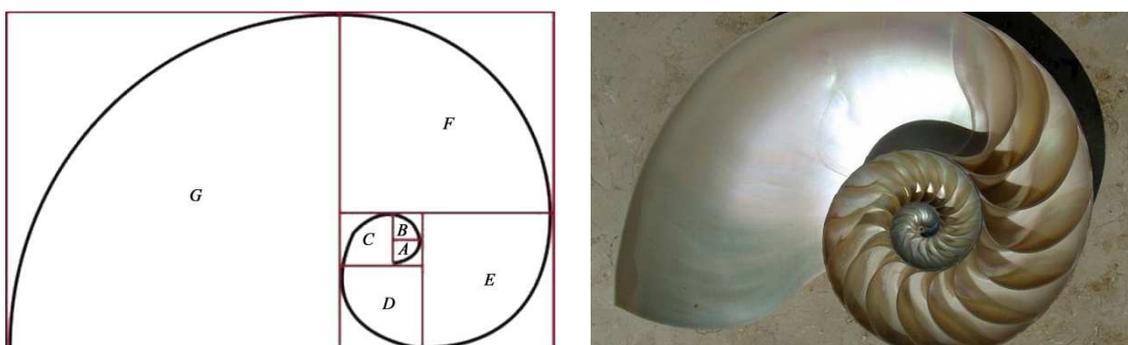


Fig. 2.3.4. Costruzione della spirale aurea e la conchiglia marina denominata Nautilus.

Per la costruzione della spirale aurea si disegnano dei quadrati di dimensioni progressive, con lati uguali ai numeri di Fibonacci, cioè partendo da due quadrati di lato 1 affiancati da un quadrato di lato 2 e così via, si ottengono dei rettangoli aurei (Fig.2.3.4). Se intersechiamo con un quarto di cerchio gli angoli opposti di ciascun quadrato, otteniamo la spirale aurea, che in natura si ritrova nella forma del *Nautilus*.

2.4. La Geometria Frattale

Per secoli la geometria euclidea venne considerata l'unico metodo in grado di descrivere le forme che ci circondano. Tuttavia, fornire una descrizione geometrica delle forme presenti in natura, come lo schizzo di vernice, la frattura di una roccia, i lampi o i rami di un albero, risulta particolarmente complesso. A tal proposito, a partire dal 1800, vennero sviluppate nuove geometrie non euclidee, basate sulla modifica del V postulato di Euclide. Una fra queste è la *Geometria Frattale*. L'esistenza di queste forme, che Euclide aveva trascurato in quanto definite "prive di forma" condusse Mandelbrot ad addentrarsi nel campo dell'amorfo e a formalizzare nel 1975 una nuova geometria della natura, la *Geometria Frattale*.

“Why is geometry often described as cold and dry? One reason lies in its inability to describe the shape of a cloud, a mountain, a coastline, or a tree. Clouds are not spheres, mountains are not cones, coastlines are not circles, and bark smooth, nor does lightning travel in a straight line.”

(Benoit Mandelbrot, 1975)

In origine questa nuova geometria era considerata una sorta di "mostro" un po' come la pittura cubista nel 1900 [12]. Il termine "frattale" deriva dal latino *fractus* ovvero spezzato, contorto e irregolare e lo stesso Mandelbrot nel corso del tempo ha dato svariate definizioni di frattale [13]:

- una forma frammentata, spezzata e fortemente discontinua;
- un insieme per il quale la dimensione secondo Hausdorff eccede rigorosamente la dimensione topologica;
- una forma costituita da parti che sono simili al tutto.

In ogni caso i frattali sono forme dotate di: dimensione non intera (frazionaria), hanno una struttura intricata, hanno una costruzione geometrica basata sull'iterazione e sulla ripetizione in diverse scale dimensionali (auto-similarità) e sono difficilmente riproducibili con i metodi geometrico-matematici solitamente impiegati.

La loro principale caratteristica è la complessità, caratteristica che non perdono neanche quando sono sottoposti ad una variazione di scala. Se invece si effettua un ingrandimento di scala di un quadrato o di una qualunque forma della geometria euclidea, non si ottiene nessuna nuova informazione, cioè non si rileva nessun dettaglio.

Queste caratteristiche sono tipiche dei frattali deterministici cioè tutti quei frattali ottenuti con delle rigide regole costruttive. Tuttavia nella realtà non esistono oggetti perfetti, pertanto non esistono neanche i frattali perfetti (deterministici), ma i cosiddetti frattali casuali, di cui in natura si possono trovare vari esempi [14] (Fig. 2.4.1-2.4.2).

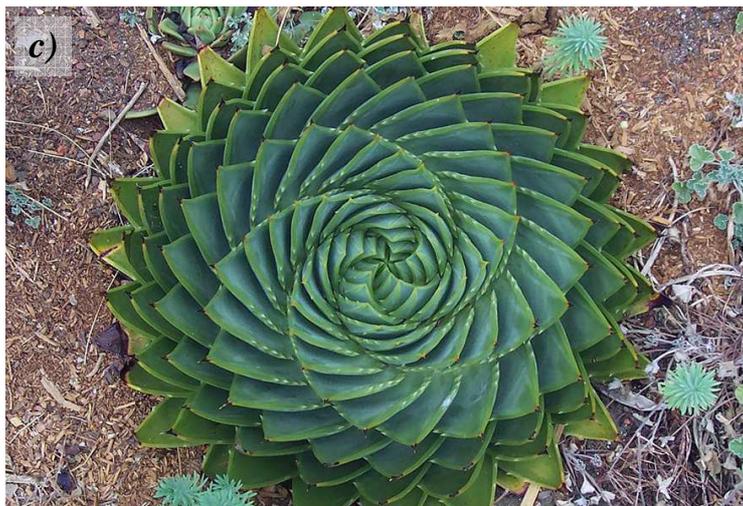


Fig. 2.4.1. Esempi di frattali casuali naturali: a) Dalia, b) Cavolo romano, c) Aloe polyphylla.



Fig. 2.4.2. Esempi di frattali casuali naturali: a) Cristallo di ghiaccio, b) Victoria amazonica, c) Fiore di velluto.

2.4.1. La dimensione frattale

Nella geometria euclidea le dimensioni sono intere, infatti un punto, una linea, un piano e un volume hanno rispettivamente dimensioni uguali a 0, 1, 2 e 3. La geometria frattale considera dimensioni frazionarie. Per comprendere questo concetto prendiamo ad esempio un foglio di carta, assimilabile ad una superficie, se lo accartocchiamo (Fig. 2.4.1.1) questo occuperà in parte uno spazio tridimensionale, pertanto la sua dimensione non sarà né quella di un piano né quella di un volume, ma sarà compresa tra 2 e 3 cioè tra una superficie e un volume.

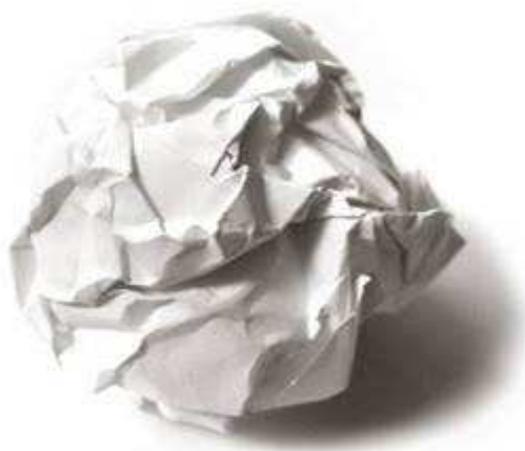


Fig. 2.4.1.1. Foglio di carta accartocciato.

La definizione di dimensione frattale (D_f) viene espressa con la seguente espressione

$$D_f = -\frac{\log(n)}{\log\left(\frac{1}{s}\right)} \quad (2.4.1.1)$$

dove n è il numero di coppie scalari della figura e s è il fattore di scala o di riduzione.

2.4.2. Dimensione di Hausdorff

Nella geometria frattale il concetto di dimensione risulta particolarmente importante. La dimensione è una misura che permette di descrivere in che modo l'oggetto riempie lo spazio nel quale si trova. La definizione di dimensione data da Felix Hausdorff nel 1918 è sicuramente la più importante, tuttavia è anche quella di più difficile applicazione dal punto di vista del calcolo.

Si consideri un sottoinsieme U di R^3 , il diametro di U è definito come il valore superiore delle distanze tra due elementi: $|U| = \sup\{|x - y| : x, y \in U\}$. Considerando un insieme F e

un δ -cover in modo che il diametro dei sottoinsiemi U sia al massimo uguale al δ -cover si verifica la sottostante situazione (Fig. 2.4.2.1) [15].



Fig. 2.4.2.1. Due tipologie per ricoprire un insieme F con due δ -cover [15].

Pertanto la dimensione di Hausdorff può essere espressa con le seguenti equazioni:

$$H^s(F) = \lim_{\delta \rightarrow 0} H_\delta^s(F) \quad (2.4.2.1)$$

$$H_\delta^s(F) = \inf \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} |U_i|^s : \{U_i\} \right\} \quad (2.4.2.2)$$

Oltre alla dimensione di Hausdorff esistono altre definizioni di dimensione, che vengono adoperate per la descrizione di particolari classi di insiemi, come le curve.

Considerando un insieme misurato con l'unità δ , si nota come questa misura cambi al cambiare del δ utilizzato. Ad esempio se l'insieme F , preso in considerazione, corrisponde ad una curva piana, la sua misura può essere data dal numero di *step* (di ampiezza δ) necessari per coprire la curva in esame.

Quindi per misurare, ad esempio, il perimetro della costa della Gran Bretagna è necessaria un'unità *step*, che viene diminuita quanto più precisa deve essere la misura del perimetro. Di conseguenza maggiore è il dettaglio, maggiore sarà il perimetro. Se si utilizza uno *step* di 320 km si avranno 7 unità e quindi un perimetro pari a 2240 km, mentre nel caso in cui lo *step* sia di 40 km si avranno 96 unità e un perimetro di 3840 km (Fig. 2.4.2.2). Raccogliendo i dati in un diagramma simile a quello in Fig. 2.4.2.3 si ottiene una retta, dalla cui pendenza si ricava una dimensione frattale pari a 1.24. Di conseguenza si può affermare che la dimensione di un insieme F è determinata da una legge di potenza, che descrive la proporzionalità tra il valore della misura e il numero di *step* crescenti, partendo da $\delta \rightarrow 0$.

Tale legge di potenza è equivalente alla definizione di dimensione frattale descritta precedentemente, in quanto $\delta \approx 1/s$, $M_\delta(F) \approx n$ e la dimensione frattale $D_f \approx s$.

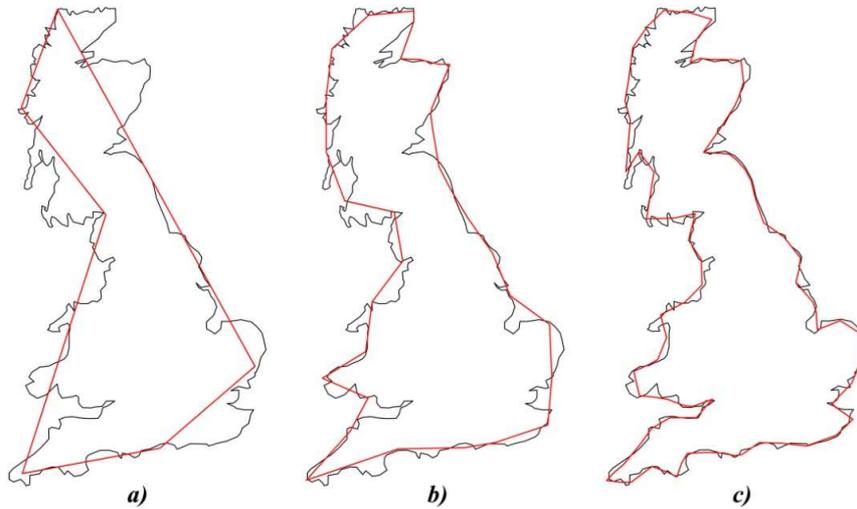


Fig. 2.4.2.2 Misura della costa della Gran Bretagna in tre differenti *step*.

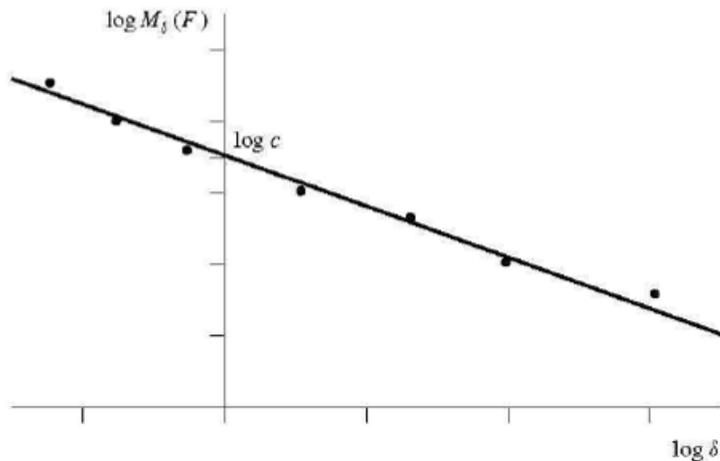


Fig. 2.4.2.3. Diagramma per l'ottenimento della dimensione frattale [15].

Uno dei metodi più utilizzati per calcolare la dimensione di un insieme è il *Box-counting*. Il procedimento consiste nel racchiudere l'oggetto in un *box*, ovvero se l'oggetto occupa il piano si racchiude in un rettangolo, se l'oggetto è tridimensionale in un parallelepipedo. Successivamente si costruisce in questo *box* una griglia con dimensione della maglia pari a δ e si indica con $N_\delta(F)$ il numero di elementi che costituisce la griglia. Pertanto cambiando il valore di δ si otterranno diversi valori per $N_\delta(F)$. Nella Fig. 2.4.2.4 è mostrato un esempio di *box-counting* della curva triadica di Kock. Quindi considerando un sottoinsieme non vuoto F di \mathbb{R}^3 e $N_\delta(F)$ come il numero

massimo di insiemi di diametro δ necessari per coprire F , allora il più basso e il più alto valore della dimensione del *Box-counting* [15] sono pari all'equazione:

$$\underline{\dim}_B F = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N_\delta(F)}{-\log \delta} \quad (2.5.5.3)$$

$$\overline{\dim}_B F = \overline{\lim}_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N_\delta(F)}{-\log \delta} \quad (2.5.5.4)$$

se i due valori coincidono si ottiene:

$$\dim_B F = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N_\delta(F)}{-\log \delta} \quad (2.5.5.5)$$

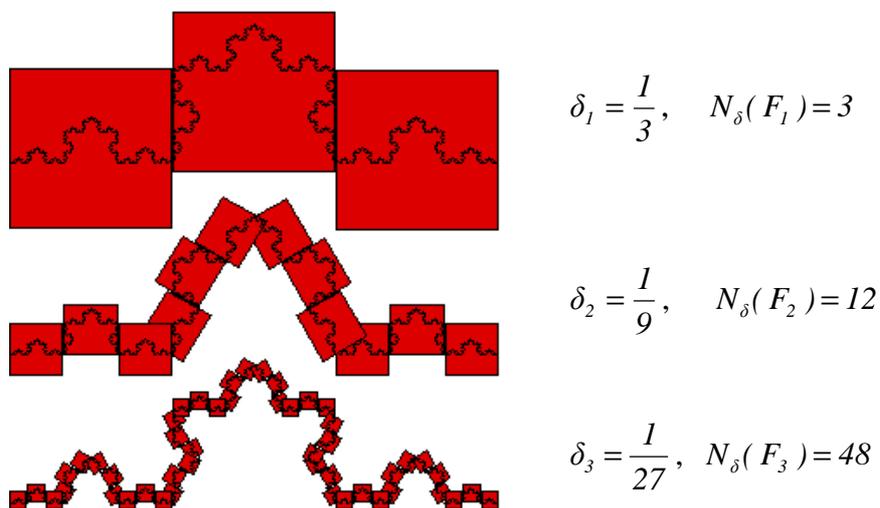


Fig. 2.4.2.4. Esempio di *Box-counting*.

2.4.3. Curva triadica e quadratica di Hegle Von Koch

Il matematico svedese Niels Fabian Von Koch è ricordato per l'ideazione, nel 1904, della cosiddetta *curva triadica* [16]. Il frattale consiste in un segmento suddiviso in tre parti uguali, dal quale viene rimosso il terzo medio e sostituito con i due lati di un triangolo equilatero [13]. Questa sostituzione viene ripetuta all'infinito su ogni segmento, fino all'ottenimento di una curva articolata e contorta. Invece, effettuando le relative sostituzioni su un triangolo equilatero si ottiene l'isola triadica o il cosiddetto *fiocco di neve* (Fig. 2.4.3.1). La particolarità di questo frattale è che è dotato di un perimetro infinito che limita un'area finita, quindi risulta decisamente differente da un cerchio o da un quadrato che possiedono un perimetro determinato.

Considerando la definizione di dimensione frattale, precedentemente data, la curva di Koch avrà una dimensione pari a $\log(4)/\log(3) = 1.26$ cioè un valore compreso tra la dimensione 1 di una linea e la dimensione 2 di una superficie della geometria euclidea. Da notare è che all'aumentare delle iterazioni i , la dimensione frattale non cambia.

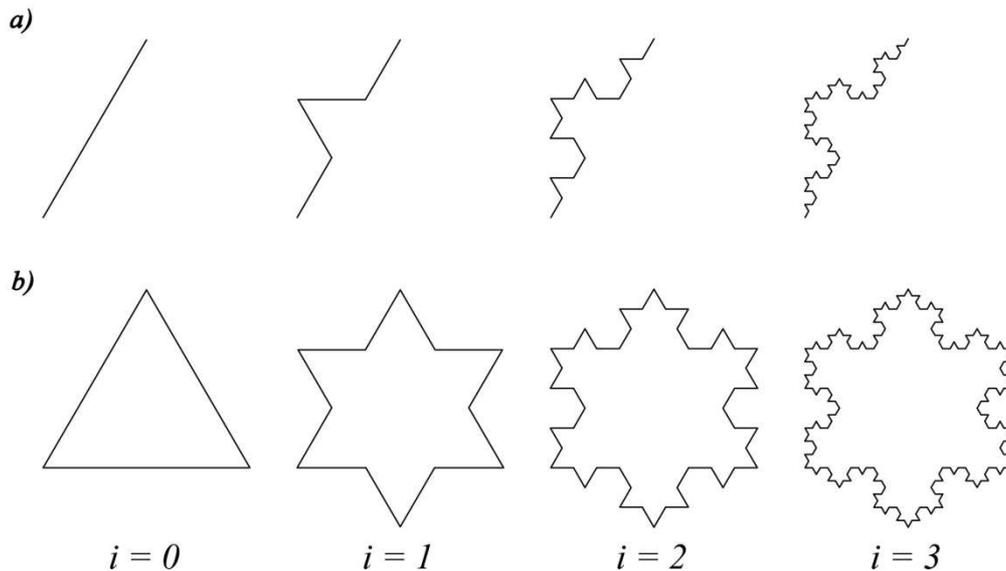


Fig. 2.4.3.1. a) Curva triadica di Koch, b) isola triadica di Koch, fino alla terza iterazione.

Koch realizzò altre varianti del *fiocco di neve*, una di queste è *l'isola quadratica*, che consiste in una curva costruita sui lati di un quadrato (Fig. 2.4.3.2). La dimensione frattale equivale al $\log(8)/\log(4) = 1.5$ quindi anche in questo caso avremmo un valore compreso tra la dimensione di una linea e di una superficie, della geometria euclidea.

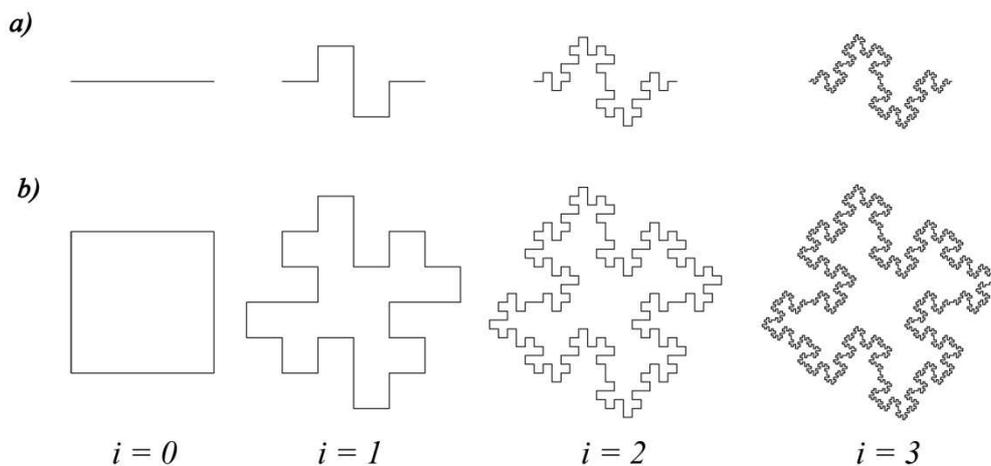


Fig. 2.4.3.2. a) Curva quadratica di Koch, b) isola quadrati di Koch, fino alla terza iterazione.

2.4.4. Il triangolo e il tappeto di Sierpinski

Uno dei frattali più noti è il triangolo di Sierpinski (o gerla di Sierpinski), ideato nel 1915 dal matematico polacco Waław Franciszek Sierpinski [17]. Il frattale consiste in un triangolo equilatero, suddiviso in 4 triangoli, dal quale viene rimosso ad esempio quello centrale, avente come vertici i punti medi dei lati del triangolo iniziale. Successivamente da ciascuno dei tre triangoli rimanenti si rimuove il triangolo centrale, creando nove triangoli più piccoli. Ad ogni iterazione successiva, da ogni triangolo rimasto si rimuove il triangolo centrale, creando un numero sempre maggiore di vuoti (Fig. 2.4.4.1).

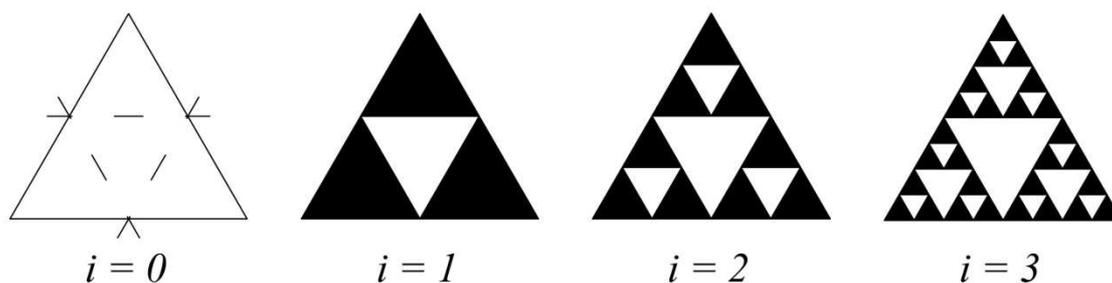


Fig. 2.4.4.1. Costruzione del triangolo di Sierpinski fino alla terza iterazione.

La dimensione frattale del triangolo di Sierpinski è uguale al $\log(3)/\log(2)=1.58$, pertanto la dimensione frattale è compresa tra la dimensione di una linea e di una superficie.

La costruzione del tappeto di Sierpinski (Fig. 2.4.4.2) è simile a quella dell'omonimo triangolo, infatti consiste in un quadrato suddiviso in nove quadrati, dal quale viene rimosso ad esempio quello centrale. Gli otto quadrati restanti sono un terzo del quadrato di partenza. Ad ogni iterazione successiva, la procedura viene ripetuta ricorsivamente su ogni quadrato rimanente, rimuovendo da ogni quadrato il quadrato centrale.

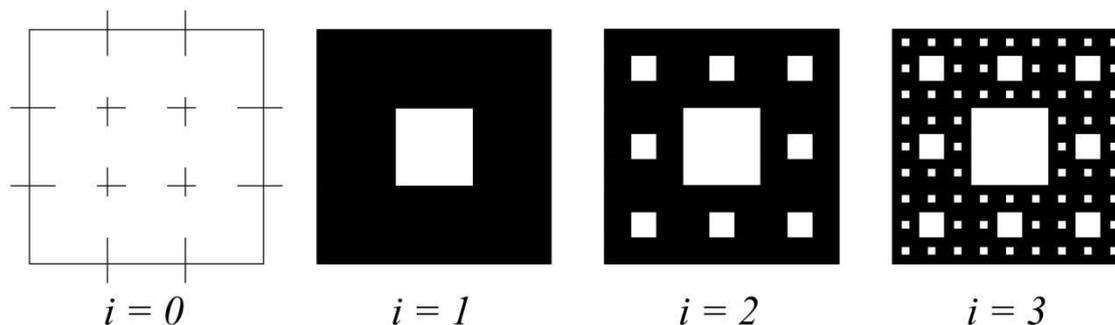


Fig. 2.4.4.2. Costruzione del tappeto di Sierpinski fino alla terza iterazione.

La dimensione frattale corrisponde a $\log(8)/\log(3)=1.89$ quindi una dimensione frattale compresa tra quella di una linea e quella di una superficie. Nel caso fossero stati

rimossi due quadrati dalla prima iterazione la dimensione frattale sarebbe stata pari a $\log(7)/\log(3)=1.89$.

2.4.5. Spugna di Menger

La spugna di Menger è un esempio di frattale tridimensionale ideato nel 1926 dal matematico americano Karl Menger. La costruzione inizia da un cubo, il cui lato viene diviso con un fattore 3 per ottenere 27 cubi più piccoli, sette dei quali vengono rimossi, il centrale di ogni faccia e il centrale dell'intero cubo (Fig. 2.4.5.1). Nella seconda iterazione i 20 cubi restanti vengono sottoposti alla stessa procedura e così via nelle iterazioni successive [12].

La spugna di Menger pur occupando uno spazio tridimensionale non lo riempie interamente, in quanto la struttura presenta un'elevata serie di aree vuote.

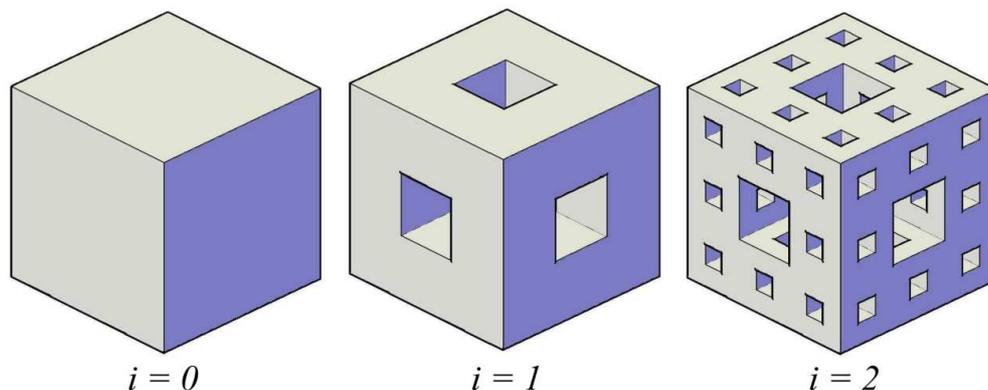


Fig. 2.4.5.1. Costruzione della spugna di Karl Menger.

Di conseguenza la dimensione frattale sarà maggiore di quella di un piano e inferiore a quella di un solido, quindi avrà un valore frazionario compreso tra due e tre. Infatti, la dimensione frattale del cubo di Menger corrisponde a $\log(27)/\log(3)=2.73$.

2.4.6. L'autosimilarità

I frattali sono figure geometriche autosimilari, cioè che si ripetono identiche a ogni scala di grandezza [18]. Questo si verifica perché i frattali non si basano su un'equazione, ma su un algoritmo ricorsivo che non viene applicato solo una volta ma all'infinito (Fig. 2.4.6.1). Questa proprietà viene chiamata anche *invarianza di scala* in quanto l'insieme risulta immutato ad ogni ingrandimento, cioè a qualunque scala venga osservato.

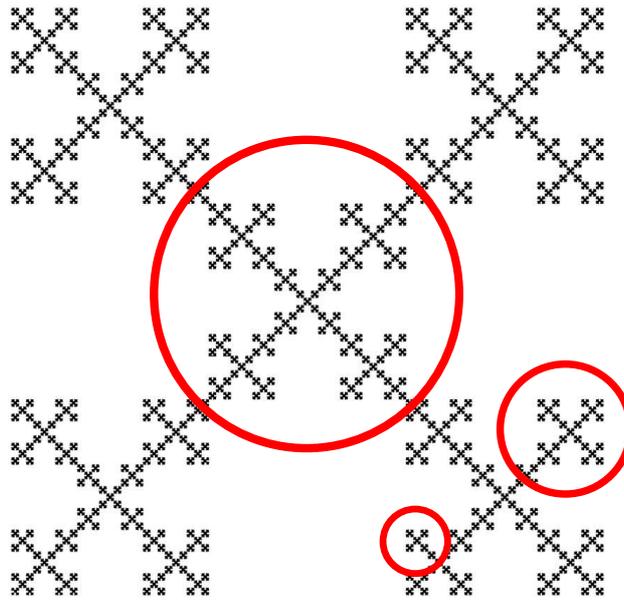


Fig. 2.4.6.1. Esempio di autosimilarità.

Tuttavia durante la costruzione si possono verificare alcune variazioni che danno origine alla cosiddetta *randomizzazione*. Nella curva di Koch si manifesta quando i lati del triangolo equilatero si sviluppano all'interno anziché all'esterno. Ovviamente un frattale casuale per definirsi tale, deve contenere elementi di casualità ad ogni livello di scala e ad ogni passo della costruzione deve essere introdotto un elemento di casualità. Questa variazione si ripete in tutte le scale secondo una logica differente, a volte disordinata che compromette l'autosimilarità (Fig. 2.4.6.2).

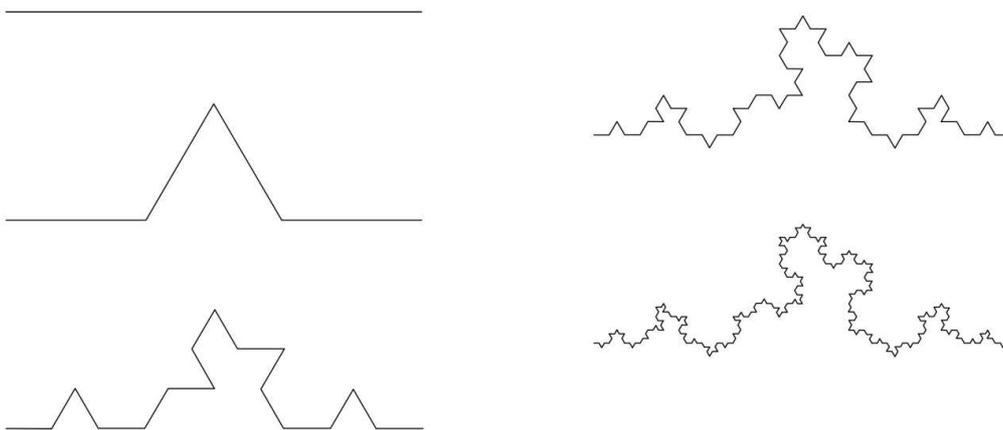


Fig. 2.4.6.2 Curva triadica di Koch randomizzata.

Pertanto i frattali si possono distinguere in deterministici, quando nel processo di costruzione del frattale la trasformazione è nota, oppure stocastici (o non deterministici) quando nel processo di costruzione del frattale interviene qualche parametro casuale.

Riferimenti bibliografici

- [1] A. Pichot, La nascita della scienza. Mesopotamia, Egitto, Grecia antica, Dedalo, Bari, 1993.
- [2] L. Hodgking, A history of mathematics: from Mesopotamia to modernity, Oxford University Press, Oxford, 2005.
- [3] A. Bonet, La scienza di Talete. Geometria, Filosofia, Fisica Astronomia, http://www.storiadellamatematica.it/La%20Scienza%20di%20Talete%2010_05_2010.pdf, 2010.
- [4] R. Trudeau, La rivoluzione non euclidea, Bollati Boringhieri, Torino, 1991.
- [5] R. Bonola, La geometria non euclidea, Zanichelli: Bologna, 1975.
- [6] N. Sala, G. Cappellato, Viaggio matematico nell'arte e nell'architettura, Franco Angeli, Milano, 2003.
- [7] M. Livio, La sezione aurea: Storia di un numero e di un mistero che dura tremila anni, BUR Rizzoli, Milano, 2003.
- [8] C. Boyer, Storia della matematica, Mondadori, Milano, 1980.
- [9] K. Devlin, I numeri magici di Fibonacci, BUR, Milano, 2011.
- [10] J. Conway, R. Guy, Il libro dei numeri, Hoepli, Milano, 1996.
- [11] L. Catastini, Matematica e arte: Forma del pensiero artistico, Springer, Milano, 2011.
- [12] B.B. Mandelbrot, The fractal geometry of nature. Freeman and Company, New York, (1982).
- [13] S.P. Ratti, Introduzione ai frattali in fisica, Springer, Milano, 2011.
- [14] C. Pickover, The pattern book: fractals, art and nature, World Scientific Publishing, Singapore, 1995.
- [15] K. Falconer, Fractal Geometry: Mathematical Foundations and Applications, Wiley, New York, 2003.
- [16] C. Bovil, Fractal Geometry in Architecture and Design, Springer, New York, 1996.
- [17] E. Maor, E. Jost, Beautiful Geometry, Princeton University Press: Princeton and Oxford, 2014.
- [18] J. Bassingthwaite, L. Liebovitch, B. West, Fractal Physiology, Published for the American Physiological Society by Oxford University Press, New York, 1994.

3

Modellazione frattale delle microstrutture porose

3.1. Applicazioni della geometria frattale alla scienza dei materiali

La porosità è una *componente non componente* dei materiali che influisce sulle loro proprietà fisico-chimiche. Per una loro comprensione è necessario correlarle alle caratteristiche delle microstrutture. Tuttavia comprendere come è articolata la struttura porosa di un materiale e capire soprattutto come questa influisca sulle loro proprietà non è affatto semplice, in quanto la porosità deve essere intesa dal punto di vista della frazione dei vuoti, della forma, della distribuzione dimensionale, della superficie specifica e della tortuosità dei pori.

In passato è stata studiata in maniera approfondita l'influenza della porosità, intesa come frazione dei vuoti, sulle proprietà dei materiali, senza dare però particolarmente importanza alla distribuzione dimensionale dei pori [1]. In letteratura si riscontrano alcuni tentativi che propongono dei modelli analitici con fattori empirici, i quali risultano di difficile generalizzazione sulle diverse classi di materiali. Questa limitazione è plausibilmente dovuta alla difficoltà che, ancora oggi, si incontra nel rappresentare la microstruttura dei materiali da un punto di vista geometrico. Ad esempio, anche per le forme presenti in natura come una nuvola, una montagna o le coste di un'isola è difficile dare una descrizione geometrica. Questo fatto ha condotto Mandelbrot a indagare nel campo dell'irregolare, portandolo a formalizzare nel 1975 la Geometria Frattale (descritta nel Capitolo 2). Infatti, attraverso questa disciplina è possibile descrivere geometricamente la complessità delle forme esistenti in natura [2].

La proposizione della geometria frattale è abbastanza recente, e a partire dagli anni '80 viene impiegata nel campo della Scienza dei Materiali per lo studio dei suoli delle superfici e in generale per la correlazione tra microstruttura e proprietà.

Una delle prime applicazioni nello studio dei materiali lapidei porosi è stata quella di Katz e Thompson [3], i quali dimostrano che l'arenaria ha una struttura porosa con caratteristiche frattali. Altre applicazioni sono state relative allo studio delle superfici e della rugosità dei materiali. Ad esempio Avnir et al. [4] determinano la dimensione frattale della superficie specifica di differenti materiali, tramite l'analisi BET, in particolare determinano delle dimensioni frattali comprese tra 2 e 3, ad esempio, 1.95 per il periclasio, 2.02 e 2.21 per il quarzo, 2.59 per l'ossido di ferro, dei valori compresi tra 2.16 e 2.97 per sei tipologie di rocce carbonatiche e 3 per il gel di silice.

Bouchaud et al. [5] studiano invece le superfici di frattura di una lega di alluminio, sottoposta a quattro differenti trattamenti termici. La superficie di rottura è analizzata con la tecnica della microscopia elettronica a scansione, dalla quale determinano la dimensione frattale delle superfici fratturate. Le dimensioni frattali risultano simili tra loro (~ 2.2), nonostante i materiali abbiano differenti resistenze alla rottura per effetto dei diversi trattamenti termici.

Wilson [6] applica la *X-ray scattering technique* per dimostrare che la superficie delle paste cementizie ha caratteristiche frattali. Invece Mecholsky et al. [7] analizzano le superfici di frattura dell'allumina e del vetro ceramico di zinco silicato, attraverso la dimensione frattale, calcolata con l'approccio del *fracture profile analysis* (FPA) basata

sul metodo di Fourier e attraverso il metodo *slit island analysis* (SIA) ossia la misura del perimetro della frattura.

Negli anni '90 alcuni lavori di rilevante importanza sono stati quelli di Diamond et al. [8] per dimostrare che anche il sistema poroso delle paste cementizie presenta caratteristiche frattali; di Schlueter et al. [9] i quali studiano la correlazione tra la permeabilità all'acqua delle rocce sedimentarie e la dimensione frattale dei pori, determinata mediante analisi d'immagine; di Perrier et al. [10] che sviluppano un modello frattale generalizzato, basato sul tappeto di Sierpinski, per modellare le strutture porose dei suoli. Ancora più recentemente, dal 2000 ad oggi, alcuni lavori di spicco sono stati quelli di Xu et al. [11] per lo studio della porosità e della permeabilità all'acqua dei suoli, attraverso l'analisi della dimensione frattale calcolata da misure porosimetriche; di Arandigoyen et al. [12] che analizzano la microstruttura di differenti malte cementizie prendendo in esame la porosità, la distribuzione dimensionale dei vuoti e la dimensione frattale; di Pia e Sanna [13] che portano avanti uno studio teorico sulla variazione della conducibilità termica in funzione della variazione della distribuzione dimensionale dei pori; di Huai et al. [14] che generano diversi tipi di frattali per la modellazione delle microstrutture porose e per simulare il trasferimento di calore. I valori da loro ottenuti sono confrontati con i risultati ottenuti da altri modelli, presenti in letteratura, che utilizzano parametri empirici. Gli autori inoltre evidenziano l'importanza della porosità, ma soprattutto della distribuzione dimensionale dei pori per la determinazione della conducibilità termica. Un altro lavoro di rilevante importanza è quello di Cai et al. [15] che generano un modello frattale per la descrizione della cinetica di assorbimento capillare sviluppando una procedura per ricreare la tortuosità dei pori capillari dei materiali.

La geometria frattale può essere anche uno strumento per analizzare la cinetica del degrado e la correlazione tra microstruttura e proprietà di materiali degradati, in quanto la microstruttura porosa e di conseguenza le proprietà di un materiale variano in funzione dell'avanzamento dello stato di deterioramento [16]. Ad esempio, Pèrez et al. [17] studiano il degrado delle rocce calcaree attraverso la variazione della dimensione frattale della microstruttura porosa, determinata con la tecnica MIP. Da questa analisi risulta un incremento della dimensione frattale delle rocce degradate rispetto a quelle non degradate. Infatti, i campioni non degradati presentano una dimensione frattale pari a 2.40, contro un valore di 2.60 per i campioni degradati.

La geometria frattale quindi, dagli anni '80 ad oggi ha riscosso un grande interesse nella Scienza dei Materiali, in particolare nello sviluppo di modelli per lo studio delle microstrutture porose, della rugosità superficiale, del degrado e per la previsione delle proprietà dei materiali.

In questo capitolo viene presentato l'*Intermingled Fractal Units' model*, un modello frattale per la simulazione della microstruttura dei materiali porosi. Partendo dal dato sperimentale porosimetrico, il modello permette di calcolare il numero di vuoti per ogni *range* dimensionale di pori e di ricostruire la distribuzione dimensionale dei vuoti del materiale in esame, che viene poi confrontata con quella sperimentale.

3.2. Intermingled Fractal Units' model

In questo lavoro di Tesi viene proposto un modello basato sui concetti della geometria frattale, chiamato *Intermingled Fractal Units' model* (IFU). Questo modello si basa sul frattale conosciuto con il nome di *tappeto di Sierpinski*.

Per la costruzione di questa figura geometrica (Fig. 3.2.1) si considera un quadrato i cui lati vengono divisi secondo un fattore $F = 3$, ottenendo in questo modo 9 sub-quadrati, dei quali ad esempio si sottrae il centrale.

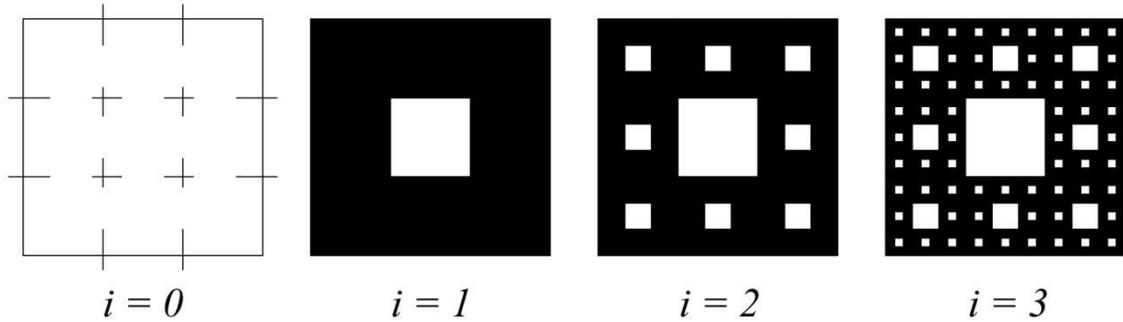


Fig. 3.2.1. Costruzione del tappeto di Sierpinski ad un quadrato, fino alla terza iterazione.

A questo punto, i lati degli 8 sub-quadrati rimasti vengono nuovamente suddivisi secondo il medesimo fattore $F = 3$ e in ciascuno di questi viene sottratto il quadrato centrale. Come possiamo notare, nella Fig. 3.2.1, ad ogni iterazione ($i = 1, 2, 3$) si genera una nuova classe di vuoti caratterizzata da dimensione e quantità proprie.

La dimensione frattale (D_f) del tappeto di Sierpinski, alla prima iterazione, corrisponde al rapporto logaritmico tra gli 8 quadrati restanti e il fattore di scala 3.

$$D_f = \frac{\log(8)}{\log(3)} = 1.89 \quad (3.2.1)$$

Questo valore si mantiene costante al procedere delle iterazioni. In un tappeto di Sierpinski il numero di pori per una certa iterazione i è dato dalla seguente formula:

$$N_{pori} = F^{iD_f} (F^{2-D_f} - 1) \quad (3.2.2)$$

Quindi, se prendiamo in considerazione un tappeto di Sierpinski a un poro e nel caso: $i=2, F=3, D_f=1.89$, allora $N_{pori} = 3^{2 \cdot 1.89} (3^{2-1.89} - 1) = 8$ cioè il numero di pori generati alla seconda iterazione. Oltre alla costruzione deterministica del tappeto di Sierpinski, appena descritta, esiste la possibilità di generare un tappeto nel quale alcuni quadrati non partecipano al processo di iterazione, chiamati *solid forever*. Nella Fig. 3.2.2 viene mostrato il caso di un tappeto dal quale alla prima iterazione viene rimosso un quadrato, mentre alla seconda iterazione solo sei sub-quadrati partecipano al processo iterativo e i due sub-quadrati restanti rimangono *solid forever*.

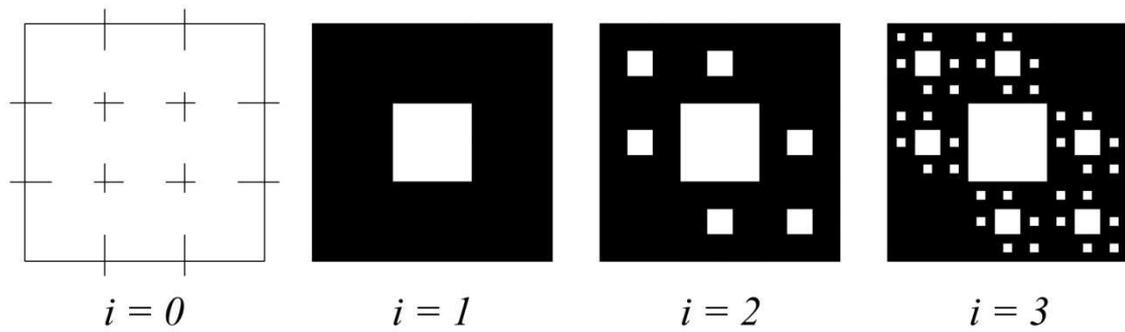


Fig. 3.2.2. Tappeto di Sierpinski con un quadrato alla prima iterazione e sei sub-quadrati iterati e due *solid forever* alla seconda iterazione.

Il tappeto di Sierpinski può essere costruito con diverse configurazioni, ad esempio con la sottrazione di 1, 2 e 3 quadrati alla prima iterazione, a ciascuna delle quali corrisponde una distribuzione dimensionale dei vuoti diversa, ma monotonicamente crescente [18]. Nella Fig. 3.2.3 è mostrato l'esempio di tre differenti configurazioni del tappeto di Sierpinski ($S1$, $S2$ e $S3$) con le rispettive distribuzioni dimensionali dei vuoti.

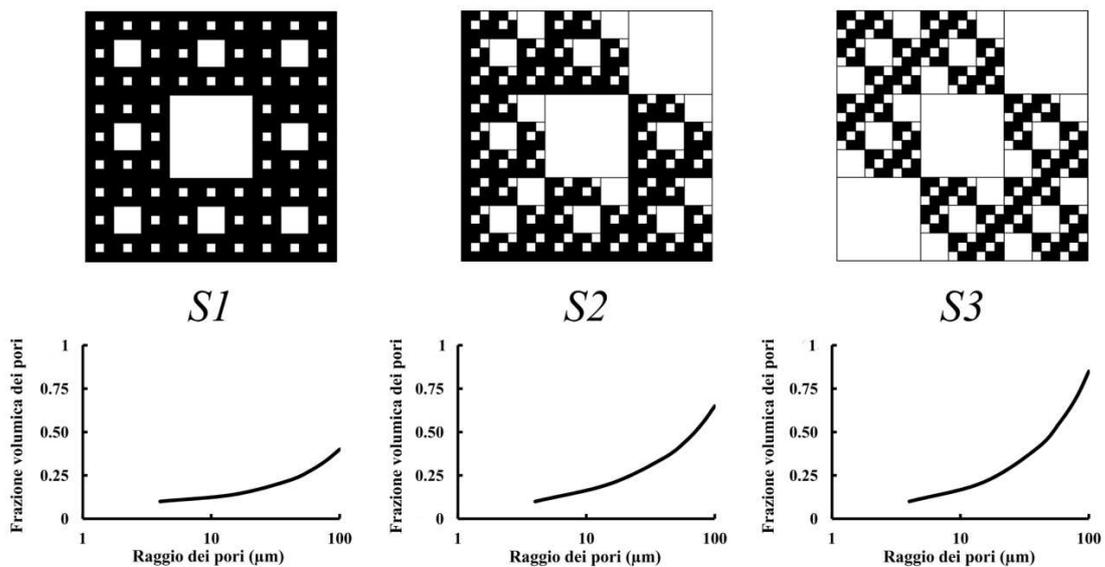


Fig. 3.2.3. Tre configurazioni del tappeto di Sierpinski alla terza iterazione con la rimozione di 1 ($S1$), 2 ($S2$) e 3 ($S3$) quadrati e le rispettive distribuzioni dimensionali dei vuoti.

Tuttavia i materiali porosi possono avere delle distribuzioni dimensionali dei vuoti più articolate, le quali non possono essere riprodotte con un solo tappeto [18]. La Fig. 3.2.4 mostra alcuni esempi di distribuzioni dimensionali dei pori con dei *range* di raggi più o meno ampi e con uno o più massimi.

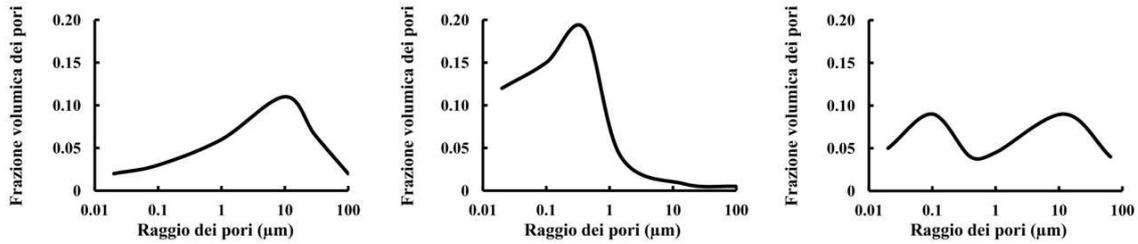


Fig. 3.2.4. Distribuzioni dimensionali dei vuoti di alcuni materiali reali.

Queste distribuzioni dimensionali dei pori non sono frattali e quindi non possono essere descritte con l'utilizzo del tappeto di Sierpinski. Tale situazione rappresenterebbe un limite per la modellazione delle microstrutture non tipicamente frattali, tuttavia per ovviare a questo problema è necessario proporre una procedura che consiste nel modellare distribuzioni dimensionali dei pori adottando n unità (tappeti di Sierpinski) di differenti dimensioni e quantità, così da riprodurre in maniera affidabile la microstruttura dei vuoti dei sistemi sperimentali [19–21].

Questa procedura prende il nome di *Intermingled Fractal Units' model* (IFU).

Generalmente l'IFU è costituito da due unità, un'unità A e un numero variabile di unità B (n_B), che viene calcolato con la seguente equazione:

$$n_B = \frac{(A_{Ap} - \varepsilon \cdot A_A)}{(\varepsilon \cdot A_B - A_{Bp})} \quad (3.2.3)$$

in cui ε è la frazione dei vuoti mentre A_A , A_B , A_{Ap} e A_{Bp} sono rispettivamente le aree totali delle due unità e le aree dei pori delle unità A e B che costituiscono l'IFU. La capacità dell'IFU di riprodurre le microstrutture è garantita dall'affiancamento di più unità, differenti per dimensione e quindi per *range* dei vuoti considerati, ed eventualmente per dimensioni frattali, distribuzioni dimensionali dei pori e porosità, intesa come frazione dei vuoti. In questo modo si ottiene una flessibilità del modello, tale da renderlo particolarmente performante nei confronti delle più diverse configurazioni sperimentalmente riscontrabili.

Il valore della frazione volumica dei pori può essere controllato aggiungendo alle unità della superficie non porosa, definita *filled surface* oltre al *solid forever* precedentemente descritto. Bisogna inoltre sottolineare che il numero delle iterazioni di ciascuna unità dipende dalla frazione dei vuoti, dal *range* dei pori e in generale da tutte le caratteristiche porosimetriche sperimentali del materiale in esame.

La Fig. 3.2.5 mostra un esempio di IFU costituito dall'unione di un'unità A , n_B unità B e dalla superficie non porosa.

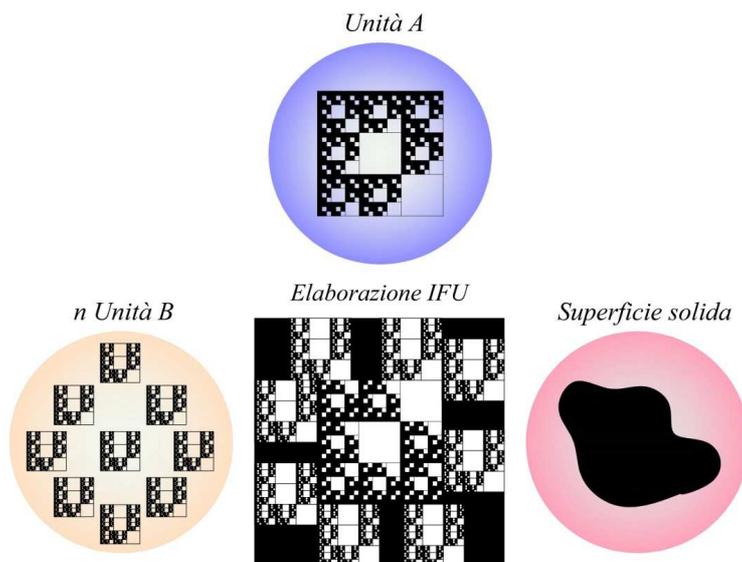


Fig. 3.2.5. Costruzione dell'IFU con un'unità A a tre pori, n_B unità B a due pori e della superficie solida.

I materiali reali hanno però una struttura disordinata, pertanto la microstruttura di ogni unità viene randomizzata usando le diverse configurazioni di un tappeto di Sierpinski [22]. La Fig. 3.2.6 mostra un esempio di randomizzazione di un tappeto di Sierpinski a due vuoti (alla prima iterazione), creato con le uniche due possibili configurazioni, cioè con tappeti a due pori disposti in linea o non in linea fra loro.

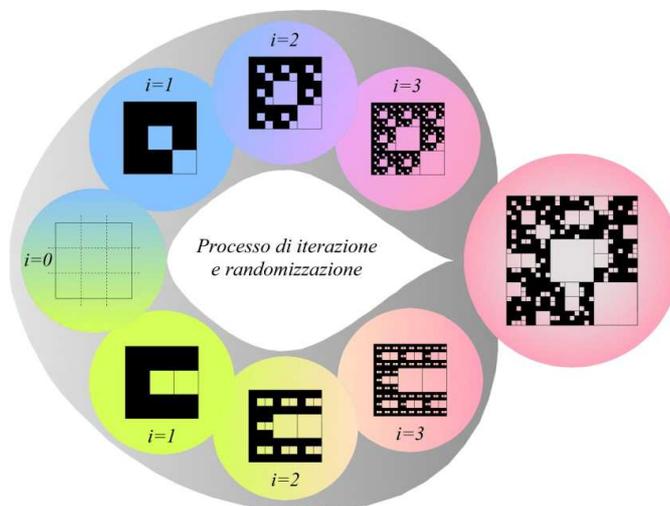


Fig. 3.2.6. Randomizzazione con due combinazioni di tappeti di Sierpinski a due pori.

In base alla complessità della distribuzione dimensionale dei vuoti sperimentale, ad esempio se è costituita da uno o più massimi, la microstruttura può essere riprodotta usando anche più di due unità frattali. La Fig. 3.2.7 mostra due esempi di simulazione della microstruttura porosa attraverso l'utilizzo di tre unità (un'unità A , n_B unità B , n_C unità C e superficie solida) e quattro unità (un'unità A , n_B unità B , n_C unità C , n_D unità D e l'aggiunta della superficie non porosa). In questo caso è stata utilizzata una variante

del tappeto di Sierpinski, nella quale le unità sono state costruite con pori circolari e non quadrati.

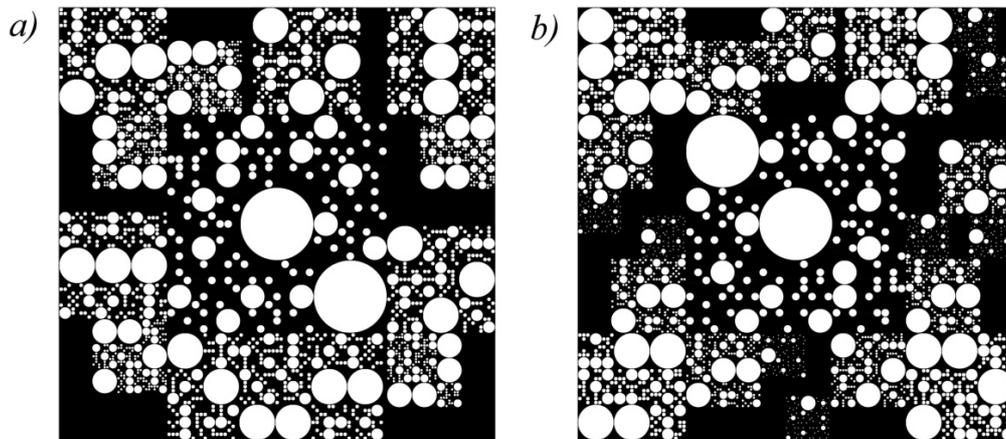


Fig. 3.2.7. Esempi di IFU per la simulazione della microstruttura di un materiale poroso: a) con tre unità frattali, b) con quattro unità frattali.

La tridimensionalità del modello è ottenuta con l'estrusione del tappeto di Sierpinski per una lunghezza L_0 . In questo modo la dimensione frattale nello spazio di ogni singola cella è identica a quella bidimensionale, maggiorata di una unità (es. $D_f = 1.89$ nel piano, $D_f = 2.89$ nello spazio).

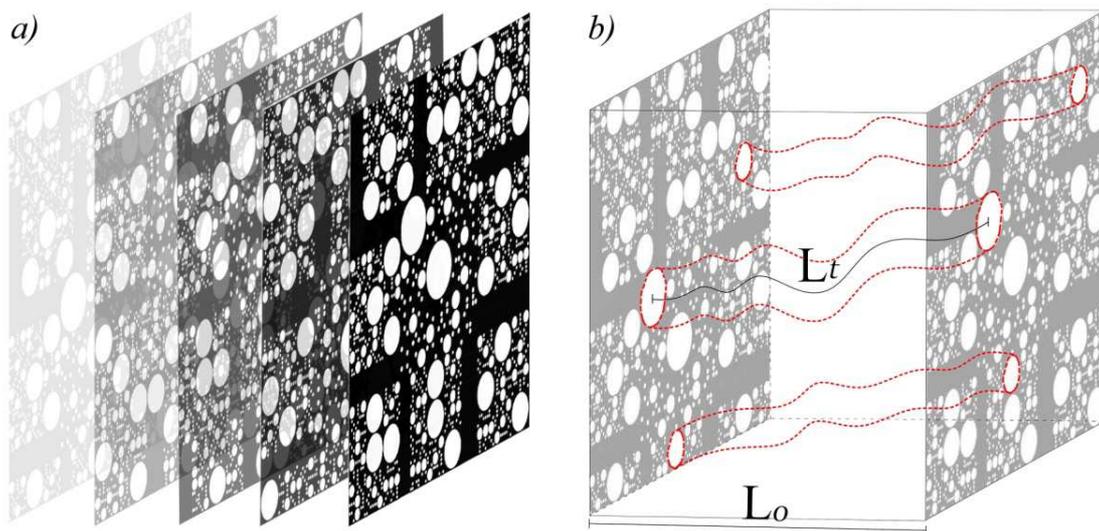


Fig. 3.2.8. Tappeto di Sierpinski estruso con pori tortuosi.

Inoltre, come mostrato nella Fig. 3.2.8, i capillari hanno una loro tortuosità che è calcolata attraverso una specifica procedura analitica che andremo ad approfondire nella parte inerente il flusso dei fluidi nei mezzi porosi.

Il solido tridimensionale conseguente è il risultato dell'affiancamento di varie sezioni tutte indipendentemente rappresentative delle caratteristiche porosimetriche del sistema studiato.

Pertanto riassumendo attraverso la Fig. 3.2.9 la procedura per la simulazione delle microstrutture porose con l'*Intermingled Fractal Units' model*, le varie fasi sono:

- effettuare prove porosimetriche per ottenere la distribuzione dimensionale dei pori, la porosità, la superficie specifica, ecc.;
- costruire l'IFU attraverso il *mix* dell'unità *A*, delle n_B unità *B* e se necessario della superficie non porosa (*filled surface*);
- confrontare le distribuzioni dimensionali dei pori sperimentali e quelle calcolate dal modello IFU.

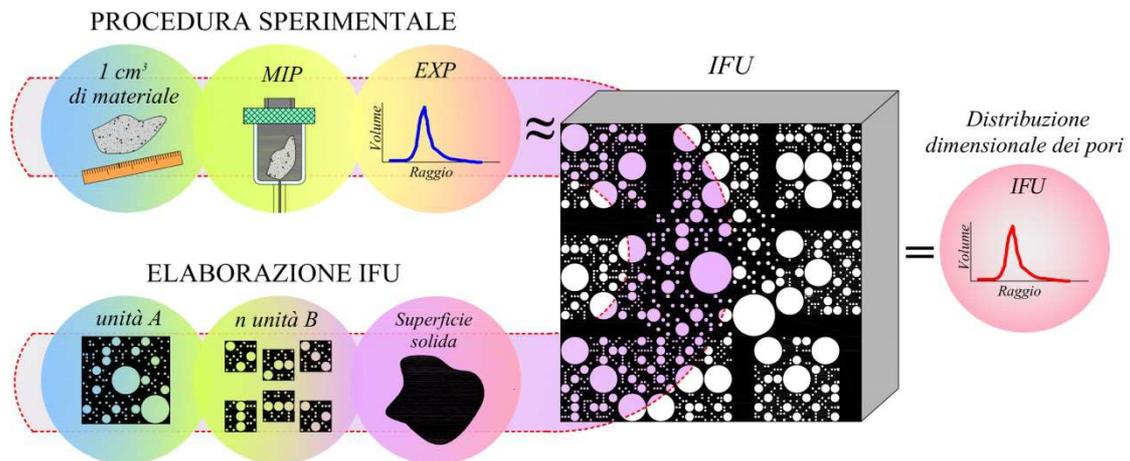


Fig. 3.2.9. Procedura IFU per la simulazione della microstruttura porosa. La fase iniziale consiste nella determinazione della distribuzione dimensionale dei pori attraverso la porosimetria ad intrusione forzata di mercurio, che necessita di circa 1 cm³ di materiale. Successivamente viene costruito l'IFU, cioè la microstruttura del materiale, realizzato affiancando le diverse unità frattali e la superficie solida. Infine, la distribuzione dimensionale dei pori dell'IFU viene confrontata con quella sperimentale.

In questa ricerca l'Intermingled Fractal Units' model viene applicato su differenti categorie di materiali: pietre calcaree, materiali a base di terra, ceramici tradizionali, ceramici avanzati e materiali leganti.

3.3. Simulazione della microstruttura porosa delle rocce calcaree

La simulazione della microstruttura porosa dei materiali naturali è stata applicata a due rocce calcaree biomicritiche. Le rocce in questione sono una pietra proveniente dalla zona di Cagliari e una pietra proveniente dalla zona di Lecce. Entrambe le rocce hanno un'elevata porosità compresa tra il 20 e il 40%.

3.3.1. Pietra di Cagliari

La pietra calcarea di Cagliari è una pietra facilmente lavorabile ed è stata ampiamente adoperata nell'edilizia storica. Tuttavia è particolarmente suscettibile agli agenti atmosferici che influiscono sulla sua durabilità. L'attività estrattiva del materiale fu particolarmente attiva dai tempi dei punici fino al secondo dopoguerra e viene localmente chiamata "pietra cantone". Tale roccia è essenzialmente caratterizzata da calcite, quarzo e argille. Nella Fig. 3.3.1.1 viene mostrata la microstruttura del materiale, in particolare la microscopia ottica (MO) e la microscopia elettronica a scansione (SEM), dalle quali si può notare la morfologia della microstruttura.

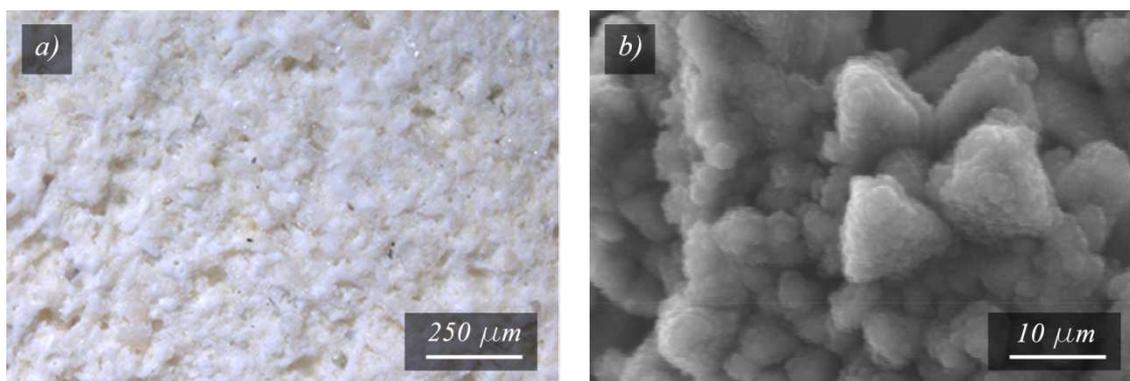


Fig. 3.3.1.1. Microstruttura della calcarenite: *a*) microscopia ottica a 200 μm , *b*) microscopia elettronica a scansione a 10 μm .

La distribuzione dimensionale dei pori (Fig. 3.3.12) è stata determinata mediante la tecnica dell'intrusione forzata di mercurio (MIP), con lo strumento AutoPore IV 9500 della Micrometrics. I campioni di circa 1.6-2.4 g, prima dell'analisi porosimetrica, sono stati essiccati in stufa per 24h a 60°C fino al raggiungimento del peso costante. Successivamente, ciascun campione è stato inserito in un penetrometro e collocato nella camera a bassa pressione di mercurio e infine in quella ad alta pressione a 413MPa. Nella Tabella 3.3.1.1 sono indicate la porosità, la superficie specifica, la densità e il raggio medio di alcuni campioni, in particolare dei provini denominati A, B, C e D.

Tabella 3.3.1.1. Parametri microstrutturali dei campioni A, B, C e D della pietra di Cagliari.

Parametri	A	B	C	D
Porosità aperta (%)	35.90	32.85	33.09	36.00
Superficie specifica (m ² /g)	0.50	0.51	0.28	0.39
Densità (g/cm ³)	1.53	1.64	1.51	1.65
Raggio medio (μm)	1.87	1.23	1.49	1.53

La modellazione della microstruttura della pietra cantone è stata effettuata utilizzando due unità frattali: un unità A e n_B unità B . Nella Tabella 3.3.1.2 sono riportati i dati di modellazione, in particolare: la dimensione frattale (D_f), il raggio massimo (R_{max}), il raggio minimo (R_{min}), il numero di iterazioni, il numero di *solid forever* e la superficie solida. Mentre la Fig. 3.3.1.2 mostra l'accordo tra le distribuzioni dimensionali dei pori calcolate dal modello (linea tratteggiata rossa) e quelle sperimentali (linea blu). Inoltre è importante notare che il R_{max} , il R_{min} e il numero di iterazioni i dipendono dai dati sperimentali.

Tabella 3.3.1.2. Dati di modellazione dei sistemi A, B, C e D della calcarenite: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ε).

	A	B	C	D
D_f	1.89	1.89	1.89	1.89
n	1	1	1	1
Unità A R_{max} (μm)	44	44.81	44.73	44.77
<i>Iterazione</i>	7	7	7	7
R_{min} (μm)	0.02	0.02	0.02	0.02
<i>Solid forever</i>	5	6	5	5
D_f	1.77	1.77	1.77	1.77
n	2313	2549	2792	2792
Unità B R_{max} (μm)	1.63	1.66	1.66	1.66
<i>Iterazione</i>	4	4	4	4
R_{min} (μm)	0.02	0.02	0.02	0.02
<i>Solid forever</i>	2	2	2	2
<i>Superficie solida</i> (μm ²)	$3.32 \cdot 10^4$	$7.08 \cdot 10^4$	$8.32 \cdot 10^4$	$4.84 \cdot 10^4$
$\varepsilon_{exp} / \varepsilon_{calc}$	0.36/0.36	0.33/0.33	0.33/0.33	0.36/0.36

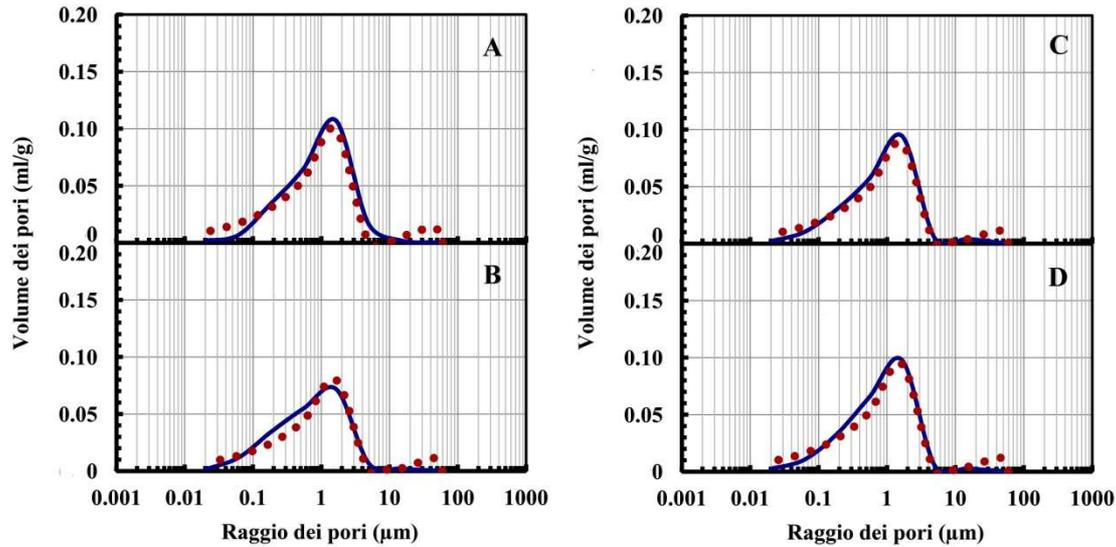


Fig. 3.3.1.2. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) dei campioni di calcarenite A-D.

3.3.2. Pietra Leccese

Il modello è stato applicato anche sulla Pietra Leccese, naturale (NT-PL) e trattata (TT-PL) con un protettivo idrofobico che consente la permeabilità al vapore.

Il materiale è caratterizzato da un elevato grado di porosità, per questo risulta sensibile al degrado prodotto dagli agenti atmosferici, in particolare dovuti alla risalita capillare dell'acqua. La Pietra Leccese è un calcare di colorazione giallo-bianco, ricco di fossili (conchiglie e alghe), granuli di glauconite e noduli fosfatici. I bioclasti hanno una dimensione di circa 150 µm e la matrice micritica è costituita da minerali argillosi [23].

Il protettivo è caratterizzato dai seguenti componenti: trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA), monomero di metacrilato di *trimetossipropilsilano* (MEMO), *vinylterminated polidimetilsilossano* (VT PDMS), *3-mercaptopropil trietossisilano* (MPTS), *tetraethoxysilane* (TEOS) e *irgacure* 819.

La sintetizzazione del protettivo è avvenuta creando inizialmente una miscela di MEMO, TEOS, acqua e HCl come catalizzatore per la reazione di idrolisi. Infine alla miscela sono stati aggiunti TMPTMA, MPTS e *irgacure* 819 [24–26]. Prima dell'applicazione del protettivo, i campioni sono stati lavati in acqua demineralizzata ed essiccati in stufa a 60°C per una settimana e poi conservati in un essiccatore con gel di silice a U.R. al 15%. L'applicazione del prodotto sui campioni è avvenuta tramite pennello, i quali sono stati successivamente esposti per 6h all'azione di una lampada a raggi UV, con intensità radiante sulla superficie trattata di 9.60 µW/mm². Il protettivo penetra all'interno del materiale per una profondità di circa 3mm.

Nella Fig. 3.3.2.1 è mostrato il confronto delle analisi SEM di un campione non trattato e trattato superficialmente. Dalle immagini si evince che il protettivo è uniformemente

distribuito sulla superficie, non altera la rugosità e la porosità non appare drasticamente diminuita [27].

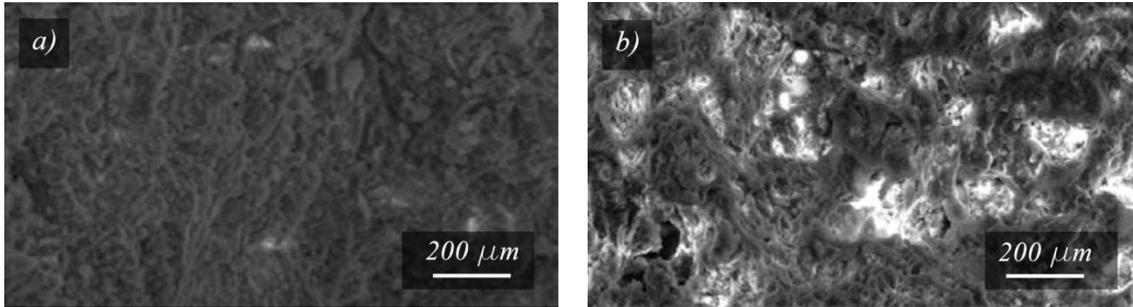


Fig. 3.3.2.1. Immagini SEM della Pietra Leccese: a) non trattata, b) trattata superficialmente [27].

Sul materiale è stato misurato anche l'angolo di contatto, con un *First Ten Angstrom FTA 1000 Quick Start*. L'analisi è stata effettuata seguendo le indicazioni della NORMAL 33/89, in una camera a temperatura controllata e utilizzando acqua distillata. Sulla pietra naturale, a causa del rapido assorbimento dell'acqua, non è stato possibile svolgere la misurazione, mentre sulla pietra trattata, dopo una settimana dall'applicazione del prodotto, è stato registrato un valore di 128.8° [26].

Le porosità e le distribuzioni dimensionali dei pori (Fig. 3.3.2.2) sono state determinate con lo strumento *Thermo Scientific Pascal 440*, applicando una pressione massima di 400 MPa. La Pietra Leccese naturale ha una porosità del 33% e un raggio medio di $4.1 \mu\text{m}$, mentre il campione trattato ha una porosità del 22% e un raggio medio di $4.8 \mu\text{m}$. Nella distribuzione dimensionale dei pori della pietra non trattata (Fig. 3.3.2.2 NT-PL, linea blu) si può notare che i pori con raggio $3 \mu\text{m}$ raggiungono il picco di volume massimo, mentre nella pietra trattata (Fig. 3.3.2.2 TT-PL, linea blu) il picco è raggiunto dai pori di raggio $2 \mu\text{m}$. Questo leggero spostamento della distribuzione dimensionale dei pori verso i vuoti di dimensione più piccola è dato dall'effetto di rivestimento superficiale dei pori del protettivo.

Il raggio medio dei pori, prima e dopo il trattamento, è stato stimato applicando anche l'equazione di Washburn:

$$\frac{W(t)}{A} = \varepsilon \rho \sqrt{\frac{r \gamma \cos \theta}{2 \mu}} \cdot t \quad (3.3.2.1)$$

dove $W(t)$ è la massa di acqua assorbita, A è la superficie del campione (25 cm^2), ε è la porosità del campione, ρ , γ e μ sono rispettivamente la densità, la tensione superficiale e la viscosità dell'acqua a 20°C , mentre θ è l'angolo di contatto. Per il campione non trattato, il raggio medio dei pori (calcolato con l'eq. 3.3.2.1) equivale a $4.3 \mu\text{m}$, quindi in accordo con il dato ottenuto dalla prova MIP, mentre il raggio medio del campione trattato è $3.9 \mu\text{m}$.

La modellazione della microstruttura è stata effettuata utilizzando due unità frattali: un'unità A e n_B , unità B . Nella Tabella 3.3.2.1 sono riportati i dati di modellazione, in particolare: la dimensione frattale (D_f), il raggio massimo (R_{max}), il raggio minimo (R_{min}), il numero di iterazioni, il numero di *solid forever* e la superficie solida. Inoltre, la Fig. 3.3.2.2 mostra l'accordo tra le distribuzioni dimensionali dei pori calcolate dal modello (linea tratteggiata rossa) e quelle sperimentali (linea blu).

Tabella 3.3.2.1. Dati di modellazione dei sistemi NT-PL e TT-PL della Pietra Leccese: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ε).

	NT-PL	TT-PL	
Unità A	D_f	1.63	1.89
	n	1	1
	R_{max} (μm)	25	67.5
	Iterazione	8	8
	R_{min} (μm)	0.003	0.01
	<i>Solid forever</i>	1	2
Unità B	D_f	1.77	1.89
	n	$1.75 \cdot 10^6$	$3.17 \cdot 10^4$
	R_{max} (μm)	2.77	2.50
	Iterazione	6	5
	R_{min} (μm)	0.003	0.01
	<i>Solid forever</i>	4	5
	<i>Superficie solida</i> (μm^2)	0	0
	$\varepsilon_{exp} / \varepsilon_{calc}$	0.33/0.33	0.22/0.22

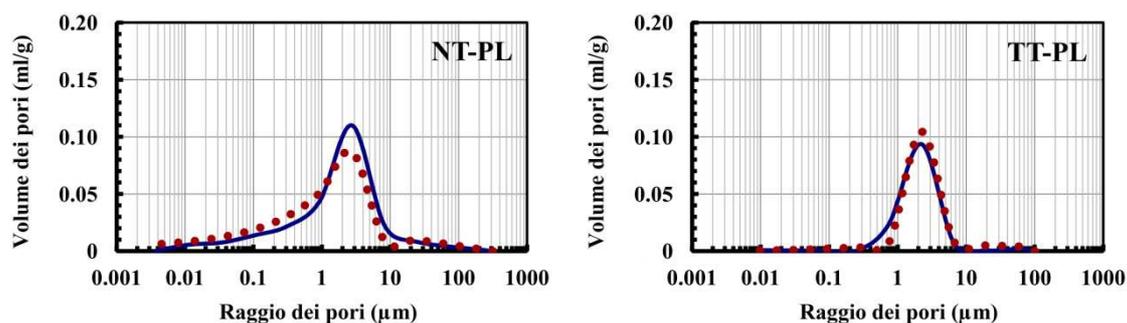


Fig. 3.3.2.2. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) dei campioni NT-PL e TT-PL.

3.4. Simulazione della microstruttura porosa di materiali a base di terra cruda

La terra è conosciuto come uno dei materiali da costruzione più antichi e ancora oggi risulta ampiamente utilizzato. Infatti è stato stimato che oltre il 40% della popolazione mondiale vive in strutture a base di terra [28].

Per lo studio della microstruttura porosa dei materiali a base di terra sono stati presi in esame dei mattoni da $400 \times 200 \times 100$ mm, dai quali sono state ricavate quattro serie di campioni, denominate A, B, C e D, ciascuna costituita da dieci provini. I mattoni sono stati realizzati con materiali provenienti dalla zona del Medio Campidano in Sardegna e la composizione percentuale in peso dei costituenti è riportata nella Tabella 3.4.1.

Tabella 3.4.1. Composizione percentuale in peso dei componenti usati per preparare i campioni di terra.

Componenti (%)	A1	B1	C1	D1
Terra	75	65	55	45
Acqua	20	15	13	12
Sabbia	-	15	27	38
Paglia	5	5	5	5

Le analisi porosimetriche sono state effettuate con la tecnica dell'intrusione forzata di mercurio, con il porosimetro Micrometrics Autopore IV, utilizzando una pressione di 2000 bar. Dalle immagini SEM in Fig. 3.4.1 si può notare che il materiale è caratterizzato da un'aggregazione di particelle di forma e dimensioni differenti. In questo senso è evidente l'autosomiglianza nella ripetizione di forme simili a differenti scale di grandezza.

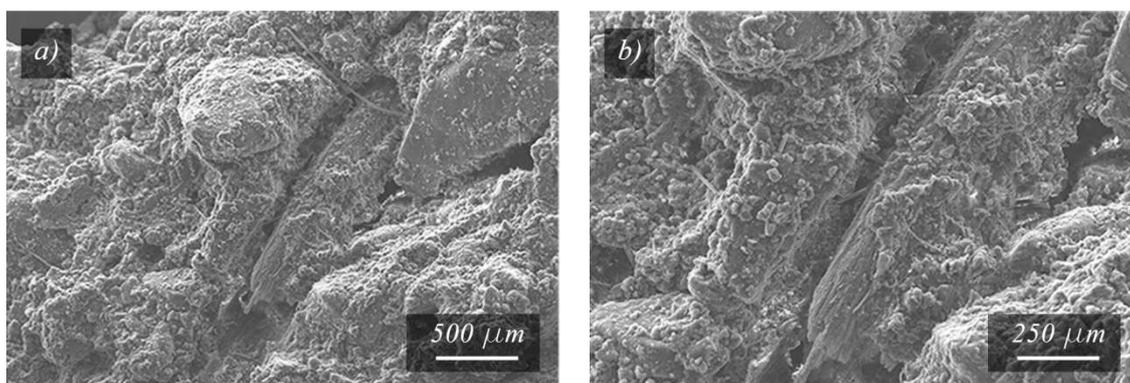


Fig. 3.4.1. Immagine SEM dei campioni a base di terra a 500 e 250 μm .

La modellazione della microstruttura porosa attraverso l'IFU è stata effettuata utilizzando due unità frattali: un'unità A e n_B unità B . In Tabella 3.4.2. sono riportati i dati di modellazione (del primo campione di ciascuna serie), in particolare: la dimensione frattale (D_f), il raggio massimo (R_{max}), il raggio minimo (R_{min}), il numero di iterazioni, il numero di *solid forever* e la superficie solida. Mentre la Fig. 3.4.2

evidenzia l'accordo tra le distribuzioni dimensionali dei vuoti calcolate dall'IFU e quelle sperimentali.

Tabella 3.4.2. Dati di modellazione dei campioni A1, B1, C1 e D1: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ε).

		A1	B1	C1	D1
Unità A	D_f	1.89	1.77	1.77	1.77
	n	1	1	1	1
	R_{max} (μm)	10	20	20	20
	<i>Iteratione</i>	7	8	8	8
	R_{min} (μm)	0.004	0.003	0.003	0.003
	<i>Solid forever</i>	0	0	2	3
Unità B	D_f	1.77	1.77	1.77	1.77
	n	4642	66593	20623	9828
	R_{max} (μm)	0.37	0.25	0.25	0.25
	<i>Iteratione</i>	4	4	4	4
	R_{min} (μm)	0.004	0.003	0.003	0.003
	<i>Solid forever</i>	6	6	6	6
<i>Superficie solida</i> (μm^2)		$3.67 \cdot 10^4$	$1.16 \cdot 10^5$	$4.31 \cdot 10^4$	$1.47 \cdot 10^4$
ε calc/exp		0.13/0.13	0.18/0.18	0.18/0.18	0.22/0.22

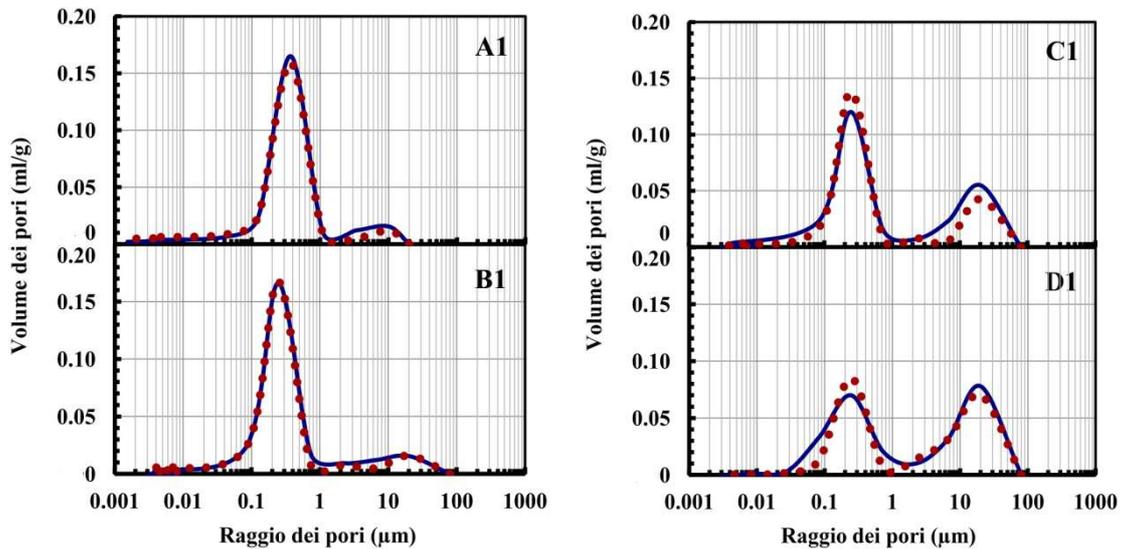


Fig. 3.3.4. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) dei campioni A1, B1, C1 e D1.

3.5. Simulazione della microstruttura porosa di ceramici tradizionali

Il modello è stato applicato su otto serie di ceramici tradizionali provenienti dalle Industrie Cotto Possagno SpA. Le serie nominate A, B, C, D, E, F, G e H sono caratterizzate da alcune argille, sabbia e carbonati principalmente carbonato di calcio e feldspati. I campioni verdi sono stati cotti in un forno industriale per 60h a differenti temperature: 945°C le serie A e B, 1015°C la serie C, 1035°C la serie D e a 1140°C i sistemi restanti. La composizione chimica delle serie verdi è mostrata in Tabella 3.5.1, mentre la Fig. 3.5.1 mostra la microscopia ottica (MO) di due campioni delle serie B e C. Il microscopio ottico utilizzato è l'Axioscop 40 della Carl Zeiss.

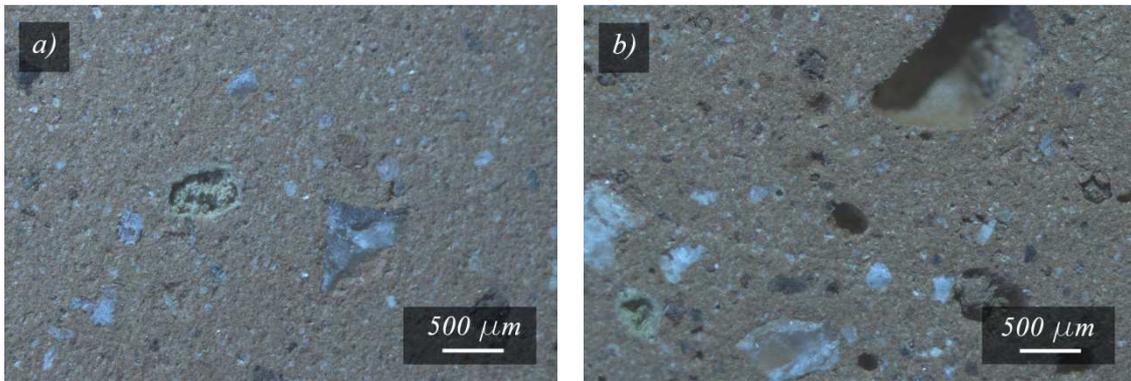


Fig. 3.5.1. Microscopia ottica a 500 μm : a) della serie B, b) della serie C.

Tabella 3.5.1. Composizione chimica delle serie A-H dei ceramici tradizionali.

Serie	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	L. I. 1050°C
A	48.13	17.88	2.52	10.08	2.50	4.82	0.10	2.70	1.50	0.10	9.50
B	52.95	16.90	1.35	7.30	3.09	5.20	0.10	3.24	1.55	0.10	8.30
C	49.87	17.46	2.50	9.49	2.50	4.78	0.10	2.82	1.33	0.10	9.06
D	53.62	16.37	1.40	7.58	3.36	5.01	0.10	3.15	1.50	0.10	7.76
E	55.80	15.20	0.81	6.04	2.57	5.56	0.11	2.80	1.17	0.14	8.45
F	56.00	17.00	0.86	6.58	2.75	4.11	0.11	2.92	1.24	0.20	7.21
G	56.00	15.20	0.91	6.56	3.41	5.31	0.13	2.68	1.27	0.24	7.21
H	51.30	13.60	1.41	6.38	3.32	8.63	0.09	2.39	1.08	0.23	10.50

Per la modellazione della microstruttura sono state utilizzate due unità frattali: un'unità A e n_B unità B . Nelle Tabelle 3.5.2-3.5.3 sono riportati i dati di modellazione, in particolare: la dimensione frattale (D_f), il raggio massimo (R_{max}), il raggio minimo (R_{min}), il numero di iterazioni, il numero di *solid forever* e la superficie solida. Le Fig. 3.5.2-3.5.3 mostrano l'accordo tra le distribuzioni dimensionali dei pori calcolate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) e quelle sperimentali (linea blu).

Tabella 3.5.2. Dati di modellazione dei sistemi A, B, C e D: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ε).

	A	B	C	D
D_f	1.77	1.77	1.46	1.63
n	1	1	1	1
Unità A R_{max} (μm)	26.73	32.4	22.48	45.40
<i>Iterazione</i>	8	9	8	9
R_{min} (μm)	0.004	0.002	0.003	0.002
<i>Solid forever</i>	0	1	4	0
D_f	1.77	1.77	1.77	1.63
n	2316943	264967	81024	1058549
Unità B R_{max} (μm)	0.11	0.13	0.28	0.19
<i>Iterazione</i>	3	4	4	4
R_{min} (μm)	0.004	0.002	0.003	0.002
<i>Solid forever</i>	4	3	4	5
<i>Superficie solida</i> (μm^2)	$2.20 \cdot 10^5$	$1.25 \cdot 10^4$	$3.03 \cdot 10^4$	$2.01 \cdot 10^5$
$\varepsilon_{exp} / \varepsilon_{calc}$	0.32/0.32	0.35/0.35	0.31/0.31	0.36/0.36

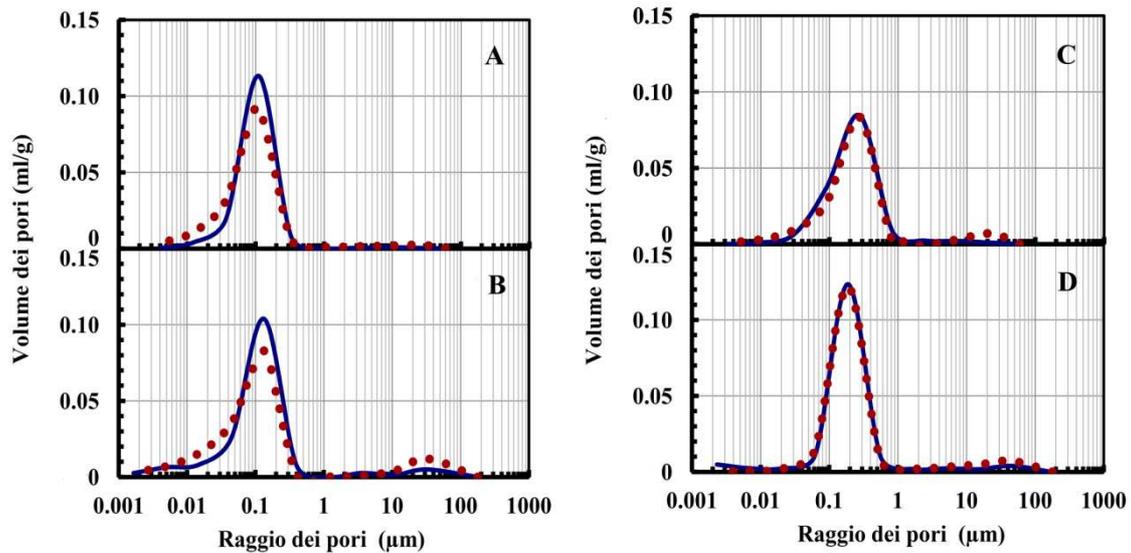


Fig. 3.5.2. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) dei ceramici tradizionali A, B, C e D.

Tabella 3.5.3. Dati di modellazione dei sistemi E, F, G e H: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ε).

	E	F	G	H
D_f	1.77	1.89	1.89	1.89
n	1	1	1	1
Unità A R_{max} (μm)	21.82	42.12	21.87	17.82
<i>Iterazione</i>	8	8	8	8
R_{min} (μm)	0.003	0.006	0.003	0.003
<i>Solid forever</i>	0	0	0	0
D_f	1.77	1.77	1.77	1.77
n	9082210	563036	537167	537168
Unità B R_{max} (μm)	0.27	0.17	0.27	0.22
<i>Iterazione</i>	4	3	4	4
R_{min} (μm)	0.003	0.006	0.003	0.003
<i>Solid forever</i>	5	5	5	5
<i>Sup. solida</i> (μm^2)	$5.52 \cdot 10^5$	$1.46 \cdot 10^4$	$7.46 \cdot 10^4$	$1.91 \cdot 10^5$
$\varepsilon_{exp} / \varepsilon_{calc}$	0.28/0.28	0.26/0.26	0.27/0.27	0.24/0.24

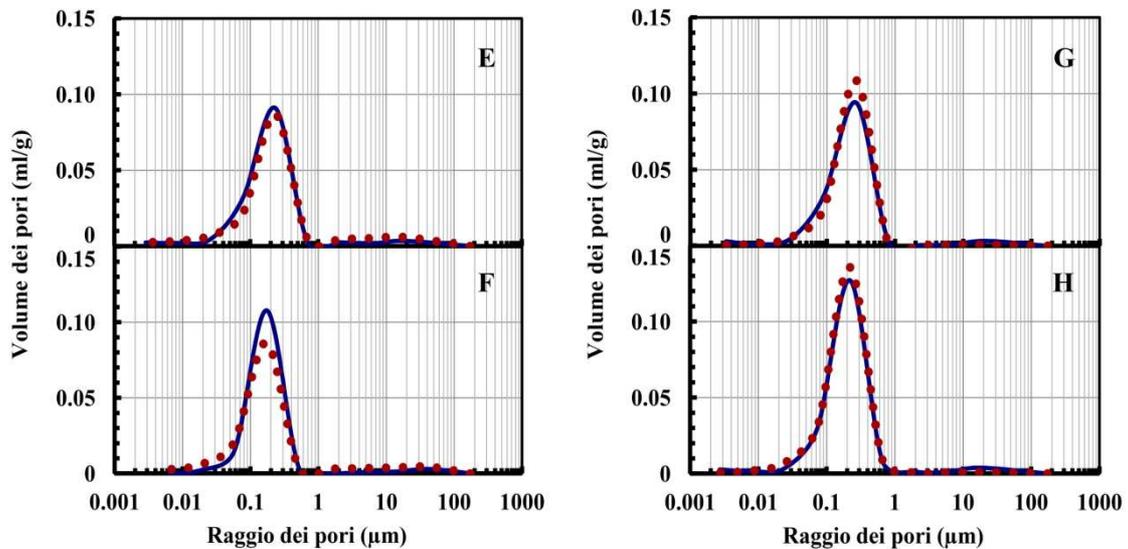


Fig. 3.5.3. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) dei ceramici tradizionali E, F, G e H.

Il modello è stato applicato anche su delle piastrelle di porcellana, indicate con le serie A, B, C e D, tratta da Novais et al. [29]. Le serie di ceramici A e B sono composte da cinque campioni ciascuna (A1-A5, B1-B5) e sono state realizzate con polipropilene (PP) come agente formatore di porosità, che si decompone durante la cottura a circa 500°C. Le serie C e D sono costituite anch'esse da cinque campioni ciascuna (C1-C5, D1-D5) e sono prodotte con polimetilmetacrilato (PMMA) come agente porogeno, il quale si decompone durante la cottura a circa 400°C. Il PP è stato prodotto con

ICORENE PP CO14RM della ICO POLIMERS, con indice di fluidità 13g/10min e densità paria a 0.9 g cm³. I formatori di porosità vengono utilizzati con due distinte granulometrie: fino a 250 µm (A1-A5, C1-C5) e compresa fra 250-425 µm (B1-B5, D1-D5). Nella Tabella 3.5.4 vengono riportate le percentuali di polimero utilizzato e le porosità aperta, chiusa e totale. Da tali dati si evince che la porosità aperta e totale aumentano all'aumentare della percentuale di polimero, mentre la porosità chiusa diminuisce. Per determinare la porosità e la distribuzione dimensionale dei pori è stata utilizzata la tecnica dell'intrusione forzata di mercurio.

Tabella 3.5.4. Contenuto percentuale di polimero, porosità aperta, porosità chiusa e porosità totale delle serie A, B, C e D delle piastrelle di porcellana.

Campione	Polimero (%)	Porosità aperta (%)	Porosità chiusa (%)	Porosità totale (%)
A1	2.5	3.17±0.13	9.54±0.01	12.71±0.12
A2	5	5.86±0.28	9.28±0.03	15.14±0.25
A3	10	10.41±0.37	8.83±0.04	19.24±0.34
A4	15	13.85±0.26	8.49±0.03	22.35±0.23
A5	20	18.33±0.17	8.05±0.02	26.38±0.15
B1	2.5	3.12±0.21	9.55±0.02	12.67±0.19
B2	5	7.12±0.37	9.16±0.04	16.28±0.34
B3	10	13.64±0.56	8.51±0.06	22.16±0.51
B4	15	17.63±0.14	8.12±0.01	25.75±0.13
B5	20	20.84±0.66	7.80±0.07	28.64±0.60
C1	2.5	3.63±0.18	9.50±0.02	13.13±0.16
C2	5	4.68±0.26	9.40±0.03	14.07±0.23
C3	10	8.47±1.06	9.02±0.10	17.49±0.96
C4	15	13.70±1.06	8.51±0.10	22.20±0.96
C5	20	15.57±0.90	8.32±0.09	23.89±0.81
D1	2.5	1.83±0.24	9.68±0.02	11.51±0.22
D2	5	4.31±0.46	9.43±0.05	13.75±0.41
D3	10	8.30±0.23	9.04±0.02	17.34±0.20
D4	15	12.01±1.04	8.67±0.10	20.68±0.94
D5	20	14.75±0.30	8.40±0.03	23.16±0.27

La procedura di modellazione della microstruttura porosa è stata effettuata utilizzando due unità frattali: un unità A e n_B , unità B .

Nelle Tabelle 3.5.5 - 3.5.8 sono riportati i dati di modellazione di alcuni dei campioni dei quattro sistemi, mentre nella Fig. 3.5.4 - 3.5.7 è mostrato il confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori sperimentali e quelle calcolate dall'IFU.

Tabella 3.5.5. Dati di modellazione dei sistemi A1-A4: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ϵ).

	A1	A2	A3	A4
D_f	1.77	1.77	1.77	1.26
n	1	1	1	1
Unità A R_{max} (μm)	357.6	375.6	357.6	375.6
<i>Iterazione</i>	7	7	7	7
R_{min} (μm)	0.17	0.17	0.17	0.17
<i>Solid forever</i>	3	3	3	0
D_f	1.89	1.89	1.89	1.89
n	814	814	814	815
Unità B R_{max} (μm)	41.73	41.73	41.7	41.73
<i>Iterazione</i>	5	5	5	5
R_{min} (μm)	0.17	0.17	0.17	0.17
<i>Solid forever</i>	5	5	5	5
<i>Superficie solida</i> (μm^2)	$2.76 \cdot 10^8$	$1.24 \cdot 10^8$	$4.50 \cdot 10^7$	$1.09 \cdot 10^7$
$\epsilon_{exp} / \epsilon_{calc}$	0.03/0.03	0.06/0.06	0.10/0.10	0.16/0.16

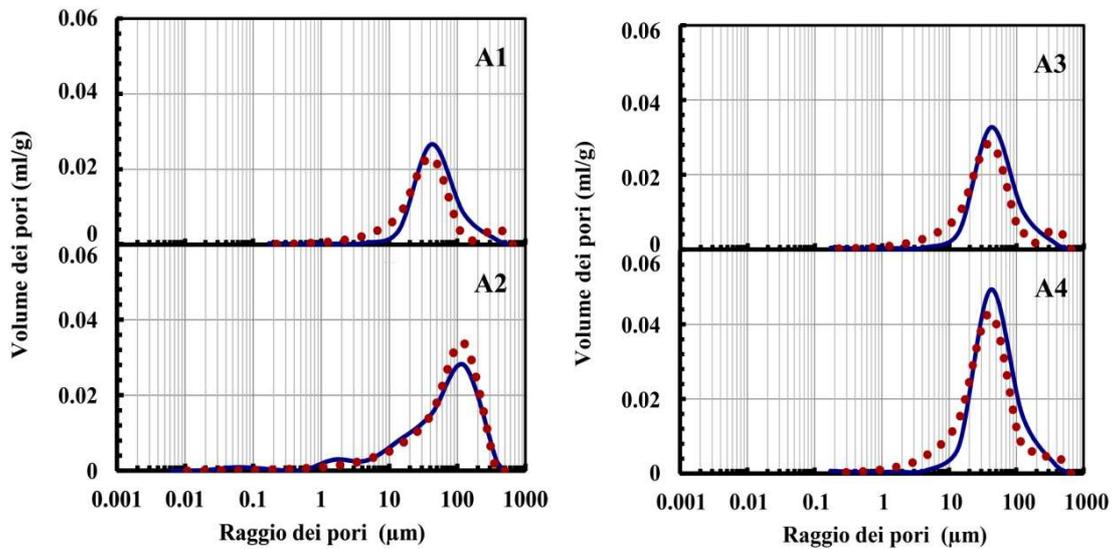


Fig. 3.5.4. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) dei ceramici tradizionali A1-A4.

Tabella 3.5.6. Dati di modellazione dei sistemi B1-B4: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ϵ).

	B1	B2	B3	B4
D_f	1.89	1.89	1.89	1.89
n	1	1	1	1
Unità A R_{max} (μm)	357.6	357.6	357.6	375.6
<i>Iterazione</i>	8	8	8	10
R_{min} (μm)	0.06	0.06	0.06	0.06
<i>Solid forever</i>	4	4	4	4
D_f	1.89	1.89	1.89	1.89
n	239	239	239	242
Unità B R_{max} (μm)	41.73	41.73	41.73	41.73
<i>Iterazione</i>	6	6	6	8
R_{min} (μm)	0.06	0.06	0.06	0.06
<i>Solid forever</i>	5	5	5	5
<i>Superficie solida</i> (μm^2)	$9.26 \cdot 10^7$	$2.93 \cdot 10^7$	$5.69 \cdot 10^6$	$5.97 \cdot 10^5$
$\epsilon_{exp} / \epsilon_{calc}$	0.03/0.03	0.07/0.07	0.14/0.14	0.17/0.17

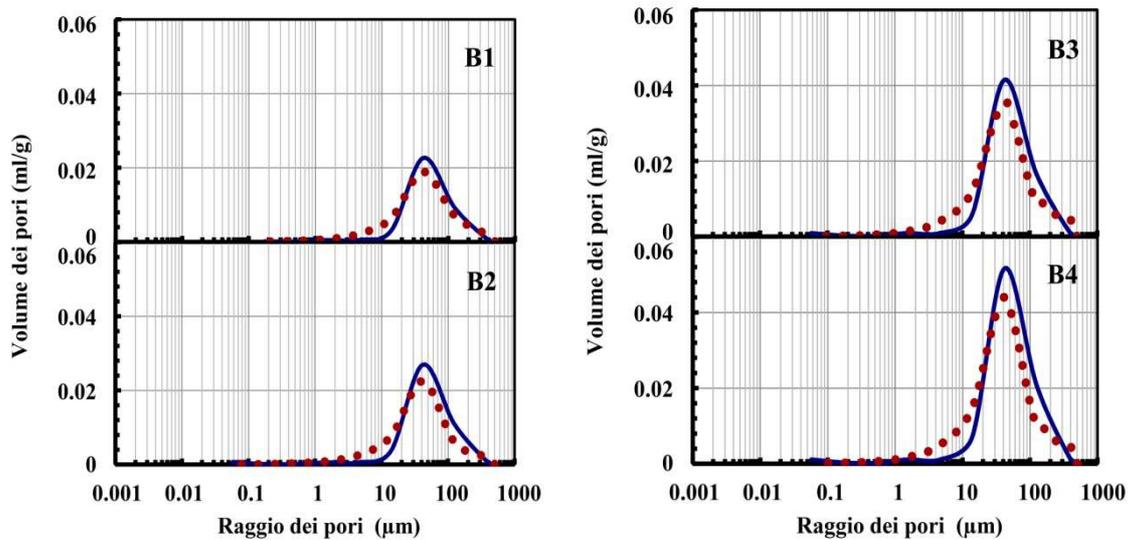


Fig. 3.5.5. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) dei ceramici tradizionali B1-B4.

Tabella 3.5.7. Dati di modellazione dei sistemi C1-C4: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ϵ).

	C1	C2	C3	C4
D_f	1.89	1.89	1.89	1.89
n	1	1	1	1
Unità A R_{max} (μm)	178.57	178.57	178.57	178.57
Iterazione	10	10	10	10
R_{min} (μm)	0.003	0.003	0.003	0.003
<i>Solid forever</i>	2	2	2	2
D_f	1.89	1.89	1.89	1.89
n	484	484	484	484
Unità B R_{max} (μm)	19.84	19.84	19.84	19.84
Iterazione	8	8	8	8
R_{min} (μm)	0.003	0.003	0.003	0.003
<i>Solid forever</i>	5	5	5	5
<i>Sup. solida</i> (μm^2)	$3.28 \cdot 10^7$	$2.37 \cdot 10^7$	$9.64 \cdot 10^6$	$1.50 \cdot 10^6$
$\epsilon_{exp} / \epsilon_{calc}$	0.04/0.04	0.05/0.05	0.08/0.08	0.16/0.16

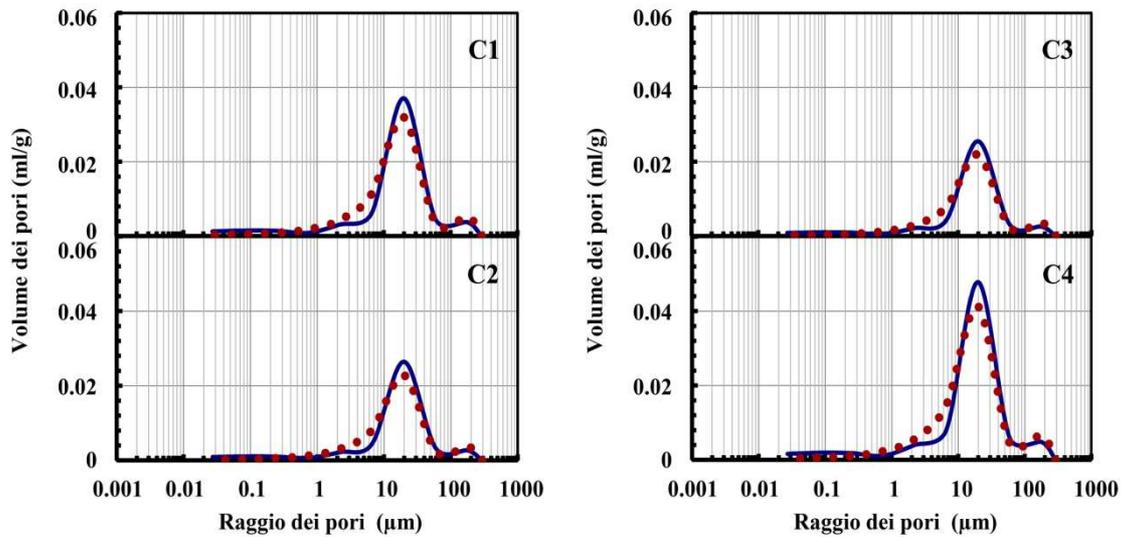


Fig. 3.5.6. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) dei ceramici tradizionali C1-C4.

Tabella 3.5.8. Dati di modellazione dei sistemi D1-D4: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ϵ).

	D1	D2	D3	D4
D_f	1.77	1.77	1.77	1.77
n	1	1	1	1
Unità A R_{max} (μm)	178.57	178.57	178.57	178.57
<i>Iterazione</i>	6	6	6	6
R_{min} (μm)	0.24	0.24	0.24	0.24
<i>Solid forever</i>	2	2	2	2
D_f	1.89	1.89	1.89	1.89
n	114	114	114	114
Unità B R_{max} (μm)	59.52	59.52	59.52	59.52
<i>Iterazione</i>	5	5	5	5
R_{min} (μm)	0.24	0.24	0.24	0.24
<i>Solid forever</i>	4	4	4	4
<i>Superficie solida</i> (μm^2)	$1.72 \cdot 10^8$	$6.43 \cdot 10^7$	$2.58 \cdot 10^7$	$5.34 \cdot 10^6$
$\epsilon_{exp} / \epsilon_{calc}$	0.02/0.02	0.04/0.04	0.08/0.08	0.16/0.16

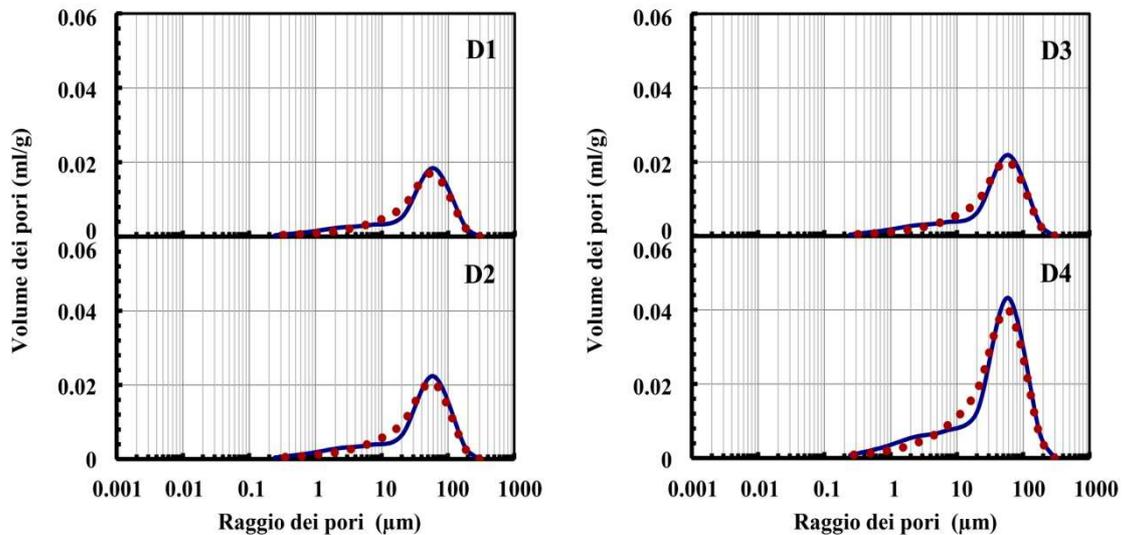


Fig. 3.5.7. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) dei ceramici tradizionali D1-D4.

3.6. Simulazione della microstruttura porosa di ceramici avanzati

I ceramici avanzati sono dei composti costituiti principalmente da ossidi, nitruri e carburi. Alcuni ceramici avanzati sono la zirconia (YSZ), l'allumina (Al_2O_3), il carburo di silicio (SiC) e il nitrato di silicio (Si_3N_4). La produzione richiede polveri con

granulometria uniforme dell'ordine del micrometro, senza agglomerati e con morfologia sferica.

I ceramici avanzati hanno un largo impiego in svariati campi dell'ingegneria e non solo, vengono utilizzati ad esempio come rivestimenti termici per turbine [30], filtri per la separazione e purificazione di gas e liquidi [31], membrane [32], supporti per catalizzatori in differenti processi chimici [33], ma anche per protesi dentarie [34] e ortopediche [35].

I ceramici porosi avanzati sono una categoria di materiali con porosità superiore al 30% e vengono classificati in porosità moderata (30-50%), alta porosità (60-75%) e super porosità (> 75%) [36]. Questi materiali sono dotati di bassa conducibilità termica, bassa densità, elevata superficie specifica e bassa costante dielettrica. Ad esempio, la zirconia ha una conducibilità termica di circa 2 W/mK, per questo motivo è largamente impiegata come rivestimento isolante per componenti metalliche, in quanto in grado di allungare la durata di vita di tali componenti evitando la corrosione e l'ossidazione [37]. Le proprietà fisiche possono essere mantenute sotto controllo attraverso la composizione e le tecniche di produzione del ceramico [38]. Per questo motivo i processi di fabbricazione risultano estremamente importanti al fine di soddisfare determinate esigenze per specifiche applicazioni e creare quindi dei ceramici con una microstruttura controllata. Infatti, le caratteristiche strutturali dei pori come la forma, la dimensione, la distribuzione dimensionale e la connessione, giocano un ruolo fondamentale nelle prestazioni del ceramico [39]. I ceramici avanzati possono essere realizzati con differenti tecniche, ad esempio con l'aggiunta di agenti porogeni che si decompongono durante la fase di sinterizzazione, oppure attraverso le tecniche del *freeze casting*, del *gel casting* o dello *slip casting*.

3.6.1. Zirconia stabilizzata con ittrio

La zirconia possiede ottime proprietà meccaniche, stabilità chimica e dimensionale ed è largamente utilizzata come isolante termico. Il modello è stato applicato sui sistemi A, B e C di Hu et al. [40], realizzati con polvere di zirconia stabilizzata con ittrio, YSZ (ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3 AR grade, Fanmeiya Powders Co. Ltd., Jiangxi, China), composta da granelli di 1.26 μm di diametro e superficie specifica pari a 6.49 m^2/g . I campioni sono stati creati con la tecnica del *freeze casting*, che permette di creare una porosità unidirezionale, caratterizzata da canali intervallati da lamelle di fase ceramica. Gli agenti formatori di porosità adoperati sono stati il *tert-butyl alcohol* (TBA) e il *polyvinyl-butyril* (PVB). Le tre serie, composte ciascuna da tre campioni (A1-A3, B1-B3 e C1-C3), si differenziano per la temperatura impiegata durante la procedura di *freeze casting*: $-30^\circ C$ (A1-A3), $-78^\circ C$ (B1-B3) e $-196^\circ C$ (C1-C3). Infine i provini sono stati sinterizzati a $1450^\circ C$ per 2h. La serie A ha una porosità media del 77%, la serie B del 75% e la serie C del 74%. La Fig. 3.6.1.1 mostra l'immagine SEM del ceramico B2 e C2 dove si evince la microstruttura porosa unidirezionale.

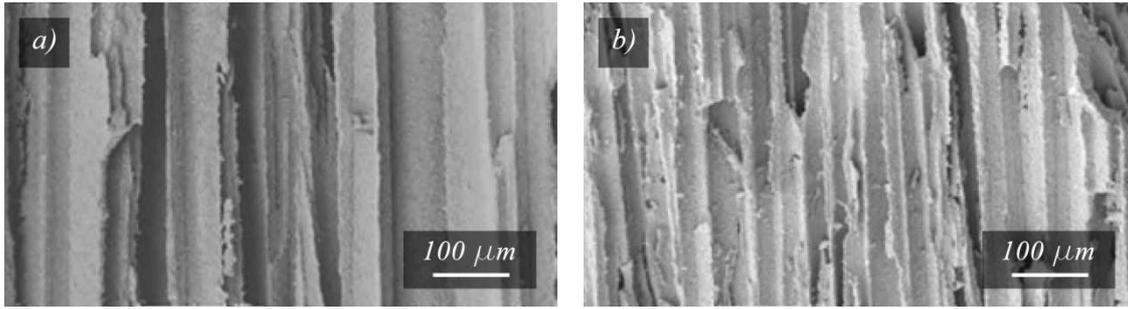


Fig. 3.6.1.1. Immagine SEM: (a) ceramico B2 trattato a -78°C , (b) ceramico C2 trattato a -196°C [40].

La modellazione della microstruttura è stata effettuata utilizzando tre unità frattali: un'unità A , n_B unità B e n_C unità C . Nelle Tabelle 3.6.1.1-3.6.1.2 sono riportati i dati di modellazione: la dimensione frattale (D_f), il raggio massimo (R_{max}), il raggio minimo (R_{min}), il numero di iterazioni, il numero di *solid forever* e la superficie solida. La Fig. 3.6.1.2. mostra che le distribuzioni dimensionali dei vuoti calcolate dal modello sono in accordo con quelle sperimentali. Nella Fig 3.6.1.2 il tratto blu continuo rappresenta la distribuzione sperimentale, mentre la distribuzione calcolata dall'IFU è indicata con la linea tratteggiata rossa.

Tabella 3.6.2.1. Dati di modellazione dei sistemi A e B di YSZ: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ε).

		A1	A2	A3	B1	B2	B3
Unità A	D_f	1.26	1.26	1.63	1.46	1.46	1.26
	n	1	1	1	1	1	1
	R_{max} (μm)	62.5	50	25	65	50	25
	Iterazione	9	8	8	9	8	8
	R_{min} (μm)	0.003	0.007	0.004	0.003	0.007	0.003
	<i>Solid forever</i>	0	1	0	0	0	0
Unità B	D_f	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26
	n	31	9	35	50	62	85
	R_{max} (μm)	20.83	16.67	8.33	21.67	16.67	8.33
	Iterazione	8	7	7	8	7	7
	R_{min} (μm)	0.003	0.007	0.004	0.003	0.007	0.003
	<i>Solid forever</i>	2	2	2	2	2	2
Unità C	D_f	1.46	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26
	n	300000	90000	15000	500000	580000	60000
	R_{max} (μm)	0.09	0.07	0.10	0.09	0.07	0.10
	Iterazione	3	2	3	3	2	3
	R_{min} (μm)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.007	0.003
	<i>Solid forever</i>	1	0	2	3	3	1
$Sup.solida$ (μm^2)		0	0	0	0	0	0
$\varepsilon_{exp} / \varepsilon_{calc}$		0.78/0.78	0.77/0.78	0.77/0.76	0.76/0.74	0.75/0.73	0.74/0.75

Tabella 3.6.1.2. Dati di modellazione del sistema C di YSZ: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ε).

	C1	C2	C3	
Unità A	D_f	1.46	1.46	1.46
	n	1	1	1
	R_{max} (μm)	20	15	15
	Iterazione	8	8	8
	R_{min} (μm)	0.003	0.002	0.002
	<i>Solid forever</i>	0	0	0
Unità B	D_f	1.26	1.26	1.26
	n	60	73	142
	R_{max} (μm)	26.67	15	5
	Iterazione	7	7	7
	R_{min} (μm)	0.003	0.002	0.002
	<i>Solid forever</i>	2	2	2
Unità C	D_f	1.26	1.26	1.26
	n	77000	77000	160000
	R_{max} (μm)	0.08	0.06	0.06
	Iterazione	3	3	3
	R_{min} (μm)	0.003	0.002	0.002
	<i>Solid forever</i>	4	4	4
<i>Sup. solida</i> (μm^2)	0	0	0	
$\varepsilon_{exp} / \varepsilon_{calc}$	0.75/0.72	0.74/0.72	0.73/0.71	

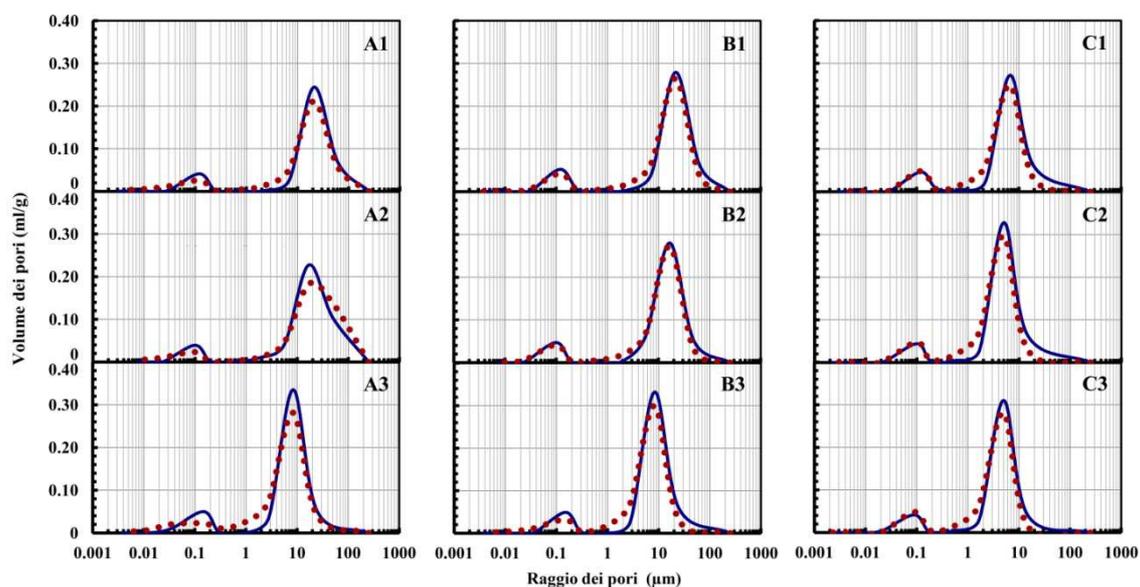


Fig. 3.6.1.2. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) delle serie A, B e C di YSZ.

Il modello è stato applicato anche sul sistema D di Lang et al. [41], caratterizzato da quattro campioni di YSZ e fibre di YSZ ($ZrO_2-9 \text{ mol\% } Y_2O_3$, diametro di $5 \mu\text{m}$ e $100 \mu\text{m}$ di lunghezza), prodotti con la tecnica del *gel-casting* e sinterizzati a 1400 (D1), 1450 (D2), 1500 (D3) e 1550°C (D4) per 2h. La distribuzione dimensionale dei pori è stata determinata con la tecnica MIP, con lo strumento Auto Pore IV 9510. La modellazione della microstruttura è stata effettuata utilizzando due unità frattali: un'unità A e n_B unità B.

Tabella 3.6.1.3. Dati di modellazione del sistema D di YSZ: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ϵ).

	D1	D2	D3	D4
D_f	1.89	1.89	1.89	1.89
n	1	1	1	1
Unità A $R_{max} (\mu\text{m})$	9	11	9	9
<i>Iterazione</i>	6	6	6	6
$R_{min} (\mu\text{m})$	0.01	0.01	0.01	0.01
<i>Solid forever</i>	1	1	3	3
D_f	1.26	1.26	1.26	1.26
n	2518	1892	11744	1430
Unità B $R_{max} (\mu\text{m})$	0.33	0.41	0.33	0.33
<i>Iterazione</i>	3	3	3	3
$R_{min} (\mu\text{m})$	0.01	0.01	0.01	0.01
<i>Solid forever</i>	2	2	2	2
<i>Sup. solida</i> (μm^2)	0	0	0	$3.06 \cdot 10^2$
$\epsilon_{exp} / \epsilon_{calc}$	0.63/0.63	0.62/0.62	0.56/0.56	0.54/0.54

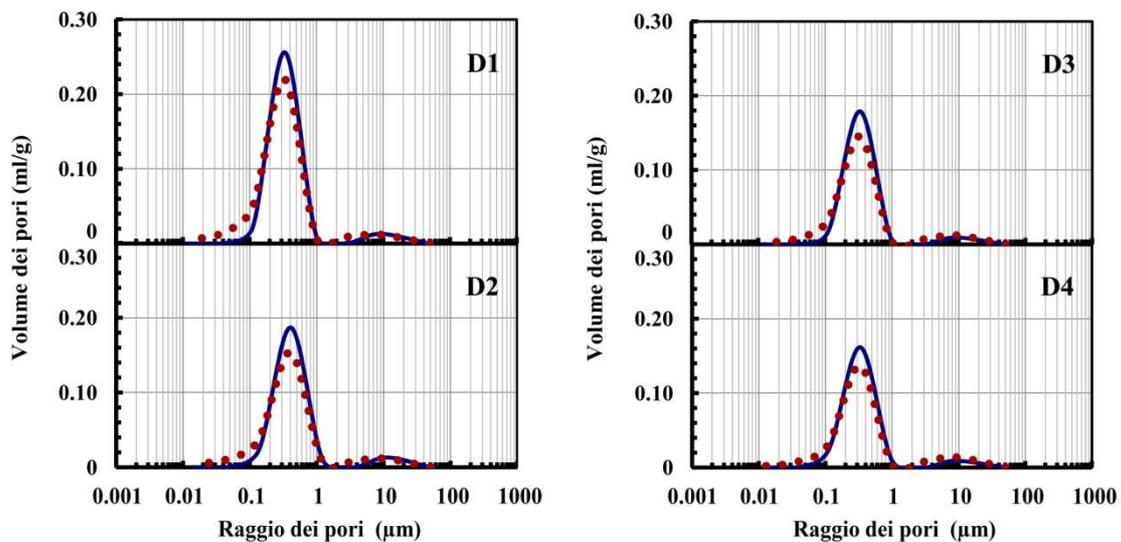


Fig. 3.5.1.3. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) della serie D di YSZ.

In Tabella 3.6.1.3 sono riportati i dati di modellazione, mentre le Fig. 3.6.1.3 mostrano le distribuzioni dimensionali del modello in accordo con quelle sperimentali.

3.6.2 Allumina

L'allumina (Al_2O_3) è un materiale utilizzato nell'ingegneria meccanica e nell'ingegneria biomedica, in particolare nel campo dell'artroprotesi. Infatti è un ceramico inerte non soggetto a reazioni da parte dei fluidi fisiologici e non provoca nessuna reazione sui tessuti.

Il modello è stato applicato sul sistema A tratto da Liu et al. [42] caratterizzato da sette campioni, così composti: allumina tabulare (≤ 0.074 mm e ≤ 0.045 mm, 98% Al_2O_3), α - Al_2O_3 (2 μm , 99% Al_2O_3), carbone nero (CB, N774, 50–100 nm), ρ - Al_2O_3 (5 μm , 85% Al_2O_3), polvere di alluminio (≤ 0.045 mm, 98% Al) e una soluzione di *poly vinyl alcohol* (PVA) come legante. I campioni sono stati preparati macinando i componenti per 3h a velocità di 300 rpm e il tutto è stato poi mescolato in una soluzione all'8% di PVA per 30 min. Infine, il composto è stato essiccato a 110°C per 24h, suddiviso in campioni da 25 × 25 × 140 mm pressati a 5 MPa e sinterizzati a 1550°C per 3h.

La distribuzione dimensionale dei pori è stata determinata con la tecnica dell'intrusione forzata di mercurio, con lo strumento Auto Pore IV 9500.

Il modello è stato applicato anche sul sistema B di Li et al. [43], costituito da cinque campioni di Al_2O_3 con l'aggiunta di diverse percentuali di amido di patata: 0 (B1), 10 (B2), 20 (B3), 30 (B4) e 40% (B5). I campioni sono stati realizzati con Al_2O_3 in polvere (con grani di 1 μm di diametro) e *tert-butyl alcohol* (TBA) come formatore di porosità nel processo di *gel-casting*. La tecnica del *gel-casting* consiste nella miscelazione di un composto costituito dalla polvere ceramica, l'agente porogeno, una soluzione monomerica di *acrilammide* (AM) e *metilen-bisacrilammide* (MBAM) e dagli iniziatori di catalisi per la reazione di gelificazione, *ammonio persolfato* (APS) e *tetramethylethylenediamine* (TEMED). Successivamente durante la fase di riscaldamento avviene la polimerizzazione con la conseguente creazione dei campioni verdi. Infine, i campioni sono stati sinterizzati ad una temperatura di 1450°C per 2h.

I campioni hanno una porosità compresa tra il 68 e l'82%, una resistenza a compressione tra i 13 e i 23 MPa, mentre la conduzione del calore è compresa tra 0.05 e 0.29 W/mK.

La modellazione della microstruttura è avvenuta utilizzando due unità frattali: un'unità A e n_B unità B. Nelle Tabelle 3.6.2.1-3.6.2.2 sono riportati i dati di modellazione, in particolare: la dimensione frattale (D_f), il raggio massimo (R_{max}), il raggio minimo (R_{min}), il numero di iterazioni, il numero di *solid forever* e la superficie solida. Mentre la Fig. 3.6.2.1. mostra l'accordo tra le distribuzioni dimensionali dei vuoti calcolate dal modello e quelle sperimentali.

Tabella 3.6.2.1. Dati di modellazione del sistema A (A1, A2, A3, A4) di Al_2O_3 : dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ε).

	A1	A2	A3	A4
D_f	1.63	1.89	1.26	1.46
n	1	1	1	1
Unità A R_{max} (μm)	10	4	11.7	11.7
<i>Iterazione</i>	4	4	5	5
R_{min} (μm)	0.12	0.05	0.05	0.05
<i>Solid forever</i>	1	0	0	1
D_f	1.77	1.63	1.63	1.46
n	1495	335	48799	7629
Unità B R_{max} (μm)	1.11	0.44	0.43	0.43
<i>Iterazione</i>	2	3	2	2
R_{min} (μm)	0.12	0.01	0.05	0.05
<i>Solid forever</i>	4	2	3	4
<i>Superficie solida</i> (μm^2)	$2.12 \cdot 10^3$	0	$4.86 \cdot 10^3$	$5.43 \cdot 10^2$
$\varepsilon_{exp} / \varepsilon_{calc}$	0.33/0.33	0.43/0.43	0.48/0.48	0.52/0.52

Tabella 3.6.2.2. Dati di modellazione del sistema A (A5, A6, A7) di Al_2O_3 : dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ε).

	A5	A6	A7
D_f	1.26	1.77	1
n	1	1	1
Unità A R_{max} (μm)	12	4.5	30
<i>Iterazione</i>	5	4	6
R_{min} (μm)	0.05	0.05	0.04
<i>Solid forever</i>	0	1	1
D_f	1.46	1.26	1.26
n	6361	3320	4114356
Unità B R_{max} (μm)	0.44	0.5	3.33
<i>Iterazione</i>	2	2	4
R_{min} (μm)	0.05	0.05	0.04
<i>Solid forever</i>	4	3	2
<i>Superficie solida</i> (μm^2)	0	0	$4.53 \cdot 10^5$
$\varepsilon_{exp} / \varepsilon_{calc}$	0.57/57	0.63/0.63	0.69/0.69

Tabella 3.6.2.3. Dati di modellazione del sistema B di Al_2O_3 : dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ε).

		B1	B2	B3	B4	B5
Unità A	D_f	1.89	1.77	1.63	1.46	1.46
	n	1	1	1	1	1
	R_{max} (μm)	12.5	13.5	16.55	18	18
	Iterazione	7	7	7	8	8
	R_{min} (μm)	0.005	0.006	0.007	0.003	0.003
	<i>Solid forever</i>	1	0	0	1	0
Unità B	D_f	1.26	1.26	1.26	1	1
	n	15311	6617	6172	13081	5145
	R_{max} (μm)	10.45	0.5	0.61	0.67	0.67
	Iterazione	4	4	4	5	5
	R_{min} (μm)	0.005	0.006	0.007	0.003	0.003
	<i>Solid forever</i>	2	2	2	1	2
<i>Sup. solida</i> (μm^2)		0	0	0	0	4.75·10
$\varepsilon_{exp} / \varepsilon_{calc}$		0.68/0.68	0.72/0.72	0.75/0.75	0.82/0.82	0.78/0.78

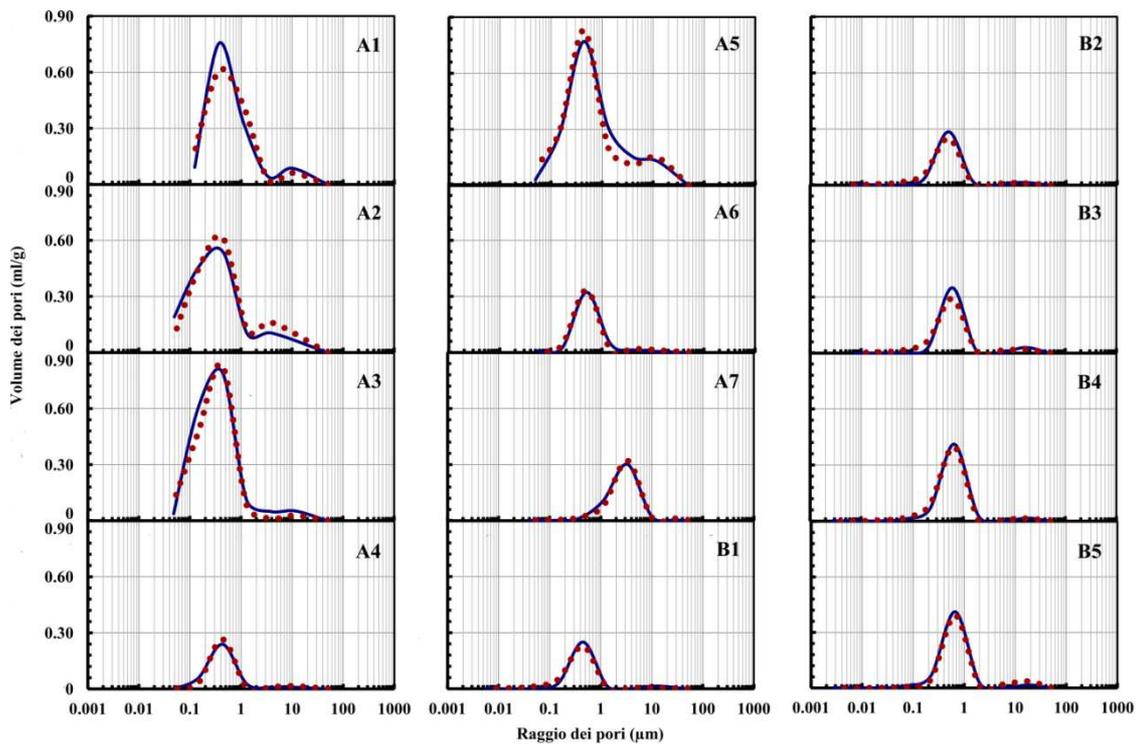


Fig. 3.6.2.1. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'TFU (linea tratteggiata rossa) delle serie A e B di Al_2O_3 .

3.7. Simulazione della microstruttura porosa di materiali leganti

Per la simulazione della microstruttura porosa dei materiali leganti sono state prese in esame quattro malte, di differenti composizione e microstruttura, in particolare un cocciopesto, una malta idraulica, una cementizia e una bastarda, denominate rispettivamente M1, M2, M3 ed M4.

Il cocciopesto (M1) è stato preparato con: calce spenta (fornita da Unicalce SpA, in accordo con la EN 459-1), polvere di mattone (con grani inferiori a 1 mm, fornita da An.T.A.Res srl) sabbia di fiume (con grani minori di 2 mm) e acqua.

La malta idraulica (M2) è stata preparata mischiando: calce idraulica del tipo FL C2 (fornita da Garofalo in accordo con la EN 459-1), sabbia di quarzo (con grani inferiori a 2 mm, in accordo con la EN 196-1) e acqua.

La malta cementizia (M3) è stata realizzata con: cemento Portland (CEM II/A-L in accordo con la EN197-1), sabbia di quarzo (in accordo con la EN 196-1) e acqua.

La malta bastarda (M4) è un prodotto commerciale preconfezionato (Weber MP910f) a base di cemento Portland, calce e sabbia.

Le malte sono state preparate in un *mixer Hobart* e confezionate in campioni cilindrici da 100 mm di raggio e 20 mm di altezza e in campioni prismatici 40 × 40 × 160 mm.

Le malte M1 e M2 hanno avuto un tempo di maturazione di un mese al 95% di U.R. e T a 20 ± 2°C e un altro mese in condizioni ambientali. Mentre le malte M3 e M4 hanno avuto un tempo di stagionatura di due mesi al 95% di U.R. e T a 20 ± 2°C.

Nella Tabella 3.7.1 sono riportate le proporzioni in volume e in peso dei vari costituenti delle malte.

Tabella 3.7.1. Composizione e proporzioni in volume e in peso delle malte M1, M2 M3 e M4.

Malta	Componenti	Proporzioni in volume	Proporzioni in peso
M1	calce:polvere di mattone:sabbia:acqua	1:1:2:1	1:1.4:5.0:1.31
M2	calce:sabbia:acqua	1:3:1	1:3.8:0.88
M3	cemento:sabbia:acqua	1:3:1	1:3.8:0.82
M4	Cemento Portland 12% in peso, calce 3% in peso, sabbia < 1.5 mm 85% in peso, acqua 15% in peso		

Prima dell'analisi MIP, effettuata col porosimetro Carlo Erba 2000, i campioni sono stati essiccati in stufa a 50°C. Nella Tabella 3.7.2 vengono riportate le caratteristiche dei provini ottenute dall'analisi porosimetrica: densità, porosità aperta e raggio medio.

Tabella 3.7.2. Parametri microstrutturali delle malte M1, M2, M3 e M4.

Parametri	M1	M2	M3	M4
Porosità (%)	24.4	26.7	22.3	34.5
Superficie specifica (m ² /g)	4.96	3.81	6.27	4.02
Densità (g/cm ³)	1.78	1.88	2.04	1.74
Raggio medio (μm)	0.30	0.43	0.05	0.33

La modellazione della microstruttura è stata effettuata utilizzando tre unità frattali per la malta M1 (un'unità A , n_B unità B e n_C unità C) e due unità frattali per le altre malte (un'unità A e n_B unità B). In Tabella 3.7.3 sono riportati i dati di modellazione: la dimensione frattale (D_f), il raggio massimo (R_{max}), il raggio minimo (R_{min}), il numero di iterazioni, il numero di *solid forever* e la superficie solida. Mentre la Fig. 3.7.1 mostra l'accordo tra le distribuzioni dimensionali dei vuoti calcolate dal modello e quelle sperimentali.

Tabella 3.7.3. Dati di modellazione delle malte M1, M2, M3 e M4: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ε).

	M1	M2	M3	M4
D_f	1.89	1.89	1.77	1.89
n	1	1	1	1
Unità A R_{max} (μm)	23	14	3	1.78
Unità A <i>Iterazione</i>	8	7	6	6
Unità A R_{min} (μm)	0.003	0.006	0.004	0.002
Unità A <i>Solid forever</i>	6	4	3	3
D_f	1.89	1.89	1.89	1.77
n	145	3431	10894	89
Unità B R_{max} (μm)	2.55	0.5	0.11	0.2
Unità B <i>Iterazione</i>	4	4	3	4
Unità B R_{min} (μm)	0.003	0.006	0.004	0.002
Unità B <i>Solid forever</i>	3	1	3	1
D_f	1.89	-	-	-
n	190000	-	-	-
Unità C R_{max} (μm)	0.094	-	-	-
Unità C <i>Iterazione</i>	3	-	-	-
Unità C R_{min} (μm)	0.003	-	-	-
Unità C <i>Solid forever</i>	3	-	-	-
<i>Sup. solida</i> (μm ²)	0	9.46·10 ³	3.27·10 ²	5.18·10 ¹
$\varepsilon_{exp} / \varepsilon_{calc}$	0.24/0.24	0.27/0.27	0.22/0.22	0.34/0.34

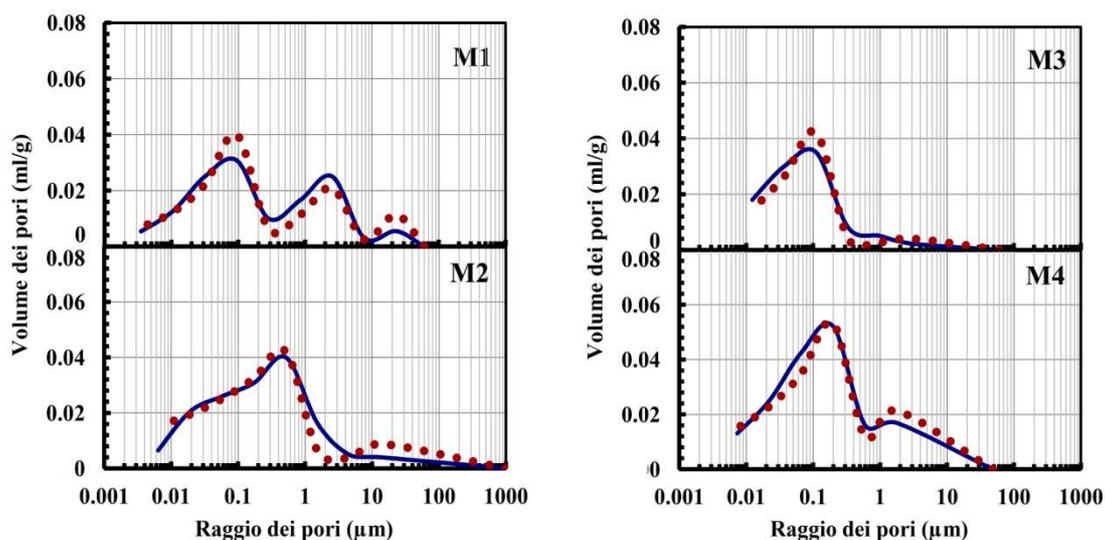


Fig. 3.7.1. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) della serie M.

Il modello è stato applicata anche sul sistema A tratto da Garbalińska et al. [44], costituito da quattro provini di malta cementizia. I campioni sono stati realizzati con cemento Portland CEM I 42.5 R, sabbia di quarzo (i cui grani di massima dimensione sono di 2mm) e acqua. Nella Tabella 3.7.4. sono riportate le quantità dei vari componenti per ciascun campione.

Tabella 3.7.4. Quantità di Cemento Portland, sabbia, acqua, fumo di silice e rapporto A/C per le malte cementizie A1-A4.

Componenti	A1	A2	A3	A4
Cemento (g/dm ³)	490	525	499	490
Sabbia (g/dm ³)	1519	1629	1629	1519
Acqua (g/dm ³)	270	210	210	268
Superfluidificante (g/dm ³)	-	5.78	5.78	-
Fumo di silice (g/dm ³)	-	-	26.5	-
Agente aereo (g/dm ³)	-	-	-	1.47
A/C (-)	0.55	0.41	0.41	0.55

Le analisi porosimetriche sono state effettuate su dei campioni di 3÷4 g con lo strumento AutoPore II 9220. La bassa e l'alta pressione è stata impostata da 0.207 a 414 MPa, in modo da consentire al mercurio di penetrare nei pori da 3 nm a 360 μm. Nella Tabella 3.7.5 sono riportate le caratteristiche microstrutturali di ciascuna malta: porosità aperta, superficie specifica, densità e raggio medio.

Tabella 3.7.5. Parametri microstrutturali delle malte A1, A2, A3 e A4.

Parametri	A1	A2	A3	A4
Porosità aperta (%)	17	23	21	27
Superficie specifica (m ² /g)	4.91	6.09	5.87	8.21
Densità (g/cm ³)	2.08	1.90	1.96	1.81
Raggio medio (μm)	0.04	0.10	0.15	0.10

In base ai risultati sperimentali ottenuti si può notare come le diverse composizioni delle malte influiscano sui parametri microstrutturali. La riduzione del rapporto A/C e l'impiego del superfluidificante produce l'abbassamento della densità e un incremento della porosità e della superficie specifica della malta A2, rispetto alla malta A1. Mentre nella malta A3, per effetto dell'aggiunta del fumo di silice, si verifica un incremento della densità e una diminuzione della porosità e della superficie specifica. Infine, nel campione A4, per effetto dell'agente aereo, avviene un incremento della porosità, della superficie specifica e il decremento della densità.

La procedura IFU è stata applicata anche sul sistema B tratto da Arandigoyen et al. [12], costituito da sei campioni di pasta cementizie con diverse percentuali di calce: 0 (B1), 20 (B2), 40 (B3), 60 (B4) 80 (B5) e 100% (B6). I campioni sono stati realizzati miscelati per 5 minuti calce CL90, cemento Portland CEM II-A/L 32.5 e acqua. Nella Tabella 3.7.6. sono riportate le quantità dei vari componenti.

Tabella 3.7.6. Quantità di Cemento Portland, calce e acqua per la realizzazione delle paste.

Componenti	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Cemento (g)	3000	2080	1350	680	310	0
Calce (g)	0	520	900	1020	1240	1300
Acqua (g)	870	960	1100	1000	1120	1180

I campioni B1-B6 hanno rispettivamente una porosità del 22, 29, 37, 47, 49 e 60%. Dalla Tabella 3.7.6, si può notare che la di porosità aumenta con la diminuzione del quantitativo di cemento e l'aumento dell'acqua. La variazione è inoltre data dall'effetto di rigonfiamento dei silicati, che durante la fase di idratazione, occupano lo spazio lasciato dall'acqua. Per tali motivi il campioni B1 e B6 hanno rispettivamente la porosità più bassa e più alta. Inoltre, come si può notare dalle distribuzioni dimensionali dei pori (Fig. 3.7.3), all'aumentare del quantitativo di cemento, il picco massimo ha un valore sempre più basso, questo indica una distribuzione più ampia dei pori.

La modellazione delle microstrutture porose della serie A di Garbalińska et al. [44] e B di Arandigoyen et al. [12] è avvenuta utilizzando un'unità frattale A e n_B unità B. Nelle Tabelle 3.7.7-3.7.8 sono riportati i dati di modellazione: la dimensione frattale (D_f), il

raggio massimo (R_{max}), il raggio minimo (R_{min}), il numero di iterazioni, il numero di *solid forever* e la superficie solida. Mentre le Fig. 3.7.2-3.7.3 mostrano l'accordo tra le distribuzioni dimensionali dei vuoti calcolate dall'IFU e quelle sperimentali.

Tabella 3.7.7. Dati di modellazione della serie A: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ϵ).

	A1	A2	A3	A4
D_f	1.89	1.89	1.89	1.89
n	1	1	1	1
Unità A R_{max} (μm)	54.66	36	45	60.66
Iterazione	10	9	9	10
R_{min} (μm)	0.002	0.002	0.002	0.002
<i>Solid forever</i>	0	0	0	1
D_f	1.63	1.63	1.63	1.77
n	$1.13 \cdot 10^9$	$4.43 \cdot 10^7$	$1.75 \cdot 10^8$	$1.49 \cdot 10^8$
Unità B R_{max} (μm)	0.008	0.016	0.021	0.028
Iterazione	2	2	3	3
R_{min} (μm)	0.002	0.002	0.002	0.002
<i>Solid forever</i>	4	3	3	3
<i>Sup. solida</i> (μm^2)	$4.41 \cdot 10^6$	$5.77 \cdot 10^5$	$3.71 \cdot 10^6$	$1.82 \cdot 10^6$
$\epsilon_{exp} / \epsilon_{calc}$	0.17/0.17	0.23/0.23	0.21/0.21	0.27/0.27

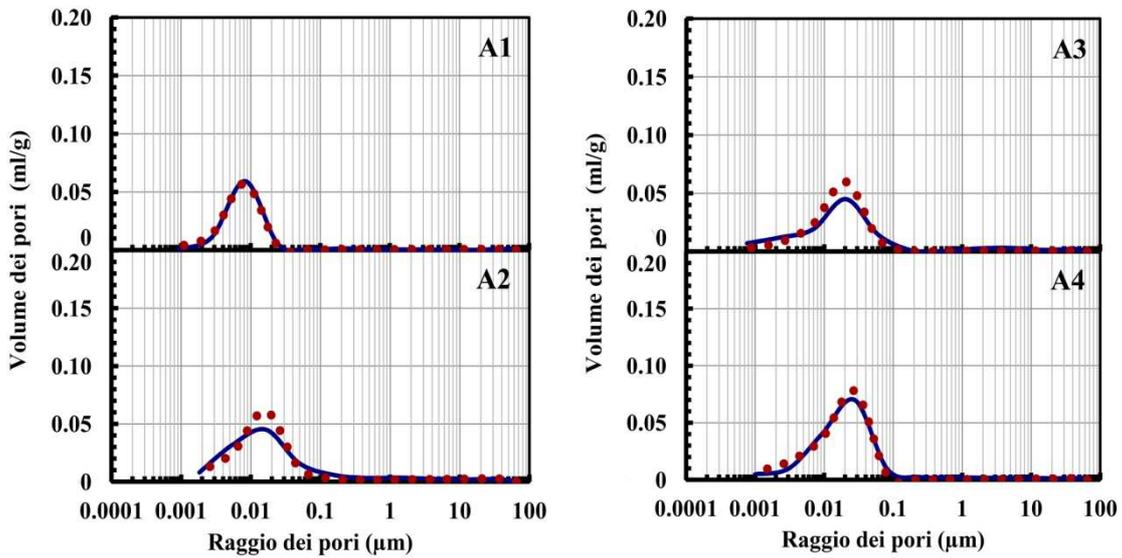


Fig. 3.7.2. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) delle malte cementizie A1-A4.

Tabella 3.7.8. Dati di modellazione della serie B: dimensione frattale (D_f), raggio massimo (R_{max}), raggio minimo (R_{min}), numero di iterazioni, *solid forever*, superficie solida e frazione dei vuoti (ϵ).

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	
Unità A	D_f	1.89	1.89	1.77	1.63	1.77	1.89
	n	1	1	1	1	1	1
	R_{max} (μm)	2.25	7	19	18	34	34
	Iterazione	7	8	9	9	9	9
	R_{min} (μm)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	<i>Solid forever</i>	0	5	4	4	5	0
Unità B	D_f	1.89	1.89	1.63	1.63	1.46	1.46
	n	50532	137732	977761	931905	738950	319164
	R_{max} (μm)	0.083	0.086	0.078	0.074	0.14	0.14
	Iterazione	4	4	4	4	4	4
	R_{min} (μm)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	<i>Solid forever</i>	2	1	2	2	3	3
<i>Sup. solida</i> (μm^2)	$4.10 \cdot 10^8$	$7.89 \cdot 10^8$	$1.26 \cdot 10^5$	$4.13 \cdot 10^4$	$7.28 \cdot 10^4$	0	
$\epsilon_{exp} / \epsilon_{calc}$	0.22/0.22	0.29/0.29	0.37/0.37	0.47/0.47	0.49/0.49	0.60/0.60	

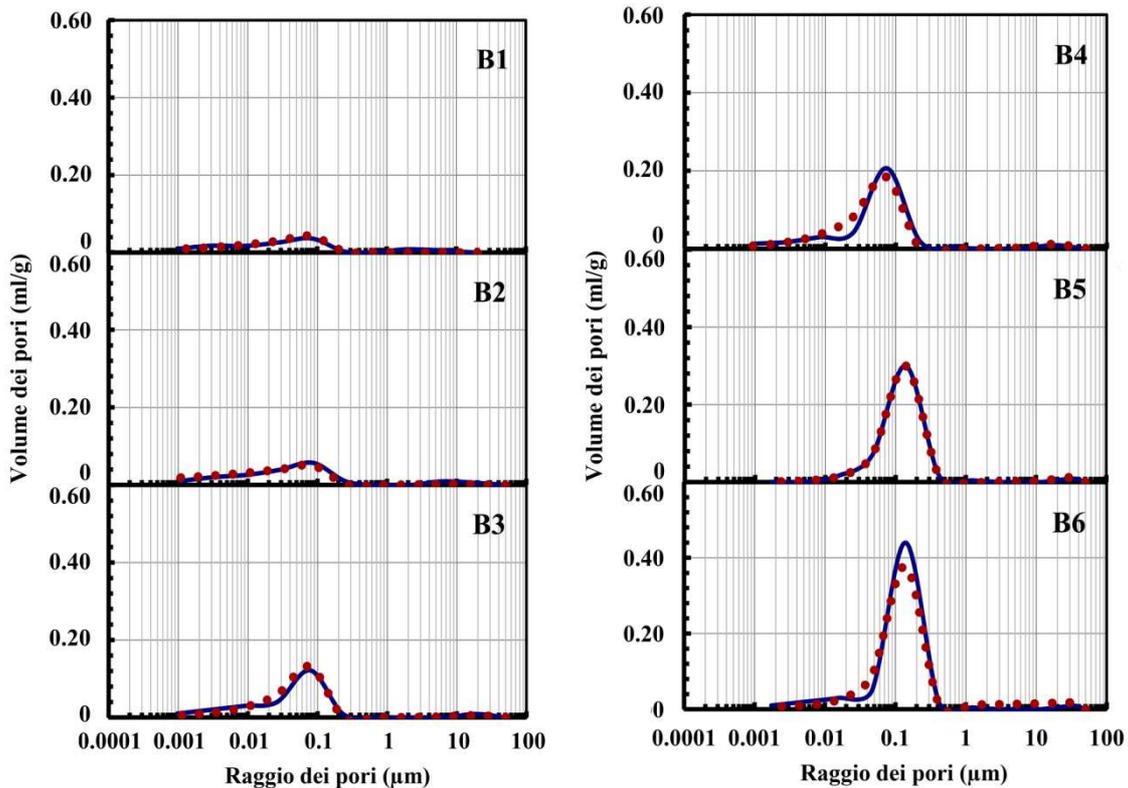


Fig. 3.7.3. Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei pori ottenute dal MIP (linea continua blu) e quelle derivate dall'IFU (linea tratteggiata rossa) delle paste cementizie B1-B6.

Riferimenti bibliografici

- [1] S. Jin, J. Zhang, S. Han, Fractal analysis of relation between strength and pore structure of hardened mortar, *Constr. Build. Mater.* 135 (2017) 1–7.
doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.12.152.
- [2] B.B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*. Freeman and Company, New York, (1982).
- [3] A. Katz, A.H. Thompson, Fractal sandstone pores: Implications for conductivity and pore formation, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1325–1328.
- [4] D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, Surface Geometric Irregularity of Particulate Materials : The Fractal Approach, *J. Colloid Interface Sci.* 103 (1985) 12–14.
- [5] E. Bouchaud, G. Lapasset, J. Planès, Fractal Dimension of Fractured Surfaces : A Universal Value ?, *Europhys. Lett.* 13 (1990) 73–79.
- [6] N. Wilson, The fractal nature of the surface of cement paste, *Cem. Concr. Compos.* 15 (1985) 817–824.
- [7] J. Mecholsky, D. Passoja, K. Feinberg Ringel, Quantitative analysis of brittle fracture surfaces using fractal geometry, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1989) 60–65.
- [8] S. Diamond, D. Bonen, Microstructure of hardened cement paste. A new interpretation, *J. Am. Ceram.* 76 (1993) 299–99.
- [9] E.M. Schlueter, R.W. Zimmerman, P.A. Witherspoon, N.G.W. Cook, The fractal dimension of pores in sedimentary rocks and its influence on permeability, *Eng. Geol.* 48 (1997) 199–215.
- [10] E. Perrier, N. Bird, M. Rieu, Generalizing the fractal model of soil structure: the pore - solid fractal approach, *Geoderma.* 88 (1999) 137–164.
- [11] Y.F. Xu, D.A. Sun, A fractal model for soil pores and its application to determination of water permeability, *Physica.* 316 (2002) 56–64.
- [12] M. Arandigoyen, J.I. Alvarez, Blended pastes of cement and lime: Pore structure and capillary porosity, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8077–8085.
doi:10.1016/j.apsusc.2005.10.019.
- [13] G. Pia, U. Sanna, Case studies on the influence of microstructure voids on thermal conductivity in fractal porous media, *Case Stud. Therm. Eng.* 2 (2014) 8–13.
doi:10.1016/j.csite.2013.10.001.
- [14] X. Huai, W. Wang, Z. Li, Analysis of the effective thermal conductivity of fractal porous media, *Appl. Therm. Eng.* 27 (2007) 2815–2821.
doi:10.1016/j.applthermaleng.2007.01.031.

- [15] J. Cai, E. Perfect, C.-L. Cheng, X. Hu, Generalized Modeling of Spontaneous Imbibition Based on Hagen-Poiseuille Flow in Tortuous Capillaries with Variably Shaped Apertures., *Langmuir*. (2014) 5142–5151. doi:10.1021/la5007204.
- [16] G. Pia, E. Sassoni, E. Franzoni, U. Sanna, Predicting capillary absorption of porous stones by a procedure based on an intermingled fractal units model, *Int. J. Eng. Sci.* 82 (2014) 196–204. doi:10.1016/j.ijengsci.2014.05.013.
- [17] J.L. Perez Bernal, M.A. Bello Lòpez, The fractal dimension of stone pore surface as weathering descriptor, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 47–53.
- [18] G. Pia, U. Sanna, An intermingled fractal units model to evaluate pore size distribution influence on thermal conductivity values in porous materials, *Appl. Therm. Eng.* 65 (2014) 330–336. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.01.037.
- [19] C. Atzeni, G. Pia, U. Sanna, Fractal modelling of medium–high porosity SiC ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2809–2814. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.039.
- [20] G. Pia, U. Sanna, Intermingled fractal units model and electrical equivalence fractal approach for prediction of thermal conductivity of porous materials, *Appl. Therm. Eng.* 61 (2013) 186–192. doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.07.031.
- [21] G. Pia, U. Sanna, A geometrical fractal model for the porosity and thermal conductivity of insulating concrete, *Constr. Build. Mater.* 44 (2013) 551–556. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.03.049.
- [22] G. Pia, L. Casnedi, M. Ionta, U. Sanna, On the elastic deformation properties of porous ceramic materials obtained by pore-forming agent method, *Ceram. Int.* 41 (2015) 11097–11105. doi:10.1016/j.ceramint.2015.05.057.
- [23] C. Esposito Corcione, R. Striani, M. Frigione, UV-cured siloxane-modified methacrylic system containing hydroxyapatite as potential protective coating for carbonate stones, *Prog. Org. Coatings.* 76 (2013) 1236–1242. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.03.024.
- [24] C. Esposito Corcione, R. Striani, M. Frigione, Microgel Modified UV-Cured Methacrylic-Silica Hybrid: Synthesis and Characterization, *Materials (Basel)*. 6 (2013) 3805–3825. doi:10.3390/ma6093805.
- [25] C.E. Corcione, R. Striani, M. Frigione, Organic–inorganic UV-cured methacrylic-based hybrids as protective coatings for different substrates, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 1117–1125. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.03.010.
- [26] C. Esposito Corcione, R. Striani, M. Frigione, Novel hydrophobic free-solvent UV-cured hybrid organic–inorganic methacrylic-based coatings for porous stones, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 803–812. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.01.008.
- [27] G. Pia, C. Esposito Corcione, R. Striani, L. Casnedi, U. Sanna, Thermal conductivity of porous stones treated with UV light-cured hybrid organic–inorganic methacrylic-based coating. Experimental and fractal modeling procedure, *Prog. Org. Coatings.* 94 (2016) 105–115. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.02.013.

- [28] R. Anger, L. Fontaine, *Batir en terre, du grain de sable à l'architecture*, Belin, Paris, 2009.
- [29] R.M. Novais, M.P. Seabra, J. a. Labrincha, Ceramic tiles with controlled porosity and low thermal conductivity by using pore-forming agents, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11637–11648. doi:10.1016/j.ceramint.2014.03.163.
- [30] G. Di Girolamo, C. Blasi, A. Brentari, M. Schioppa, Microstructural , mechanical and thermal characteristics of zirconia-based thermal barrier coatings deposited by plasma spraying, *Ceram. Int.* 41 (2015) 11776–11785. doi:10.1016/j.ceramint.2015.05.145.
- [31] A. Larbot, M. Bertrand, S. Marre, E. Prouzet, Performances of ceramic filters for air purification, *Sep. Purif. Technol.* 32 (2003) 81–85. doi:10.1016/S1383-5866(03)00062-5.
- [32] Y. Yang, Q. Liu, H. Wang, F. Ding, G. Jin, C. Li, et al., Superhydrophobic modification of ceramic membranes for vacuum membrane distillation, *Chinese J. Chem. Eng.* (2017). doi:10.1016/j.cjche.2017.05.003.
- [33] R. Faure, F. Rossignol, T. Chartier, C. Bonhomme, A. Maître, G. Etchegoyen, et al., Alumina foam catalyst supports for industrial steam reforming processes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 303–312. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.009.
- [34] C. Schriwer, A. Skjold, N.R. Gjerdet, M. Øilo, C.A.D. Cam, Monolithic zirconia dental crowns . Internal fit , margin quality , fracture mode and load at fracture, *Dent. Mater.* 33 (2017) 1012–1020. doi:10.1016/j.dental.2017.06.009.
- [35] B.S. Bal, M.N. Rahaman, Orthopedic applications of silicon nitride ceramics, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2889–2898. doi:10.1016/j.actbio.2012.04.031.
- [36] I.Y. Guzman, Certain Principles of Formation of Porous Ceramic Structures. Properties and Applications (A Review), *Glas. Ceram.* 60 (2003) 280–283. doi:10.1023/B:GLAC.0000008227.85944.64.
- [37] R. Ghasemi, H. Vakili, Plasma-sprayed nanostructured YSZ thermal barrier coatings : Thermal insulation capability and adhesion strength, *Ceram. Int.* 43 (2017) 8556–8563. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.074.
- [38] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1771–1789. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x.
- [39] E.C. Hammel, O.L.-R. Ighodaro, O.I. Okoli, Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15351–15370. doi:10.1016/j.ceramint.2014.06.095.
- [40] L. Hu, C.-A. Wang, Y. Huang, C. Sun, S. Lu, Z. Hu, Control of pore channel size during freeze casting of porous YSZ ceramics with unidirectionally aligned channels using different freezing temperatures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3389–3396. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.032.

- [41] Y. Lang, Y. Dong, J. Zhou, C.-A. Wang, YSZ fiber-reinforced porous YSZ ceramics with lowered thermal conductivity: Influence of the sintering temperature, *Mater. Sci. Eng. A.* 600 (2014) 76–81. doi:10.1016/j.msea.2014.02.005.
- [42] J. Liu, Y. Li, Y. Li, S. Sang, S. Li, Effects of pore structure on thermal conductivity and strength of alumina porous ceramics using carbon black as pore-forming agent, *Ceram. Int.* 42 (2016) 8221–8228. doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.032.
- [43] S. Li, C.-A. Wang, J. Zhou, Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8833–8839. doi:10.1016/j.ceramint.2013.04.072.
- [44] H. Garbalińska, A. Wygocka, Microstructure modification of cement mortars: Effect on capillarity and frost-resistance, *Constr. Build. Mater.* 51 (2014) 258–266. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.10.091.

4

Procedure di calcolo per la previsione della conducibilità termica

4.1. L'Influenza della microstruttura porosa sulla conducibilità termica

La conducibilità termica è una caratteristica fondamentale per la classificazione dei materiali e per la piena comprensione del loro comportamento nelle diverse aree di applicazione, che possono comprendere il settore dell'ingegneria avanzata, dell'industria, delle costruzioni, ma anche del restauro dei Beni culturali [1–3].

Per spiegare l'importanza di questa proprietà fisica, iniziamo col definire il concetto di calore e di trasmissione del calore. Il calore è una forma di energia, che si trasferisce tra due sistemi per effetto di una differenza di temperatura. Pertanto se prendiamo ad esempio un corpo, che separa due ambienti di temperatura differente, il calore si trasmette dall'ambiente caldo a quello freddo, fino al raggiungimento della condizione di equilibrio termico, cioè sino a quando i due ambienti non raggiungono la stessa temperatura. Il fenomeno inverso invece, cioè il passaggio di calore da un ambiente freddo a uno di temperatura più alta, in natura non si verifica mai [4]. Una delle componenti fondamentali per la trasmissione del calore è quella che dipende dalla natura del materiale e può essere rappresentato da un valore numerico. Tale coefficiente prende nome di conducibilità termica (*thermal conductivity*, k) e determina la capacità del materiale omogeneo a condurre calore [5]. I materiali dotati di un'elevata conducibilità termica vengono definiti conduttori, mentre i materiali con bassa conducibilità sono chiamati isolanti. Nei materiali porosi, oggetto di questa ricerca, la *thermal conductivity* è influenzata dalle caratteristiche della fase solida (k_s), le caratteristiche della fase fluida (k_f), la frazione dei vuoti (ϵ), la distribuzione dimensionale dei vuoti, il *range* dimensionale dei pori, dalla morfologia del sistema e dal livello di randomizzazione della microstruttura [6,7]. Pertanto si tratta di una proprietà fisica complessa, che non sempre dipende dalle caratteristiche della componente solida e dalla porosità ma anche dalla struttura del materiale [8].

La conoscenza della conducibilità termica è fondamentale, quando si ha a che fare con la scelta del materiale per la realizzazione di filtri per motori, membrane e barriere termiche, per i quali vengono solitamente usati materiali innovativi come i ceramici avanzati. Zhou et al. [9] combinano tra loro differenti metodi di fabbricazione per creare della zirconia stabilizzata con ittria con porosità controllata tra il 45 e il 72% e bassi valori di *thermal conductivity* 0.17-0.65 W/m⁻¹K⁻¹; Li et al. [10] combinano la zirconia con silice aerogel per creare un materiale con un basso tenore di *thermal conductivity* e potenziare la resistenza a compressione, mentre Zivcovà et al. [11] eseguono uno studio sulla conducibilità termica dell'allumina preparata con differenti tipi di amido (riso, mais, grano e patata) usati come agente porogeno.

Anche nel settore dell'edilizia, l'isolamento termico ha un ruolo di rilevante importanza, non solo per le nuove costruzioni, ma anche nell'edilizia storica. In Europa, il patrimonio edilizio consuma il 40% dell'energia. Infatti il condizionamento degli ambienti è una delle principali cause di consumo di energia elettrica e rappresenta il 36% delle emissioni di CO₂ [12]. L'Europa si è posta l'obiettivo di ridurre entro il 2020 il consumo di energia del 20% [13]. Questo aspetto sta portando allo sviluppo di nuovi

materiali, o ad una riprogettazione di quelli esistenti, per migliorare le proprietà isolanti. Inoltre circa il 35% delle costruzioni residenziali sono state realizzate più di 50 anni fa, di cui il 70% hanno più di 30 anni [14], mentre la crescita annuale di nuove costruzioni è stimato al 1.3% [15]. Per tali motivi deve essere data rilevanza al recupero del patrimonio edilizio, con lo scopo di migliorare le condizioni di comfort termometrico all'interno degli ambienti.

Oltretutto, col passare del tempo, i materiali in opera sono soggetti a fenomeni di degrado, i quali possono portare ad un aumento della porosità e ad una variazione della distribuzione dimensionale dei pori, quindi ad un cambiamento delle proprietà fisiche [16]. Le proprietà termiche delle vecchie murature sono spesso alterate a seguito dell'elevato degrado. Ad esempio, Kosior-Kazberuk et al. [17] hanno proposto un modello per verificare l'alterazione della *thermal conductivity* dovuta alla presenza di umidità e sali all'interno di murature, mentre Glòria Gomes et al. [18] verificano la variazione della conducibilità termica delle malte in funzione della quantità di umidità. Pertanto la valutazione della *thermal conductivity* può dare informazioni inerenti lo stato di salute degli stessi materiali.

Sempre nel settore delle costruzioni, le misurazioni di trasmissione del calore possono essere realizzate in situ, tramite termoflussimetro che consistono nel determinare il flusso termico monodimensionale e la differenza di temperatura tra due punti estremi del materiale. Tuttavia durante la fase operativa, numerose sono le variabili che possono verificarsi, come l'insufficiente differenza di temperatura tra esterno e interno, sbalzi termici, variazioni micro-macro-climatiche, irraggiamento, ecc. Questo problema può essere risolto effettuando analisi di laboratorio, in camera climatica o su piastra riscaldante, che presentano delle difficoltà di progettazione dell'esperimento (esempio: ricostruzione delle pareti) o di effettivo controllo del materiale in opera a causa delle dimensioni geometriche dei campioni da utilizzare, spesso incompatibili con i materiali realmente campionabili dalle strutture. Infatti, per le analisi di laboratorio sono necessarie ingenti quantità di materiale, che per ragioni di vincoli non possono essere estratte da un bene culturale. Tali quantità devono essere reperite da altre fonti di approvvigionamento, che per ragioni climatiche e di esposizione non avranno le stesse caratteristiche fisiche del materiale in opera.

Il comportamento termico dei materiali merita una puntuale analisi anche per quelli utilizzati nei settori avanzati (ceramici, metalli, polimeri), in particolare per raggiungere l'ambizioso obiettivo di una loro progettazione. In questo caso, è necessario trovare delle correlazioni affidabili tra la microstruttura e le conseguenti proprietà.

Anche per questa ragione le procedure di modellazione, volte alla predizione della conducibilità termica, stanno crescendo nel campo della Scienza dei Materiali e in letteratura vengono proposti svariati modelli per la sua predizione. Tuttavia sono spesso caratterizzati da parametri empirici a causa della difficile interpretazione dei dati porosimetrici [19]. Questo dimostra come ancora oggi non esista un modello definitivo per la sua predizione [20]. A riguardo, lo studio delle microstrutture porose attraverso i concetti della geometria frattale può essere d'aiuto per fornire una descrizione

geometrica delle morfologie e creare delle procedure analitiche che siano in grado di predire questa proprietà fisica. Ad esempio, uno dei primi lavori in cui è stata applicata la geometria frattale allo studio della *thermal conductivity* è quello di Thovert et al. [21] i quali utilizzano alcuni frattali come la spugna di Menger, il tappeto di Sierpinski e delle sue varianti per ricostruire la microstruttura di solidi porosi, sui quali poi applicano una procedura analitica per il calcolo della conducibilità termica. In questi ultimi dieci anni invece Fan et al. [22] elaborano un modello frattale per la predizione della conducibilità termica del legno, considerando la porosità e la dimensione frattale, determinata col metodo del *box-counting* mediante analisi SEM; Huai et al. [23] dimostrano che la frazione dei vuoti è un dato determinante nel calcolo della *thermal conductivity* e che la distribuzione dei pori più grandi influenza sostanzialmente i risultati finali; Fanglong et al. [24] creano un modello frattale per la previsione della *thermal conductivity* di materiali porosi fibrosi. In questo lavoro, attraverso l'analisi d'immagine di una sezione di materiale viene determinata la dimensione frattale con la tecnica del *box-counting*. Successivamente viene applicata una procedura in serie e in parallelo per la previsione della conducibilità termica, sfruttando l'equivalenza tra circuito termico ed elettrico.

Xiao et al. [25], considerando il moto Browniano, elaborano un modello frattale per predire la *thermal conductivity* dei nanofluidi. La procedura tiene conto della distribuzione frattale delle nano-particelle, in particolare prende in esame il loro diametro medio, la loro concentrazione, la loro dimensione frattale e le proprietà fisiche del fluido. Da questo lavoro è emerso che la conducibilità termica aumenta con la concentrazione delle particelle, e che le particelle di piccole dimensioni hanno un valore di conducibilità termico maggiore rispetto a quelle di dimensione superiore.

L'IFU, a differenza delle procedure sopra descritte, simula l'intera microstruttura del campione, avvalendosi di $\sim 1\text{cm}^3$ di materiale per effettuare le analisi MIP e conoscere la distribuzione dimensionale dei pori sperimentale. Dopo la modellazione delle distribuzioni dimensionali dei vuoti, attraverso le unità frattali del tappeto di Sierpinkin, viene applicata una procedura analitica che sfrutta l'equivalenza tra circuito termico ed elettrico. Convertendo ogni tappeto in circuiti di resistenze collegate in serie e in parallelo, si arriva ad ottenere la conducibilità termica del materiale. Inoltre, il vantaggio della ridotta quantità di campionamento consentirebbe l'estrazione di piccole quantità di materiale da un bene storico e di verificare l'esistenza o meno di una variazione di *thermal conductivity* in punti differenti del edificio.

In questo capitolo l'*Intermingled Fractal Units' model* viene applicato su differenti categorie di materiali, in particolare pietre calcaree, ceramici tradizionali e avanzati. I risultati ottenuti dall'IFU sono comparati con i dati sperimentali e quelli ottenuti da altri modelli tratti dalla recente letteratura.

4.2. Procedure analitiche per la previsione della conducibilità termica

La porosità è una componente del materiale che influisce sul trasferimento di calore, tuttavia la correlazione tra microstruttura e *thermal conductivity* non è spesso chiara. In letteratura esiste un elevato numero di modelli matematici per la previsione di tale proprietà, attraverso i quali si vuole dimostrare come le caratteristiche microstrutturali del materiale possano condizionare i valori di *thermal conductivity*.

I modelli presenti in letteratura vengono classificati in "rigidi" e "flessibili" [26,27].

Tra i modelli rigidi abbiamo quelli in Serie (Eq. 4.2.1) e in Parallelo (Eq. 4.2.2) utilizzati come riferimento per i valori limite, minimo e massimo, dell'effettiva *thermal conductivity* di materiali eterogenei.

$$k_{serie} = \frac{1}{(1-\varphi)/k_f + \varphi/k_s} \quad (4.2.1)$$

$$k_{parallelo} = k_f(1-\varphi) + k_s \cdot \varphi \quad (4.2.2)$$

Mentre Hashin e Shtrikman [28] propongono un modello per materiali omogenei isotropi a due fasi, matematicamente equivalente ai modelli di Maxwell-Eucken (Eq. 4.2.3-4.2.4).

$$k_{EMI} = k_f \frac{2k_f + k_s - 2(k_f - k_s)\varphi}{2k_f + k_s + (k_f - k_s)\varphi} \quad (4.2.3)$$

$$k_{ME2} = k_s \frac{2k_s + k_f - 2(k_s - k_f)(1-\varphi)}{2k_s + k_f + (k_s - k_f)(1-\varphi)} \quad (4.2.4)$$

Per i materiali a struttura eterogenea in cui le due componenti sono distribuite in connessione, Carson et al. [20] propongono l'equazione EMT (Eq. 4.2.5)

$$k_{EMT} = \frac{[3\varphi - 1]k_s + [3(1-\varphi) - 1]k_f + \sqrt{\{[3\varphi - 1]k_s + [3(1-\varphi) - 1]k_f\}^2 + 8k_f k_s}}{4} \quad (4.2.5)$$

In questi cinque modelli, i parametri k_s , k_f e φ sono rispettivamente la *thermal conductivity* della fase solida, la *thermal conductivity* del fluido e la densità del materiale.

Oltre ai modelli "rigidi" esistono anche delle procedure definite "flessibili" che in aggiunta ai valori relativi alla densità e alla conducibilità termica delle due fasi, impiegano un parametro empirico f . In questo modo si ottengono dei modelli capaci di calcolare la *thermal conductivity* di un ampio numero di microstrutture porose.

Hamilton propone un modello basato sulle equazioni di Maxwell-Eucken (Eq. 4.2.6) mentre Krischer propone un modello (Eq. 4.2.7) per strutture anisotrope basato sul procedimento in Serie e in Parallelo, infatti quando f è uguale a zero riproduce il

modello in Serie (Eq. 4.21), mentre quando f è equivalente a uno, riproduce quello in Parallelo (Eq. 4.2.2) [27].

$$k_{Hamilton} = k_f \frac{(f-1)k_f + k_s - (f-1)(k_f - k_s)\varphi}{(f-1)k_f + k_s + (k_f - k_s)\varphi} \quad (4.2.6)$$

$$k_{Krischer} = \frac{1}{\left[\frac{1-f}{k_f(1-\varphi) + k_s\varphi} + f \left(\frac{1-\varphi}{k_f} + \frac{\varphi}{k_s} \right) \right]} \quad (4.2.7)$$

Questi modelli prevedono la conducibilità termica considerando, la frazione dei vuoti, la densità e/o organizzazioni microstrutturali non specifiche per i materiali utilizzati.

4.3. Procedura analitica frattale per la previsione della conducibilità termica

Dopo aver riprodotto con l'IFU la microstruttura porosa, ogni unità viene convertita in resistenze elettriche, collegate in serie e in parallelo, sfruttando l'equivalenza tra un circuito elettrico e termico.

Essendo \bar{c} e \bar{R} rispettivamente conduttanza e resistenza, si può scrivere

$$\bar{c} = \frac{1}{\bar{R}} \quad (4.3.1)$$

$$\bar{c} = \frac{1}{R^1} + \frac{1}{R^2} + \frac{1}{R^3} \quad (4.3.2)$$

$$\bar{c} = \frac{3}{2R_s + R_f} \quad (4.3.3)$$

ed essendo:

$$\bar{R} = R_{eff} \frac{l}{a} \quad (4.3.4)$$

dove R_{eff} , R_s , R_f , l e a sono rispettivamente la resistività totale, la resistività del solido e del fluido, l'altezza e l'area del materiale.

$$\frac{1}{R_{eff}} = \frac{3}{2R_s + R_f} \quad (4.3.5)$$

Essendo la conducibilità:

$$k_{eff} = \frac{l}{R_{eff}} \quad (4.3.6)$$

diventa:

$$k_{eff} \frac{l}{l} = \frac{3}{\frac{2}{k_s} + \frac{1}{k_f}} \quad (4.3.7)$$

$$k_{eff} = \frac{3}{\frac{2k_f + k_s}{k_f \cdot k_s}} \quad (4.3.8)$$

Quindi è possibile calcolare il valore di k effettivo:

$$k_{eff} = 3 \frac{k_f \cdot k_s}{2k_f + k_s} \quad (4.3.9)$$

Il valore calcolato usando la (4.3.9) è preso come parte "solida" nel passaggio successivo del modello frattale (k_s è uguale al valore di k_{eff} precedentemente calcolato). Nella Fig. 4.3.1 è mostrato l'esempio di un tappeto di Sierpinski a tre pori, convertito in un circuito di resistenze in serie e in parallelo, nel quale il valore di k_{eff} calcolato alla n -esima iterazione è compreso nel passaggio $(n+1)$ -esimo, come nuovo valore di conducibilità nella fase solida, usando la stessa espressione. In questo modo avviene una notevole semplificazione della procedura di calcolo.

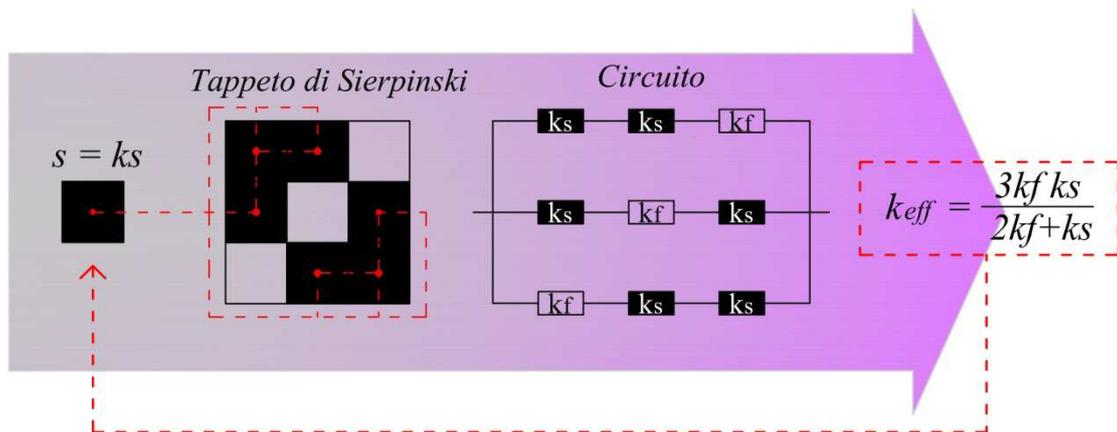


Fig. 4.3.1. Procedura di calcolo della conducibilità termica per un tappeto di Sierpinski a due pori convertito in un circuito di resistenze in serie e in parallelo.

La complessità della microstruttura è presa d'acconto creando una struttura randomizzata che considera tutte le possibili configurazioni di tutte le unità presenti nella microstruttura. Nella Fig. 4.3.2 è illustrata la randomizzazione di un tappeto di Sierpinski a tre pori, alla prima iterazione, con le tre possibili configurazioni: tre pori allineati, tre pori non in linea e con soli due pori allineati. Ciascuna delle quali viene

convertita in circuiti di resistenze. Il valore di k calcolato è un valore medio che viene confrontato con il dato ricavato sperimentalmente.

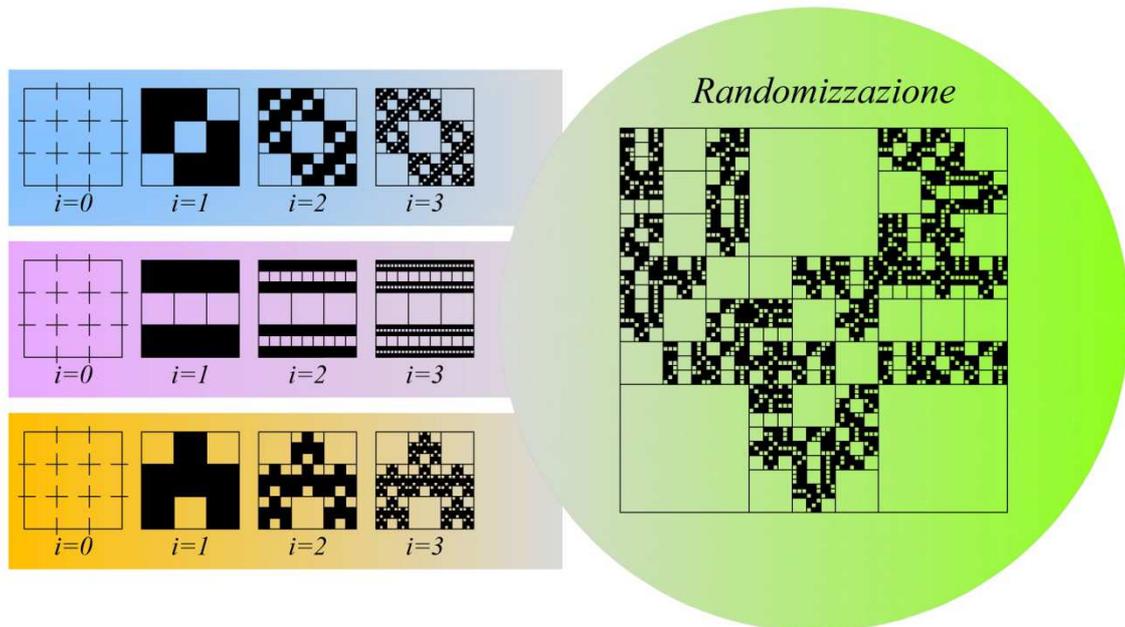


Fig. 4.3.2. Esempio di randomizzazione del tappeto di Sierpinski a tre pori. A sinistra, le tre possibili configurazioni con tre pori non in linea, tre pori in linea e con due pori in linea e uno non in linea. A destra il risultato della randomizzazione.

Riassumendo, la procedura IFU per la previsione della conducibilità termica, consiste nelle:

- misure porosimetriche al fine di ottenere le distribuzioni dimensionali dei pori;
- costruzione del modello IFU sulla base dei dati porosimetrici ottenuti;
- confronto delle distribuzioni dimensionali dei pori sperimentali con quelle calcolate dal modello IFU;
- calcolo delle grandezze fisiche inerenti la trasmissione del calore attraverso le equazioni proposte precedentemente;
- confronto tra i dati calcolati dalla procedura IFU e quelli sia sperimentali che calcolati da altri modelli desunti dalla letteratura.

Nella Fig. 4.3.3. è riportato uno schema che riassume le varie fasi.

I materiali impiegati per la previsione della conducibilità termica sono: la pietra calcarea di Cagliari, la pietra calcarea di Lecce, ceramici tradizionali e ceramici avanzati, in particolare la zirconia stabilizzata con ittria e l'allumina.

Procedura IFU
per la riproduzione della microstruttura porosa e il
calcolo della thermal conductivity

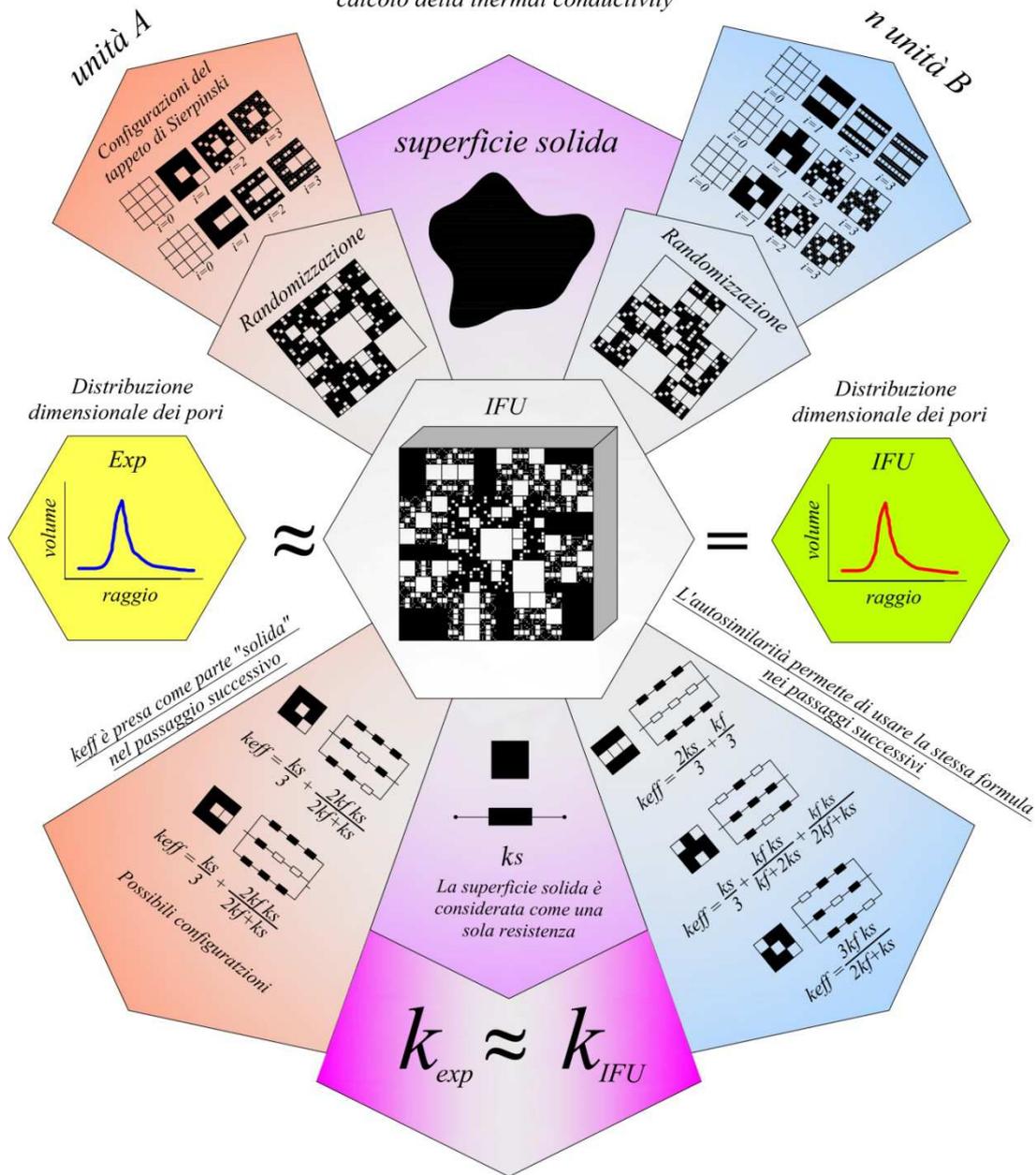


Fig. 4.3.3. Procedura IFU per la riproduzione della microstruttura porosa e il calcolo della conducibilità termica. Il punto di partenza consiste nella costruzione dell'IFU attraverso le due unità elementari del tappeto di Sierpinski e la superficie solida. Successivamente la distribuzione dimensionale dei vuoti ottenuta dall'IFU viene confrontata con quella sperimentale. Dopo il confronto, ogni tappeto di Sierpinski viene convertito in un circuito elettrico con resistenze collegate in serie e in parallelo. La proprietà frattale dell'autosomiglianza consente di utilizzare la stessa formula ad ogni passo, semplificando la procedura di calcolo. In fine la K_{IFU} viene confrontata con la K_{exp} .

4.4. Previsione della conducibilità termica delle rocce calcaree

L'applicazione del modello frattale per la previsione della conducibilità termica è stata condotta su due litotipi calcarei, provenienti da due differenti zone d'Italia. Il primo consiste in un calcare biomicritico della zona di Cagliari, localmente chiamata pietra cantone; il secondo è la Pietra Leccese naturale e trattata con un polimero ibrido idrofobizzante che non occlude i pori e consente la permeabilità. Tali materiali, la cui caratterizzazione è descritta nel Capitolo 3, paragrafo 3.3.1 e 3.3.2, sono dotati di porosità comprese tra il 20 e il 40%.

4.4.1. Pietra di Cagliari

Per lo studio della conducibilità termica della pietra di Cagliari sono stati utilizzati 20 blocchi da $400 \times 400 \times 100$ mm.

L'analisi è stata condotta in camera climatica, impiegando le realistiche condizioni climatiche sulla parete interna ed esterna. La procedura di misurazione è stata effettuata in conformità con le normative UNI EN ISO 1934:2000, ISO 9869:1994 e EN 12494:1996.

Lo strumento, schematizzato in Fig. 4.4.1.1, è composto da un telaio (B) e da due camere (A e C), attraverso le quali è possibile misurare la temperatura, l'umidità e la velocità dell'aria.

Il campione è contenuto nel telaio, mentre le due camere sono costituite dal vano 1 per il controllo del sistema elettrico e dal vano 2 per il trattamento dell'aria. Entrambe le camere sono posizionate su rotaie (linea tratteggiata gialla e nera) per consentire di racchiudere il telaio al loro interno.

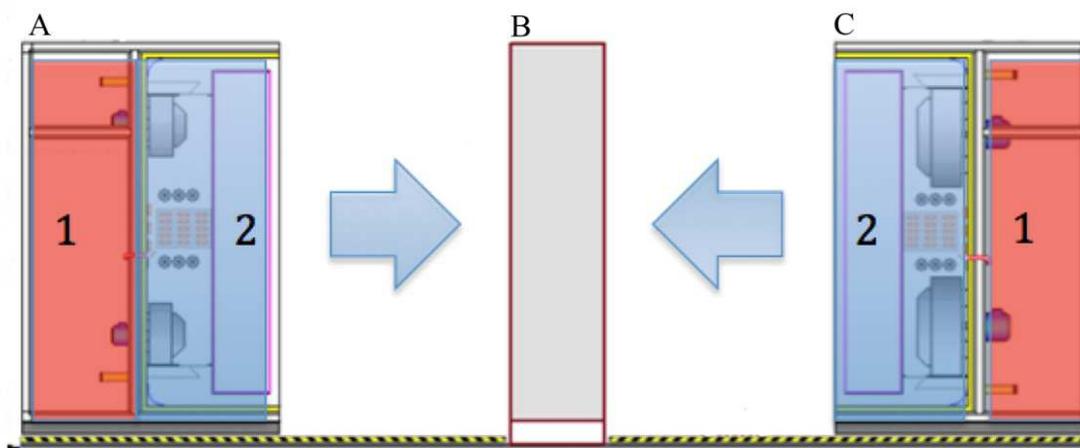


Fig. 4.4.1.1. Sezione verticale della camera climatica costituita da un telaio B e da due camere A e C poste su rotaie per racchiudere il telaio al loro interno.

Per sostenere il blocco di pietra al centro del telaio è stato inserito, al suo interno, un pannello di *Polyurethane* (PE) con un'apertura di $500 \times 500 \times 110$ mm (Fig. 4.4.1.2). Il

pannello ha una densità di 40 kg/m^3 e una conducibilità termica di 0.033 e $0.032 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, rispettivamente a 10 e 20°C . Sulla superficie della pietra sono stati posizionati dei sensori RDT per la misurazione della temperatura e dei termistori NTC per misurare la temperatura dell'aria. Per ottenere dati sufficienti sono stati posizionati sei sensori RTD e due sensori per il flusso di calore.



Fig. 4.4.1.2. a) schematizzazione del pannello in polyurethane, b) pannello di polyurethane e blocco di pietra cantone all'interno nel telaio della camera climatica.

Durante la prova, durata 12h, è stata utilizzata una temperatura di 10 e 25°C rispettivamente all'interno e all'esterno della camera, 50% di umidità relativa sia all'interno che all'esterno della camera e una velocità dell'aria pari a 0.1 e 1 m/s , rispettivamente all'interno e all'esterno della camera. Tali condizioni sono state mantenute costanti in entrambe le camere.

Dall'analisi dei dati finali è risultato che la *thermal conductivity* media sperimentale della pietra cantone equivale a $1.21 \pm 0.01 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

L'influenza della porosità sull'effettiva *thermal conductivity* è stata descritta in letteratura attraverso svariati modelli di calcolo [20], i quali impiegano la frazione dei vuoti e la *thermal conductivity* del materiale denso e dell'aria. Tuttavia tali modelli predicono spesso dei valori di *thermal conductivity* distanti da quelli sperimentali. Per questo motivo l'IFU viene proposto come alternativa.

Dopo la modellazione della distribuzione dimensionale dei pori della pietra calcarea (Capitolo 3, paragrafo 3.3.1) è stata applicata la procedura analitica frattale descritta nel paragrafo 4.3. Per stabilire il valore di *thermal conductivity* del materiale denso (k_s) è stata effettuata un'analisi XRD per verificare la composizione mineralogica della pietra, dalla quale è risultato come fase predominante la calcite.

Considerato questo risultato la k_s impiegata nella procedura di calcolo equivale a $3.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [29,30], mentre la k_f dell'aria è $0.026 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Infine, come mostrato nella Fig. 4.4.1.3, i risultati ottenuti dall'IFU sono stati confrontati con quelli sperimentali. La linea tratteggiata con pendenza a 45° rappresenta il perfetto accordo tra le misurazioni della camera climatica e la predizione del modello frattale.

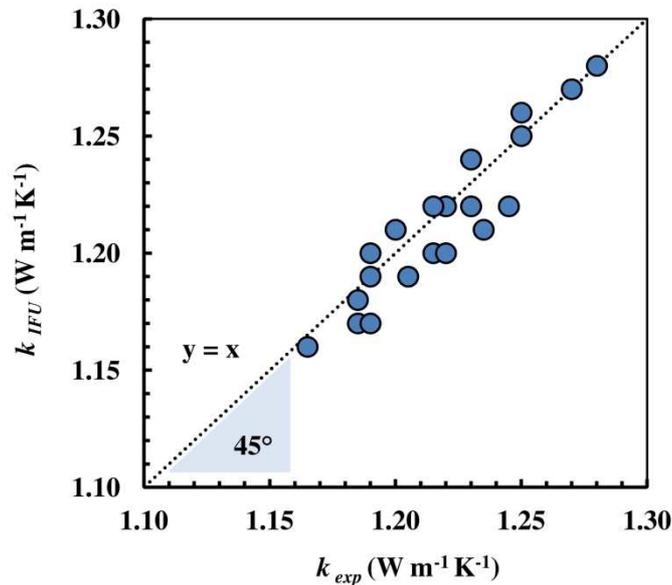


Fig. 4.4.1.3. Confronto tra i dati sperimentali di conducibilità termica e quelli calcolati dall'IFU.

Il valore medio calcolato dall'IFU è $1.22 \pm 0.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, mentre quello di laboratorio è $1.21 \pm 0.01 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

I risultati presentati in questo paragrafo sono stati oggetto di due pubblicazioni sulle riviste internazionali *Energy Procedia* e *Energy and Buildings* [31,32] e del lavoro presentato al *X Congresso Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM)*, tenutosi nel 2015.

4.4.2. Pietra Leccese

La conducibilità termica sperimentale della Pietra Leccese non trattata (NT-PL) e trattata (TT-PL) è stata determinata con un *TCi Thermal Conductivity Analyzer*. Il sistema di misurazione si basa sulla tecnica di transizione transitoria pianificata, che consiste in un sensore di riflessione che produce una sorgente di calore costante sul campione. Successivamente viene fornita una piccola quantità di calore che porta ad un aumento della temperatura nell'interfaccia tra il sensore e il campione, solitamente inferiore ai 2°C . L'aumento della temperatura nell'interfaccia produce un cambiamento nella caduta di tensione del sensore. Il tasso di aumento di tensione del sensore viene usato per determinare le proprietà termo fisiche del campione. Al termine della prova i

dati di *thermal conductivity* sono stati di $0.21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ per la Pietra Leccese non trattata e $0.19 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ per la pietra trattata.

A questo punto, dopo la modellazione delle distribuzioni dimensionali dei pori e aver ottenuto delle curve in accordo con quelle sperimentali (Capitolo 3, paragrafo 3.3.2) è stata applicata la procedura di calcolo frattale per il calcolo della *thermal conductivity*. Anche in questo caso, come per la pietra di Cagliari, sono stati utilizzati il k_s pari a $3.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e k_f uguale $0.026 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Infine è stato effettuato il confronto tra i risultati ottenuti dall'IFU con quelli sperimentali. Tale confronto è mostrato nella Tabella 4.4.2.1.

Tabella 4.4.2.1. Confronto tra la conducibilità termica sperimentale e calcolata con l'IFU dei campioni NT-PL e TT-PL.

Campione	ε	$k_{exp} (\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$	$k_{IFU} (\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$
NT-PL	0.33	0.21	0.25
TT-PL	0.22	0.19	0.17

Dal confronto si può notare che i risultati ottenuti con l'IFU (k_{IFU}) sono decisamente vicini a quelli sperimentali (k_{exp}). Inoltre si evince che il valore di *thermal conductivity* diminuisce dopo l'applicazione del trattamento e che i risultati ottenuti dal modello rispettano l'andamento decrescente. Tale comportamento è dovuto allo strato protettivo posto sulla superficie del campione, che modifica leggermente la microstruttura superficiale del materiale e di conseguenza il flusso di calore è influenzato da questa variazione.

Questo aspetto dimostra l'affidabilità del modello che risulta di rilevante importanza nel campo dei Beni culturali.

I risultati presentati in questo paragrafo sono stati oggetto di una pubblicazione sulla rivista internazionale *Progress in Organic Coatings* [33].

4.5. Previsione della conducibilità termica dei ceramici tradizionali

In questo studio vengono esaminate quattro serie di ceramici tradizionali, denominate A, B, C e D, tratte da Novais et al. [34], ciascuna delle quali è costituita da cinque campioni. La procedura di realizzazione di questi materiali è stata esposta nel Capitolo 3, paragrafo 3.5. I dati sperimentali di *thermal conductivity* sono stati misurati con il *C-Therm TCITM* su campioni cilindrici di 2.5 mm di diametro.

Solitamente il calcolo della *thermal conductivity* è legato ad un raggio medio rappresentativo dell'intera distribuzione dimensionale dei vuoti. Tuttavia la dimensione dei pori presenta una distribuzione casuale e disordinata, quindi usando un solo raggio medio sarà inevitabile ottenere un risultato con un margine di errore computazionale maggiore rispetto a quello ottenuto utilizzando l'intera distribuzione dimensionale dei pori. A tale proposito può essere utilizzato l'IFU, che è in grado di fornire una

descrizione geometrica della microstruttura e di utilizzare nella procedura analitica l'intera distribuzione dimensionale dei pori.

Pertanto dopo la modellazione delle distribuzioni dimensionali dei pori delle quattro serie di campioni (Capitolo 3, paragrafo 3.5) è stata applicata la procedura analitica per la predizione della *thermal conductivity*, impiegando l'equivalenza tra circuito termico ed elettrico. Il valore di k_s del materiale in esame è $0.71 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, mentre la k_f dell'aria è $0.026 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

I valori di *thermal conductivity* sperimentali, riportati in Tabella 4.5.1 mostrano un significativo incremento al diminuire della porosità. Questo risulta in accordo con Pia et al. [35] secondo cui a parità della frazione volumica dei pori, maggiore è la quantità di pori di piccole dimensioni, minore è la *thermal conductivity*. Per tale motivo il campione C4 ha un valore di *thermal conductivity* più basso rispetto al provino D4.

Tabella 4.5.1. Confronto tra la conducibilità termica sperimentalmente e calcolata con l'IFU delle serie di campioni A, B, C e D.

Campione	Porosità (%)	k_{exp} ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	k_{IFU} ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
A1	3.17	0.65	0.58
A2	5.86	0.61	0.52
A3	10.41	0.30	0.34
A4	13.85	0.27	0.30
A5	18.33	0.23	0.27
B1	3.12	0.67	0.60
B2	7.12	0.62	0.54
B3	13.64	0.47	0.43
B4	17.63	0.35	0.37
B5	20.84	0.22	0.24
C1	3.63	0.70	0.60
C2	4.68	0.66	0.57
C3	8.47	0.26	0.30
C4	13.70	0.23	0.29
C5	15.57	0.15	0.18
D1	1.83	0.68	0.63
D2	4.31	0.63	0.61
D3	8.30	0.59	0.57
D4	12.01	0.51	0.49
D5	14.75	0.19	0.16

Nella Tabella 4.5.1 viene inoltre mostrato il confronto tra i dati sperimentali (k_{exp}) e quelli calcolati dal modello frattale (k_{IFU}). Il valore medio sperimentale di *thermal conductivity* è $0.449 \pm 0.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, mentre quello calcolato dall'IFU è $0.429 \pm 0.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

I risultati ottenuti sono concordi con quelli sperimentali. Pertanto questo aspetto valida il modello come strumento per la previsione della *thermal conductivity*, il quale potrebbe essere d'aiuto per stabilire l'appropriato *mix-design* nella miscelazione dei vari componenti di ceramici con specifiche prestazioni.

I risultati presentati in questo paragrafo sono stati oggetto di una pubblicazione sulla rivista internazionale *Ceramics International* [36].

4.6. Previsione della conducibilità termica dei ceramici avanzati

L'applicazione del modello frattale per la previsione della conducibilità termica dei ceramici avanzati è stata effettuata sulla zirconia stabilizzata con ittria e sull'allumina. I materiali in questione sono spesso utilizzati per applicazioni ingegneristiche ed elettroniche per la realizzazione di filtri per motori, membrane, sensori, barriere termiche e nel settore odontoiatrico per protesi dentarie, in quanto dotati di bassa conducibilità termica, resistenza alla corrosione e resistenza alle elevate temperature. La composizione e i metodi di produzione di questi campioni è stata esposta nel Capitolo 3, paragrafi 3.6.1-3.6.2.

4.6.1. Zirconia stabilizzata con ittrio

In questo studio vengono esaminate tre serie di zirconia stabilizzata con ittrio (YSZ), denominate A, B e C, tratte da Hu et al. [37] e una serie D tratta da Lang et al. [38].

Le serie A B e C sono composte ciascuna tre campioni cilindrici con \varnothing 25 mm e altezza 18 mm e sinterizzati a 1450°C. La serie D invece è caratterizzata da quattro campioni prismatici di 50 × 50 × 30 mm, sinterizzati a 1400, 1450, 1500 e 1550°C.

I dati sperimentali di conducibilità termica sono stati misurati usando il *Thermal Transport Option* (TTO) del *Physical Properties Measurement System* (PPMA, Model 6000, Quantum Design, USA).

Nella Tabella 4.7.1.1 sono riportate le caratteristiche dei campioni: la frazione volumica dei pori (ε), il raggio medio (r_m), la temperatura di sinterizzazione (ST) e la *thermal conductivity* sperimentale (k_{exp}) di ciascun provino. Dalla tabella si può notare che al diminuire di ε avviene un incremento della k_{exp} .

Per la previsione dei valori di *thermal conductivity* sono state applicate le due procedure di Maxwell-Eucken (Eq. 4.2.3-4.2.4), la formula EMT (Eq. 4.2.5) e la procedura *IFU*.

Tabella 4.6.1.1. Dati sperimentali delle serie A, B, C e D: frazione volumica dei pori (ε), raggio medio (r_m), temperatura di sinterizzazione (ST) e *thermal conductivity* sperimentale (k_{exp}).

Campione	ε	r_m (μm)	ST ($^{\circ}\text{C}$)	k_{exp} ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)
A1	0.78	35.05	1450	0.08
A2	0.77	25.05	1450	0.06
A3	0.77	15.75	1450	0.07
B1	0.75	30.05	1450	0.10
B2	0.75	25.05	1450	0.12
B3	0.74	15.05	1450	0.08
C1	0.75	10.05	1450	0.11
C2	0.74	9.05	1450	0.11
C3	0.73	7.54	1450	0.10
D1	0.63	0.60	1400	0.13
D2	0.62	0.70	1450	0.14
D3	0.56	0.60	1500	0.24
D4	0.54	0.60	1550	0.26

Nella Fig. 4.6.1.1 sono riportati i risultati ottenuti con le procedure: EMT, Maxwell-Eucken 1 e Maxwell-Eucken 2, i cui andamenti, rappresentati dalle linee nere tratteggiate, sono rispettivamente indicati con *EMT*, 1 e 2, mentre i dati sperimentali sono indicati con i punti in azzurro. Avendo riscontrato in letteratura dei valori di k_s compresi nell'intervallo $1.8\div 2.35$, nel calcolo della conducibilità termica sono stati utilizzati i valori: $1.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Fig. 4.6.1.1a), $2.18 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Fig. 4.6.1.1b) e $2.35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Fig. 4.6.1.1c) [6]. Per quanto riguarda la k_f dell'aria è stato impiegato un valore di $0.026 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Dai tre grafici si evince che i valori ottenuti con l'equazione EMT sono più vicini ai valori sperimentali rispetto ai dati ottenuti con le procedure di Maxwell-Eucken. Tuttavia, man mano che la porosità decresce al di sotto del 70%, anche per la procedura EMT diventa più difficile predire dei valori in accordo con quelli sperimentali. Infatti, per la serie D, costituita da quattro campioni con porosità compresa tra il 54 e il 63% (punti all'interno dell'ellisse rossa), i valori di conducibilità termica ottenuti l'EMT sono significativamente distanti da quelli sperimentali. Questo aspetto è probabilmente dovuto ad una maggiore complessità della microstruttura al diminuire della frazione volumica.

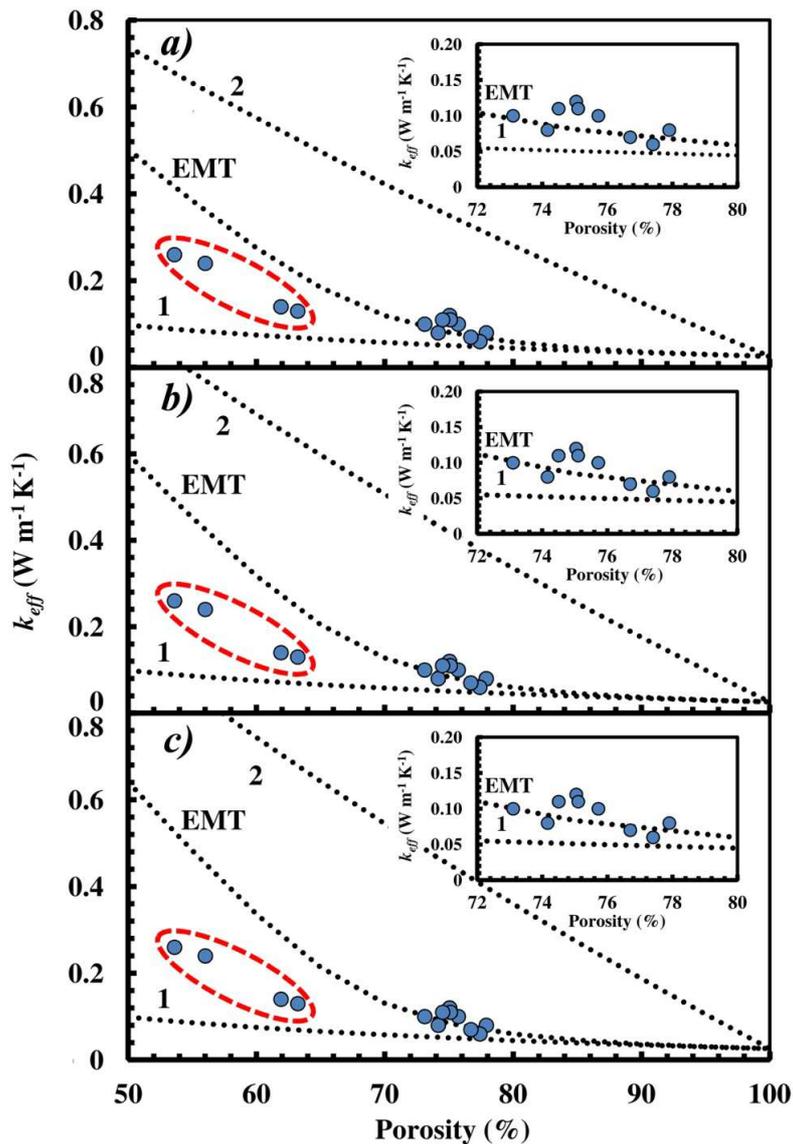


Fig. 4.6.1.1. Confronto dei dati sperimentali conducibilità termica con quelli calcolati usando Maxwell-Eucken 1, Maxwell-Eucken 2 e l'equazione EMT. I calcoli sono stati effettuati utilizzando tre valori di k_s : a) 1.8, b) 2.18 e c) 2.35 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. I punti all'interno dell'ellisse rossa evidenziano che al diminuire della porosità, le predizioni ottenute con la procedura EMT si discostano dai dati sperimentali.

Per quanto riguarda la procedura IFU, dopo la modellazione delle distribuzioni dimensionali dei pori (Capitolo 3, paragrafo 3.6.1) è stato applicato il procedimento analitico per la predizione della conducibilità termica.

Sfruttando l'equivalenza tra circuito elettrico e termico e convertendo l'IFU in resistenze in serie e in parallelo, come descritto nel paragrafo 4.3 è stato possibile calcolare i valori di *thermal conductivity*. Anche in questo caso i valori di k_s utilizzati sono 1.8 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Fig. 4.6.1.2a), 2.18 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Fig. 4.6.1.2b) e 2.35 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Fig. 4.6.1.2c), mentre la k_f dell'aria è equivalente a 0.026 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

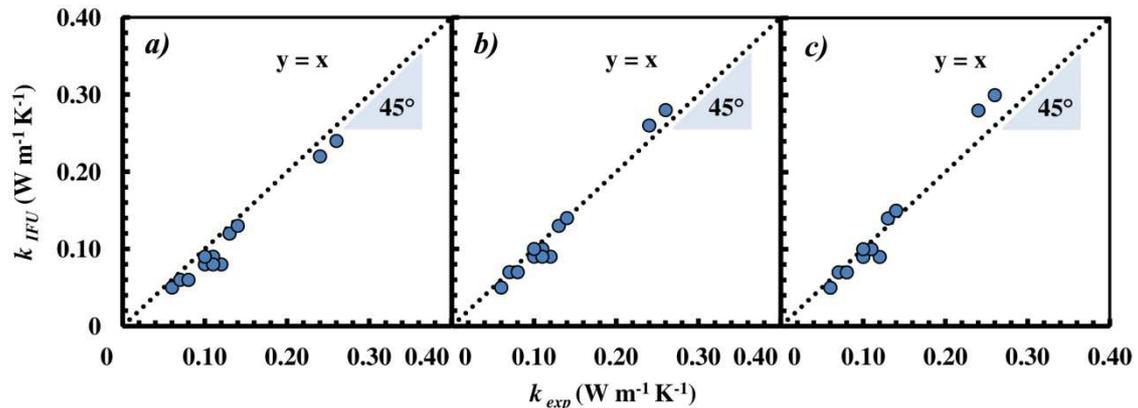


Fig. 4.6.1.2. Confronto tra i dati di *thermal conductivity* sperimentali e calcolati con l'IFU dei campioni di zirconia. I calcoli sono stati effettuati utilizzando tre valori di k_s : a) 1.8, b) 2.18 e c) 3.25 $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Dai grafici in Fig. 4.6.1.2 si può riscontrare che i valori ottenuti con l'IFU sono più vicini a quelli sperimentali, rispetto a quelli ottenuti con le altre procedure. La linea tratteggiata con pendenza a 45° rappresenta il perfetto accordo tra le misurazioni di laboratorio e la predizione del modello frattale.

Inoltre, si può notare che l'IFU si adatta ai dati sperimentali per ogni frazione volumica di pori, anche per quelle più basse. Questi risultati indicano come che la distribuzione dimensionale dei pori della fase solida influisca sul trasferimento di calore.

I risultati presentati in questo paragrafo sono stati oggetto di una pubblicazione sulla rivista internazionale *Ceramics International* [39] e del lavoro presentato alla *XIII Conferenza Nazionale AIMAT*, tenutasi nel 2016.

4.6.2. Allumina

Per lo studio della conducibilità termica dell'allumina sono state prese in esame due serie di campioni, denominate A e B, costituite rispettivamente da sette e cinque provini. La serie A è tratta dal lavoro di Liu et al. [40], mentre la serie B da Li et al. [41].

La conducibilità termica è stata misurata su campioni di $5 \times 5 \times 3$ mm attraverso il *Thermal Transport Option* (TTO, PPMS, Model 6000).

Nella Tabella 4.6.2.1. sono riportate le caratteristiche dei campioni: la frazione volumica dei pori (ε), il raggio medio (r_m), la temperatura di sinterizzazione (ST) e la *thermal conductivity* sperimentale (k_{exp}). Dalla tabella si può notare che al diminuire di ε avviene un incremento della k_{exp} .

Per la previsione dei valori di *thermal conductivity* dell'allumina, oltre al modello frattale, sono state applicate le procedure: in Serie (Eq. 4.2.1), in Parallelo (Eq. 4.2.2), Maxwell-Eucken (Eq. 4.2.3-4.2.4), EMT (Eq. 4.2.5), Hamilton (Eq. 4.2.6) e Krischer (Eq. 4.2.7).

Tabella 4.6.2.1. Dati sperimentali delle serie A e B: frazione volumica dei pori (ε), raggio medio (r_m), temperatura di sinterizzazione (ST) e *thermal conductivity* sperimentale (k_{exp}).

Campione	ε	r_m (μm)	ST ($^{\circ}\text{C}$)	k_{exp} ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
A1	0.33	10.82	1550	1.05
A2	0.43	9.32	1550	0.81
A3	0.48	9.64	1550	0.51
A4	0.52	9.64	1550	0.40
A5	0.57	9.70	1550	0.33
A6	0.63	9.45	1550	0.32
A7	0.69	11.87	1550	0.35
B1	0.68	7.58	1450	0.29
B2	0.72	7.81	1450	0.12
B3	0.75	8.31	1450	0.09
B4	0.82	7.70	1450	0.05
B5	0.78	7.70	1450	0.08

I valori di k_s e k_f utilizzati per il calcolo della *thermal conductivity* sono rispettivamente 33 e $0.026 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [23].

Nella Fig. 4.6.2.1 è riportato il confronto tra i dati sperimentali (punti azzurri) e i valori ottenuti con le procedure sopra indicate (linee nere tratteggiate). In particolare nella Fig. 4.6.2.1a sono rappresentati i modelli "rigidi": in Serie (Eq. 4.2.1, indicato nel grafico con 1), in Parallelo (Eq. 4.2.2, indicato con 2), Maxwell-Eucken (Eq. 4.2.3-4.2.4, indicati con 3 e 4) e EMT (Eq. 4.2.5, indicato con EMT). Nella Fig. 4.7.2.1a è possibile notare come l'equazione EMT sia abile nel predire la *thermal conductivity* dei campioni con elevati tenori di porosità, mentre quando la porosità decresce sotto il 65%, nessun modello è in grado di descrivere l'andamento sperimentale.

Nella Fig. 4.6.2.1b sono riportati i risultati ottenuti col modello "flessibile" di Hemilton (Eq. 4.2.6). La procedura analitica contiene il parametro empirico f , il quale deve essere impostato per ottenere il valore più vicino possibile a quello sperimentale. In questo caso sono stati utilizzati tre valori f , uguali a 1, 15 e 25, ai quali corrispondono tre differenti andamenti.

Infine, nella Fig. 4.6.2.1c sono riportati i dati ottenuti col modello "flessibile" di Krischer (Eq. 4.2.7), dove anche in questo caso la procedura analitica prevede il parametro empirico f , al quale sono stati attribuiti tre valori. I valori di f presi in esame sono: 0.07 per rientrare nella porosità 30÷50%, 0.1 per la porosità 50÷70% e 0.3 per coprire il *range* porosimetrico 70÷90%.

Dall'applicazione di questi modelli è evidente che non possono essere delle procedure generalizzabili. A tal proposito l'IFU potrebbe essere una valida alternativa per il calcolo della conducibilità termica.

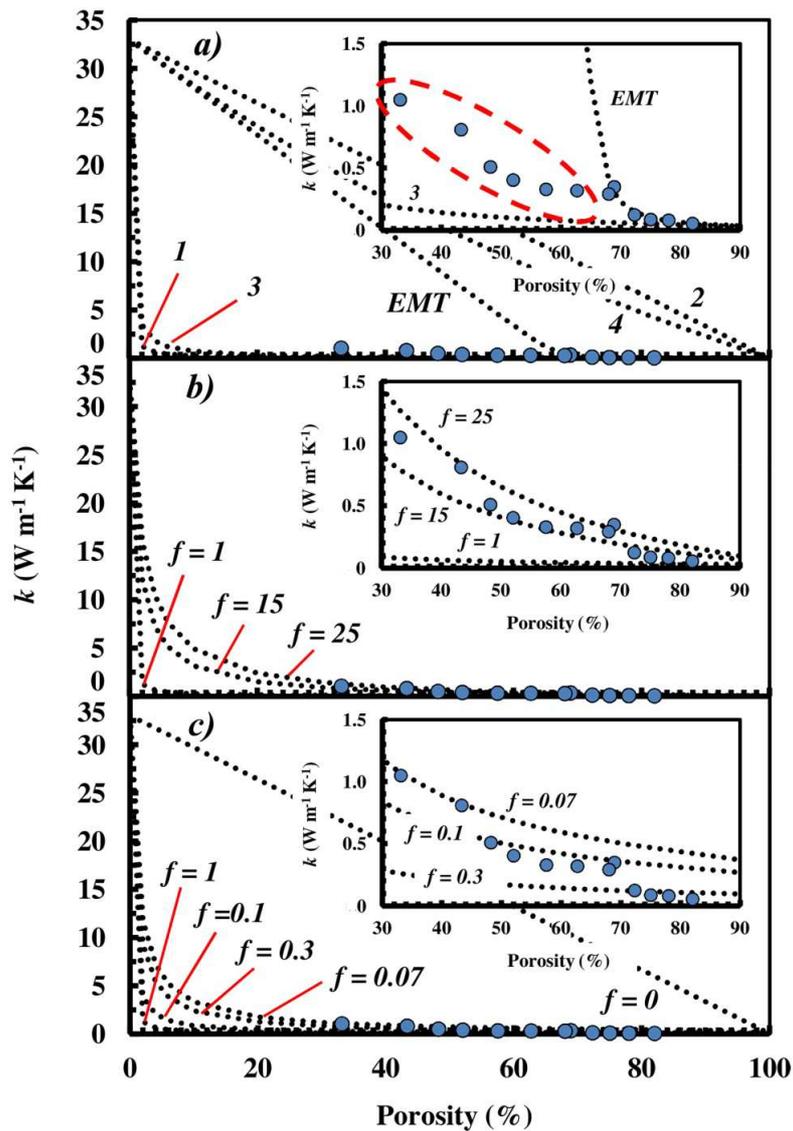


Fig. 4.6.2.1. Confronto tra la conducibilità termica sperimentale e i dati ottenuti dai modelli di predizione in Parallelo Eq. (4.2.1), in Serie Eq. (4.2.2), Maxwell-Eucken Eq. (4.2.3-4.2.4), EMT Eq. (4.2.5), Hamilton Eq. (4.2.6) e Krischer Eq. (4.2.7). La figura *a*) riporta il modello in Parallelo (indicato con 1), in Serie (indicato con 2), i modelli di Maxwell-Eucken (indicati con 3 e 4) e l'equazione EMT (indicata con EMT). La figura *b*) riporta i risultati ottenuti con il modello di Hamilton. In questo caso i risultati sono stati ricavati utilizzando tre differenti valori di f (25, 15 e 1). La figura *c*) mostra i risultati ottenuti con il modello di Krischer usando tre valori di f (0.07, 0.1 e 0.3).

Per quanto riguarda la procedura IFU, dopo la modellazione delle distribuzioni dimensionali dei pori (Capitolo 3, paragrafo 3.6.2) è stata applicata la procedura analitica frattale per la predizione della conducibilità termica.

Nella Fig. 4.6.2.2 è mostrato il confronto tra i dati sperimentali e quelli ottenuti col modello frattale. La linea tratteggiata a 45° indica il perfetto accordo tra i dati sperimentali e la predizione del modello frattale. Dal confronto si evince che i valori ottenuti con l'IFU sono più vicini a quelli sperimentali, rispetto a quelli ottenuti con le altre procedure.

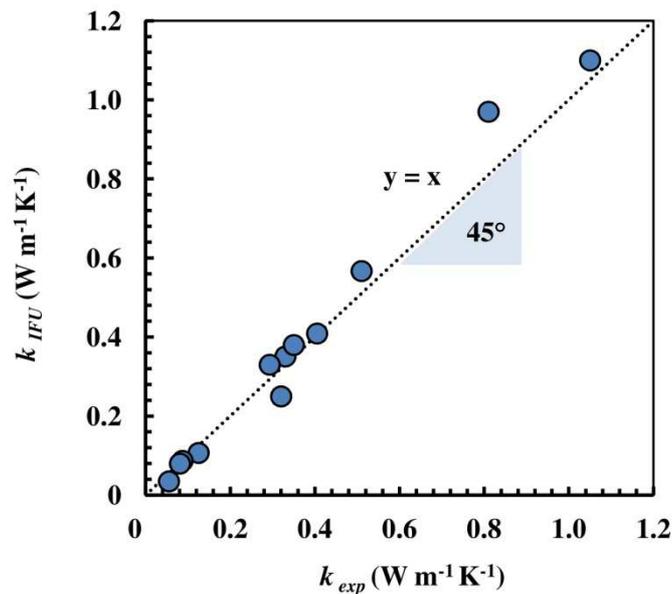


Fig. 4.6.2.2. Confronto tra i dati sperimentali di conducibilità termica e quelli calcolati con l'IFU.

Inoltre i valori ottenuti con l'IFU si adattano ad ogni *range* porosimetrico senza utilizzare valori empirici.

I risultati presentati in questo paragrafo sono stati oggetto di una pubblicazione sulla rivista internazionale *Ceramics International* [42] e sono stati esposti al *XIII Congresso Nazionale AIMAT*, tenutosi nel 2016 [43].

4.7. Vantaggi derivati dall'applicazione dell'IFU

In questo capitolo è stato proposto l'*Intermingled Fractal Units' model* per la previsione della conducibilità termica. Questa procedura risulta particolarmente utile sia per i materiali da costruzione dell'edilizia storica e contemporanea che per i materiali di ultima generazione, impiegati nell'ingegneria industriale.

Generalmente, le analisi sperimentali richiedono un'elevata quantità di materiale per un'analisi statistica del fenomeno. Nel caso dei Beni culturali questo aspetto è incompatibile, in quanto per ragioni di vincoli non è possibile prelevare un volume elevato di materiale.

L'IFU per poter essere applicato ha necessità di dati MIP, ottenuti da campioni irregolari e di piccole dimensioni (circa 1 cm³), che in questo caso possono essere prelevati da un bene storico. Dopo la modellazione della microstruttura porosa, l'IFU è convertito in un circuito di resistenze collegate in serie e in parallelo, usufruendo dell'equivalenza tra circuito termico ed elettrico. Il punto di forza di questa procedura, consiste nell'utilizzo della *self-similarity* che permette di applicare una formula ricorrente sulle unità frattali, semplificando la procedura di calcolo.

I dati del modello sono poi confrontati con quelli sperimentali e con quelli ottenuti da altri modelli, tratti dalla letteratura. I risultati risultano in accordo con quelli

sperimentali e questo aspetto incoraggia l'utilizzo di questa procedura per il controllo e la previsione della conducibilità termica dei materiali. Il vantaggio dell'utilizzo di questo modello è che permette di conoscere la conducibilità termica usufruendo di ridotte quantità di materiale e quindi di effettuare analisi puntuali al fine di appurare le variazioni di conducibilità termica che si possono verificare in un abitazione. Inoltre, questo modello potrebbe diventare uno strumento per il controllo della porosità di materiali innovativi come i ceramici avanzati e quindi per la progettazione di materiali dotati di specifici valori di conducibilità termica.

Riferimenti bibliografici

- [1] J. Cho, J. Park, J. An, Low thermal conductivity of atomic layer deposition yttria-stabilized zirconia (YSZ) thin films for thermal insulation applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3131–3136. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.045.
- [2] C. Tasdemir, O. Sengul, M.A. Tasdemir, A comparative study on the thermal conductivities and mechanical properties of lightweight concretes, *Energy Build.* 151 (2017) 469–475. doi:10.1016/j.enbuild.2017.07.013.
- [3] E. Biseniece, G. Zogla, A. Kamenders, K. Purvins, K. Kass, R. Vanaga, et al., Thermal performance of internally insulated historic brick building in cold climate: A long term case study, *Energy Build.* 152 (2017) 577–586. doi:10.1016/j.enbuild.2017.07.082.
- [4] F. Kreith, *Principi e trasmissione del calore*, Liguori Editore, Napoli, 1975.
- [5] Y. Cengel, *Termodinamica e trasmissione del calore*, McGraw-Hill Libri Italia srl, Milano, 1998.
- [6] L. Hu, C.-A. Wang, Y. Huang, Porous yttria-stabilized zirconia ceramics with ultra-low thermal conductivity, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 3242–3246. doi:10.1007/s10853-010-4331-9.
- [7] G. Pia, U. Sanna, Intermingled fractal units model and electrical equivalence fractal approach for prediction of thermal conductivity of porous materials, *Appl. Therm. Eng.* 61 (2013) 186–192. doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.07.031.
- [8] L. Miettinen, P. Kekäläinen, T. Turpeinen, J. Hyväluoma, J. Merikoski, J. Timonen, Dependence of thermal conductivity on structural parameters in porous samples, *AIP Adv.* 2 (2012) 1–15. doi:10.1063/1.3676435.
- [9] J. Zhou, C. Wang, Porous yttria-Stabilized Zirconia Ceramics Fabricated by Nonaqueous-Based Gelcasting Process with PMMA Microsphere as Pore-Forming Agent, *J. Am. Ceram. Soc.* 271 (2013) 266–271. doi:10.1111/jace.12074.
- [10] S. Li, C. Wang, L. Hu, Improved Heat Insulation and Mechanical Properties of Highly Porous YSZ, *J. Am. Ceram. Soc.* 3227 (2013) 3223–3227. doi:10.1111/jace.12564.
- [11] Z. Živcová, E. Gregorová, W. Pabst, D.S. Smith, A. Michot, C. Poulter, Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 347–353. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.018.
- [12] P. Muñoz, M.P. Morales, M. a. Mendivil, M.C. Juárez, L. Muñoz, Using of waste pomace from winery industry to improve thermal insulation of fired clay bricks. Eco-friendly way of building construction, *Constr. Build. Mater.* 71 (2014) 181–187. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.08.027.
- [13] Directive 2010/31/EU of the European parliament and of the council of the 19 May 2010 on the energy performance of buildings, *Off. J. Eur. Union.* (2010).

- [14] C.A. Balaras, K. Droutsas, E. Dascalaki, S. Kontoyiannidis, Deterioration of European apartment buildings, *Energy Build.* 37 (2005) 515–527. doi:10.1016/j.enbuild.2004.09.010.
- [15] G. Desogus, L. Di Pilla, S. Mura, G.L. Pisano, R. Ricciu, Economic efficiency of social housing thermal upgrade in Mediterranean climate, *Energy Build.* 57 (2013) 354–360. doi:10.1016/j.enbuild.2012.11.016.
- [16] E. Franzoni, E. Sassoni, G.W. Scherer, S. Naidu, Artificial weathering of stone by heating, *J. Cult. Herit.* 14 (2013) e85–e93. doi:10.1016/j.culher.2012.11.026.
- [17] M. Kosior-Kazberuk, V. Ezerskiy, Mathematical modelling of thermal conductivity process in salt-contaminated wall materials, *Int. J. Heat Mass Transf.* 54 (2011) 86–91. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.10.004.
- [18] M.G. Gomes, L.M. Manga, A. Soares, J. De Brito, The influence of moisture content on the thermal conductivity of external thermal mortars, *Constr. Build. Mater.* 135 (2017) 279–286. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.12.166.
- [19] P. Ranut, On the effective thermal conductivity of aluminum metal foams: Review and improvement of the available empirical and analytical models, *Appl. Therm. Eng.* (2015) 1–29. doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.09.094.
- [20] J.K. Carson, S.J. Lovatt, D.J. Tanner, A.C. Cleland, Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials, *Int. J. Heat Mass Transf.* 48 (2005) 2150–2158. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.12.032.
- [21] J.F. Thovert, F. Wary, P.M. Adler, J.F. Thovert, F. Wary, P.M. Adler, Thermal conductivity of random media and regular fractals, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 3872–3883. doi:10.1063/1.346274.
- [22] L.-W. Fan, Y.-C. Hu, T. Tian, Z.-T. Yu, The prediction of effective thermal conductivities perpendicular to the fibres of wood using a fractal model and an improved transient measurement technique, *Int. J. Heat Mass Transf.* 49 (2006) 4116–4123. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.03.027.
- [23] X. Huai, W. Wang, Z. Li, Analysis of the effective thermal conductivity of fractal porous media, *Appl. Therm. Eng.* 27 (2007) 2815–2821. doi:10.1016/j.applthermaleng.2007.01.031.
- [24] Z. Fanglong, C. Shizhong, G. Bohong, Fractal analysis for effective thermal conductivity of random fibrous porous materials, *Phys. Lett. A.* 374 (2010) 4411–4414. doi:10.1016/j.physleta.2010.08.075.
- [25] B. Xiao, Y. Yang, L. Chen, Developing a novel form of thermal conductivity of nanofluids with Brownian motion effect by means of fractal geometry, *Powder Technol.* 239 (2013) 409–414. doi:10.1016/j.powtec.2013.02.029.
- [26] L. Gong, Y. Wang, X. Cheng, R. Zhang, H. Zhang, Thermal conductivity of highly porous mullite materials, *Int. J. Heat Mass Transf.* 67 (2013) 253–259. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.08.008.

- [27] J.K. Carson, S.J. Lovatt, D.J. Tanner, A.C. Cleland, Predicting the effective thermal conductivity of unfrozen, porous foods, *J. Food Eng.* 75 (2006) 297–307. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.04.021.
- [28] Z. Hashin, S. Shtrikman, A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 3125–3131. doi:10.1063/1.1728579.
- [29] A. Giraud, I. Sevostianov, F. Chen, D. Grgic, Effective thermal conductivity of oolitic rocks using the Maxwell homogenization method, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 80 (2015) 379–387. doi:10.1016/j.ijrmms.2015.10.010.
- [30] V. Pasquale, M. Verdoya, P. Chiozzi, Measurements of rock thermal conductivity with a Transient Divided Bar, *Geothermics.* 53 (2015) 183–189. doi:10.1016/j.geothermics.2014.05.008.
- [31] G. Pia, M.L. Casnedi, R. Ricciu, L.A. Besalduch, R. Baccoli, C.C. Mastino, et al., Application of a Novel Method for a Simulation of Conductivity of a Building Material in a Climatic Chamber, *Energy Procedia.* 81 (2015) 995–1004. doi:10.1016/j.egypro.2015.12.158.
- [32] G. Pia, L. Casnedi, R. Ricciu, L.A. Besalduch, O. Cocco, A. Murru, et al., Thermal properties of porous stones in cultural heritage: Experimental findings and predictions using an intermingled fractal units model, *Energy Build.* 118 (2016) 232–239. doi:10.1016/j.enbuild.2016.03.011.
- [33] G. Pia, C. Esposito Corcione, R. Striani, L. Casnedi, U. Sanna, Thermal conductivity of porous stones treated with UV light-cured hybrid organic–inorganic methacrylic-based coating. Experimental and fractal modeling procedure, *Prog. Org. Coatings.* 94 (2016) 105–115. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.02.013.
- [34] R.M. Novais, M.P. Seabra, J. a. Labrincha, Ceramic tiles with controlled porosity and low thermal conductivity by using pore-forming agents, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11637–11648. doi:10.1016/j.ceramint.2014.03.163.
- [35] G. Pia, U. Sanna, An intermingled fractal units model to evaluate pore size distribution influence on thermal conductivity values in porous materials, *Appl. Therm. Eng.* 65 (2014) 330–336. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.01.037.
- [36] G. Pia, L. Casnedi, U. Sanna, Porous ceramic materials by pore-forming agent method: An intermingled fractal units analysis and procedure to predict thermal conductivity, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6350–6357. doi:10.1016/j.ceramint.2015.01.069.
- [37] L. Hu, C.-A. Wang, Y. Huang, C. Sun, S. Lu, Z. Hu, Control of pore channel size during freeze casting of porous YSZ ceramics with unidirectionally aligned channels using different freezing temperatures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3389–3396. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.032.
- [38] Y. Lang, Y. Dong, J. Zhou, C.-A. Wang, YSZ fiber-reinforced porous YSZ ceramics with lowered thermal conductivity: Influence of the sintering temperature, *Mater. Sci. Eng. A.* 600 (2014) 76–81. doi:10.1016/j.msea.2014.02.005.

- [39] G. Pia, L. Casnedi, U. Sanna, Porosity and pore size distribution influence on thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia: Experimental findings and model predictions, *Ceram. Int.* 42 (2015) 5802–5809. doi:10.1016/j.ceramint.2015.12.122.
- [40] J. Liu, Y. Li, Y. Li, S. Sang, S. Li, Effects of pore structure on thermal conductivity and strength of alumina porous ceramics using carbon black as pore-forming agent, *Ceram. Int.* 42 (2016) 8221–8228. doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.032.
- [41] S. Li, C.-A. Wang, J. Zhou, Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8833–8839. doi:10.1016/j.ceramint.2013.04.072.
- [42] G. Pia, L. Casnedi, Heat transfer in high porous alumina : Experimental data interpretation by different modelling approaches, *Ceram. Int.* 43 (2017) 9184–9190. doi:10.1016/j.ceramint.2017.04.071.
- [43] G.Pia, L.Casnedi, U.Sanna, Generalised fractal model for predicting thermal conductivity of porous materials, in Abstarct from XIII AIMAT National Congress, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 14 (2016) 331. doi:10.5301/jabfm.5000321.

5

Procedure di calcolo per la previsione dei fenomeni di trasporto dei fluidi

5.1. L'Influenza della microstruttura porosa sui fenomeni di trasporto dei fluidi

All'interno di un mezzo poroso si può verificare il passaggio di fluidi, sottoforma di stato liquido o di vapore. Nelle applicazioni dell'ingegneria industriale e civile il passaggio dei fluidi all'interno della matrice porosa è una proprietà che merita una particolare attenzione. A tal proposito la permeabilità ai gas è una proprietà fondamentale soprattutto per quelle categorie di materiali impiegate nella realizzazione di catalizzatori, filtri per la separazione dei gas, membrane, imballaggi [1–4] e anche negli isolanti, in quanto la permeabilità al vapore acqueo è una proprietà che influenza la conducibilità termica dei materiali [5]. L'assorbimento capillare invece è una peculiarità dei materiali che influenza la loro scelta nel campo dell'edilizia, si pensi ad esempio ai fenomeni di risalita capillare e di umidità che spesso si trovano nelle nostre abitazioni.

I fenomeni di trasporto dei fluidi come l'assorbimento capillare e la permeabilità al vapore, sono delle proprietà fisiche le cui cinetiche dipendono dalle caratteristiche microstrutturali del materiale specifico. Per spiegare, come queste siano condizionate dalla morfologia della microstruttura di un materiale poroso, iniziamo col definire che il flusso di un fluido o portata consiste nel volume di fluido che attraversa una determinata sezione nell'unità di tempo.

Per spiegare invece la cinetica dell'assorbimento capillare, in un mezzo poroso, prendiamo ad esempio un capillare assimilabile ad un poro, immergiamo un'estremità nell'acqua e noteremo immediatamente che il liquido risalirà spontaneamente lungo il capillare. Questo fenomeno è dovuto alla pressione capillare, che si genera tra la parete del poro e l'acqua, in quanto liquido bagnante. Sia la pressione che l'altezza di risalita dell'acqua sono funzione della dimensione del raggio del poro, infatti maggiore è il raggio, minore sarà la pressione e l'altezza di risalita, rispetto ad un poro di raggio inferiore [6,7]. La pressione capillare (P_{cap}) e l'altezza massima di risalita (h_{max}) del fluido vengono calcolate come segue:

$$P_{cap} = \frac{2\gamma \cdot \cos\theta}{r} \quad (5.1.1)$$

$$h_{max} = \frac{P_{cap}}{g\Delta\rho} \quad (5.1.2)$$

in cui γ , θ e r sono rispettivamente la tensione superficiale del liquido, l'angolo di contatto tra il liquido e la parete del poro e il raggio del poro capillare, mentre g è l'accelerazione gravitazionale e $\Delta\rho$ è la differenza di densità tra il liquido e il solido. Ad esempio, se consideriamo un poro con raggio 0.5 μm , si verificherà una pressione capillare di 0.29 MPa e l'altezza raggiunta dall'acqua sarà uguale a 29.5 m, mentre se prendiamo un poro con raggio 0.05 μm , si verificherà una pressione di 2.9 MPa e il fluido risalirà per un'altezza pari a 295 m [6]. Nel caso di un materiale poroso, l'assorbimento capillare rappresenta la capacità di un materiale ad assorbire un

determinato fluido, in questo caso l'acqua. Attraverso la prova di assorbimento di un materiale si può determinare la quantità di acqua assorbita per unità di superficie Q_i (kg/m^2) al tempo t (s), definita come [8]:

$$Q_i = [(m_i - m_0) / A] \quad (5.1.3)$$

in cui m_0 , m_i e A sono rispettivamente la massa del campione asciutto, la massa del campione al tempi t_i e la superficie del campione a contatto con l'acqua. Per la determinazione della curva di assorbimento capillare, la quantità di acqua assorbita per unità di superficie viene riportata in un grafico in funzione della radice quadrata del tempo. Il coefficiente di assorbimento capillare (*sorptivity*, S) equivale alla pendenza della sezione lineare della curva ottenuta, calcolata come regressione lineare utilizzando almeno i primi cinque punti successivi. Analiticamente la *sorptivity* viene espressa attraverso la seguente formula

$$S = \frac{\Delta m}{A \cdot \sqrt{t}} \quad (5.1.4)$$

in cui Δm è la quantità totale di acqua assorbita. Durante il fenomeno di trasporto la velocità di risalita è condizionata dalla dimensione del poro, infatti sarà maggiore nei pori più larghi, rispetto a quelli più fini, mentre l'altezza di risalita è inversamente proporzionale alla dimensione del raggio.

La permeabilità al vapore acqueo (*water vapour permeability*, δ) consiste invece nella quantità di vapore acqueo che oltrepassa, per unità di tempo, una superficie di un campione di altezza unitaria. La permeabilità pertanto viene calcolata come:

$$\delta = \frac{Q \cdot L}{A \cdot \Delta p} \quad (5.1.5)$$

in cui Q è il flusso di vapore che oltrepassa il materiale poroso, L è l'altezza del campione, A è la superficie del materiale esposto all'azione del vapore e Δp è la differenza di pressione tra la superficie esposta all'azione del vapore e la parete non esposta. Dalla permeabilità è possibile determinare la permeanza (μ), che è un fattore adimensionale, che misura la resistenza al vapore acqueo. La permeanza consiste nel rapporto tra la permeabilità dell'aria e la permeabilità al vapore acqueo del mezzo poroso.

Da questa breve spiegazione si può capire come la cinetica dei fenomeni di trasporto dei fluidi sia legata alla geometria e alla microstruttura dei materiali porosi. Tuttavia risulta ancora necessario approfondire lo studio di queste cinetiche per comprendere al meglio la correlazione tra microstruttura e proprietà. A tale proposito negli ultimi anni la Scienza dei Materiali ha focalizzato il proprio interesse sullo studio di queste proprietà. Per quanto riguarda la permeabilità ai gas, Zhang et al. [9] studiano delle membrane per la separazione della CO_2 ; Isobe et al. [10] investigano sulla variazione della

permeabilità ai gas e delle proprietà meccaniche dell'allumina, realizzata con pori unidirezionali e randomizzati, mentre Schofield et al. [11] studiano la permeabilità ai gas e del vapore acqueo di membrane microporose, con *range* dimensionale dei pori di $0.1\div 0.5\mu\text{m}$ e applicano due equazioni semi-empiriche per la predizione del flusso di gas. Per quanto riguarda invece l'assorbimento capillare, Jaskulski et al. [12] creano un modello per la previsione della *sorptivity* di calcestruzzi realizzati con aggregati riciclati, sulla base della composizione dei calcestruzzi; Benli et al. [13] studiano la variazione di *sorptivity* e delle proprietà meccaniche di malte con differenti periodi di stagionatura, mentre Zhou et al. [14] elaborano un metodo per la predizione della permeabilità all'acqua e al vapore acqueo attraverso la *sorptivity*, per materiali a base di cemento.

Un aspetto da non sottovalutare è che la presenza di acqua o vapore all'interno dei materiali può essere fonte di diversi processi di degrado [15–17]. Ad esempio nel caso dei materiali lapidei o dei ceramici tradizionali, come mattoni o tegole, la presenza di acqua può essere la causa di: cicli di cristallizzazione salina [6,18], cicli di gelo e disgelo [19], dissoluzione della fase solubile [20], colonizzazione biologica [21] e attacco chimico in ambienti inquinati [22,23]. Questi fenomeni conducono al deterioramento della microstruttura, attraverso l'aumento della porosità e la formazione di fratture che portano ad un incremento sempre maggiore dell'assorbimento d'acqua nel tempo. Ad esempio, nel periodo invernale, l'acqua all'interno di un mezzo poroso tende a congelare e il passaggio dallo stato liquido a quello solido comporta un aumento di volume del 9% [24–26]. La formazione del ghiaccio avviene inizialmente nei pori di dimensione maggiore per poi continuare in quelli più piccoli e la pressione esercitata dal ghiaccio è inversamente proporzionale alla dimensione dei pori. Quando la sommatoria delle pressioni supera la resistenza a trazione del materiale, questo arriva alla rottura [27,28]. La presenza di umidità all'interno delle murature, oltre a ridurre la durabilità del materiale, influisce sul *comfort* ambientale degli spazi abitati [29]. Infatti, uno studio condotto dalla *Committee on Damp Indoor spaces and Health* dimostra la correlazione tra l'esposizione all'umidità e i problemi di salute. In particolare le malattie respiratorie e le infezioni alla gola risultano spesso causate dalla colonizzazione di funghi nelle abitazioni [30]. Ad esempio, Knudsen et al. [31] indagano sulla formazione di funghi nei pannelli di gesso presenti negli edifici con problemi di risalita capillare.

Per ridurre l'ingresso dell'acqua all'interno dei materiali esistono svariati protettivi, i quali occludono in parte i pori o alterano il comportamento idrofilo del materiale [32]. Tuttavia, i protettivi non dovrebbero arrestare completamente il passaggio dei fluidi tra il materiale e l'ambiente esterno [33], in quanto la possibile presenza di acqua, intrappolata dietro la pellicola protettiva, potrebbe essere causa di degrado del materiale [16,34]. Il coefficiente di assorbimento capillare e la permeabilità al vapore acqueo possono essere dei parametri per valutare il servizio di vita del materiale. Tuttavia le prove sperimentali richiedono una notevole quantità di materiale, per un'analisi statistica del fenomeno. Questo fatto è incompatibile quando la *sorptivity* o la permeabilità da misurare è relativa a materiali in opera sui Beni culturali, in quanto

soggetti a stretti vincoli di salvaguardia. Infatti, in questi casi possono essere prelevati solamente piccoli frammenti irregolari di materiale, riconducibili al centimetro cubo, non idonei per le prove di assorbimento capillare o di permeabilità. Benché in questi ultimi anni siano state sviluppate svariate procedure di calcolo predittivo, il fenomeno di trasporto dei fluidi è ancora in discussione. Infatti, questi approcci sono spesso caratterizzati da dati empirici o sono limitati a specifici campi di applicazione. Per queste ragioni risulta necessario creare un modello previsionale basato sulla microstruttura del materiale per creare una procedura generale da applicare in tutti i campi. Tuttavia la complessità della microstruttura porosa non può essere facilmente riprodotta a causa della difficile interpretazione dei dati porosimetrici. Pertanto la possibilità di sviluppare una procedura analitica per valutare in maniera indiretta la *sorptivity* e la permeabilità al vapore acqueo da dati porosimetrici, potrebbe essere altamente positivo. Questo aspetto può essere possibile attraverso la geometria frattale, in quanto in grado di fornire una descrizione geometrica delle microstrutture, avvalendosi delle prove sperimentali porosimetriche.

Nella recente letteratura si possono trovare svariati lavori che applicano i frattali allo studio dei fenomeni di trasporto dei fluidi. Ad esempio, Zhang et al. [35] creano una procedura analitica frattale per lo studio delle perdite di gas attraverso un fascio di capillari tortuosi, dalla quale si evince che la diffusione è influenzata dalla temperatura e dalle caratteristiche microstrutturali; mentre Miao et al. [36] propongono un modello per la predizione della permeabilità di rocce fessurate.

Uno studio approfondito sull' utilizzo della geometria frattale nei fenomeni di trasporto dei fluidi è stato effettuato anche da Cai et al. [37,38]. Nei loro lavori viene proposta una procedura per il calcolo della tortuosità capillare, generalmente trascurata nelle procedure analitiche, in quanto i capillari sono spesso considerati come dei cilindri affiancati fra loro. In questi lavori, il percorso tortuoso del fluido è determinato attraverso il calcolo della dimensione frattale dei pori, mentre il coefficiente di assorbimento capillare attraverso la formula di Hagen-Poiseuille.

Bal et al. [39] analizzano il trasporto dei fluidi nei materiali porosi eterogenei, attraverso la teoria frattale. Pressione capillare e resistenza idraulica sono espresse in termini di variabili microscopiche, come diametro minimo e massimo dei pori e dimensione frattale. Viene calcolata la quantità di fluido assorbita nel tempo dai pori attraverso la legge di Darcy e di Hagen-poiseuille e si evidenzia la variazione dell'assorbimento capillare in funzione delle diverse distribuzioni dimensionali dei pori.

In questo capitolo viene proposta la procedura dell'*Intermingled Fractal Units' model* per la previsione del coefficiente di assorbimento capillare e della permeabilità al vapore acqueo di pietre calcaree, materiali a base di terra, ceramici tradizionali e leganti. Rispetto alle procedure precedentemente citate, l'IFU consente di riprodurre la microstruttura porosa del materiale, che viene confrontata con quella sperimentale ottenuta dall'analisi MIP. Questo permette di determinare il numero di vuoti per ogni *range* dimensionale di pori e di applicare per ciascuno di essi una procedura analitica,

per il calcolo dei fenomeni di trasporto dei fluidi. I dati ottenuti sono confrontati con quelli sperimentali e nel caso della *sorptivity*, l'IFU viene confrontato anche con due modelli tratti dalla recente lettura. Dal confronto si potrà notare, come tener conto dell'intera distribuzione dimensionale dei pori sia fondamentale nella capacità di ottenere dei risultati vicini a quelli sperimentali, rispetto all'utilizzo di un raggio medio rappresentativo dell'intera microstruttura porosa e quindi ad una sovra-semplificazione della microstruttura. Inoltre il vantaggio dell'utilizzo di una ridotta quantità di campionamento consentirebbe di effettuare le analisi sullo specifico materiale in opera, evitando il reperimento di materiale, da altre fonti di approvvigionamento, con caratteristiche differenti.

5.2. Procedure analitiche per la previsione del coefficiente di assorbimento capillare

Nella recente letteratura si possono trovare vari modelli in grado di predire il coefficiente di assorbimento capillare o *sorptivity* (S) dei materiali porosi. In questo studio vengono prese in esame due procedure, quella di Raimondo et al. [40] e quella di Scherer et al. [41].

Raimondo et al. [40] mettono in evidenza la scarsa rilevanza, che in letteratura, viene data allo studio della correlazione tra la cinetica di assorbimento capillare e le proprietà fisiche dei materiali e dei liquidi. Pertanto, iniziando dall'equazione che descrive l'assorbimento d'acqua in un mezzo poroso $m=S \cdot t^{1/2}$, in cui m è l'assorbimento d'acqua per unità di superficie, che incrementa in funzione della radice quadrata del tempo t , essi studiano un metodo per la predizione del coefficiente di assorbimento capillare per i ceramici tradizionali, in particolare mattoni. Essi propongono un approccio che tiene conto delle proprietà del fluido (densità, tensione superficiale e angolo di contatto) e del solido poroso:

$$S_{Raimondo} = \rho \cdot \left(\frac{\gamma}{\mu} \right)^{1/2} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot r_m^{1/2} \cdot \left(\frac{\cos \theta}{2} \right)^{1/2} \quad (5.2.1)$$

dove ρ , γ e μ sono rispettivamente la densità, la tensione superficiale e la viscosità del liquido, mentre ε rappresenta la frazione dei vuoti, r_m è il raggio medio (μm), θ l'angolo di contatto e τ la tortuosità, definita come il rapporto tra il percorso del fluido e l'altezza del poro, calcolata come:

$$\tau = \frac{SS \cdot r_m \cdot BD}{2\varepsilon} \quad (5.2.2)$$

in cui SS e BD sono rispettivamente la superficie specifica (m^2/g) e la densità (g/cm^3).

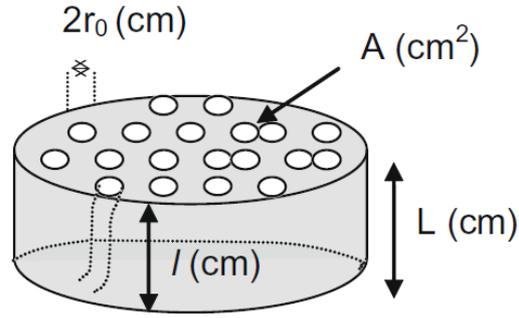


Fig. 5.2.1. Rappresentazione schematica di un materiale poroso [40].

Per quanto riguarda invece la procedura di Scherer et al. [41] egli inizia dal calcolo della variazione di peso del campione durante la prova di assorbimento.

Innanzitutto quando il liquido sale per un altezza h , il volume di acqua presente nel materiale sarà $h \cdot A \cdot \varepsilon$, in cui A è la superficie del materiale a contatto con l'acqua e ε è la frazione dei vuoti. Se la densità dell'acqua è ρ , allora il peso del campione W sarà:

$$\Delta W = h \cdot A \cdot \varepsilon \cdot \rho \quad (5.2.3)$$

in cui h viene calcolata come:

$$h = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon \cdot r_m \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{5\mu} \right)} \cdot t \quad (5.2.4)$$

in cui γ e μ sono la tensione superficiale e la viscosità del liquido, quindi sostituendo h nell'eq. 5.2.3 e considerando $\Delta W/A = m$ si ottiene:

$$m = \varepsilon \cdot \rho \cdot \sqrt{\left(\frac{\varepsilon \cdot r_m \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{5\mu} \right)} \cdot t \quad (5.2.5)$$

che può essere riscritta come:

$$m = S \cdot \sqrt{t} \quad (5.2.6)$$

A questo punto è possibile calcolare S , in $\text{g}/(\text{cm}^2 \text{s}^{1/2})$, come:

$$S_{\text{Scherer}} = \rho \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon^3 \cdot r_m \cdot \gamma \cdot \cos(\theta)}{5\mu}} \quad (5.2.7)$$

Alcuni aspetti fondamentali da mettere in evidenza a riguardo delle due procedure è che il modello di Raimondo et al. [40] è specifico per ceramici tradizionali, mentre in quella di Scherer et al. [41] non viene considerata la tortuosità capillare. Inoltre in entrambi i modelli viene impiegato un raggio medio rappresentativo dell'intera microstruttura porosa e non tutti i raggi della distribuzione dimensionale dei pori.

5.3. Procedure analitiche frattali per la previsione del coefficiente di assorbimento capillare e della permeabilità al vapore acqueo

Le caratteristiche geometriche e morfologiche delle microstrutture porose influenzano notevolmente la cinetica dell'assorbimento del fluido, in questo caso della permeabilità al vapore acqueo (δ_{exp}) e del coefficiente di assorbimento capillare (S_{exp}). Infatti, il flusso di fluido (Q) è direttamente proporzionale alla dimensione del poro. Per questa ragione, per una certa frazione volumica (ϵ), la permeabilità al vapore acqueo è maggiore nel caso di distribuzioni dimensionali dei pori caratterizzate da una ridotta quantità di pori sottili, rispetto a quelle costituite da una maggiore quantità di pori sottili. La procedura analitica sviluppata prende in esame il flusso di fluido che passa attraverso ogni unità frattale dell'IFU. Pertanto per un singolo capillare, la cui sezione è calcolata come quella di una circonferenza inscritta sul quadrato sottratto alla data iterazione i , il flusso di fluido è dato dall'equazione:

$$q(\lambda) = \frac{\pi}{128} \frac{\Delta p}{L_t(\lambda)} \frac{\lambda^4}{\mu} + \frac{\lambda^3}{12L_t(\lambda)} \frac{\Delta p}{p} \sqrt{\frac{8\pi RT}{M}} \quad (5.3.1)$$

dove Δp è l'intervallo di pressione, L_t è la lunghezza tortuosa del capillare, λ è il diametro del poro, μ è la viscosità dinamica, p è la pressione media, M è il peso molecolare del gas e R è la costante dei gas ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). L'equazione 5.3.1 consiste nella combinazione del flusso di Hagen-Poiseuille e della diffusione di Knudsen [5,42]. La relazione tra il percorso delle molecole nel mezzo libero e la dimensione del poro rappresenta il numero di Knudsen.

$$Kn = \frac{\tau}{\lambda} \quad (5.3.2)$$

Quando Kn è inferiore a 0.01, significa che il numero di collisioni tra le molecole di vapore è rilevante, mentre risulta trascurabile il numero di collisioni sulla parete del poro. Pertanto in questo caso il flusso di Poiseuille risulterà viscoso. Quando invece Kn è superiore a 10, il numero di collisioni tra le molecole di vapore è inferiore al numero di urti sulla parete del poro, perciò in questo caso predomina la diffusione di Knudsen. Nel caso invece di valori compresi tra 0.01 e 10, le due cinetiche possono coesistere [42]. Un terzo contributo è quello relativo agli effetti di superficie; attualmente trascurati, saranno introdotti in una successiva rielaborazione della procedura.

Considerando che in un tappeto di Sierpinski estruso, i pori hanno percorsi tortuosi, la lunghezza di un singolo poro sarà [43,44]:

$$L_t(\lambda) = L_o^{D_T} \cdot \lambda^{1-D_T} \quad (5.3.3)$$

dove L_o è l'altezza del provino sottoposto ad assorbimento capillare e D_T è la dimensione frattale della tortuosità, che sarà [45]:

$$D_T = 1 + \frac{\ln \tau}{\ln\left(\frac{L_0}{\lambda}\right)} \quad (5.3.4)$$

in cui τ è la tortuosità, calcolata come segue:

$$\tau = 1 + P \ln \frac{1}{\varepsilon_{classe}} \quad (5.3.5)$$

in cui $P = 0.63$ è una costante che dipende dalla forma del poro [37,46] e ε_{classe} è la frazione volumica dei vuoti della specifica classe dimensionale di pori. Un generico diametro può essere espresso dalla seguente relazione:

$$\lambda = \frac{\lambda_{max}}{F^{(i-1)}} \quad (5.3.6)$$

allora possiamo riscrivere l'eq. 5.3.2:

$$q_{poro}(\lambda) = \frac{\pi}{128} \frac{\Delta p}{L_t(\lambda)} \frac{1}{\mu} \frac{\lambda_{max}^4}{F^{4(i-1)}} + \frac{\lambda_{max}^3}{12F^{3(i-1)}L_t(\lambda)} \frac{\Delta p}{p} \sqrt{\frac{8\pi RT}{M}} \quad (5.3.7)$$

Per una generica classe di pori deve essere preso in esame il numero di pori per una certa iterazione i , calcolato come

$$N_{pori_{i=n}} = F^{i \cdot D_f} (F^{2-D_f} - 1) \quad (5.3.8)$$

in cui F è il fattore di suddivisione dello *scaling*, i è l'iterazione e D_f la dimensione frattale. Quindi il flusso di fluido per una generica classe di pori diventa

$$Q_{classe} = \left(\frac{\pi \Delta p (\lambda_{max})^4}{128 L_t(\lambda) \mu F^{4(i-1)}} + \frac{\lambda_{max}^3 \Delta p}{12F^{3(i-1)}L_t(\lambda)p} \sqrt{\frac{8\pi RT}{M}} \right) \cdot \left[F^{i \cdot D_f} \cdot (F^{2-D_f} - 1) \right] \quad (5.3.9)$$

Per l'intera distribuzione dimensionale di un unità base di un tappeto di Sierpinski, il flusso di fluido è espresso come:

$$Q = \sum_{i=n}^{i_{max}} \left\{ \left[\frac{\pi \Delta p (\lambda_{max})^4}{128 L_t(\lambda) \mu F^{4(i-1)}} + \frac{\lambda_{max}^3 \Delta p}{12F^{3(i-1)}L_t(\lambda)p} \sqrt{\frac{8\pi RT}{M}} \right] \cdot \left[F^{i \cdot D_f} (F^{2-D_f} - 1) \right] \right\} \quad (5.3.10)$$

Considerando la superficie A , esposta alla prova di permeabilità, il grado di trasmissione di vapore acqueo V è determinato come:

$$V = \frac{1}{A} \sum_{i=n}^{i_{max}} \left\{ \left[\frac{\pi \Delta p (\lambda_{max})^4}{128 L_t(\lambda) \mu F^{4(i-1)}} + \frac{\lambda_{max}^3 \Delta p}{12F^{3(i-1)}L_t(\lambda)p} \sqrt{\frac{8\pi RT}{M}} \right] \cdot \left[F^{i \cdot D_f} (F^{2-D_f} - 1) \right] \right\} \quad (5.3.11)$$

Infine è possibile determinare la permeabilità al vapore acqueo (δ_{IFU}):

$$\delta_{IFU} = \frac{L_0 \cdot \sum V}{\Delta p} \quad (5.3.12)$$

Una procedura simile è stata sviluppata anche per il calcolo della *sorptivity*.

Partendo dall'equazione di Hagen-Poiseuille è possibile definire il tempo di saturazione per ogni classe di pori:

$$t_{sat} = L_0 \left\{ \frac{1}{A_p} \left(\frac{\pi \Delta p (\lambda_{max})^4}{128 L_t \mu F^{4(i-1)}} \right) \cdot \left[F^{i \cdot D_f} \cdot (F^{2-D_f} - 1) \right] \right\}^{-1} \quad (5.3.13)$$

Considerando t_{sat} come il tempo di saturazione della specifica della classe di pori con diametro maggiore è possibile calcolare tutte le altezze (h_{classe}) raggiunte dal fluido per i restanti pori di raggio differente. A questo punto è possibile calcolare il volume di fluido assorbito per unità di superficie:

$$V_{tot} = \sum_I^n A_{p_{classe}} \cdot h_{classe} \quad (5.3.14)$$

in cui $A_{p_{classe}}$ rappresenta l'area dei pori della specifica classe dimensionale. Dividendo il volume totale di acqua assorbita per la superficie del modello (esposta all'assorbimento) e la radice quadrata del tempo otteniamo il valore della *sorptivity*:

$$S = \frac{V_{tot}}{A_{IFU} \cdot \sqrt{t_{sat}}} \quad (5.3.15)$$

Il valore della *sorptivity* (S) calcolata è funzione della geometria della microstruttura porosa. Questo aspetto è di fondamentale importanza, infatti molto spesso le proprietà legate all'assorbimento di fluidi in un mezzo poroso necessitano di fattori correttivi empirici, spesso di dubbia valenza.

Riassumendo (Fig. 5.3.1), la procedura IFU, per la predizione del coefficiente di assorbimento capillare e della permeabilità al vapore acqueo, consiste nelle:

- misure porosimetriche al fine di ottenere le distribuzioni dimensionali dei pori;
- costruzione del modello IFU sulla base dei dati porosimetrici ottenuti;
- confronto delle distribuzioni dimensionali dei pori sperimentali con quelle calcolate dal modello IFU;
- calcolo delle grandezze fisiche inerenti il trasporto dei fluidi attraverso le equazioni proposte precedentemente;
- confronto tra i dati calcolati dalla procedura IFU e quelli sia sperimentali che calcolati da altri modelli desunti dalla letteratura.

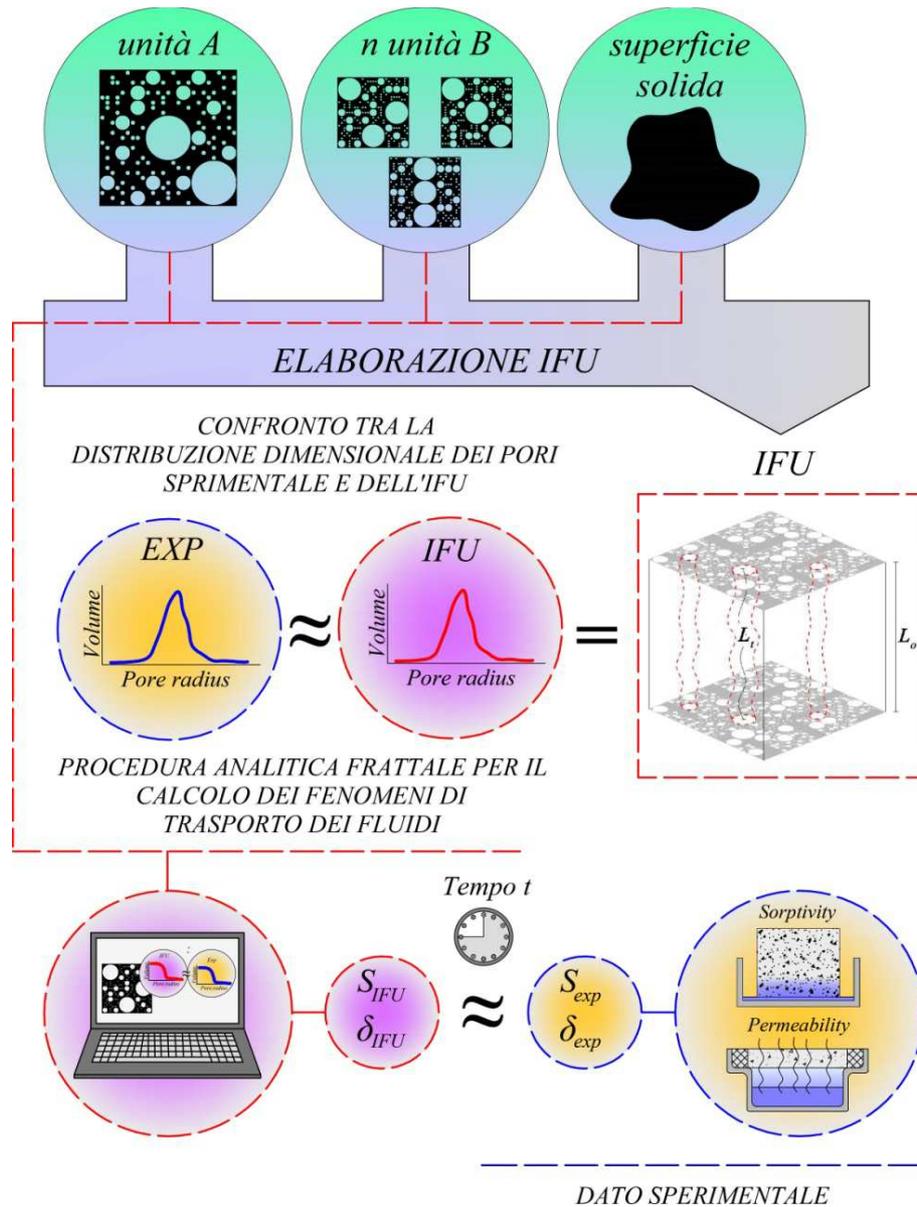


Fig. 5.3.1. Procedura IFU per la determinazione della *sorptivity* e della *water vapour permeability*. Il punto di partenza consiste nella prova MIP per ottenere la distribuzione dimensionale dei pori. La riproduzione della microstruttura avviene mischiando tra loro un'unità A, n unità B e della superficie non porosa. Dopo aver confrontato la curva sperimentale con quella calcolata dall'IFU, viene applicata la procedura analitica frattale per il calcolo dei fenomeni di trasporto. In fine la *sorptivity* e la *water vapour permeability* calcolate dal modello vengono confrontate con i dati sperimentali.

5.4. Previsione del coefficiente di assorbimento capillare

L'applicazione dell'*Intermingled Fractal Units' model* per la previsione del coefficiente di assorbimento capillare è stata condotta sulla pietra calcarea di Cagliari, su dei ceramici tradizionali e su dei leganti. Inoltre i risultati ottenuti dall'IFU sono stati confrontati con i dati ricavati dall'applicazione delle procedure esposte nel paragrafo 5.2.

5.4.1. Pietra di Cagliari

Per il calcolo della *sorptivity* è stata presa in esame la pietra calcarea di Cagliari localmente denominata "pietra cantone". In particolare sono stati analizzati tre blocchi (estratti da tre punti differenti della stessa cava) denominati A, B e C di dimensioni $400 \times 400 \times 100$ mm, da ciascuno dei quali sono stati ricavati dieci campioni (A1-A10, B1-B10, C1-C10). Le caratteristiche del materiale in esame sono descritte nel Capitolo 3, paragrafo 3.3.1. La prova di assorbimento capillare è stata effettuata su dei cubi di 5 cm di lato, seguendo le indicazioni della UNI EN 15801/2010 [8]. Inizialmente i campioni sono stati essiccati in stufa a 60°C per 24h. Successivamente sono stati sottoposti alla prova di assorbimento capillare in acqua distillata e pesati dopo 3 minuti dall'inizio della prova, per poi passare a 5, 8, 10, 20, 30, 60, 120 minuti e poi una volta al giorno, fino al completamento di una settimana. La linea di suzione, mostrata in Fig. 5.4.1.1. ha raggiunto l'altezza del campione dopo mezzora dall'inizio della prova. La quantità di acqua assorbita per unità di area (mg/cm^2) al tempo t_i (s) è calcolata usando la formula:

$$Q_i = [(m_i - m_0)/A] \quad (5.4.1.1)$$

dove m_i (mg) è la massa del campione al tempo t_i , m_0 è la massa del campione asciutto e A (cm^2) è la superficie del campione a contatto con l'acqua.

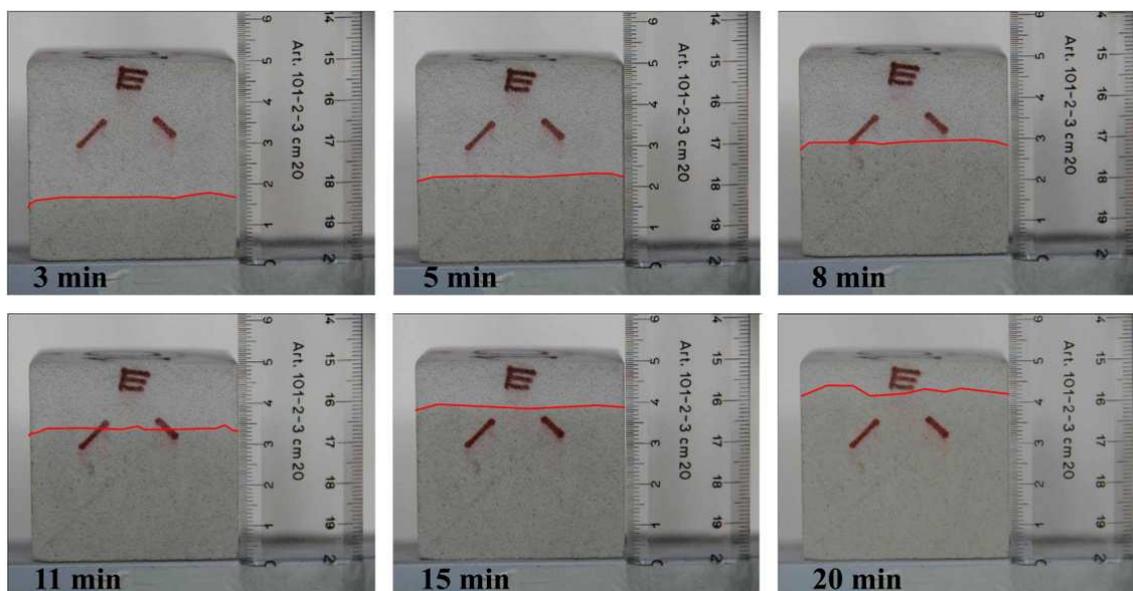


Fig. 5.4.1.1. Linea di suzione dopo 3, 5, 8, 11, 15 e 20 min dall'inizio della prova di assorbimento.

La *sorptivity* (S_{exp}) corrisponde al tratto inclinato della curva di assorbimento, ottenuta tracciando la variazione di peso rispetto alla radice quadrata del tempo ($t_i^{1/2}$) ed è determinata mediante regressione lineare, utilizzando almeno i primi 5 punti. I risultati del coefficiente di assorbimento capillare sono influenzati principalmente da due aspetti: la frazione dei vuoti e la distribuzione dimensionale dei vuoti. I tre blocchi A, B e C hanno rispettivamente 32.48, 34.40 e 37.82% di porosità. Per evidenziare le differenze

fra i blocchi vengono proposte tre classi di pori. Nella Tabella 5.4.1.1. sono riportate le relative percentuali di porosità per le specifiche classi, P_1 ($60 \div 3.61\mu\text{m}$), P_2 ($3.60 \div 0.17 \mu\text{m}$) e P_3 ($0.16 \div 0.02 \mu\text{m}$). Come si può notare, il volume dei pori dei tre blocchi sono differenti fra loro nelle diverse classi P_1 , P_2 e P_3 , di conseguenza la cinetica di assorbimento capillare e i valori di *sorptivity* sono differenti fra loro.

Nella Fig. 5.4.1.2. viene mostrato l'andamento dell'assorbimento d'acqua, massimo e minimo, per ciascuno dei tre sistemi, pertanto si può evincere la presenza di differenti cinetiche di assorbimento capillare all'interno di uno stesso blocco, i quali hanno rispettivamente un valore medio di *sorptivity* di 24.49, 26.52 e 28.04 $\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-1/2}$.

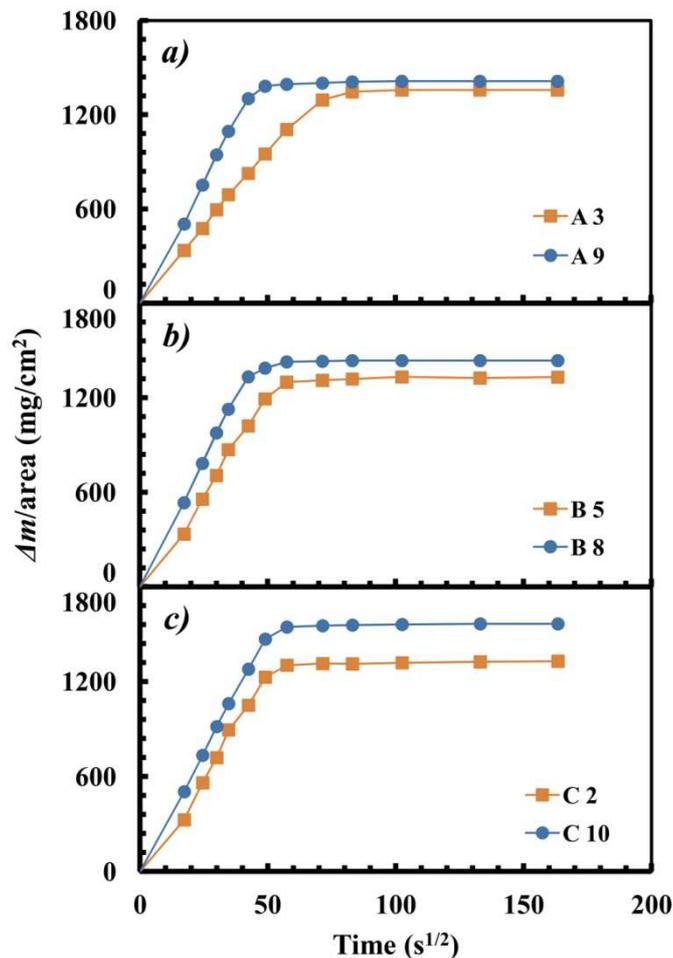


Fig. 5.4.1.2. Assorbimento capillare massimo e minimo: a) sistema A, b) sistema B e c) sistema C.

Dopo aver modellato le distribuzioni dimensionali dei pori con l'IFU (Capitolo 3, paragrafo 3.3.1) è stata applicata la procedura analitica frattale per la predizione della *sorptivity* (descritta nel paragrafo 5.3). L'IFU è stato inoltre confrontato con il modello di Raimondo et al. (Eq.5.2.1) e Scherer et al. (Eq. 5.2.7) [40,41]. Nella Tabella 5.4.1.2. sono mostrati i risultati ottenuti tramite le prove di laboratorio, con l'IFU e i due modelli di confronto.

Tabella 5.4.3.1. Caratteristiche microstrutturali dei sistemi A, B e C. Porosità totale (P), porosità della prima classe (P₁), porosità della seconda classe (P₂), porosità della terza classe (P₃), raggio medio (r_m), superficie specifica (SS) e densità (δ_g).

Campione	P (%)	P ₁ (%) 60 ÷ 4.52 μm	P ₂ (%) 4.51 ÷ 0.17 μm	P ₃ (%) 0.16 ÷ 0.02 μm	r _m (μm)	SS (m ² /g)	δ _g (g/cm ³)
A1	30.63	1.44	27.57	1.51	1.18	0.48	1.70
A2	31.02	1.46	27.93	1.53	1.21	0.49	1.66
A3	31.12	1.46	28.01	1.53	1.2	0.49	1.68
A4	31.15	1.46	28.04	1.53	1.07	0.49	1.67
A5	31.88	1.50	28.70	1.57	1.11	0.49	1.56
A6	32.60	1.53	29.35	1.60	1.32	0.51	1.59
A7	32.85	1.54	29.57	1.62	1.23	0.51	1.64
A8	33.85	1.59	30.47	1.66	1.32	0.53	1.56
A9	34.65	1.63	31.19	1.70	1.22	0.54	1.55
A10	35.03	1.64	31.54	1.72	1.15	0.54	1.51
B1	32.59	2.00	29.19	1.30	1.32	0.21	1.53
B2	32.97	2.02	29.53	1.32	1.45	0.22	1.52
B3	33.07	2.03	29.62	1.32	1.49	0.28	1.51
B4	33.08	2.03	29.63	1.32	1.49	0.28	1.51
B5	33.09	2.03	29.64	1.32	1.49	0.28	1.51
B6	35.76	2.19	32.03	1.43	1.45	0.40	1.50
B7	35.80	2.20	32.07	1.43	1.50	0.45	1.48
B8	35.90	2.20	32.16	1.43	1.60	0.50	1.48
B9	35.90	2.20	32.16	1.43	1.87	0.50	1.53
B10	35.90	2.20	32.16	1.43	1.87	0.50	1.53
C1	35.68	2.17	32.14	1.59	1.60	0.37	1.72
C2	35.77	2.18	32.23	1.59	1.60	0.38	1.70
C3	36.00	2.19	32.43	1.60	1.54	0.39	1.65
C4	36.02	2.20	32.46	1.60	1.56	0.39	1.68
C5	38.26	2.33	34.47	1.70	1.50	0.63	1.6
C6	38.40	2.34	34.59	1.71	1.10	0.82	1.38
C7	38.65	2.36	34.82	1.72	1.45	0.69	1.50
C8	38.7	2.36	34.87	1.72	1.11	0.74	1.01
C9	39.78	2.42	35.84	1.77	1.10	0.78	1.45
C10	40.89	2.49	36.84	1.82	1.05	0.82	1.38

Tabella 5.4.1.2. *Sorptivity* dei sistemi A, B e C calcolate sperimentale (S_{exp}), con l'IFU (S_{IFU}), con Raimondo et al. [40] (S_R) e con Scherer et al. [41] (S_S).

Campione	S_{exp} ($\text{mg cm}^{-2}\text{s}^{-1/2}$)	S_{IFU} ($\text{mg cm}^{-2}\text{s}^{-1/2}$)	S_S ($\text{mg cm}^{-2}\text{s}^{-1/2}$)	S_R ($\text{mg cm}^{-2}\text{s}^{-1/2}$)
A1	26.62	22.85	70.36	127.89
A2	27.59	23.14	72.61	129.94
A3	19.52	23.22	72.66	129.76
A4	23.40	23.24	68.71	138.51
A5	25.80	23.31	72.46	152.48
A6	25.89	25.22	81.71	137.83
A7	21.74	25.22	79.79	140.57
A8	28.10	25.22	84.46	145.75
A9	29.46	21.37	86.08	156.92
A10	26.30	19.65	84.95	169.57
B1	28.07	21.25	81.68	347.65
B2	27.47	21.50	87.10	326.19
B3	28.07	21.56	88.70	256.05
B4	25.97	21.57	88.74	256.20
B5	24.99	21.57	88.91	254.01
B6	26.28)	23.31	98.39	213.86
B7	25.48	23.34	100.24	189.86
B8	28.07	23.41	103.96	166.37
B9	27.55	27.26	112.67	146.87
B10	27.46	26.75	112.39	148.86
C1	27.38	23.24	103.01	191.09
C2	25.86	23.34	103.40	189.20
C3	26.70	23.48	102.38	194.73
C4	25.86	23.49	103.17	191.57
C5	27.11	27.53	110.75	143.27
C6	25.81	26.75	124.93	83.09
C7	27.60	27.53	110.56	144.83
C8	27.73	27.55	96.92	229.82
C9	29.34	25.59)	100.55	161.19
C10	30.23	21.88	102.38	174.23

I dati ottenuti con l'IFU sono particolarmente vicini a quelli sperimentali, mentre i dati ottenuti con le altre procedure si discostano da quelli ottenuti sperimentalmente, anche con un ordine di grandezza di differenza. Questa discordanza è probabilmente dovuta al fatto che i modelli, Scherer et al. e Raimondo et al., a differenza dell'IFU, sono calcolati prendendo il raggio medio e non tutta la distribuzione dimensionale dei vuoti. Pertanto l'utilizzo del raggio medio non è sufficiente per descrivere la microstruttura della roccia in esame. I risultati presentati in questo paragrafo sono stati oggetto di una pubblicazione sulla rivista internazionale *Advances in Materials Science and Engineering* [47] e sono stati presentati al *Forum Nazionale dei Giovani Ricercatori di Scienza e Tecnologia dei Materiali*, tenutosi nel 2016 [48].

5.4.2. Ceramici tradizionali

Per lo studio della *sorptivity* sui ceramiche tradizionali sono stati presi in esame quattro sistemi da otto campioni ciascuno, denominati A (A1-A8), B (B1-B8), C (C1-C8) e D (D1-D8), provenienti dalle Industrie Cotto Possagno SpA. Le caratteristiche dei ceramiche in questione sono state descritte nel Capitolo 3 paragrafo 3.5.

La prova di assorbimento capillare è stata effettuata su dei provini prismatici di circa 50×50×15 mm, seguendo la UNI EN 15801:2010 [8]. Durante l'analisi i campioni sono stati pesati a intervalli regolari (0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 13, 30, 60 e 120 minuti) in modo da calcolare la quantità di acqua assorbita.

La *sorptivity* (S_{exp}) calcolata come il tratto inclinato della curva di assorbimento è ottenuta tracciando la variazione di peso rispetto alla radice quadrata del tempo ($t_i^{1/2}$), ed è determinata mediante regressione lineare utilizzando almeno i primi 5 punti. In questo caso sono stati presi in considerazione i primi 7 punti.

L'assorbimento capillare dipende principalmente dalla frazione volumica dei pori ma anche dalla distribuzione dimensionale dei vuoti. Infatti, gli otto sistemi presentano differenti microstrutture porose descritte nella Tabella 5.4.2.1, nella quale sono riportate: la porosità totale del campione (P), la porosità suddivisa in tre differenti classi dimensionali di pori, il raggio medio (r_m), la superficie specifica (SS) e la densità (δ_g).

Tabella 5.4.2.1. Caratteristiche microstrutturali dei sistemi A, B, C e D. Porosità totale (P), porosità della prima classe (P_1), porosità della seconda classe (P_2), porosità della terza classe (P_3), raggio medio (r_m), superficie specifica (SS) e densità (δ_g).

Sistema	P (%)	P_1 (%) 180 ÷ 0.42 μm	P_2 (%) 0.41 ÷ 0.15 μm	P_3 (%) 0.14 ÷ 0.003 μm	r_m (μm)	SS (m^2/g)	δ_g (g/cm^3)
A	31.91	7.04	19.63	5.23	0.34	1.49	1.77
B	35.29	3.09	23.48	8.71	0.25	4.96	1.90
C	31.11	17.84	9.81	3.45	0.47	0.99	2.15
D	35.61	18.88	13.26	3.47	0.42	3.84	2.16

In modo da evidenziare le principali differenze microstrutturali tra i ceramiche vengono proposte tre classi di pori: la prima P_1 è 180 ÷ 0.42 μm , la seconda P_2 è 0.41 ÷ 0.15 μm e la terza P_3 è 0.14 ÷ 0.003 μm . Dalla Tabella 5.4.2.1. si può notare che nonostante i sistemi A e C abbiano simile porosità $\approx 31\%$, hanno rispettivamente il raggio medio di 0.34 e 0.47 μm e le distribuzioni dimensionali dei pori sono differenti fra loro. Infatti, la serie A ha una percentuale minore di pori nella classe P_1 , rispetto al sistema C.

Al contrario il sistema C ha una minore percentuale di pori nella classe P_2 , rispetto al sistema A. Mentre per quanto riguarda la classe P_3 la differenza è meno marcata.

Conseguentemente alle differenze nelle distribuzioni dimensionali dei pori, la cinetica di assorbimento capillare è perturbata e la *sorptivity* non può essere uguale, nonostante la percentuale di pori sia la stessa. Pertanto i sistemi A e C misurano un valore di *sorptivity* medio pari a 1.36 e 8.49 $\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{1/2}$.

Le stesse osservazioni possono essere condotte per i sistemi B e D i quali hanno entrambi una porosità del 35% e un raggio medio di 0.25 e 0.42 μm . Dalla distribuzione

dimensionale dei pori si può riscontrare che il sistema B ha una maggiore percentuale di pori nella classe P_2 , mentre il sistema D ha una maggiore percentuale di pori nella prima classe. Di conseguenza i sistemi B e D avranno dei valori di *sorptivity* differenti che rispettivamente sono equivalenti a 6.55 e 10.13 $\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{1/2}$.

La Fig. 5.4.2.1. mostra l'andamento degli assorbimenti capillari dei quattro sistemi, ciascuno dei quali è il risultato delle medie degli otto assorbimenti capillari dei campioni che costituiscono le varie serie. Il rilevante assorbimento d'acqua avviene tra i 10 ÷ 30 min. Dopo questo lasso di tempo i campioni continuano ad assorbire con velocità inferiore, fino al raggiungimento della saturazione, la quale avviene dopo circa due ore dall'inizio della prova.

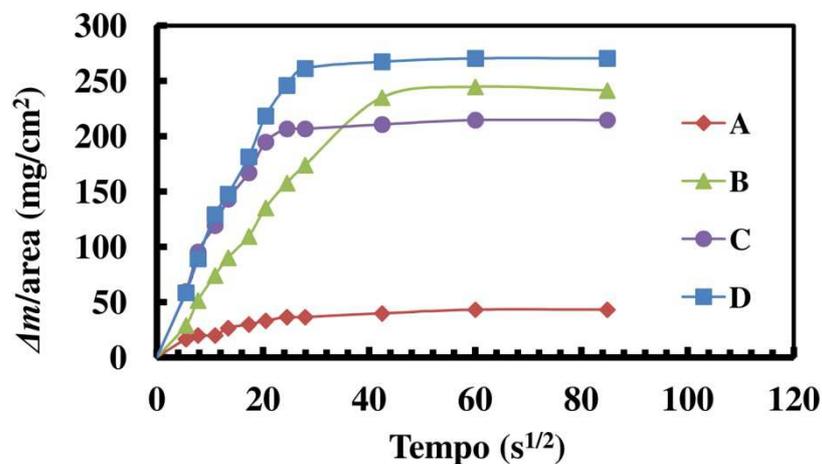


Fig. 5.4.2.1. Assorbimenti capillari dei sistemi A, B, C e D.

Dopo aver modellato le distribuzioni dimensionali dei pori con l'IFU e aver ottenuto una curva simile a quella sperimentale (Capitolo 3, paragrafo 3.5) è stata applicata la procedura analitica frattale per la predizione della *sorptivity* (descritta nel paragrafo 5.3). I risultati ottenuti con l'IFU sono stati inoltre confrontati con i dati ricavati dalle procedure di Raimondo et al. [40] (S_R) e Scherer et al. [41] (S_S), precedentemente descritte. La Tabella 5.4.2.2. mostra il confronto dei dati sperimentali con i tre modelli.

Il raffronto tra i dati sperimentali e i modelli mostra che l'IFU è l'approccio migliore per descrivere la cinetica di assorbimento capillare dell'acqua. L'elevata differenza con le altre due procedure è probabilmente dovuta al fatto che entrambi i modelli S_R e S_S tengono conto solamente del raggio medio e non dell'intera distribuzione dimensionale dei pori, come invece avviene nel modello frattale.

Tabella 5.4.2.2. *Sorptivity* dei sistemi A, B, C e D calcolate sperimentalmente (S_{exp}), con l'IFU (S_{IFU}), con Raimondo et al. [40] (S_R) e Scherer et al. [41] (S_S).

Campioni	S_{exp} ($\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{1/2}$)	S_{IFU} ($\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{1/2}$)	S_R ($\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{1/2}$)	S_S ($\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{1/2}$)
A1	0.85	0.83	24.88	50.20
A2	1.00	0.98	29.27	59.06
A3	1.20	1.17	35.13	70.87
A4	1.38	1.35	40.40	81.50
A5	1.45	1.41	42.44	85.63
A6	1.68	1.64	49.18	99.22
A7	1.55	1.51	45.37	91.54
A8	1.80	1.76	52.69	106.30
B1	3.80	3.83	23.27	18.83
B2	5.50	5.54	33.68	27.25
B3	5.30	5.34	32.46	26.26
B4	7.10	7.15	43.48	35.18
B5	7.00	7.05	42.87	34.69
B6	7.50	7.55	45.93	37.16
B7	7.40	7.45	45.31	36.67
B8	8.50	8.56	52.05	42.12
C1	7.90	7.89	42.29	73.98
C2	8.10	8.09	43.36	75.85
C3	8.22	8.21	44.00	76.97
C4	8.35	8.34	44.70	78.18
C5	8.50	8.49	45.50	79.59
C6	8.45	8.44	45.24	79.13
C7	9.10	9.09	48.72	85.21
C8	9.30	9.29	49.79	87.08
D1	10.12	9.53	52.93	28.23
D2	9.60	9.78	50.21	26.78
D3	9.85	9.91	51.52	27.48
D4	9.98	10.03	52.20	27.84
D5	10.10	10.18	52.83	28.17
D6	10.25	10.33	53.61	28.59
D7	10.40	10.58	54.39	29.01
D8	10.65	10.06	55.70	29.71

I risultati presentati in questo paragrafo sono stati oggetto di una pubblicazione sulla rivista internazionale *Ceramics International* [49] e sono stati presentati al *Forum Nazionale dei Giovani Ricercatori di Scienza e Tecnologia dei Materiali*, tenutosi nel 2016 [48].

5.4.3. Materiali leganti

Per lo studio della *sorptivity* dei materiali leganti sono state prese in esame quattro differenti tipologie di malte, in particolare un cocciopesto, una malta idraulica, una cementizia e una bastarda, denominate rispettivamente M1, M2, M3 e M4. La composizione e le proporzioni in volume e in peso dei vari componenti sono state descritte nel Capitolo 3, paragrafo 3.7. La prova di assorbimento capillare è stata effettuata su campioni prismatici di $40 \times 40 \times 160$ mm. Prima dell'analisi i provini sono stati essiccati in stufa a 50°C e la *sorptivity* è stata calcolata secondo quanto prescrive la normativa UNI EN 15801:2010.

Successivamente alla modellazione delle distribuzioni dimensionali dei pori con l'*IFU* (Capitolo 3, paragrafo 3.7) è stata applicata la procedura analitica frattale per la previsione della *sorptivity*. Il modello frattale è stato inoltre confrontato con le procedure di Raimondo et al. [40] (S_R) e Scherer et al. [41] (S_S), descritte nel paragrafo 5.2. Nella Tabella 5.4.3.1. sono stati riportati i dati di *sorptivity* ottenuti sperimentalmente, tramite l'*IFU* e con le procedure di Raimondo et al. e Scherer et al.

Tabella 5.4.3.1. *Sorptivity* delle malte M1-M4 calcolate sperimentalmente (S_{exp}), con l'*IFU* (S_{IFU}), Raimondo et al. [40] (S_R) e con Scherer et al. [41] (S_S).

Campioni	S_{exp} ($\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-0.5}$)	S_{IFU} ($\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-0.5}$)	S_R ($\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-1/2}$)	S_S ($\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-1/2}$)
M1	19.20	20.00	17.80	21.10
M2	20.50	21.50	15.60	40.90
M3	2.90	4.30	14.80	12.70
M4	5.70	4.40	35.80	44.50

Il confronto tra i dati sperimentali e i modelli, mostra che l'*IFU* è l'approccio migliore per descrivere la cinetica di assorbimento capillare dell'acqua. La grande differenza con gli altri due modelli è probabilmente dovuta al fatto che prendono in esame solo il raggio medio e non l'intera distribuzione dimensionale dei pori.

I risultati relativi a queste malte sono stati presentati al *IV Historic Mortars Conference*, tenutosi nel 2016 [50].

La procedura IFU per la previsione della *sorptivity* è stata applicata anche su delle malte cementizie, i cui dati sperimentali sono stati tratti da Garbalinska et al.[51]. Si tratta di quattro malte, denominate A1, A2, A3 e A4, le cui composizioni e microstrutture porose sono state descritte nel Capitolo 3, paragrafo 3.7. La prova di assorbimento capillare è stata effettuata su dei provini cilindrici di $\text{Ø}80 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$, seguendo le indicazioni delle normative EN ISO 15148 e EN 1015-18. Prima della prova le malte sono state essiccate in stufa a 105°C per sei settimane. Successivamente, per prevenire lo scambio di umidità con l'ambiente circostante, le pareti dei campioni sono state isolate con dei fogli di polietilene e in fine disposti in una vaschetta con 3mm di acqua distillata.

Il modello è stato inoltre applicato per il calcolo della *sorptivity* di una serie di sei paste cementizie con l'aggiunta di diverse percentuali di calce (0, 20, 40, 60, 80 e 100%). I dati sperimentali della serie, denominata B, sono stati tratti da Arandigoyen et al. [52]. La composizione e le caratteristiche della microstruttura porosa sono esposte nel Capitolo 3, paragrafo 3.7. La prova di assorbimento capillare è avvenuta su dei provini cilindrici di $\varnothing 340 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$.

Per l'esecuzione dell'analisi ogni campione è stato appeso ad una lamina posizionata sul piatto della bilancia, in questo modo il campione risulta sospeso in aria ma con la superficie inferiore a contatto con l'acqua. L'incremento del peso e il tempo è stato registrato automaticamente da un computer collegato alla bilancia. Dai risultati ottenuti si evince come all'aumentare della percentuale di calce aumenti anche il coefficiente di assorbimento capillare.

Anche in questo caso dopo aver modellato le distribuzioni dimensionali dei pori con l'IFU e aver ottenuto una curva simile a quella sperimentale (Capitolo 3, paragrafo 3.7) è stata applicata la procedura analitica frattale per la previsione della *sorptivity*.

Tabella 5.4.3.2. *Sorptivity* della serie A di malte cementizie e della serie B di paste cementizie, calcolate sperimentalmente (S_{exp}), con l'IFU (S_{IFU}), Raimondo et al. [40] (S_R) e con Scherer et al. [41] (S_S).

Campioni	S_{exp} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ s}^{-0.5}$)	S_{IFU} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ s}^{-0.5}$)	S_R ($\text{mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$)	S_S ($\text{mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$)
A1	5.71	6.44	33.90	2.47
A2	2.29	4.93	42.80	5.25
A3	3.28	4.84	31.35	5.68
A4	3.81	2.92	63.12	5.12
B1	2.20	3.84	5.32	6.72
B2	7.20	9.35	11.94	9.44
B3	16.90	19.94	10.28	23.39
B4	35.00	32.20	21.20	33.51
B5	51.00	50.68	79.40	114.69
B6	59.00	59.53	91.77	66.45

I risultati ottenuti con l'IFU sono stati inoltre confrontati con i dati ricavati dalle procedure di Raimondo et al. [40] (S_R) e Scherer et al. [41] (S_S), precedentemente descritte (paragrafo 5.2). Nella Tabella 5.4.3.2. sono riportati i dati di *sorptivity* ottenuti dalle prove di laboratorio, tramite l'IFU e con le procedure di Raimondo et al. e Scherer et al. Anche in questo caso si può notare che l'IFU è il modello che meglio si avvicina ai dati sperimentali. I risultati presentati in questo paragrafo sono stati oggetto di una pubblicazione sulla rivista internazionale *Advances in Materials Science and Engineering* [53].

5.5. Previsione della permeabilità al vapore acqueo

L'applicazione dell'*Intermingled Fractal Units' model* per la previsione della permeabilità al vapore acqueo è stata condotta sulla pietra calcarea Leccese, su materiali a base di terra e su delle malte.

5.5.1 Pietra Leccese

La previsione della permeabilità al vapore acqueo delle rocce calcaree è stata condotta sulla Pietra Leccese non trattata e tratta con un polimero ibrido idrofobico che consente la permeabilità al vapore acqueo.

La prova di permeabilità al vapore è stata effettuata in accordo con la UNI EN ISO 7783-2/2001 [54], su dieci campioni non trattati e trattati, di 135 mm di diametro e 20 mm di altezza. In base alle prescrizioni della normativa, i campioni sono stati inizialmente conservati a $23\pm 2^\circ\text{C}$ con U.R. al $50\pm 5\%$ per 28 giorni e successivamente immersi in acqua a $23\pm 2^\circ\text{C}$ per 24h ed essiccati in stufa a $50\pm 2^\circ\text{C}$ per 24h. Dopo la ripetizione, per tre volte, di tale procedura, i provini sono stati mantenuti per 72h a $23\pm 2^\circ\text{C}$ e U.R. al $50\pm 5\%$. A questo punto, i campioni sono stati disposti su dei contenitori di alluminio contenenti del gel di silice e sigillati con paraffina lungo il bordo. La superficie trattata dei campioni era rivolta verso l'ambiente a condizioni atmosferiche di $23\pm 2^\circ\text{C}$ e U.R. al $50\pm 5\%$, mentre quella interna è dello $0\pm 3\%$. Il peso di ogni campione è stato misurato dopo 3, 6, 24, 48h e 6, 8, 10 e 15 giorni fino ad raggiungimento di 120 giorni. Nella Fig. 5.5.1.1 è mostrata la preparazione dei campioni per la prova di permeabilità.



Fig. 5.5.1.1. Preparazione dei campioni per effettuare la prova di permeabilità al vapore acqueo. a) contenitore con gel di silice, b) posizionamento del campione sul contenitore in alluminio, c) campioni all'interno della stufa.

Il flusso di vapore acqueo Q è stato calcolato come la variazione del peso in funzione del tempo, attraverso la seguente formula:

$$Q = (m_i - m_0) / (t_2 - t_1) \quad (5.5.1.1)$$

Considerando la superficie A , esposta alla prova di permeabilità, il grado di trasmissione di vapore acqueo V è determinato come segue:

$$V = Q / A \quad (5.5.1.2)$$

In accordo con la normativa [54] il grado di trasmissione del vapore acqueo viene suddiviso in tre classi: Classe I con alto grado di trasmissione del vapore acqueo quando $V > 150 \text{ g}/(\text{m}^2\text{d})$, Classe II con medio grado di trasmissione del vapore acqueo se $15 < V < 150 \text{ g}/(\text{m}^2\text{d})$ e Classe III con basso grado di trasmissione del vapore acqueo se $V < 15 \text{ g}/(\text{m}^2\text{d})$. Infine, la permeabilità al vapore acqueo δ_{exp} viene calcolata come segue:

$$\delta_{exp} = V \cdot D / \Delta p \quad (5.5.1.3)$$

dove Δp è la differenza di pressione delle due facce del provino esposte a differente gradiente di umidità relativa, mentre D è la distanza tra le due facce. Il confronto tra la trasmissione di vapore acqueo dei campioni non trattati e trattati è mostrato nella Fig. 5.5.1.2. La fase rilevante dell'assorbimento di vapore acqueo si verifica nella parte iniziale della prova. Successivamente, il materiale continua ad assorbire, ma con una velocità inferiore. Tale comportamento è dovuto alla procedura sperimentale a tazza asciutta, in quanto il gel di silice presente, all'interno del contenitore, tende ad assordire il vapore acqueo, presente nell'ambiente, precedentemente assorbito dal campione. Il grafico 5.5.1.2 comprende l'intero processo di assorbimento durante il quale il flusso di vapore acqueo passa da un regime non stazionario ad un regime stazionario.

Le curve mettono in evidenza la capacità della pietra trattata di trasferire il vapore acqueo all'esterno del provino, anche se il flusso di vapore è lievemente ridotto. In accordo con la NORMAL [55], il grado di trasmissione del vapore acqueo della pietra trattata è più basso di $150 \text{ g}/\text{m}^2\text{d}$, infatti è uguale a $70 \text{ g}/\text{m}^2\text{d}$.

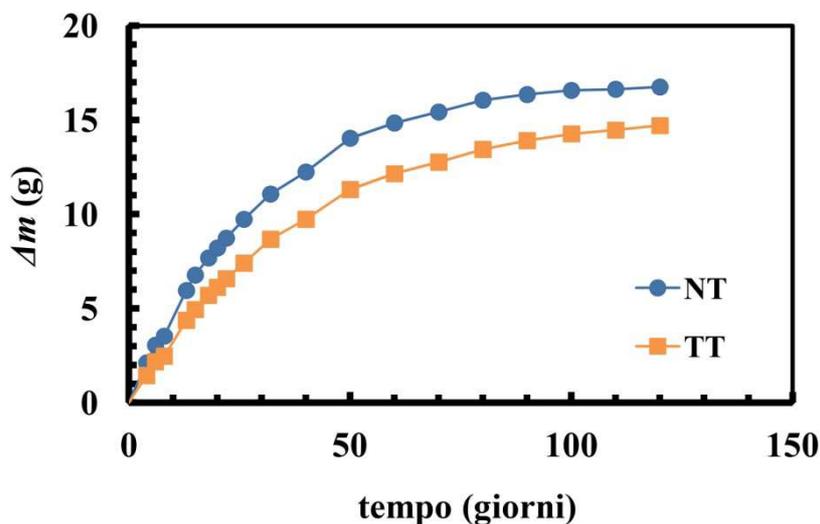


Fig. 5.5.1.2. Trasmissione del vapore acqueo della Pietra Leccese non trattata (NT) e trattata (TT).

Il rivestimento possiede una bassa viscosità, inferiore a 0.1 Pa s , che consente una facile applicazione del prodotto, per mezzo di un pennello. La bassa viscosità permette la penetrazione del prodotto fino a 3 mm [56–59]. Pertanto il rivestimento è presente non

solo in superficie ma anche all'interno della pietra e occupa parzialmente i pori, modificandone la porosità. Questa variazione di microstruttura è stata verificata attraverso le analisi MIP, descritte nel Capitolo 3, paragrafo 3.3.2. Successivamente alla modellazione delle distribuzioni dimensionali dei pori con l'IFU (Capitolo 3, paragrafo 3.3.2) è stata applicata la procedura analitica frattale per la previsione della permeabilità al vapore acqueo. La Fig. 5.5.1.3. mostra il confronto tra i dati sperimentali e del modello frattale, sia per la pietra non trattata (indicata con i punti blu) che per quella trattata (indicata con i quadrati arancioni). La linea tratteggiata a 45° indica il perfetto accordo tra i dati sperimentali (δ_{exp}) e l'IFU (δ_{IFU}).

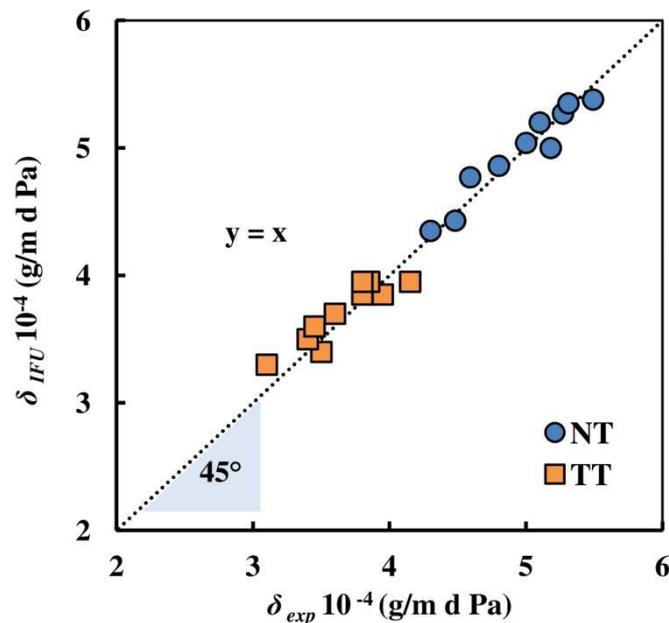


Fig. 5.5.1.3. Confronto tra i risultati della *water vapour permeability* sperimentali e ottenuti dall'IFU.

Le media dei risultati sperimentali delle serie non trattate e trattate sono rispettivamente $4.83 \cdot 10^{-4}$ e $3.86 \cdot 10^{-4}$ g/m d Pa, mentre le media dei risultati ottenuti mediante il modello frattale sono rispettivamente $4.87 \cdot 10^{-4}$ e $3.77 \cdot 10^{-4}$ g/m d Pa. I valori conseguiti dal modello sono particolarmente vicini a quelli sperimentali, pertanto il modello può essere un valido strumento per comprendere la cinetica della permeabilità al vapore acqueo della Pietra Leccese trattata e non trattata. I risultati presentati in questo paragrafo sono stati oggetto di una pubblicazione su *Progress in Organic Coatings* [60].

5.5.2. Materiali a base di terra cruda

Per lo studio della permeabilità al vapore acqueo della terra cruda sono stati presi in esame quattro sistemi da dieci campioni ciascuno, denominati A, B, C e D. Le caratteristiche dei materiali in questione sono state descritte nel Capitolo 3 paragrafo 3.4. La prova di permeabilità al vapore è stata condotta su dischi di 130 mm di diametro

e 20 mm di spessore, seguendo la UNI EN 15803:2009 [61]. La procedura è avvenuta seguendo la tecnica a tazza bagnata, con umidità interna al contenitore del $93\pm 3\%$ e esterna del $50\pm 3\%$. Considerando il grafico costruito tenendo conto della variazione di peso in funzione del tempo, il flusso di fluido è calcolata come regressione lineare, utilizzando almeno i primi cinque punti allineati.

Un'analisi specifica delle differenze tra i quattro sistemi può essere evidenziata esaminando le differenze tra le distribuzioni dimensionali dei pori, in modo da comprendere come la cinetica della permeabilità al vapore sia influenzata dalla microstruttura dei materiali. Pertanto, per ogni sistema sono stati individuati tre *range* porosimetrici P_1 ($100\div 1.10\ \mu\text{m}$), P_2 ($1.10\div 0.03\ \mu\text{m}$) e P_3 ($0.03\div 0.003\ \mu\text{m}$).

Tabella 5.5.2.1. Caratteristiche microstrutturali dei sistemi A, B, C e D. Porosità totale (P), porosità della prima classe (P_1), porosità della seconda classe (P_2), porosità della terza classe (P_3), raggio medio (r_m).

Sistema	P (%)	P_1 (%) $100 \div 1.10\ \mu\text{m}$	P_2 (%) $1.10 \div 0.03\ \mu\text{m}$	P_3 (%) $0.03 \div 0.003\ \mu\text{m}$	r_m (μm)
A	12.98	2.00	10.74	0.26	0.74
B	18.02	2.69	15.20	0.11	0.49
C	17.81	6.22	11.48	0.11	0.49
D	22.15	10.67	11.20	0.13	0.49

Dalla Tabella 5.5.2.1 si può notare che nonostante i sistemi B e C abbiano la stessa porosità, lo stesso raggio medio e la stessa percentuale di pori nella classe P_3 , il sistema B ha una minore percentuale di pori nella classe P_1 rispetto al sistema C, mentre il sistema C ha una minore percentuale di pori nella classe P_2 rispetto B. Questa variazione nella distribuzione dimensionale dei pori influisce sul trasporto dei fluidi.

I valori medi di permeabilità al vapore acqueo dei sistemi A, B, C e D sono rispettivamente $0.44\cdot 10^{-11}$, $1.90\cdot 10^{-11}$, $4.38\cdot 10^{-11}$ e $6.82\cdot 10^{-11}$ kg/m s Pa . Successivamente alla modellazione delle distribuzioni dimensionali dei pori con l'IFU (Capitolo 3, paragrafo 3.4) è stata applicata la procedura analitica frattale per la previsione della permeabilità al vapore acqueo. La Fig. 5.5.2.1 mostra il confronto tra i dati sperimentali e i valori dell'IFU delle quattro serie. La linea tratteggiata a 45° indica il perfetto accordo tra i dati sperimentali (δ_{exp}) e l'IFU (δ_{IFU}). Le medie dei risultati delle serie A, B, C e D ottenuti dal modello sono rispettivamente: $0.41\cdot 10^{-11}$, $1.98\cdot 10^{-11}$, $3.97\cdot 10^{-11}$ e $6.98\cdot 10^{-11}$ kg/m s Pa .

Come si può notare l'IFU può essere d'aiuto per predire la permeabilità al vapore acqueo dei materiali a base di terra, i quali possono avere delle microstrutture porose molto eterogenee, che di conseguenza incide sulle proprietà di assorbimento.

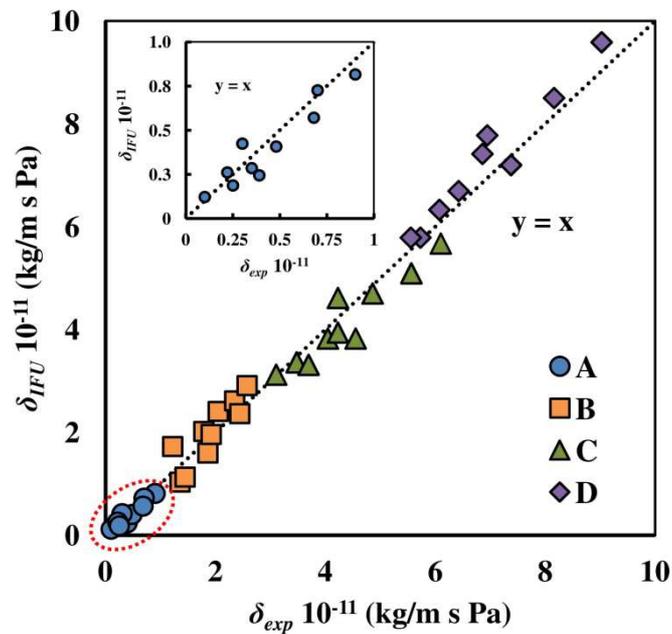


Fig. 5.5.2.1. Confronto tra i risultati della *water vapour permeability* sperimentali e ottenuti dall'IFU.

A riguardo è importante avere uno strumento che sia in grado di predire le proprietà fisiche di questa tipologia di materiale in opera, evitando di reperire ingenti quantità di materiale da altre fonti di approvvigionamento, che avrebbero caratteristiche differenti da quelle in opera.

5.5.3. Materiali leganti

Per lo studio della *water vapour permeability* dei leganti sono state prese in esame quattro differenti tipologie di malte, in particolare un cocchiopesto, una malta idraulica, una cementizia e una bastarda, denominate rispettivamente M1, M2, M3 e M4. La composizione e le proporzioni in volume e in peso dei componenti sono state descritte nel Capitolo 3, paragrafo 3.7. La prova di permeabilità al vapore è stata effettuata in accordo con la UNI EN 15803:2010 [61], su campioni cilindrici da 200 mm di diametro e 20 mm di spessore. La normativa prevede che prima della prova i campioni debbano essere conservati a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ con umidità relativa al $50 \pm 3\%$, fino al raggiungimento del peso costante. La massa costante viene raggiunta quando la differenza tra due pesate successive a un periodo di 24h non supera lo 0.1% della massa del provino. Successivamente il campione può essere posizionamento su una tazza circolare di vetro, di metallo o di PVC e sigillato sul contenitore con un sigillante impermeabile al vapore acqueo. La prova può avvenire a tazza asciutta, cioè contenente un essiccante, oppure a tazza bagnata, contenente in questo caso una soluzione salina satura. Durante questa prova è stata utilizzata la tecnica della tazza bagnata con 15 mm di una soluzione di HNO_3 .

Per effetto della diversa pressione del vapore d'acqua tra l'interno e l'esterno della tazza, si produce un flusso d'acqua attraverso il provino. Per misurare la permeabilità al vapore d'acqua, il sistema tazza-campione viene ripetutamente pesato a intervalli costanti. L'analisi deve avvenire ad una temperatura di $23\pm 1^\circ\text{C}$ con umidità esterna di $50\pm 3\%$, mentre l'umidità interna deve essere di $0\pm 3\%$ se la tazza è asciutta o $93\pm 3\%$ se la tazza è bagnata. Dopo la modellazione delle distribuzioni dimensionali dei pori con l'IFU (Capitolo 3, paragrafo 3.7) è stata applicata la procedura analitica frattale per la previsione della *water vapour permeability*. La Tabella 5.5.3.1. mostra il confronto dei dati sperimentali (δ_{exp}) con i valori ottenuti dal modello frattale (δ_{IFU}).

Tabella 5.5.3.1. Confronto dei dati di permeabilità al vapore acqueo sperimentali (δ_{exp}) e i valori ottenuti dall'IFU (δ_{IFU}).

Campioni	δ_{exp} (kg/m s Pa)	δ_{IFU} (kg/m s Pa)
M1	$1.34 \cdot 10^{-11}$	$1.70 \cdot 10^{-11}$
M2	$1.11 \cdot 10^{-11}$	$1.30 \cdot 10^{-11}$
M3	$6.22 \cdot 10^{-12}$	$6.04 \cdot 10^{-12}$
M4	$1.13 \cdot 10^{-11}$	$1.94 \cdot 10^{-10}$

I risultati presentati in questo paragrafo sono stati presentati al *IV Historic Mortars Conference*, tenutosi nel 2016 [50].

5.6. Vantaggi derivati dall'applicazione dell'IFU

Il questo Capitolo, il modello frattale è stato applicato per la previsione dei fenomeni di trasporto dei fluidi, su alcuni materiali impiegati nel settore delle costruzioni.

La risalita capillare è uno dei problemi più comuni che si riscontra nelle abitazioni storiche e contemporanee. Nel corso del tempo sono state proposte svariate soluzioni, tuttavia risultano spesso invasive, costose e di dubbia efficacia. Per conoscere le caratteristiche dei materiali, dal punto di vista dei fenomeni di trasporto dei fluidi, sono richieste ingenti quantità di materiale, che non possono essere prelevate dai Beni culturali. Inoltre, in base alla normativa, le analisi possono richiedere un lungo periodo di prova, che può durare fino a una settimana. A riguardo, il modello frattale proposto vuole essere uno strumento per semplificare il lavoro di tecnologi e restauratori, in particolare nella scelta dei metodi più appropriati per la soluzione a questo tipo di problema. La procedura frattale consente di prevedere il coefficiente di assorbimento capillare e la permeabilità al vapore acqueo, utilizzando ridotte quantità di materiale, reperibili in questo caso direttamente dal Bene oggetto di studio e non da altre fonti di approvvigionamento, che avrebbero caratteristiche differenti dal materiale in opera. Attraverso il modello è possibile ricreare un'ipotetica microstruttura porosa e per ogni capillare viene calcolato il volume di acqua o vapore assorbito. Inoltre, l'applicazione di una procedura analitica, permette di ottenere dei risultati in un tempo inferiore rispetto alle usuali procedure di laboratorio.

Riferimenti bibliografici

- [1] G.D. Wehinger, T. Eppinger, M. Kraume, Fluidic effects on kinetic parameter estimation in lab-scale catalysis testing – A critical evaluation based on computational fluid dynamics, *Chem. Eng. Sci.* 111 (2014) 220–230. doi:10.1016/j.ces.2014.02.025.
- [2] D. Grover, C.R. Savidge, L. Townsend, O. Rosario, L.-B. Hu, D.M. Rizzo, et al., Surface permeability of natural and engineered porous building materials, *Constr. Build. Mater.* 112 (2016) 1088–1100. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.193.
- [3] H. Huang, Z. Song, N. Wei, L. Shi, Y. Mao, Y. Ying, et al., Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes., *Nat. Commun.* 4 (2013) 2979. doi:10.1038/ncomms3979.
- [4] C.M. Samaniego-Esguerra, G.L. Robertson, Development of a Mathematical Model for the Effect of Temperature and Relative Humidity on the Water Vapour Permeability of Plastic Films, 68 (1991) 61–68.
- [5] F. Dullien, *Porous media fluid transport and pore structure*, Academic press, San Diego, 1992.
- [6] G.W. Scherer, Stress from crystallization of salt, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1613–1624. doi:10.1016/j.cemconres.2003.12.034.
- [7] E. Winkler, *Stone in architecture*, Springer, New York, 1997.
- [8] UNI EN 15801/2010, *Conservazione dei beni culturali Metodi di prova Determinazione dell'assorbimento dell'acqua per capillarità*, 44 (2010).
- [9] Z. Zhang, Comparisons of various absorbent effects on carbon dioxide capture in membrane gas absorption (MGA) process, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 31 (2016) 589–595. doi:10.1016/j.jngse.2016.03.052.
- [10] T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 53–59. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.02.030.
- [11] R. Schofield, A. Fane, C. Fell, Gas and vapour transport through microporous J-KAX, *J. Memb. Sci.* 53 (1990) 159–171.
- [12] R. Jaskulski, O. Amanda, W. Kubissa, Model for forecasting the sorptivity of concretes with recycled concrete aggregate, *Procedia Eng.* 153 (2016) 240–247. doi:10.1016/j.proeng.2016.08.109.
- [13] A. Benli, M. Karatas, Y. Bakir, An experimental study of different curing regimes on the mechanical properties and sorptivity of self-compacting mortars with fly ash and silica fume, *Constr. Build. Mater.* 144 (2017) 552–562. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.03.228.

- [14] C. Zhou, W. Chen, W. Wang, F. Skoczylas, Indirect assessment of hydraulic diffusivity and permeability for unsaturated cement-based material from sorptivity, *Cem. Concr. Res.* 82 (2016) 117–129. doi:10.1016/j.cemconres.2016.01.002.
- [15] C. Atzeni, G. Pia, U. Sanna, N. Spanu, A fuzzy model for classifying mechanical properties of vesicular basalt used in prehistoric buildings, *Mater. Charact.* 59 (2008) 606–612. doi:10.1016/j.matchar.2007.05.001.
- [16] E. Franzoni, Rising damp removal from historical masonries: A still open challenge, *Constr. Build. Mater.* 54 (2014) 123–136. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.054.
- [17] C. Di Benedetto, P. Cappelletti, M. Favaro, S.F. Graziano, a. Langella, D. Calcaterra, et al., Porosity as key factor in the durability of two historical building stones: Neapolitan Yellow Tuff and Vicenza Stone, *Eng. Geol.* 193 (2015) 310–319. doi:10.1016/j.enggeo.2015.05.006.
- [18] M. Steiger, S. Asmussen, Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials :The phase diagram Na₂SO₄ – H₂O and the generation of stress, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72 (2008) 4291–4306. doi:10.1016/j.gca.2008.05.053.
- [19] O. Pospíchal, B. Kucharczyková, P. Misák, T. Vymazal, Procedia Engineering Freeze-thaw resistance of concrete with porous aggregate, *Procedia Eng.* 2 (2010) 521–529. doi:10.1016/j.proeng.2010.03.056.
- [20] E. Franzoni, E. Sassoni, Correlation between microstructural characteristics and weight loss of natural stones exposed to simulated acid rain., *Sci. Total Environ.* 412-413 (2011) 278–85. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.09.080.
- [21] G. Toreno, D. Isola, P. Meloni, G. Carcangiu, S. Onofri, G. Caneva, et al., Biological colonization on stone monuments: A new low impact cleaning method, *J. Cult. Herit.* (2017). doi:10.1016/j.culher.2017.09.004.
- [22] D.S. Macholdt, S. Herrmann, K.P. Jochum, A.L.D. Kilcoyne, T. Laubscher, H.K.P. Jonas, et al., Black manganese-rich crusts on a Gothic cathedral, *Atmos. Environ.* 171 (2017) 205–220. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.10.022.
- [23] J.S. Pozo-Antonio, M.F.C. Pereira, C.S.A. Rocha, Microscopic characterisation of black crusts on different substrates, *Sci. Total Environ.* 584-585 (2017) 291–306. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.12.080.
- [24] B. Zuber, J. Marchand, Modeling the deterioration of hydrated cement systems exposed to frost action Part 1: Description of the mathematical model, *Cem. Concr. Res.* 30 (2001) 1929–1939.
- [25] B. Zuber, J. Marchand, Predicting the volume instability of hydrated cement systems upon freezing using poro-mechanics and local phase equilibria, *Mater. Struct. / Concr. Sci. Eng.* 37 (2004) 257–270.
- [26] F. Bayram, Predicting mechanical strength loss of natural stones after freeze – thaw in cold regions, *Cold Reg. Sci. Technol.* 83-84 (2012) 98–102. doi:10.1016/j.coldregions.2012.07.003.

- [27] A. La Iglesia, V. Gonzlilez, V. Lopez-Acevedo, Salt crystallization in porous construction materials I Estimation of crystallization pressure, *J. Cryst. Growth.* 8 (1997) 111–118.
- [28] T. Chen, M. Yeung, N. Mori, Effect of water saturation on deterioration of welded tuff due to freeze-thaw action, *Cold Reg. Sci. Technol.* 38 (2004) 127–136. doi:10.1016/j.coldregions.2003.10.001.
- [29] J. Berger, S. Gasparin, D. Dutykh, N. Mendes, Accurate numerical simulation of moisture front in porous material, *Build. Environ.* 118 (2017) 211–224. doi:10.1016/j.buildenv.2017.03.016.
- [30] Committee on Damp Indoor Spaces and Health Board on Health Promotion and Disease Prevention, *Damp Indoor Spaces and Health. Chapter 5. Human Health Effects Associated with Damp Indoor Environments*, National Academies Press, Washington, 2004.
- [31] M. Knudsen, L. Gunnarsen, A. Mette, Airborne fungal species associated with mouldy and non-mouldy buildings e effects of air change rates , humidity , and air velocity, *Build. Environ.* 122 (2017). doi:10.1016/j.buildenv.2017.06.017.
- [32] E. Sassoni, E. Franzoni, B. Pigino, G.W. Scherer, S. Naidu, Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: Comparison with a TEOS-based consolidant, *J. Cult. Herit.* 14 (2013) e103–e108. doi:10.1016/j.culher.2012.11.029.
- [33] C. Cardell, D. Benavente, J. Rodríguez-Gordillo, Weathering of limestone building material by mixed sulfate solutions. Characterization of stone microstructure, reaction products and decay forms, *Mater. Charact.* 59 (2008) 1371–1385. doi:10.1016/j.matchar.2007.12.003.
- [34] E. Franzoni, E. Sassoni, G.W. Scherer, S. Naidu, Artificial weathering of stone by heating, *J. Cult. Herit.* 14 (2013) e85–e93. doi:10.1016/j.culher.2012.11.026.
- [35] Q. Zheng, J. Xu, B. Yang, B. Yu, A fractal model for gaseous leak rates through contact surfaces under non-isothermal condition, *Appl. Therm. Eng.* 52 (2013) 54–61. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.11.011.
- [36] T. Miao, B. Yu, Y. Duan, Q. Fang, A fractal analysis of permeability for fractured rocks, *Int. J. Heat Mass Transf.* 81 (2015) 75–80. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.10.010.
- [37] J. Cai, B. Yu, A Discussion of the Effect of Tortuosity on the Capillary Imbibition in Porous Media, *Transp. Porous Media.* 89 (2011) 251–263. doi:10.1007/s11242-011-9767-0.
- [38] J. Cai, E. Perfect, C.-L. Cheng, X. Hu, Generalized Modeling of Spontaneous Imbibition Based on Hagen-Poiseuille Flow in Tortuous Capillaries with Variably Shaped Apertures., *Langmuir.* (2014) 5142–5151. doi:10.1021/la5007204.
- [39] K. Bal, J. Fan, M.K. Sarkar, L. Ye, Differential spontaneous capillary flow through heterogeneous porous media, *Int. J. Heat Mass Transf.* 54 (2011) 3096–3099. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.02.048.

- [40] M. Raimondo, M. Dondi, D. Gardini, G. Guarini, F. Mazzanti, Predicting the initial rate of water absorption in clay bricks, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 2623–2630. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.01.009.
- [41] G.W. Scherer, G.S. Wheeler, Silicate Consolidants for Stone, *Key Eng. Mater.* 391 (2009) 1–25. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.391.1.
- [42] L.-Z. Zhang, A fractal model for gas permeation through porous membranes, *Int. J. Heat Mass Transf.* 51 (2008) 5288–5295. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.03.008.
- [43] B. Yu, P. Cheng, A fractal permeability model for bi-dispersed porous media, *Int. J. Heat Mass Transf.* 45 (2002) 2983–2993. doi:10.1016/S0017-9310(02)00014-5.
- [44] S.W. Wheatcraft, S.W. Tyler, An explanation of scale-dependent dispersivity in heterogeneous aquifers using concepts of fractal geometry, *Water Resour. Res.* 24 (1988) 566–578. doi:10.1029/WR024i004p00566.
- [45] Y. BO-Ming, Fractal Character for Tortuous Streamtubes in Porous Media, *Chin. Phys. Lett.* 22 (2005) 158–160.
- [46] J. Comiti, M. Renaud, A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drop measurements: application to beds packed with parallelepipedal particles, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 1539–1545.
- [47] G. Pia, L. Casnedi, U. Sanna, Pore Size Distribution Influence on Suction Properties of Calcareous Stones in Cultural Heritage: Experimental Data and Model Predictions, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016 (2016) 1–10. doi:10.1155/2016/7853156.
- [48] G.Pia, L.Casnedi, U.Sanna, Generalised fractal model for predicting thermal conductivity of porous materials, in *Abstract from XIII AIMAT National Congress*, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 14 (2016) 331. doi:10.5301/jabfm.5000321.
- [49] G. Pia, C. Siligardi, L. Casnedi, U. Sanna, Pore size distribution and porosity influence on Sorptivity of ceramic tiles: From experimental data to fractal modelling, *Ceram. Int.* 42 (2016) 9583–9590. doi:10.1016/j.ceramint.2016.03.041.
- [50] G.Pia, L.Casnedi, E.Sassoni, U.Sanna, E.Franzoni, A new fractal model for predicting water transport properties of historic mortars on the basis of MIP results, in: *Proceedings of the 4th Historic Mortars Conference HMC2016, 10th-12th October 2016, Santorini, Greece, 2016*, pp. 518 - 525 (atti di: 4th His, (2016).
- [51] H. Garbalińska, A. Wygocka, Microstructure modification of cement mortars: Effect on capillarity and frost-resistance, *Constr. Build. Mater.* 51 (2014) 258–266. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.10.091.
- [52] M. Arandigoyen, J.I. Alvarez, Blended pastes of cement and lime: Pore structure and capillary porosity, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8077–8085. doi:10.1016/j.apsusc.2005.10.019.

- [53] L. Casnedi, O. Cocco, P. Meloni, G. Pia, Water Absorption Properties of Cement Pastes: Experimental and Modelling Inspections, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2018 (2018) 1–9. doi:<https://doi.org/10.1155/2018/7679131>.
- [54] UNI EN ISO 7783-2:2001 Pitture e vernici - Prodotti e sistemi di verniciatura di opere murarie esterne e calcestruzzo. Determinazione e classificazione del grado di trasmissione del vapore acqueo (permeabilità), (2001).
- [55] CNR-ICR Normal 29/88, Misura della perdita per evaporazione dell'acqua assorbita dal materiale, Roma, (1988).
- [56] C. Esposito Corcione, R. Striani, M. Frigione, Sunlight curable hybrid organic-inorganic methacrylic-based coatings: analysis of the cure mechanism and functional properties, *Polym. Adv. Technol.* 26 (2015) 167–175. doi:10.1002/pat.3445.
- [57] C. Esposito Corcione, R. Striani, M. Frigione, Microgel Modified UV-Cured Methacrylic-Silica Hybrid: Synthesis and Characterization, *Materials (Basel)*. 6 (2013) 3805–3825. doi:10.3390/ma6093805.
- [58] C.E. Corcione, R. Striani, M. Frigione, UV-cured methacrylic-silica hybrids: Effect of oxygen inhibition on photo-curing kinetics, *Thermochim. Acta.* 576 (2014) 47–55. doi:10.1016/j.tca.2013.11.028.
- [59] C. Esposito Corcione, R. Striani, M. Frigione, Novel hydrophobic free-solvent UV-cured hybrid organic–inorganic methacrylic-based coatings for porous stones, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 803–812. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.01.008.
- [60] G. Pia, C. Esposito Corcione, R. Striani, L. Casnedi, Influence on water vapour permeability of porous stones typically used in cultural heritage of Mediterranean area : Experimental tests and model controlling procedure, *Prog. Org. Coatings.* 102 (2017) 239–246. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.10.021.
- [61] UNI EN 15803 Conservation of cultural property - Test methods - Determination of water vapour permeability, (2009).

6

Procedura di calcolo per la previsione del modulo elastico

6.1. L'influenza della microstruttura porosa sul modulo elastico

Tutti i materiali, generalmente, sono sottoposti all'azione di forze e carichi esterni. Per tale ragione le proprietà meccaniche rappresentano un parametro fondamentale nella scelta dei materiali da impiegare nei differenti campi applicativi dell'ingegneria. Ad esempio, la scelta dei materiali per la realizzazione di un ponte o di un'abitazione è certamente influenzata dalle prestazioni meccaniche e quindi dal differente comportamento che un materiale ha sotto sforzo. Allo stesso modo potremmo citare esempi di sollecitazioni inerenti ambiti di gran lunga differenti tra loro.

Un corpo solido, subisce una variazione di forma quando è sottoposto a forze esterne e allo stesso tempo oppone una certa resistenza per contrastare la deformazione. Quest'ultima dipende dalla geometria e dal tipo di materiale con cui è realizzato un oggetto. Inoltre, la deformazione può essere definita *elastica*, se dopo la rimozione della forza applicata il materiale riprende la sua forma iniziale, oppure *plastica* quando assume una forma differente da quella originaria [1].

Lo sforzo (σ) può essere definito come il rapporto tra la forza applicata (F) e la sezione iniziale del corpo (A), mentre la deformazione (ε) è il rapporto tra l'allungamento e la lunghezza iniziale.

Lo sforzo e la deformazione vengono espresse attraverso le seguenti espressioni

$$\sigma = F \cdot A \quad (6.1.1)$$

$$\varepsilon = \Delta L \cdot L_0 \quad (6.1.2)$$

Il rapporto tra sforzo e deformazione prende nome di *modulo elastico* ($E = \sigma/\varepsilon$) ed è una caratteristica del materiale che non dipende dalla sua geometria. Il modulo elastico rappresenta la rigidità del materiale, cioè la resistenza che esso oppone alla deformazione elastica [2]. Tale proprietà può essere calcolata tramite un grafico sforzo-deformazione e rappresenta la pendenza della retta di miglior correlazione dei punti sperimentalmente acquisiti durante una prova meccanica (trazione, compressione, ecc.). Maggiore è il modulo elastico, minore sarà la deformazione elastica. La resistenza meccanica e le proprietà elastiche sono pertanto delle proprietà che dipendono dalle caratteristiche intrinseche dalla fase solida e quindi dalla geometria, dalla frazione dei vuoti e dalla distribuzione dimensionale dei pori [3]. Infatti, all'aumentare della porosità si verifica una riduzione delle proprietà meccaniche e viceversa. In letteratura, si possono riscontrare vari lavori sullo studio delle proprietà meccaniche, ad esempio Roberts et al. [4] utilizzano un metodo (*finite-element method, FEM*) per studiare l'influenza della porosità e della forma dei pori sulle proprietà elastiche dei materiali ceramici e propongono una procedura di calcolo per il modulo elastico, i cui dati ottenuti sono in accordo con quelli sperimentali; Bernard et al. [5] sviluppano un modello per investigare gli effetti che la lisciviazione della fase solida di paste cementizie e malte può avere sulle proprietà meccaniche, mentre Atzeni et al. [6]

propongono un'applicazione di modellazione *fuzzy* per predire le proprietà meccaniche del basalto vescicolare, utilizzando dati porosimetrici, mineralogici e di degrado.

L'influenza della frazione dei vuoti sulle proprietà meccaniche è stata ampiamente studiata in passato [7,8], a differenza della distribuzione dimensionale dei pori [9]. Questo fatto è probabilmente dovuto alla difficile interpretazione dei dati porosimetrici, i quali non sono in grado di fornire una descrizione geometrica delle microstrutture porose. Differenti lavori scientifici mostrano procedure per la predizione delle proprietà meccaniche che impiegano parametri empirici o un raggio medio rappresentativo di tutta la microstruttura porosa [10,11].

Allo stesso tempo, come per le grandezze precedenti, questa proprietà è stata studiata attraverso l'applicazione della Geometria Frattale. Ad esempio Feng et al. [12] studiano l'influenza della struttura geometrica della fase rinforzante sulle proprietà meccaniche di metalli ceramici (*cermets composites*). In questo lavoro viene applicato un modello frattale combinato con la legge di potenza, per determinare quantitativamente tale relazione. Il modello prevede il calcolo della dimensione frattale della tortuosità della fase rinforzante e i risultati ottenuti dimostrano che la dimensione frattale aumenta all'aumentare del contenuto di rinforzante; Atzeni et al. [13] propongono un confronto tra la dimensione frattale (determinata dalla distribuzione dimensionale dei pori) e la resistenza a compressione e all'abrasione di materiali a base di terra, valutata attraverso la perdita in peso di alcuni campioni sottoposti al getto di sabbia di quarzo. Dai risultati ottenuti non emerge corrispondenza tra la dimensione frattale e la resistenza a compressione e all'abrasione. Jiang et al. [14] invece dimostrano che la dimensione frattale, determinata da analisi porosimetriche, risulta inversamente proporzionale alla resistenza a compressione di alcune paste cementizie, realizzate con differenti rapporti acqua-cemento. Dal loro lavoro emerge una dimensione frattale di 2.4, 2.5 e 2.9 per le rispettive resistenze a compressione di 100, 50 e 30 MPa.

In questo capitolo, rispetto agli approcci frattali presentati, viene proposta una procedura IFU per la predizione del modulo elastico di ceramici tradizionali. Nel modello viene presa in considerazione l'intera distribuzione dimensionale dei pori, in modo da migliorare l'accuratezza predittiva. In fine, i dati ottenuti sono confrontati con quelli sperimentali, con i quali risultano in accordo.

6.2. Procedura analitica frattale per la previsione del modulo elastico

Dopo aver stabilito che l'IFU è in grado di simulare la microstruttura porosa, ogni unità viene convertita in un sistema di molle collegate in serie e in parallelo (Fig. 6.2.1).

Definendo la cella più piccola corrispondente al poro di dimensione più piccola, $E^{(n)}$ rappresenta il diagramma di circuito della microstruttura.

Considerando il modulo di elasticità e il coefficiente di deformazione, lo sforzo può essere espresso come

$$\sigma = E\varepsilon \quad (6.2.1)$$

$$\frac{F}{A_e} = E_s \frac{\delta}{L_e} \quad (6.2.2)$$

Considerando $k = F / \delta$ la formula (6.2.2) diventa

$$k = E_s \frac{A_e}{L_e} \quad (6.2.3)$$

in cui k è una costante che dipende dal materiale, E_s è il modulo elastico della fase solida, A_e è la sezione e L_e è la sua lunghezza. In questo modo è possibile convertire i tappeti di Sierpinski in uno schema nel quale le molle rappresentano le resistenze dell'elemento (quadrato vuoto o pieno). Ovviamente, lo spazio dei pori, non appena la superficie resistente decresce, influisce negativamente sulla proprietà meccanica del materiale poroso. Le molle sono collegate in parallelo, quando sono connesse fianco a fianco e in serie quando sono collegate da un capo all'altro.

Per un schema generale basato da 3×3 molle la procedura per ottenere il modulo elastico della struttura porosa è la seguente:

$$\begin{cases} k_A = k_{A1} + k_{A2} + k_{A3} \\ k_B = k_{B1} + k_{B2} + k_{B3} \\ k_C = k_{C1} + k_{C2} + k_{C3} \end{cases} \quad (6.2.4)$$

Le molle risultanti A, B e C sono collegate in serie.

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_B} + \frac{1}{k_C} \quad (6.2.5)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{k_A k_B + k_A k_C + k_B k_C}{k_A k_B k_C} \quad (6.2.6)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{k_A k_B k_C}{k_A k_B + k_A k_C + k_B k_C} \quad (6.2.7)$$

$$E = 3 \frac{E_A E_B E_C}{E_A E_B + E_A E_C + E_B E_C} \quad (6.2.8)$$

Quindi considerando la formula (6.2.2), per lo specifico caso di un tappeto di Sierpinski a due pori non allineati, il modulo elastico per la prima iterazione è dato da:

$$E^{(1)} = \frac{3}{4} E_s \quad (6.2.9)$$

Il valore ottenuto dalla formula (6.2.8) è considerato come parte "solida" del passaggio successivo della modellazione frattale. In questo modo il valore di $E^{(n)}$ è calcolato alla

n-esima iterazione e viene inserito nel passaggio $(n+1)$ con il nuovo valore del modulo elastico della fase solida, usando la stessa espressione.

Per una generale iterazione la formula (6.2.8) diventa

$$E^{(n)} = \frac{3}{4} E^{(n-1)} \quad (6.2.10)$$

Per i la superficie solida, definita *solid forever*, il valore di E rimane uguale a E_s .

La microstruttura randomizzata può essere simulata usando differenti configurazioni del tappeto di Sierpinski, come visto anche nel caso della *thermal conductivity*. La posizione dei pori influisce sui collegamenti in serie e in parallelo e quindi sul valore finale del modulo elastico. Il valore E_{mod} finale equivale a una media del modulo elastico di ogni tappeto di Sierpinski.

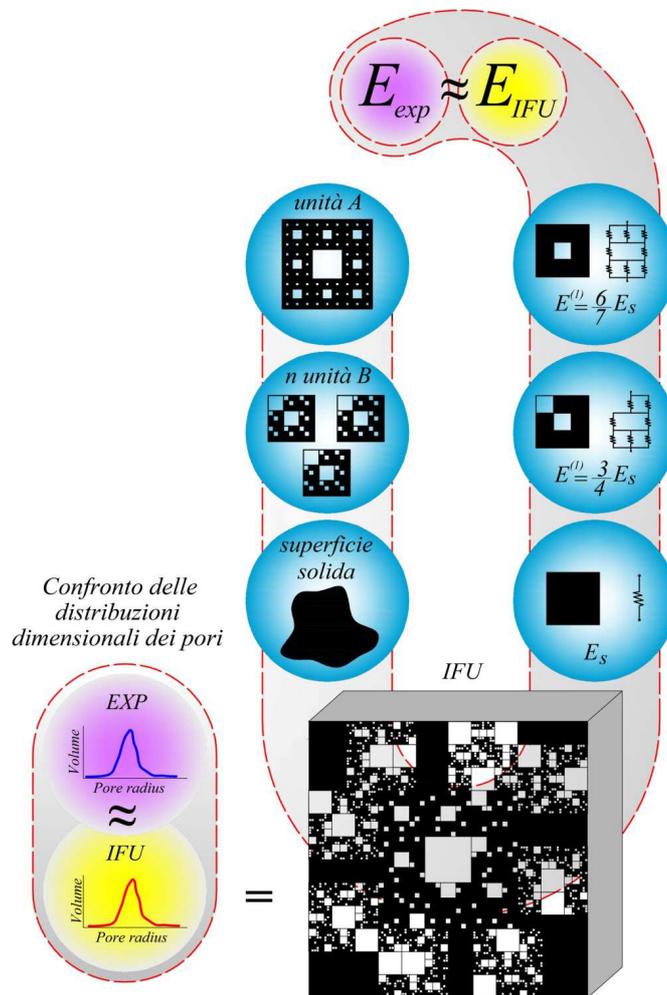


Fig. 6.2.1. Procedura IFU per la riproduzione della microstruttura porosa e il calcolo del modulo elastico. Il punto di partenza consiste nella costruzione dell'IFU attraverso le due unità elementari del tappeto di Sierpinski e la superficie solida. Successivamente la distribuzione dimensionale dei vuoti ottenuta dall'IFU viene confrontata con quella sperimentale. Dopo il confronto, ogni tappeto di Sierpinski viene convertito in un circuito di molle collegate in serie e in parallelo. La proprietà frattale dell'autosomiglianza consente di utilizzare la stessa formula ad ogni passo, semplificando la procedura di calcolo. In fine E_{IFU} viene confrontato con E_{exp} .

6.3. Previsione del modulo elastico dei ceramici tradizionali

In questo studio vengono esaminate quattro serie di ceramici tradizionali, denominate A, B, C e D, tratte da Novais et al. [15], ciascuna delle quali è costituita da cinque campioni. La procedura di realizzazione di questi materiali è stata esposta nel Capitolo 3, paragrafo 3.5. Le proprietà meccaniche sono state valutate con la tecnica della resistenza a flessione a tre punti con lo strumento *Shimadzu Autograph AG 25TA*.

Dopo la modellazione delle distribuzioni dimensionali dei pori (Capitolo 3, paragrafo 3.5) è stata applicata la procedura analitica per la previsione del modulo elastico. Per l'applicazione della procedura è stato utilizzato un valore di E_s (materiale solido senza pori) pari a 6.8 GPa.

Nella Fig. 6.3.1 è mostrato il confronto tra i dati ottenuti dall'IFU (E_{IFU}) e quelli sperimentali (E_{exp}). La linea tratteggiata con pendenza a 45° rappresenta il perfetto accordo tra le misurazioni sperimentali e la predizione del modello matematico.

Dai risultati ottenuti si può riscontrare che anche in questo caso l'IFU è in grado di predire il comportamento elastico del materiale. Inoltre è importante sottolineare che su questi materiali è stata applicata anche la procedura per la previsione della conducibilità termica, descritta nel Capitolo 4, paragrafo 4.5.

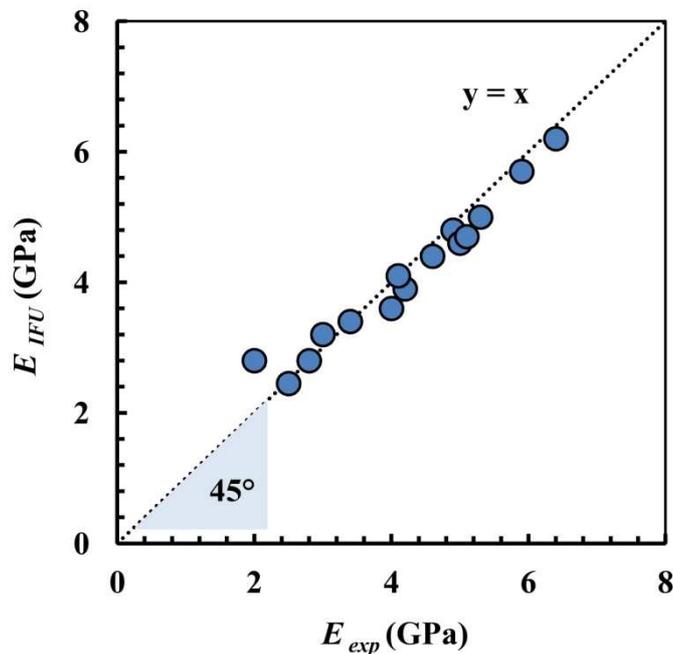


Fig. 6.3.1. Confronto tra i dati sperimentali di moduli elastico e quelli calcolati con l'IFU.

I risultati presentati in questo paragrafo sono stati oggetto di una pubblicazione sulla rivista internazionale *Ceramics International* [16].

6.4. Vantaggi derivati dall'applicazione dell'IFU

In questo Capitolo è stata dimostrata l'efficacia dell'IFU, per la previsione del modulo elastico di materiali ceramici. Il modello è stato impiegato per simulare la microstruttura porosa, convertita successivamente in un circuito di molle. Il punto di forza di questa procedura è la *self-similarity* della microstruttura, che consente di applicare alle unità frattali (A e B) una formula ricorrente, semplificando la procedura di calcolo. Questa procedura potrebbe diventare di supporto per la progettazione di materiali ceramici, in particolare per la quantificazione delle polveri e degli agenti porogeni, fondamentali per la realizzazione di ceramici con specifiche prestazioni.

Riferimenti bibliografici

- [1] L. Bertolini, M. Carsana, *Materiali da costruzione: Struttura, Proprietà e Tecnologie di produzione*, volume primo, terza edizione, CittàStudi edizioni, Milano, 2014.
- [2] W. Callister, D. Rethwisch, *Scienza e ingegneria dei materiali*, EdiSes, Napoli, 2011.
- [3] W. Pabst, E. Gregorov, G. Tich, Elasticity of porous ceramics — A critical study of modulus – porosity relations, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1085–1097. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.041.
- [4] A.P. Roberts, E.J. Garboczi, Elastic Properties of Model Porous Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (2000) 3041–3048.
- [5] F. Bernard, S. Kamali-Bernard, Performance simulation and quantitative analysis of cement-based materials subjected to leaching, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2010) 218–226. doi:10.1016/j.commatsci.2010.08.002.
- [6] C. Atzeni, G. Pia, U. Sanna, N. Spanu, A fuzzy model for classifying mechanical properties of vesicular basalt used in prehistoric buildings, *Mater. Charact.* 59 (2008) 606–612. doi:10.1016/j.matchar.2007.05.001.
- [7] Y. Feng, B. Yu, M. Zou, P. Xu, A Generalized Model for the Effective Thermal Conductivity of Unsaturated Porous Media Based on Self-Similarity, *J. Porous Media.* 10 (2007) 551–568. doi:10.1615/JPorMedia.v10.i6.30.
- [8] Y. Feng, B. Yu, M. Zou, D. Zhang, A generalized model for the effective thermal conductivity of porous media based on self-similarity, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 37 (2004) 3030–3040. doi:10.1088/0022-3727/37/21/014.
- [9] M. Raimondo, M. Dondi, D. Gardini, G. Guarini, F. Mazzanti, Predicting the initial rate of water absorption in clay bricks, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 2623–2630. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.01.009.
- [10] H. Baum, I. Soroka, A. Bentur, Properties and structure of oil shale ash pastes: Composition and Physical features, *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) 303–314.
- [11] Z. Chen, X. Wang, F. Giuliani, A. Atkinson, Microstructural characteristics and elastic modulus of porous solids, *Acta Mater.* 89 (2015) 268–277. doi:10.1016/j.actamat.2015.02.014.
- [12] L. Feng, N. Xie, W. Shao, L. Lv, J. Zhong, L. Zhen, Mechanical properties of cermet composites with various geometrical tortuosity of metal phase: Fractal characterization, *Mater. Sci. Eng. A.* 607 (2014) 236–244. doi:10.1016/j.msea.2014.04.001.
- [13] C. Atzeni, G. Pia, U. Sanna, N. Spanu, Surface wear resistance of chemically or thermally stabilized earth-based materials, *Mater. Struct.* 41 (2008) 751–758. doi:10.1617/s11527-007-9278-1.
- [14] L. Jiang, Y. Guan, Pore structure and its effect on strength of high-volume fly ash paste, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 631–633.

- [15] R.M. Novais, M.P. Seabra, J. a. Labrincha, Ceramic tiles with controlled porosity and low thermal conductivity by using pore-forming agents, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11637–11648. doi:10.1016/j.ceramint.2014.03.163.
- [16] G. Pia, L. Casnedi, M. Ionta, U. Sanna, On the elastic deformation properties of porous ceramic materials obtained by pore-forming agent method, *Ceram. Int.* 41 (2015) 11097–11105. doi:10.1016/j.ceramint.2015.05.057.

7

Conclusioni e prospettive future

Nel campo della Scienza e Tecnologia dei Materiali, la porosità di questi ultimi ha sempre richiamato un notevole interesse a causa della rilevante influenza che determina variazioni di comportamento fisico-chimico rispetto ai corrispettivi massivi. La sua genesi è differente a seconda dei processi di formazione (materiali naturali), fabbricazione (materiali artificiali) e di esposizione alle condizioni ambientali, e da vita a complesse microstrutture per le quali definire questa grandezza come il rapporto tra lo spazio vuoto e il volume del campione sarebbe decisamente riduttivo. Infatti, per ottenere un quadro complessivo è necessario considerare diversi aspetti inerenti la porosità, come la dimensione dei pori, la loro forma, il loro numero e la distribuzione dimensionale, la superficie specifica conseguente, la tortuosità dei capillari e le loro eventuali interconnessioni.

Queste informazioni, in parte acquisibili attraverso differenti tecniche sperimentali, sono difficilmente rappresentabili da un punto di vista geometrico-morfologico. L'elevata complessità delle microstrutture porose richiede l'utilizzo di strumenti non convenzionali che forniscono informazioni diverse e richiedono una non facile sintesi per l'ottenimento di un quadro completo.

Proprio per questi motivi, la letteratura scientifica si sta concentrando, ormai da diverso tempo, sulla ricerca di modelli capaci di riprodurre le microstrutture porose e le proprietà conseguenti.

Su questo filone, si innesta il lavoro sviluppato durante il Dottorato di Ricerca e proposto in questa Tesi, che si basa sull'applicazione della Geometria Frattale e della relativa matematica. Formalizzata nel 1975, da un noto matematico francese, Benoit Mandelbrot, ha ricoperto fin da subito un ruolo fondamentale nello studio di fenomeni complessi a livello interdisciplinare. Dalla fisica astronomica sino all'economia, dalle scienze naturali sino a quelle sociali, si è assistito alla proposizione di modelli basati sulla Geometria Frattale. Anche la Scienza dei Materiali non è esente da tali applicazioni e in questo lavoro si porta all'attenzione del lettore un modello frattale per lo studio delle microstrutture porose.

Partendo da considerazioni preliminari che hanno evidenziato la possibilità di rappresentare le caratteristiche porosimetriche, in particolare la distribuzione dimensionale dei pori, sfruttando le proprietà geometriche dei frattali, ci si è concentrati sulla generalizzazione delle procedure e sulla proposizione di queste per lo sviluppo di approcci previsionali.

Il modello geometrico proposto è l'*Intermingled Fractal Units' model* (IFU), costruito con l'utilizzo di diverse unità frattali, riconosciute in letteratura con il nome di tappeto di Sierpinski. L'utilizzo simultaneo di più unità, differenti per schema costruttivo e dimensionale, consente di superare un limite tipico delle figure frattali che è quello di

avere una distribuzione dei vuoti monotonicamente crescente. Nella realtà solo alcuni materiali presentano queste caratteristiche, mentre altri hanno delle distribuzioni dei vuoti piuttosto articolate e diversificate tra loro e quindi semplicemente definibili come *non frattali*.

Nel corso della ricerca si è avuto modo di constatare che il modello proposto è alquanto versatile e consente un'affidabile rappresentazione dei dati provenienti dalle prove sperimentali che hanno come *output* le distribuzioni dimensionali dei pori frattali e non frattali.

Una volta ottenuta la rappresentazione microstrutturale, è stato possibile applicare delle procedure analitiche al fine di poter prevedere le proprietà di trasporto di energia e dei fluidi, e il comportamento meccanico.

L'influenza della microstruttura porosa sul trasporto di calore è stato studiato attraverso la costruzione di IFU che rappresentassero, ancora una volta, i dati sperimentali, acquisiti direttamente nel caso della Pietra di Cagliari e di Lecce o desunti dalla letteratura nel caso dei materiali ceramici tradizionali (porcellane) e avanzati (YSZ e Al_2O_3), e convertendo lo stesso in un circuito termico in serie e in parallelo. La possibilità di riassumere la microstruttura in schemi ricorsivi semplifica notevolmente il calcolo analitico che per di più risulta specifico per le microstrutture studiate. I confronti dei dati calcolati dalla procedura IFU con quelli ottenuti attraverso altri modelli, mostrano non solo la notevole capacità dell'approccio proposto di predire il dato sperimentale, ma, fatto ancor di più importante, la sua generalizzazione.

Per quanto riguarda il trasporto di fluidi, è stato studiato in particolare il passaggio dell'acqua in stato liquido o di vapore. I dati sperimentali acquisiti in laboratorio e dalla letteratura scientifica hanno riguardato la misura del coefficiente di assorbimento capillare e di permeabilità al vapore acqueo della Pietra di Cagliari, della Pietra di Lecce, dei materiali base di terra, di tegole e di malte.

Relazioni basate sul trasporto di fluidi che tengano conto dei differenti contributi, *Hagen-Poiseuille*, *Knudsen effect*, *Surface effect*, sono stati proposti per il calcolo delle medesime grandezze considerate nella fase sperimentale. I valori numerici ottenuti sono prossimi a quelli misurati evidenziando una particolare attitudine del modello a replicare i fenomeni riscontrati in natura. Questi risultati appaiono ancora più importanti alla luce degli ulteriori confronti eseguiti con differenti modelli reperibili in letteratura.

Il comportamento elastico dei materiali porosi analizzati, i cui dati provengono dalla letteratura (porcellane), è stato studiato convertendo l'IFU in un sistema di molle connesse in serie e in parallelo. Come nel caso della conducibilità termica, uno dei fattori rilevanti e promettenti è da ricercarsi nella ricorsività degli schemi meccanici

adottati che consentono di ottenere procedure analitiche semplici. I risultati calcolati sono in ottimo accordo con quelli sperimentali.

Le prospettive future di questo lavoro sono certamente ambiziose e rilevanti all'interno del panorama della Scienza e Tecnologia dei Materiali porosi. Il degrado dovuto alla circolazione delle soluzioni acquose, in stato gassoso o di vapore (cicli di assorbimento-desorbimento, dissoluzione, distacchi), il degrado termico e meccanico dovuto alle sollecitazioni generate dai gradienti di temperatura in funzione del tempo (irraggiamento, gelo-disgelo, cristallizzazione salina, esposizione a cicli di attraversamento da parte di gas industriali, ecc.), rappresentano degli aspetti che potrebbero essere studiati attraverso questa modellazione. Allo stesso tempo, l'IFU potrà rappresentare un punto di riferimento per la progettazione dei materiali ceramici tradizionali o avanzati con specifiche proprietà adatte al contesto di applicazione.

Pubblicazioni internazionali realizzate durante il percorso di Dottorato

1. G. Pia, L. Casnedi, U. Sanna, Porous ceramic materials by pore-forming agent method: An intermingled fractal units analysis and procedure to predict thermal conductivity, *Ceramics International*, 41 (2015) 6350-6357.
2. G. Pia, L. Casnedi, M. Ionta, U. Sanna On the elastic deformation properties of porous ceramic materials obtained by pore-forming agent method, *Ceramics International*, 41 (2015) 11097-11105.
3. G. Pia, L. Casnedi, R. Ricciu, L. A. Besalduch, R. Baccoli, C. C. Mastino, R. Innamorati, A. Murru, O. Cocco, P. Meloni, U. Sanna, Application of a Novel Method for a Simulation of Conductivity of a Building Material in a Climatic Chamber, *Energy Procedia*, 81 (2015) 995-1004.
4. G. Pia, C. Siligardi, L. Casnedi, U. Sanna, Pore size distribution and porosity influence on Sorptivity of ceramic tiles: From experimental data to fractal modelling, *Ceramics International*, 42 (2016) 9583-9590.
5. G. Pia, C. Esposito Corcione, R. Striani, L. Casnedi, U. Sanna, Thermal conductivity of porous stones treated with UV light-cured hybrid organic-inorganic methacrylic-based coating. Experimental and fractal modeling procedure, *Progress in Organic Coatings*, 94 (2016) 105-115.
6. G. Pia, L. Casnedi, U. Sanna, Porosity and pore size distribution influence on thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia: Experimental findings and model predictions, *Ceramics International*, 42 (2016) 5802-5809.
7. G. Pia, L. Casnedi, R. Ricciu, L. A. Besalduch, O. Cocco, A. Murru, P. Meloni, U. Sanna, Application of a Novel Method for a Simulation of Conductivity of a Building Material in a Climatic Chamber, *Energy and Buildings*, 118 (2016) 232-239.
8. G. Pia, L. Casnedi, U. Sanna, Pore Size Distribution Influence on Suction Properties of Calcareous Stones in Cultural Heritage: Experimental Data and Model Predictions, *Advances in Materials Science and Engineering 2016* (2016) 1-10.
9. G. Pia, C. Esposito Corcione, R. Striani, L. Casnedi, U. Sanna, Coating's influence on water vapour permeability of porous stones in historical buildings: Experimental tests and model controlling procedure, *Progress in Organic Coatings*, 102 (2017) 239-246.
10. G. Pia, L. Casnedi, Heat transfer in high porous alumina: Experimental data interpretation by different modelling approaches, *Ceramics International*, 43 (2017) 9184-9190.
11. L. Casnedi, O. Cocco, P. Meloni, G. Pia, Water absorption properties of cement pastes: Experimental and modelling inspections, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018 (2018) 1-9.

Inoltre, sono stati pubblicati 5 *abstract* su Atti di congressi internazionali e nazionali e un articolo su rivista nazionale.

Ringraziamenti

Esprimo la mia più sincera gratitudine al Dr. Giorgio Pia per avermi dato l'opportunità di collaborare a questa ricerca e soprattutto per la sua cordiale disponibilità, la sua pazienza e il suo costante incoraggiamento, senza il quale non sarebbe stato possibile svolgere questo lavoro di Tesi.

Un particolare ringraziamento al prof. Ulrico Sanna per l'aiuto e i preziosi consigli.

Ringrazio la prof.ssa Paola Meloni responsabile del Laboratorio di didattica e ricerca per la salvaguardia dei Beni Culturali " Colle di Bonaria" per la sua disponibilità.

Infine, un doveroso ringraziamento ai docenti con i quali ho potuto collaborare durante questo percorso di Dottorato: prof. Michele Brun, prof. Roberto Ricciu, prof.ssa Elisa Franzoni, Dr. Enrico Sassoni, prof.ssa Carola Esposito Corcione e la prof.ssa Cristina Siligardi.