



ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DOTTORATO IN INGEGNERIA DEI MATERIALI XXI CICLO

COORDINATORE: PROF. GIORGIO TIMELLINI

SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE: SCIENZA E TECNOLOGIA DEI MATERIALI

ING-IND/22

**ASPETTI INNOVATIVI PER LA VALUTAZIONE E LA
MISURA DELLA POROSITÀ NEI MATERIALI
DELL'EDILIZIA ANTICA E MODERNA**

LA GEOMETRIA FRATTALE DELLA POROSITÀ

Relatore:

Prof. Ulrico SANNA

Co-relatore:

Dott. Cirillo ATZENI

Tesi di Dottorato del:

Dott. Ing. Giorgio PIA

Anno Accademico 2007/2008

A mio Padre e a mia Madre

*"Satis longa vita in maximarum rerum
consummationem large data est,
si tota hanc collocaretur..."*

Indice

Riassunto	5
Abstract	5
1. Problematica della porosità e scopo della Tesi di Dottorato di Ricerca	7
1.1 Porosità: componente fondamentale dei materiali	8
1.2 Sviluppo delle tecniche porosimetriche	8
1.2.1 Picnometria	8
1.2.2 Adsorbimento di azoto, BET	9
1.2.3 Intrusione forzata di mercurio, MIP	11
1.2.4 Analisi di Immagine, IA	14
1.3 Scopo della Ricerca	14
Riferimenti Bibliografici del Capitolo 1	16
2. Fondamenti della Geometria Frattale ed applicazioni nella Scienza e nell'Ingegneria dei Materiali	17
2.1 La Geometria non Euclidea	18
2.2 La Geometria Frattale	20
2.3 La dimensione Frattale	22
2.4 La dimensione di Hausdorff	24
2.5 Curve non derivabili (“mostri matematici”)	27
2.6 Struttura “irregolare e fine”	27
2.7 L’autosimilarità	29
2.8 Esempi di Frattali deterministici	31

2.9 Esempi di Frattali naturali	36
2.10 Legge di potenza e sue implicazioni	38
2.11 Applicazioni nella Scienza e nell'Ingegneria dei Materiali	38
Riferimenti Bibliografici del Capitolo 2	40

3. Metodi per la valutazione delle caratteristiche Frattali della

micro/macro porosità	41
-----------------------------	-----------

3.1 Applicazioni del Box-counting method	42
3.2 Procedura di Pfeifer e Avnir	42
3.3 Altre procedure assimilabili a quella di Pfeifer e Avnir	43
3.4 Procedura di Zhang e Li	44
Riferimenti Bibliografici del Capitolo 3	45

4. Materiali a struttura porosa di carattere Frattale

4.1 Verifica del carattere frattale di calcareniti	48
4.2 Verifica del carattere frattale di marne, arenarie, ignimbriti e andesiti	50
4.3 Verifica del carattere frattale di basalti vescicolari	52
4.4 Verifica del carattere frattale di calcestruzzi isolanti	56
4.5 Verifica del carattere frattale di materiali a base di terra	58
Riferimenti Bibliografici del Capitolo 4	65

5. Serie di Frattali come simulatori della distribuzione dimensionale dei pori	67
5.1 SiC a porosità medio-alta	68
5.2 Materiali cementizi	73
5.3 Zirconia	79
Riferimenti Bibliografici del Capitolo 5	81
6. Porosità, Frattali e Permeabilità	83
6.1 Gli approcci tradizionali	84
6.2 Sviluppo di un'espressione Frattale della Permeabilità	85
6.3 Dalla Permeabilità alla Capillarità	87
6.4 Applicazione alla Permeabilità e alla Capillarità delle calcareniti	88
6.5 Applicazione alla Permeabilità delle paste di cemento	89
6.6 Applicazione alla Permeabilità di ceramici a base di SiC	91
Riferimenti Bibliografici del Capitolo 6	92
7. Porosità, Frattali e Conducibilità Termica	95
7.1 Approcci tradizionali con relazioni empiriche e nuovi studi frattali	96
7.2 Illustrazione del metodo proposto	99
7.3 Confronto con il modello di Huai	100
7.4 Calcolo della Conducibilità Termica per ceramici YSZ	103
7.5 Calcolo della Conducibilità Termica per calcestruzzi isolanti	106
Riferimenti Bibliografici del Capitolo 7	108

8. Porosità, Frattali e Resistenza Meccanica	109
8.1 Il tradizionale approccio alla relazione Resistenza - Porosità	110
8.2 Frattalità dalla frazione volumica dei vuoti	111
8.3 L'approccio del Multifractal Scaling Law (MFL)	116
8.4 Rottura della microstruttura intesa come rete frattale di molle o fusibili	117
8.5 Frattalità dal profilo delle superfici di frattura	118
8.6 Un'interpretazione qualitativa Frattale della lesione critica e della superficie di frattura	120
8.7 La pressione interna	122
Riferimenti bibliografici del Capitolo 8	128
9. Conclusioni	133
Ringraziamenti	137

Riassunto

In questo lavoro si sono studiate le potenzialità della Geometria Frattale per la caratterizzazione della porosità dei materiali. Oltre che per gli aspetti descrittivi della distribuzione dimensionale dei vuoti, le dimensioni frattali entrano nello sviluppo di relazioni per il calcolo dei coefficienti di permeabilità ai fluidi e di trasmissione del calore. Si sono considerati materiali naturali, utilizzati in costruzioni ora di interesse storico-monumentale (rocce e terre) e di attuale impiego, sia di massa quali i cementi idraulici che nei settori tecnologicamente avanzati quali i ceramici a base di carburo di silicio o di zirconia.

I dati sperimentali di porosità derivano dalle tecniche di intrusione forzata di mercurio e dall'analisi di immagine. L'elaborazione è stata condotta secondo affermate procedure della Geometria Frattale. Si è riscontrato che alcune classi di materiali sono chiaramente frattali e rispondono a semplici modelli quali quelli di Menger o Sierpinski. In diversi casi tuttavia la frattalità è da escludersi perché dal punto di vista fisico la struttura del materiale deriva da enti differenti alle diverse scale dimensionali, ed in conseguenza le "dimensioni frattali" calcolate dai dati porosimetrici sono al di fuori dall'intervallo canonico.

Intervenendo sul numero delle unità frattali e sulle loro caratteristiche intrinseche è però risultato possibile ottenere delle microstrutture "virtuali" che presentano la frazione dei vuoti e la distribuzione dimensionale coincidenti con quelle sperimentali pressoché per qualsiasi materiale. In tal modo è stato possibile adottare delle espressioni per la permeabilità e per la trasmissione termica per conduzione che non richiedono "costanti" empiriche e che hanno fornito valori generalmente in accordo con i dati sperimentali disponibili.

Più problematica è stata invece la trattazione frattale della geometria della rottura del materiale sottoposto a sollecitazioni meccaniche sia esterne che interne. I risultati conseguiti su questi aspetti sono di tipo qualitativo.

Parole chiave: Materiali, Microstruttura, Porosità, Geometria Frattale, Permeabilità, Conduzione Termica, Resistenza Meccanica.

Abstract: New concepts on porosity appraisal in ancient and modern construction materials. The role of Fractal Geometry on porosity characterization and transport phenomena.

This work studied the potential of Fractal Geometry to the characterization of porous materials. Besides the descriptive aspects of the pore size distribution, the fractal dimensions have led to the development of rational relations for the prediction of permeability coefficients to fluid and heat transfer.

The research considered natural materials used in historical buildings (rock and earth) as well as currently employed materials as hydraulic cement and technologically advanced materials such as silicon carbide or YSZ ceramics. The experimental results of porosity derived from the techniques of mercury intrusion and from the image analysis. Data elaboration was carried out according to established procedures of Fractal Geometry. It was found that certain classes of materials are clearly fractal and respond to simple patterns such as Sierpinski and Menger models. In several cases, however, the fractal character is not recognised because the microstructure of the material is based on different phases at different dimensional scales, and in consequence the "fractal dimensions" calculated from porosimetric data do not come within the standard range (less than 3).

Using different type and numbers of fractal units is possible, however, to obtain "virtual" microstructures that have the fraction of voids and pore size distribution equivalent with the experimental ones for almost any material. Thus it was possible to take the expressions for the permeability and the thermal conduction which does not require empirical "constants", these expressions have also provided values that are generally in agreement with the experimental available data.

More problematic has been the fractal discussion of the geometry of the rupture of the material subjected to mechanical stress both external and internal applied. The results achieved on these issues are qualitative and prone to future studies.

Keywords: Materials, Microstructure, Porosity, Fractal Geometry, Permeability, Thermal conduction, Mechanical strength.

1

Problematica della porosità e scopo della Tesi di Dottorato di Ricerca

La relazione tra struttura e caratteristiche tecnologiche è oggi un concetto ben acquisito e costituisce, soprattutto nei settori più avanzati, un fattore guida dello sviluppo e della messa a punto dei materiali.

Questo concetto tuttavia non è del tutto nuovo, già Vitruvio, nel suo noto trattato De Architectura [1997] del I secolo a.C., non trascurava di fornire delle interpretazioni coinvolgenti la microstruttura dei materiali. Lo stesso concetto di porosità viene introdotto, ad esempio, nella descrizione della produzione della calce:

“Quando invece gettate in fornace avvolte dall’impetuoso calore del fuoco abbiano perso la qualità della primitiva solidità, allora, bruciate ed esauste le loro forze, vengono ad avere fori ampi e vuoti. Quindi quando il liquido che è nel corpo di questa pietra e l’aria sono stati bruciati e tolti, e hanno lasciato nascosto in essa un calore residuo, la pietra immersa in acqua, prima che riprenda forza per il fuoco, grazie all’umidità che penetra nelle porosità dei fori si riscalda e in tal modo, raffreddatasi, dal corpo della calce lascia andare l’ardore. Pertanto poi le pietre, quando sono tolte dalla fornace, non possono essere conformi al peso con cui esse erano state gettate in essa, ma quando sono pesate, pur rimanendone inalterate le dimensioni, essendo eliminato con la cottura il liquido si riscontrano essere diminuite di peso per circa un terzo.

Pertanto quando estendono i loro fori e porosità accolgono in se la miscela sabbiosa e così vi rimangono congiunte e seccandosi si uniscono insieme al pietrame e arrecano la solidità delle strutture.”

È tuttavia dalla seconda metà dell’800 con l’impiego del microscopio ottico, su sezioni sottili o lucide, che è stato possibile effettivamente vedere gli innumerevoli aspetti della microstruttura dei materiali ed avviare quel processo di razionale interpretazione delle loro caratteristiche macroscopiche che costituiscono la base del loro impiego moderno. Henry C. Sorby nel 1849 applicò la microscopia allo studio delle rocce (su sollecitazione di W.C. Williamson che già adottava queste tecniche per l’esame di legno ed ossa). Utilizzando la luce polarizzata riuscì a distinguere grani di calcite, quarzo e calcedonio. Successivamente (1863) estese la caratterizzazione microscopica ai metalli e in particolare alle leghe ferrose [Stanley Smith 1998].

1.1 Porosità: componente fondamentale dei materiali

La porosità è certamente un componente microstrutturale molto particolare. Infatti le resistenze meccaniche a compressione e flessione, la resistenza all'usura e al degrado, i fenomeni di trasporto di materia ed energia sono strettamente legati al numero di vuoti, alla forma, alla loro distribuzione dimensionale e connessione. Se da una parte risulta fondamentale conoscere la composizione chimica e/o mineralogica di un materiale per poter capire le sue caratteristiche macroscopiche, dall'altra è altrettanto fondamentale studiare quello che può essere definito come il "componente non componente" della microstruttura, cioè lo spazio "vuoto", la sua porosità.

La genesi della struttura porosa in un materiale naturale o artificiale può essere di diversa natura a seconda del processo di formazione o di realizzazione. Talvolta, ad esempio per alcune rocce sedimentarie, la porosità è semplicemente dovuta ad un imperfetto impacchettamento dei grani che le costituiscono, mentre per alcune rocce effusive questa può essere generata dall'evoluzione di gas nel momento in cui il magma si raffredda e solidifica (basalti). Nei materiali ceramici la porosità è strettamente legata alla dimensione delle particelle utilizzate per la loro realizzazione e dall'entità del processo di sinterizzazione. Nei materiali cementizi dipende oltre che dalla granulometria della fase solida, dal rapporto acqua/cemento, dal grado di idratazione e quindi dal tempo di stagionatura.

La porosità, anche quando elevata, non deve però essere assunta semplicemente come un aspetto peggiorativo del materiale. Se è vero, ad esempio, che la resistenza a compressione o a trazione è certamente compromessa, in funzione della diminuzione dell'area resistente e dalla presenza di concentratori degli sforzi, dallo spazio vuoto, è anche vero che alcune proprietà alle quali oggi i produttori dei materiali devono prestare particolare attenzione, come il trasporto di energia e quindi l'isolamento termico, sono positivamente relazionati alla struttura porosa. Per questo l'indagine porosimetrica spesso assume un rilievo fondamentale nella ricerca di un necessario compromesso tra le esigenze meccaniche e quelle energetiche.

1.2 Sviluppo delle tecniche porosimetriche

1.2.1 Picnometria

La picnometria è la tecnica più antica utilizzabile per avere informazioni sulla porosità di un materiale, da un certo punto di vista essa può essere fatta risalire ad Archimede (287–212 a.C.).

La frazione volumica dei vuoti ε può essere determinata da misure di peso specifico del materiale in esame, $P_{s \text{ materiale}}$, e della sua componente solida considerata esente da pori, $P_{s \text{ solido}}$; infatti sarà semplicemente:

$$\varepsilon = 1 - \frac{P_{s \text{ materiale}}}{P_{s \text{ solido}}}.$$

Tradizionalmente P_s *solido* veniva ottenuto dopo aver ridotto in polvere il campione, se questo era ritenuto adeguato per annullare la sua porosità.

Più recentemente l'adozione del picnometro ad elio ha consentito la determinazione precisa dell'effettivo volume delle polveri. L'elio, He, è un gas nobile di peso atomico 4.0026, che avendo le molecole estremamente piccole è in grado di entrare in pori della dimensione di circa 1 Å (mentre l'azoto del cui impiego si tratterà nel successivo paragrafo ha questo limite a circa 3.5 Å). Operando a temperature ordinarie, lo strumento, uno schema del quale è riportato nella Figura 1.2.1.1, consente in pochi minuti di determinare il volume di un campione di solido non necessariamente polverizzato. Si utilizza la relazione:

$$V_s = V_* + \frac{V_{12}}{1 - (P_1/P_2)},$$

nella quale V_* è il volume della cella di misura, accuratamente tarato, P_1 la pressione di riempimento del circuito comprendente la cella di misura che generalmente ha un valore tra 1 e 1.3 bar, V_{12} è il volume di un'altra cella tarata alla quale è consentito l'accesso del gas nella seconda fase della misura, mentre P_2 è la nuova pressione conseguita dal circuito dopo l'accesso a V_{12} .

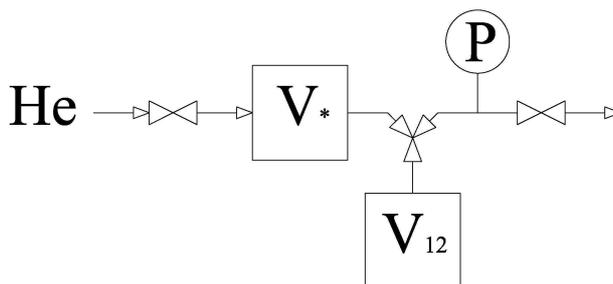


Figura 1.2.1.1 – Schema del Picnometro ad He.

1.2.2 Adsorbimento di azoto, BET

L'adsorbimento reversibile del gas azoto (N_2) è una delle tecniche più utilizzate e note per la determinazione della superficie specifica (fino a migliaia di m^2/g) dei materiali microporosi. La tecnica è basata sulle considerazioni sviluppate da Brunauer, Emmett e Teller [1938] ed è perciò nota con l'acronimo BET.

Iniezioni perfettamente dosate di azoto, su un campione mantenuto alla temperatura di condensazione dell'azoto (-195.8 °C) consentono la determinazione del numero delle molecole che coprono la superficie con uno strato monomolecolare. L'area trasversale di una molecola di azoto è di 16.2 Å².

Misurato W_m come peso dello strato monomolecolare adsorbito il numero delle molecole sulla superficie è dato dalla relazione:

$$N_m = \frac{W_m \cdot N}{PM},$$

essendo N il numero di Avogadro e PM il peso molecolare del gas. L'equazione che regge il fenomeno di adsorbimento è di tipo lineare:

$$\frac{1}{W \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{c-1}{W_m \cdot c} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{W_m \cdot c},$$

essendo P/P_0 la saturazione che nel corso della determinazione viene fatta variare tra 0.05 e 0.35 (tratto lineare della curva di adsorbimento), c è una costante e W è la quantità di azoto fissata dalla superficie.

La Figura 1.2.2.1 riporta lo schema di uno strumento BET.

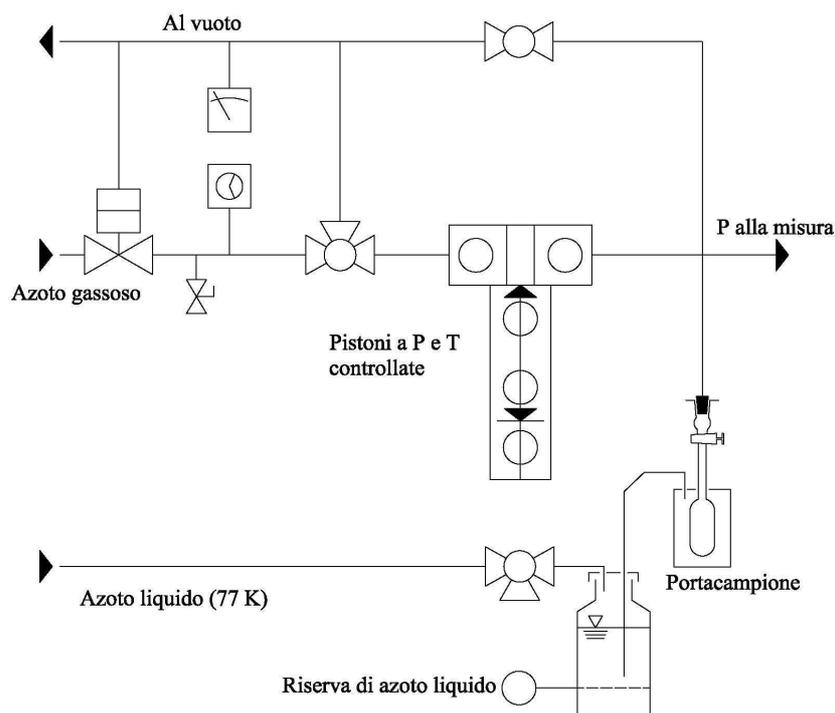


Figura 1.2.2.1 – Schema di un apparato sperimentale BET.

Mentre per la determinazione della superficie specifica è necessario acquisire un breve tratto della curva di adsorbimento, per la determinazione della distribuzione dimensionale dei pori è necessario procedere al completo adsorbimento ed acquisire i dati della successiva fase di desorbimento. Ciò rende la procedura decisamente più dispendiosa in termini di tempo rispetto a quella MIP che sarà discussa nel successivo

paragrafo. I dati della distribuzione dimensionale (r) derivano in sostanza dall'applicazione dell'equazione di Kelvin [Viswanathan 1967]:

$$r = \frac{-2\gamma(\cos \theta) \cdot V}{RT \ln(P/P_0)},$$

essendo γ la tensione superficiale dell'adsorbito (azoto), θ l'angolo di contatto (circa 0° nel caso dell'azoto), R la costante universale dei gas e T la temperatura assoluta, mentre V il volume molare dell'adsorbito allo stato liquido.

La distribuzione dimensionale ottenuta dalla BET è complementare rispetto alla MIP in quanto particolarmente adatta per pori con raggi inferiori a quelli praticamente definiti da pressioni di intrusione di mercurio superiori ai 4000 bar, circa 20 \AA .

1.2.3 Intrusione forzata di mercurio, MIP

Spetta a Ritter e Drake aver realizzato operativamente la determinazione della porosità con la tecnica dell'intrusione forzata di mercurio oggi nota come MIP [Ritter 1945]:

“A method for determining the macropore-size distribution in a porous solid, as well as derived distributions for some typical porous materials, is presented. A glass dilatometer placed in a thermostated high-pressure bomb is used to measure the small changes in volume of a mass of mercury, in which the porous material under investigation is immersed, when the mercury is subjected to varying external pressure.”

La Figura 1.2.3.1 mostra il principale dispositivo di misura realizzato da Ritter e Drake. L'evoluzione della tecnica di rilevamento dell'abbassamento del menisco in seguito all'assorbimento è documentata dalle foto degli apparati che nel corso degli anni sono stati utilizzati nei laboratori dell'Istituto di Chimica Applicata e Metallurgia ora Dipartimento di Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università degli Studi di Cagliari (Figura 1.2.3.2). Inizialmente la lettura del menisco era visiva, successivamente si è passati alla tecnica dell'ago tastatore (interruzione del contatto elettrico tra un ago motorizzato ed il menisco) e infine alla valutazione della capacitanza.

Oggi l'intrusione forzata di mercurio è una delle tecniche più importanti e largamente utilizzate per la determinazione della porosità e della distribuzione dimensionale dei pori, Figura 1.2.3.3. Si basa sul fatto che il mercurio è un liquido che “non bagna” quindi non ha spontanea tendenza ad essere assorbito per capillarità sui materiali ordinari. La graduale intrusione di mercurio sul sistema di pori aperti avviene perciò grazie all'applicazione di una pressione esterna inversamente proporzionale ai raggi. L'intrusione segue quindi la nota legge di Washburn dove pressione (P) e raggi (r) dei pori sono inversamente proporzionali; essendo γ e θ rispettivamente la tensione superficiale e l'angolo di contatto del mercurio la relazione che lega r e P è la seguente:

$$r = \frac{-2\gamma(\cos \theta)}{P}.$$

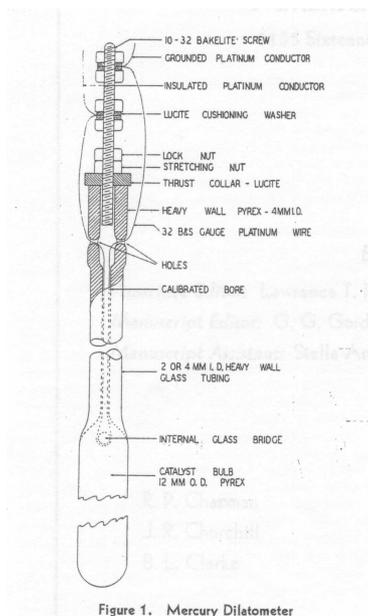


Figura 1.2.3.1 – Dispositivo originale di Ritter e Drake [Ritter 1945].

Questa tecnica consente di ottenere non solo la distribuzione dimensionale dei pori, ma anche la superficie specifica. Un primo metodo per la valutazione di questa si basa sull'assunzione che i pori siano di forma cilindrica; un secondo, invece, si fonda su considerazioni termodinamiche: il lavoro fatto da una pressione applicata dall'esterno (P) spinge un volume (dV) di liquido all'interno dei pori creando un'area ds :

$$\gamma \cos \theta \cdot ds = -P \cdot dV ,$$

assumendo γ e θ costanti, allora la superficie specifica può essere calcolata come:

$$S = \frac{-\int P dV}{\gamma \cos \theta} .$$



Figura 1.2.3.2 – Dispositivi porosimetrici MIP di interesse storico.



Figura 1.2.3.3 – Un moderno porosimetro MIP (pressione massima 400 MPa).

1.2.4 Analisi di Immagine, IA

Una tecnica certamente più particolare per la misura della porosità, in quanto può essere definita “diretta”, è l’Analisi di Immagine. Si tratta di uno studio ottico di micro o macro sezioni di campioni. Questi per essere sottoposti ad Analisi di Immagine devono essere preventivamente trattati in modo da mettere in rilievo e quindi poter distinguere le aree vuote da quelle piene. Successivamente le informazioni acquisite vengono elaborate da un software che è in grado di evidenziare delle classi di pori (ad esempio per ampiezza del poro, per la loro area, etc.) e ricreare la loro distribuzione dimensionale nel piano e di rapportarla alla distribuzione spaziale.

I risultati ottenuti devono tenere conto della rappresentatività del campione, infatti per ottenere un risultato attendibile è necessario considerare un certo numero di sezioni via via crescente se si tratta di analizzare aree a forti ingrandimenti. La definizione delle immagini digitali spesso non consente di valutare attendibilmente i pori al di sotto di qualche micron. Viceversa per talune classi di materiali, ad esempio quelli cementizi, l’analisi di immagine mostra strutture a grande scala che risultano scarsamente avvertibili dalle determinazioni per intrusione forzata di mercurio.

1.3 Scopo della Ricerca

Tutte le tecniche sperimentali tratte nei precedenti paragrafi presentano degli inconvenienti concettuali ed operativi che sebbene non esplicitati nella presentazione dei risultati, sono ben noti ai ricercatori. Talvolta le critiche assumono aspetti decisamente negativi, ad esempio le recenti osservazioni di Diamond [1999] sulle applicazioni della tecnica MIP ai materiali cementizi.

Oltre alla tecnica sperimentale in se è altrettanto importante la capacità di utilizzare al meglio i dati che essa produce. In questo contesto la Geometria Frattale ha fornito in anni recenti una delle poche novità nel settore.

È importante mettere sin da ora nel giusto rilievo il ruolo della geometria nello studio della porosità.

Non esiste nessuna geometria nella natura, perciò la “geometria della natura”, utilizzando il titolo della nota opera di Mandelbrot [2004], è di per se una semplificazione e un modello. Di questi modelli se ne possono legittimamente definire ed impiegare anche differenti, essi non sono unici. La semplificazione e la modellazione partono dalla stessa definizione geometrica di “raggio” o “diametro” dei pori. I pori hanno forme assai varie (e non raramente differenti a seconda della classe considerata essendo parte e derivanti dall’aggregazione di diversi componenti fisici). Definire un raggio come termine caratterizzante queste forme è già attribuire un dato geometrico conseguente all’adozione di un modello.

Della geometria frattale si dirà nel successivo capito; Falconer [2003] osserva che:

“In the past, mathematics has been concerned largely with sets and functions to which the methods of classical calculus can be applied. Sets or functions that are not sufficiently smooth or regular have tended to be ignored as ‘pathological’ and not worthy of study...In recent years this attitude has changed. It has been realized that a great deal can be said, and is worth saying, about mathematics of non smooth objects. Moreover, irregular sets provide a much better representation of many natural phenomena than do the figures of classical geometry. Fractal geometry provides a general framework for the study of such irregular sets.”

Lo scopo di questa ricerca è quello di estendere l’applicazione della Geometria Frattale alla caratterizzazione della più ampia classe di microstrutture porose (anche non intrinsecamente frattali) e di sviluppare delle relazioni “Frattali” per la determinazione di alcune grandezze fisico-meccaniche quali la permeabilità ai fluidi, la conduzione del calore ed alcuni aspetti della resistenza a sollecitazioni di tipo meccanico.

Riferimenti Bibliografici del Capitolo 1

- Bagde M.N., Raina A.K., Chakraborty A.K., Jethwa J.L. (2002) Rock mass characterization by fractal dimension, *Engineering Geology* 63, 141–155.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of American Chemical Society* 60, 309–319.
- Diamond S. (1999) Aspects of concrete porosity revisited, *Cement and Concrete Research* 29, 1181–1188.
- Falconer K. (2003) *Fractal Geometry*, Wiley, New York.
- Idorn G.M. (2005) Innovation in concrete research—review and perspective, *Cement and Concrete Research* 35, 3–10.
- Mandelbrot B.B. (2004) *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York.
- Mossotti V.G., Eldeeb A.R. (1992) The fractal nature of Salem limestone, *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, L.N.E.C., Lisbona*, 621.
- Pérez Bernal J.L., Bello M.A. (2001) Fractal geometry and mercury porosimetry: Comparison and application of proposed models on building stones, *Applied Surface Science* 185, 99–107.
- Rautureau M., Pierre G., Bendimerad P. (1994) Incidence des joints stylolitiques sur le développement de l'alteration des pierres calcaires, *Proceedings of the III International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Venezia*, 65–68.
- Ritter H.L., Drake L.C. (1945) Pore size distribution in porous materials. I. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distribution, *Industrial & Engineering Chemistry* 17, 782–786.
- Stanley Smith C. (1998) *A History of Metallography*, The MIT Press, Cambridge, 166–185, 256–260.
- Storti F., Billi A., Salvini F. (2003) Particle size distributions in natural carbonate fault rocks: insights for non-self-similar cataclasis, *Earth and Planetary Science Letters* 206, 173–186.
- Vallejo L.E. (1997) Fractals in engineering geology. Preface, *Engineering Geology* 48, 159–160.
- Viswanathan B., Sastri M.V.C. (1967) Computation of pore-size distribution in terms of surface area, *Journal of Catalysis* 8, 312–315.
- Vitruvio (1997) *De Architettura, Libro Secondo, Edizione a cura di Gros P., Volume I, Giulio Einaudi Editore, Torino*, 132–133.
- Winslow D. (1985) The fractal nature of the surface of cement paste, *Cement and Concrete Research* 15, 817–824.
- Xie H., Wang J., Qan P. (1996) Fractal characters of micropore evolution in marbles, *Physics Letters A* 218, 275–280.

2

Fondamenti della Geometria Frattale ed applicazioni nella Scienza e nell'Ingegneria dei Materiali

La geometria euclidea è stata per secoli considerata l'unica in grado di descrivere la realtà in maniera semplice e diretta, tanto da essere chiamata anche "geometria naturale" proprio per la sua capacità di rappresentare idealizzazioni di oggetti legati alla vita di tutti i giorni. Nella stessa filosofia greca però vi erano in germe alcuni concetti non euclidei che soltanto a partire dall'800 e ancor più intensamente nel '900 saranno studiati ed approfonditi dando vita a nuove forme di geometrie "non euclidee" in quanto basate sulla modifica del celeberrimo V postulato.

Un'altra forma di geometria sviluppatasi recentemente è quella Frattale. Il termine è un neologismo coniato da B. Mandelbrot, e deriva dal latino fractus che significa rotto, infranto, frastagliato, come sinonimi di "irregolarità".

Nel corso degli ultimi vent'anni numerosi sono stati i tentativi di applicare la Geometria Frattale nell'ambito della Scienza e Tecnologia dei Materiali.

2.1 La Geometria non Euclidea

La geometria (dal greco antico γεωμετρία, composto da γεω, geo = “terra” e μετρία, metria = “misura”, tradotto quindi letteralmente come misura della terra) è quella parte della scienza matematica che si occupa delle forme nel piano e nello spazio (punti, linee, superfici e volumi) e delle loro mutue relazioni. La sua origine è piuttosto antica, infatti già nel III millennio a.C. le popolazioni dell’Egitto e della Mesopotamia utilizzavano dei concetti applicativi per la realizzazione di strutture di notevole importanza quali le piramidi o per la misurazione dei campi; ad esempio il “teorema di Pitagora” era correntemente applicato per riportare angoli retti sul terreno.

Da un punto di vista formale la geometria ha avuto un notevole sviluppo, in parallelo a quello della filosofia, nella Grecia Antica. Euclide di Alessandria, nel IV-III secolo a.C., portò a maturazione il metodo logico-deduttivo che parte dalla definizione di assiomi e postulati. Di altri “geometri” non ci sono giunti gli scritti.

“Gli Elementi di Euclide divennero noti in occidente nel XII secolo grazie alla traduzione dall’arabo, fornendo poi un modello per lo sviluppo della matematica e anche di altre scienze. In molti paesi la geometria euclidea formò la base dell’impianto scolastico della matematica fino al XX secolo inoltrato”.

“La parte migliore dell’opera dei matematici del periodo classico è fortunatamente giunta sino a noi negli scritti di Euclide e di Apollonio. Cronologicamente essi appartengono entrambi al secondo grande periodo della storia greca, quello ellenistico o alessandrino. È fuori di dubbio che Euclide sia vissuto ad Alessandria intorno al 300 a.C. e che vi abbia diretto una scuola... si è tuttavia soliti identificare l’opera di Euclide con il periodo classico, perché i suoi libri sono delle esposizioni di quanto era stato sviluppato in quel tempo. L’opera di Euclide è in effetti una riorganizzazione delle scoperte dei matematici greci del periodo classico... gli Elementi, in particolare, sono tanto una storia della matematica appena giunta a termine quanto l’elaborazione logica di un argomento... contengono tredici libri. Il libro I comincia con le definizioni dei concetti che saranno usati nella prima parte dell’opera.

Definizione 1: punto è ciò che non ha parti

Definizione 2: linea è lunghezza senza larghezza

...

...

Definizione 5: superficie è ciò che ha soltanto lunghezza e larghezza”.

[Kline 1999]

La dimensione del punto è 0, della linea è 1, della superficie è 2 e del volume è 3.

Le definizioni di apertura sono espresse in termini di concetti che non vengono definiti.

Euclide enuncia poi 5 assiomi e 5 postulati, tra i quali il celeberrimo V:

“...e che se una retta, venendo a cadere su due rette, forma gli angoli interni dalla stessa parte minori di due angoli retti, le due rette, prolungate indefinitamente, si incontrano dalla parte in cui sono i due angoli minori di due angoli retti.”

[Kline 1999]

Le prime idee che hanno portato alla nascita di un nuovo pensiero geometrico sono dovute alla convinzione che il V postulato di Euclide potesse essere dimostrato sulla base degli altri quattro.

Al V postulato vengono quindi affiancate due negazioni:

N1. data una retta ed un punto non appartenente ad essa, esistono infinite rette passanti per il punto e parallele alla retta data;

N2. data una retta ed un punto non appartenente ad essa, non esiste alcuna retta passante per il punto e parallela alla retta data.

Quindi ad esempio presa l'affermazione: in un triangolo la somma degli angoli interni è di 180° , per le negazioni N1 e N2 tale somma è invece:

N1. minore di 180° ;

N2. maggiore di 180° .

Quindi nella geometria in cui vale N1 esistono infinite parallele ad una retta passanti per un punto esterno ad essa e i triangoli risultano “sgonfiati” perché la somma dei loro angoli interni è minore di 180° ; nella geometria in cui vale N2 non esiste alcuna parallela ad una retta passante per un punto esterno e i triangoli sono “gonfiati” e la somma degli angoli interni è un valore maggiore di 180° , Figura 2.1.1.

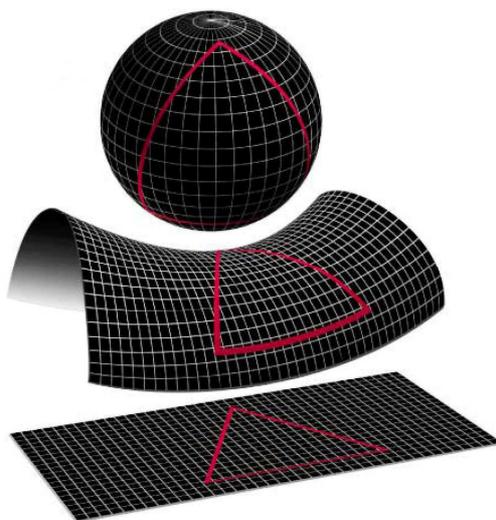


Fig. 2.1.1 – Triangolo riemanniano, triangolo iperbolico e triangolo euclideo.

La geometria euclidea può estendersi anche oltre le tre dimensioni, ad esempio nell'ambito della Relatività Ristretta per trattare dello spazio-tempo quadridimensionale che è considerato "piatto". Ma per descrivere lo spazio "curvo" nell'ambito della Relatività Generale, che tratta del ruolo della gravità, si deve necessariamente usare una geometria non euclidea, Figura 2.1.2.

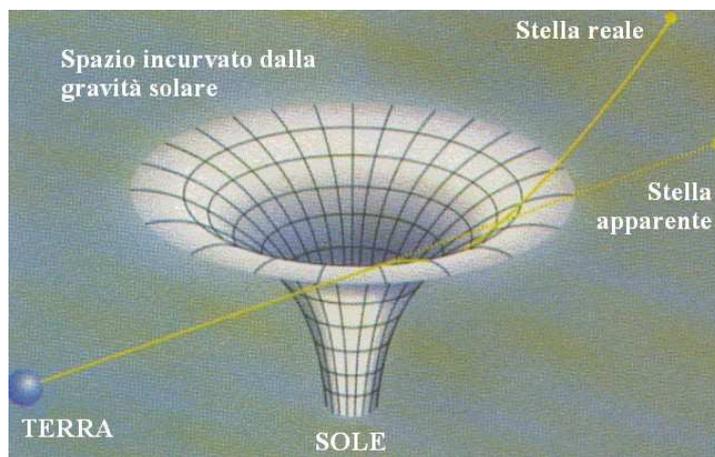


Figura 2.1.2 – Effetto della gravità sulla geometria.

2.2 La Geometria Frattale

È ben noto che in passato ci si è concentrati sullo studio di funzioni e insiemi regolari ben descritti da forme definite dalla geometria euclidea. Non sempre però i risultati conseguiti sono sufficienti per rispondere alla trattazione di sistemi che appaiono "complessi". Infatti nella realtà, dalle forme della natura sino alla dinamica di alcuni fenomeni fisici quali la turbolenza, i processi non sono mai regolari e semplici; per questo sembra opportuno studiarli con mezzi "speciali". Questo è uno degli scopi della Geometria Frattale.

I Frattali sono figure geometriche che possono presentare diverse caratteristiche che li distinguono dalle figure ordinarie:

- possiedono una dimensione che può essere non intera (frazionaria, frattale);
- si ottengono attraverso una procedura iterativa secondo un certo fattore;
- hanno una struttura fine e intricata; il loro sviluppo si estende su un range dimensionale ampio e ciò comporta un elevato dettaglio anche alle scale più piccole;
- sono figure che presentano ogni loro parte simile al complesso (autosimilarità);
- non sono facilmente descrivibili con i metodi geometrico-matematici solitamente utilizzati.

Queste proprietà sono tipiche dei Frattali deterministici cioè di quelle figure che otteniamo attraverso dei rigidi processi costruttivi. Nella realtà come non esistono oggetti che siano corrispondenti a sfere, cilindri, cubi e prismi "perfetti", non esistono neppure i Frattali perfetti (deterministici), si tratta però di utilizzare un mezzo

descrittivo che si avvicini eventualmente di più all'irregolarità delle forme reali, alcuni esempi delle quali sono mostrati in Figura 2.2.1.

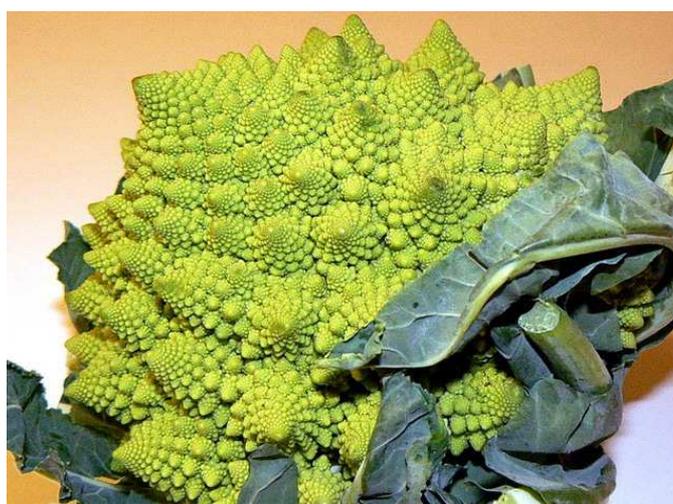
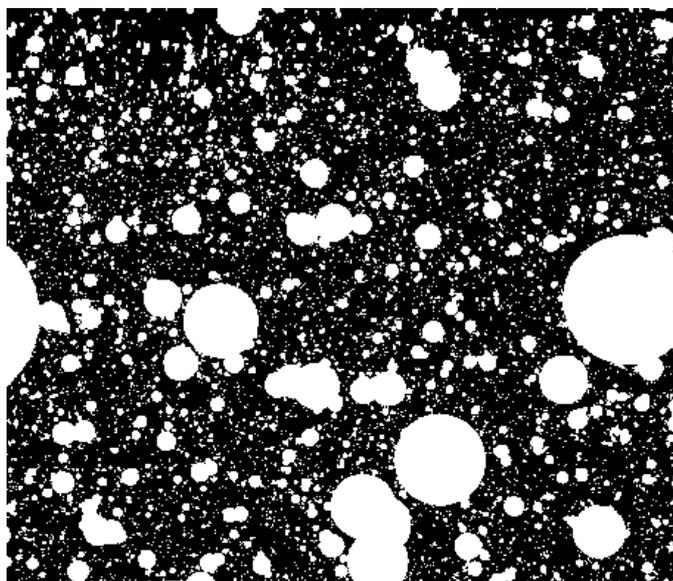


Figura 2.2.1 – Autosimilarità a differenti scale dimensionali: distribuzione di crateri lunari, ramificazione, Brassica oleracea var. italica.

2.3 La dimensione Frattale

Nella geometria euclidea le dimensioni sono intere, infatti il punto, la linea, la superficie e il volume hanno, come detto, dimensione rispettivamente pari a 0, 1, 2 e 3. Cioè preso un insieme discreto di punti ognuno di questi non presenta nessun altro punto adiacente, per questo la sua dimensione è 0, mentre presa una retta ciascun punto presenta punti adiacenti nella medesima direzione, quindi si avrà la dimensione 1, nel caso di una superficie le direzioni dove i punti sono adiacenti saranno 2 perciò la dimensione è 2 e allo stesso modo per il volume la dimensione sarà 3 perché 3 sono le direzioni interessate.

Nella Geometria Frattale invece le figure possono avere una dimensione frazionaria. Questo concetto è piuttosto innovativo, ma può essere facilmente illustrato attraverso un esempio: si consideri un foglio di carta, le sue caratteristiche ci portano ad assimilarlo ad una superficie, se però iniziamo a piegarlo esso occuperà parzialmente uno spazio tridimensionale quindi la sua dimensione non sarà né quella di una superficie né quella di un volume, ma compresa tra 2 e 3 (Figura 2.3.1).



Figura 2.3.1 – Bidimensionale o tridimensionale?

Un discorso analogo si può fare per un gomitolino di filo: è un punto, una linea o una sfera?

Nella geometria euclidea il concetto di dimensione si mantiene ad un livello non operativo, nel senso che non è esplicitamente utilizzato nelle proprietà, nella formulazione, nei teoremi, nelle dimostrazioni, nei calcoli, etc. Al contrario nella Geometria Frattale il ruolo della dimensione risulta ben più rilevante. Infatti si calcola, si confronta con altri valori, si usa all'interno di formule che utilizzando termini geometrici ricavando ad esempio grandezze fisico-meccaniche (Capitoli 6, 7 e 8).

La definizione di dimensione frattale (D_f) è data dalla relazione:

$$D_f = -\frac{\log n}{\log \frac{1}{s}}$$

dove n è il numero di copie scalari della figura e s è il fattore di scala.

Esempi di strutture frattali ben note sono l'insieme di Cantor o la curva di Koch. La costruzione del primo parte da un segmento che si considera diviso in tre parti (E_0), la prima iterazione prevede la sottrazione del *terzo medio* (E_1) ottenendo così due sub-segmenti separati e distinti su ognuno dei quali alla successiva iterazione sarà effettuata la medesima operazione di suddivisione per il fattore e di sottrazione del proprio *terzo medio* (E_2); così via sino all'ennesima iterazione (F).

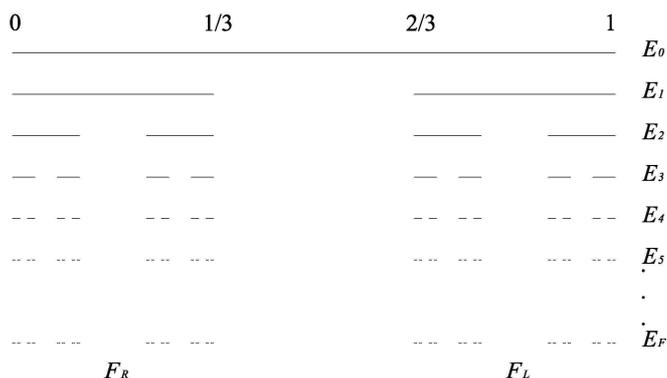


Figura 2.3.2 – Sviluppo dell'insieme di Cantor

La dimensione frattale dell'insieme di Cantor, secondo la definizione, è data da $-\log(2)/\log(1/3) = \log(2)/\log(3) = 0.631$, un valore intermedio tra le dimensioni euclidee del punto (0) e della linea (1). Naturalmente nel caso di un segmento euclideo la formula per il calcolo della dimensione frattale fornisce il risultato $\log(3)/\log(3) = 1$.

La curva di Koch invece si ottiene sostituendo il *terzo medio* di un segmento con due lati di un triangolo equilatero di lato pari al *terzo medio* stesso. La sostituzione progressiva del *terzo medio* di ogni segmento porta alla costruzione, come si vede in Figura 2.3.3, di una struttura articolata. La sua dimensione frattale è $\log(4)/\log(3) = 1.262$, un valore intermedio tra quello della linea (1) e della superficie (2) euclidee: la figura è così frastagliata da “occupare quasi un'area”.

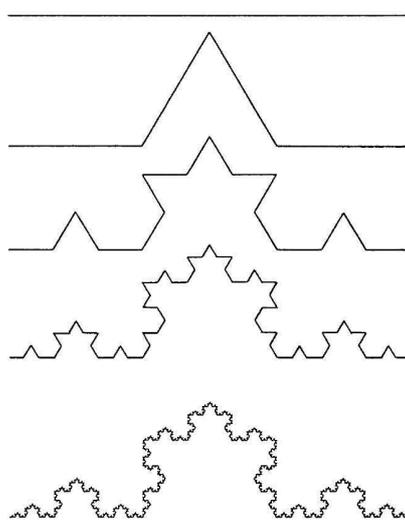


Figura 2.3.3 – Sviluppo della curva di Koch.

Per le costruzioni geometriche di tipo sottrattivo quali quelle che saranno largamente utilizzate in seguito (Capitoli 4 e 5), la relazione precedente assume la forma:

$$D_f = \frac{\log N_{iter}}{\log N},$$

essendo N_{iter} il numero di unità che sono sottoposte al processo iterativo ed N il fattore di scala.

2.4 La dimensione di Hausdorff

La dimensione è un concetto sul quale raramente ci si sofferma. Esso è stato tuttavia approfondito dai matematici nel corso dei primi decenni del '900. Tali ricerche sono quindi state di estrema importanza con il successivo sviluppo della Geometria Frattale che ha portato all'attenzione di una cerchia più ampia di quella degli specialisti, il concetto, apparentemente non naturale, di dimensione non intera.

La nozione di dimensione è dunque centrale nella Geometria Frattale. La dimensione, in generale, indica quanto spazio un'insieme occupa vicino ad ognuno dei suoi punti. Tra le più varie definizioni di dimensione in uso, quella di Hausdorff è la più importante per la sua generalità. Il suo maggiore svantaggio è che in molti casi si incontra una notevole difficoltà operativa nel calcolarla.

Si consideri un sottoinsieme U di \mathcal{R}^3 , il diametro di U è definito come il valore superiore delle distanze tra due elementi: $|U| = \sup\{|x - y| : x, y \in U\}$. Preso un insieme F e stabilito un δ -cover tale che il diametro dei sottoinsiemi U sia al massimo pari al δ -cover si ha la situazione illustrata con un esempio in Figura 2.4.1.

La dimensione di Hausdorff è definita come:

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

con:

$$H_\delta^s(F) = \inf \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} |U_i|^s : \{U_i\} \text{ is a } \delta\text{-cover of } F \right\}.$$

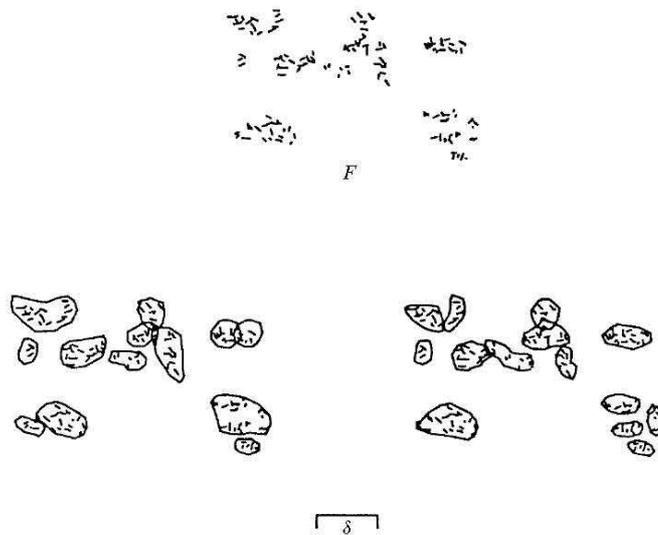


Figura 2.4.1 – Dato l’insieme F , due possibili modi per “coprirlo” con un δ -cover [Falconer 2003].

In Figura 2.4.2 è illustrato un esempio di scaling di differenti insiemi secondo un fattore λ per le curve, λ^2 per le superfici e λ^s per le figure con dimensione di Hausdorff H^s .

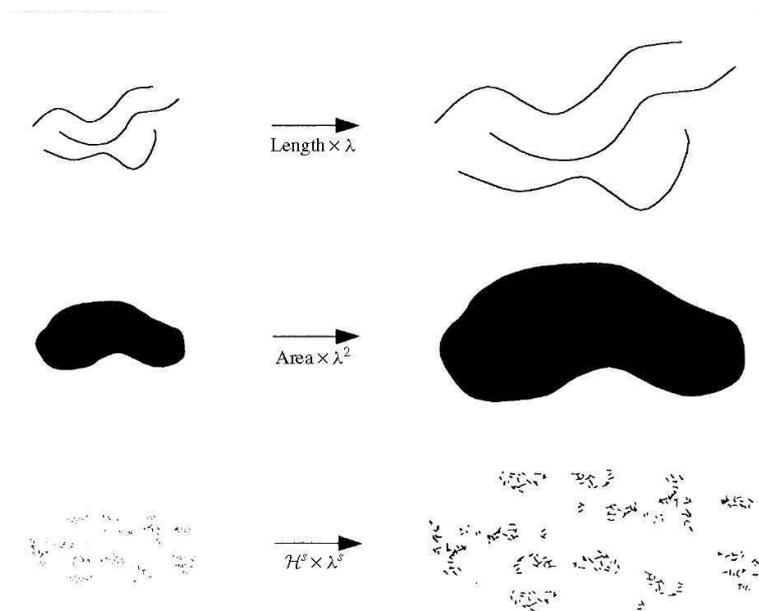


Figura 2.4.2 – Scaling degli insiemi secondo un certo fattore [Falconer 2003].

La dimensione di Hausdorff è, come detto, una delle più utilizzate nella trattazione teorica del concetto di dimensione frattale. Tuttavia esistono altre definizioni di dimensione, non sempre generalizzabili, che sono utilizzate solo per la descrizione di particolari classi di insiemi come le curve, ma che sono perlomeno facilmente calcolabili.

Fondamentale per molte definizioni è il concetto di “misura alla scala δ ”. L’insieme preso in esame viene misurato con l’unità δ e si verifica come questa misura cambia al

cambiare del δ utilizzato. Per esempio se l'insieme F è una curva piana, la sua misura può essere data dal numero di step (di ampiezza δ) necessari per coprire quella stessa curva (vedi anche l'esempio della costa nel paragrafo 2.7). La dimensione di F è determinata da una legge di potenza che descrive la proporzionalità tra il valore della misura e il numero di step, via via crescenti quando $\delta \rightarrow 0$ (Figura 2.4.3). La legge di potenza è del tutto equivalente alla relazione logaritmica presentata nel paragrafo 2.3.1 essendo $\delta \sim 1/s$, $M_\delta(F) \sim n$ e la dimensione frattale $D_f \sim s$.

$$M_\delta(F) \sim c\delta^{-s}$$

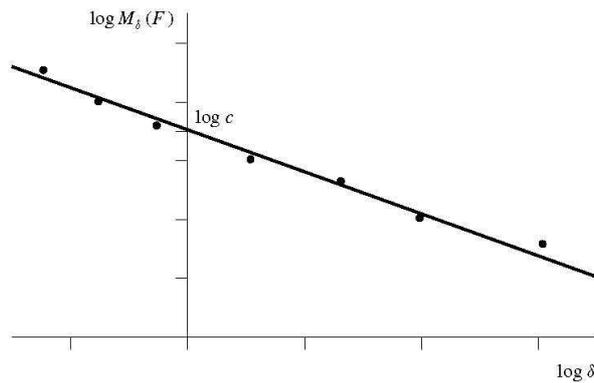


Figura 2.4.3 – Log-log plot per la misura empirica della dimensione di un insieme F [Falconer 2003].

Il Box-counting, del quale sono riportati numerosi esempi in Figura 2.4.4, è in pratica uno dei metodi più utilizzati per il calcolo della dimensione di un insieme in quanto si può agevolmente applicare alla trattazione di immagini digitalizzate e quindi con procedure di Analisi di Immagine.

Preso il sottoinsieme non vuoto F di \mathcal{R}^3 e preso $N_\delta(F)$ 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 sono pari a:

$$\underline{\dim}_{\text{B}} F = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N_\delta(F)}{-\log \delta}$$

$$\overline{\dim}_{\text{B}} F = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N_\delta(F)}{-\log \delta}.$$

Se i due valori coincidono allora:

$$\dim_{\text{B}} F = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N_\delta(F)}{-\log \delta}.$$

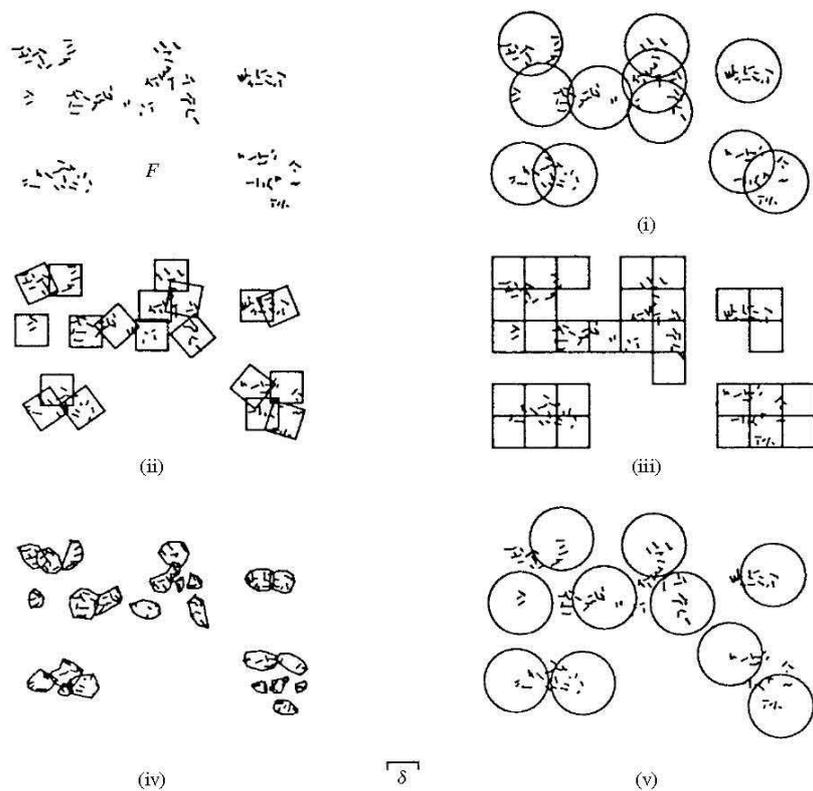


Figura 2.4.4 – Cinque tipologie di Box-counting sull’insieme F [Falconer 2003].

2.5 Curve non derivabili (“mostri matematici”)

Qualunque grafico di funzione, anche molto complicato, se “ingrandito”, prima o poi appare lineare, eccetto eventualmente in un numero finito (di solito piccolo) di punti in cui la funzione non è derivabile. Ciò corrisponde all’usuale sviluppo di Taylor in un punto attorno a cui avviene lo “zoom”. Una curva frattale, invece, per essere auto somigliante, non può essere derivabile in alcun punto, quindi ugualmente “irregolare” a qualsiasi scala la si esamini.

2.6 Struttura “irregolare e fine”

Per illustrare l’incremento del perimetro che spesso si riscontra nelle forme naturali, osservate a diverso “ingrandimento” o scale dimensionali, si pensi alla costa della Gran Bretagna (Figura 2.6.1). Per misurarla partendo dalla prima immagine si può utilizzare una certa *unità step*. In realtà i successivi ingrandimenti mostrano come il suo profilo sia via via più articolato e se volessimo avere una misura più precisa del perimetro sarà necessario diminuire lo *step* utilizzato. Tenendo conto perciò dei maggiori dettagli il perimetro cresce progressivamente. Ad esempio se si utilizzasse uno *step* pari a 320 km avremmo 7 unità e quindi un perimetro pari a 2240 km, se invece lo *step* fosse di 40 km le unità rilevate sarebbero 96 e il perimetro pari a 3840 km (Figura 2.6.2). Raccogliendo i dati in un diagramma tipo quello di figura 2.4.3 si ottiene una retta la cui pendenza porta ad una dimensione frattale pari a 1.24 (quella dell’Australia è 1.13 e quella del Sud Africa è 1.04).



Figura 2.6.1 – Costa della Gran Bretagna al satellite, diversi ingrandimenti.



Figura 2.6.2 – Misura della costa della Gran Bretagna utilizzando due diversi *step*.

Il caso di una figura geometrica tridimensionale può essere invece riassunto dalla costruzione della spugna di Menger. Si parte da un cubo il cui lato viene diviso secondo un fattore 3, si ottengono 27 sub-cubi dei quali sette vengono sottratti, il centrale di ogni faccia e il centrale dell'intera figura geometrica. Alla successiva iterazione i 20 sub-cubi non coinvolti nel processo sottrattivo precedente vengono trattati allo stesso modo, cioè i loro lati suddivisi secondo il fattore 3, etc. La sua dimensione frattale è $D_f = \log(27)/\log(3) = 2.7268$. All'infinito si ottiene la figura paradossale di superficie specifica infinita e volume nullo.

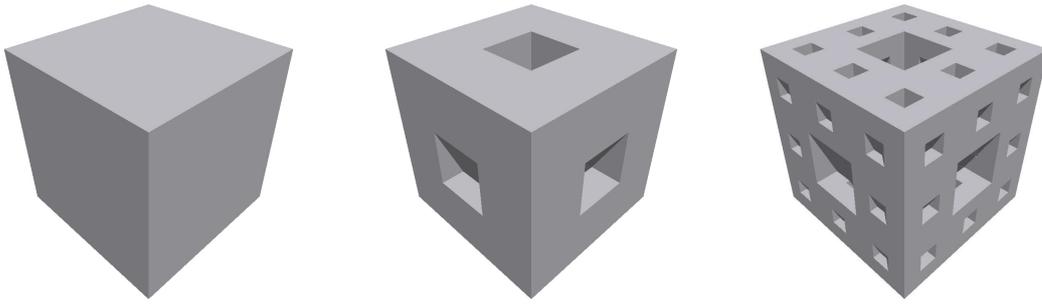


Figura 2.6.3 – I primi stadi della costruzione della “spugna” di Menger.

2.7 L’autosimilarità

Un oggetto autosimilare presenta ogni sua parte esattamente, o per un alto grado, simile al complesso. Molti oggetti reali, come abbiamo visto, sono statisticamente autosimilari presentando medesime caratteristiche a diverse scale di osservazione. Nelle figure Frattali questa proprietà discende dalla loro costruzione che segue un processo differente da quello utilizzato per i comuni oggetti euclidei.

La costruzione dei Frattali, invece, non si basa su di un’equazione, ma su un algoritmo ricorsivo. Ciò significa che si è in presenza di un metodo, non necessariamente numerico, che deve essere utilizzato per disegnare la curva. Inoltre, l’algoritmo non è mai applicato una volta sola, ma è iterata un numero di volte teoricamente infinito. Ad ogni iterazione, la curva si avvicina sempre più al risultato finale, acquisendo un maggiore dettaglio e migliorando la sua risoluzione.

Alla base dell’autosimilarità sta una particolare trasformazione geometrica chiamata omotetia che permette di ingrandire o ridurre una figura lasciandone inalterata la forma. Un Frattale è un ente geometrico che mantiene la stessa forma se ingrandito per una omotetia.

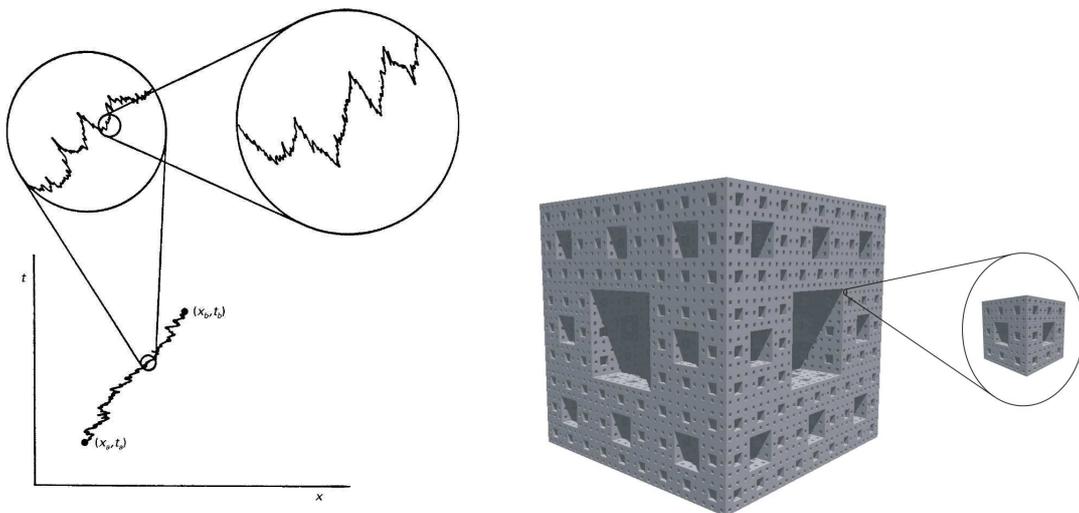


Figura 2.7.1 – Esempi di autosimilarità.

Alcune variazioni nella logica costruttiva dei Frattali portano alla formazione di figure particolari dette random. Ad esempio possiamo illustrare un analogo random della curva di Koch, come si vede in Figura 2.8.2, costruito sviluppando verso “l’interno” alcune coppie di lati dei triangoli equilateri sostituiti al terzo medio di ciascuno dei segmenti che prima invece erano esclusivamente orientati verso “l’esterno”. Questa piccola variazione si ripete ovviamente su tutte le scale secondo una logica diversa, talvolta caotica che quindi pregiudica, a rigore, la stessa proprietà dell’autosimilarità. Tuttavia in questo caso si nota come non muta il “carattere” Frattale dell’irregolarità.

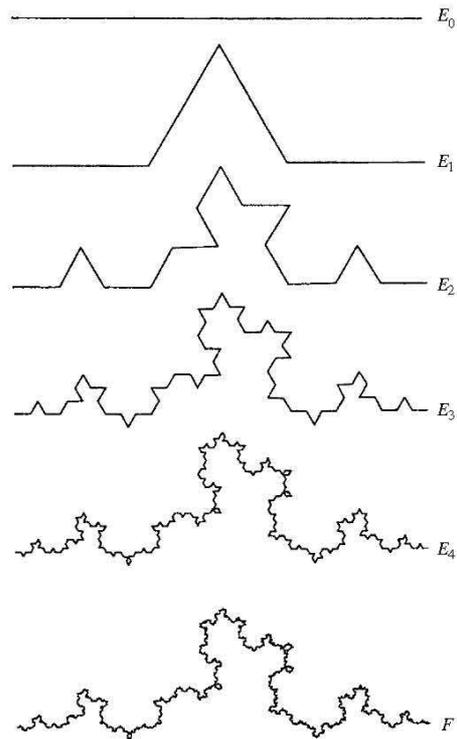
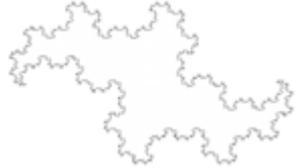
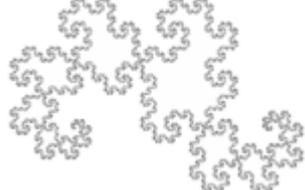
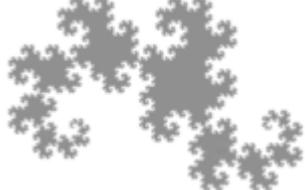
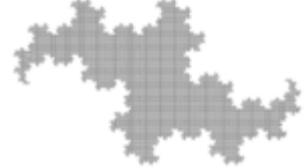
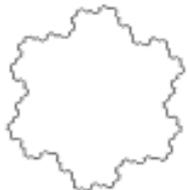
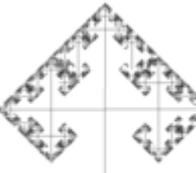
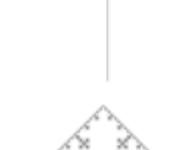
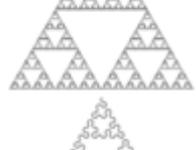


Figura 2.8.2 – Una versione random della curva di Koch [Falconer 2003].

2.8 Esempi di Frattali deterministici

Di seguito sono riportati alcuni Frattali deterministici, molti dei quali come può vedersi richiamano strutture porose.

Nome	D_f (approssimato)	Illustrazione
Insieme di Cantor	0.6309	
Insieme di Smith-Volterra-Cantor	0.8617	
Curva di Koch	1.2619	
Bordo della Curva Terdragon, Fudgeflake	1.2619	
Curva di Koch quadratica (tipo 2)	1.5000	
Bordo della Curva del Drago	1.5236	
Curva del Drago	2	
Curva Terdragon	2	
Isola di Gosper	1.0686	

Curva di Peano-Gosper	2	
Scatola frattale	1.4649	
Albero a 3 rami	1.5850	
Curva di Koch quadratica (tipo 1)	1.4649	
Curva di Koch a 85°, Frattale di Cesàro	1.7848	
Triangolo di Sierpinski	1.5850	
Curva di Sierpinski a punta di freccia	1.5850	
Triangolo di Tartaglia modulo 3	1.6309	

Triangolo di Tartaglia
modulo 5

1.6826



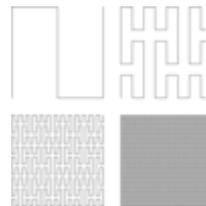
Tetraedro di
Sierpinski

2



Sviluppo della
Curva di Peano

2



H-fractal

2

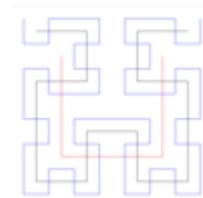


Curva di Sierpiński

2

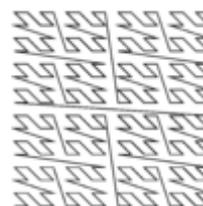
Curva di Hilbert

2



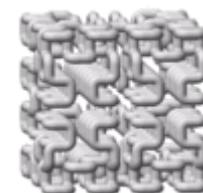
Curva di Lebesgue

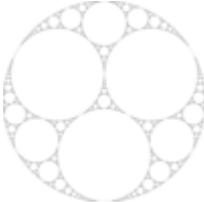
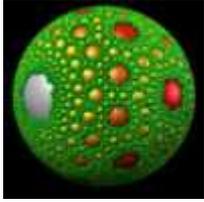
2

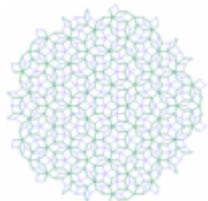
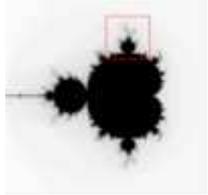
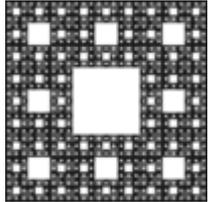
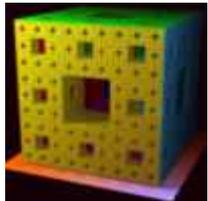


Curva di Hilbert in 3D

3

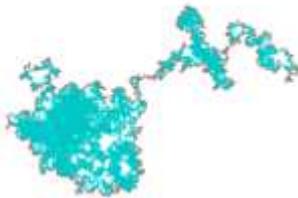
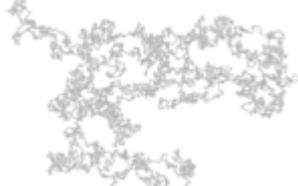
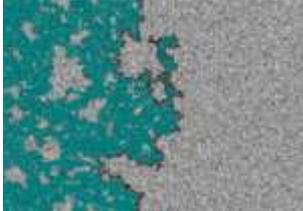


Polvere di Cantor in 2D	1.2619	
Polvere di Cantor in 3D	1.8928	
Superficie di Koch quadratica in 3D (a)	2.50	
Superficie di Koch quadratica in 3D (b)	2.3347	
Setaccio di Apollonio	1.3057	
Interstizi delle sfere di Apollonio	2.4739	
Ottaedro frattale	2.5849	
Icosaedro frattale	2.5819	

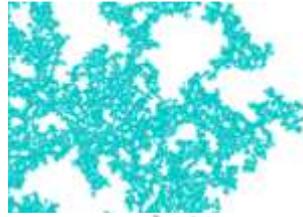
Dodecaedro frattale	2.3296	
Bordo della Curva di Lévy	1.9340	
Tassellatura di Penrose	1.974	
Insieme di Mandelbrot	2	
Tappeto di Sierpinski	1.8928	
Spugna di Menger	2.7268	

2.9 Esempi Frattali naturali

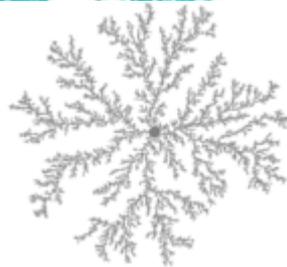
Di seguito sono presentati alcuni Frattali naturali.

Nome	D_f (approssimato)	Illustrazione
Costa della Gran Bretagna	1.24	
Costa della Norvegia	1.52	
Bordo del moto browniano	1.33	
Moto browniano	2	
Camminata casuale senza intersezioni	1.55	
Fronte di percolazione	1.33	

2D Percolation cluster 1.90



2D DLA Cluster 1.70



3D DLA Cluster 2.50



Cavolfiore 2.33



Palle di carta accartocciata 2.5



Polmoni 2.97



2.10 Legge di potenza e sue implicazioni

Si è visto nel paragrafo 2.4 che la misura di un oggetto frattale, $M(L)$, è in relazione con la lunghezza della scala, L , attraverso una legge di potenza della forma:

$$M(L) \propto L^{-D_f}.$$

Questa relazione implica l'autosimilarità nel senso che D_f è costante in un ampio range di scale L (teoricamente all'infinito). Nell'esempio più noto $M(L)$ è la linea di costa ed L è la lunghezza del regolo utilizzata per misurarlo (vedi paragrafo 2.6).

Il termine M può rappresentare le entità più varie; le più ovvie sono lunghezze, masse, superfici. Ad esempio Turcotte [2002] trova una legge di potenza nel correlare la concentrazione di metalli quali rame, uranio, oro e mercurio al tonnellaggio delle rocce incassanti. Questa relazione è equivalente ad una struttura frattale e infatti si riscontra che i valori più bassi della dimensione frattale (1.84 per il rame, 1.52 per l'uranio, 1.45 per l'oro e 0.99 per il mercurio) corrispondono ad una maggiore entità della dispersione del minerale utile nella roccia.

Un'ulteriore esempio lo si riscontra in campo economico-sociale riguardo alla distribuzione dei redditi. La nota legge di Pareto esprime il concetto che nel lungo periodo le società umane che risultano meglio organizzate e stabili sono caratterizzate da una distribuzione del reddito che si attesta su una curva nella quale un piccolo numero di persone ha redditi estremamente alti ed un gran numero di persone ha redditi tendenti ad un limite inferiore. Matematicamente siamo in presenza di una legge di potenza con coefficiente compreso tra 2 e 3.

Secondo Venkatasubramanian [2006] fenomeni complessi sia naturali che artificiali sono spesso efficacemente descritti da una legge di potenza in quanto ciò non è altro che una manifestazione della legge di massimizzazione dell'entropia e corrisponderebbero a condizioni di massima efficienza dei processi in situazioni di incertezza. Perciò la Geometria Frattale sarebbe giustificata nel suo ruolo di "geometria della natura".

2.11 Applicazioni nella Scienza e nell'Ingegneria dei Materiali

Dalla sua iniziale proposizione sistematica al mondo scientifico nel 1975/82 [Mandelbrot 2004] la geometria frattale è stata utilizzata anche nell'ambito della Scienza e della Tecnologia dei Materiali. Ad esempio, già nel 1985 Winslow [1985] ne faceva un'applicazione per lo studio della geometria delle superfici dei materiali cementizi trovando dei valori per la dimensione frattale molto alti e in alcuni casi leggermente superiori al valore limite 3.

Numerosi articoli sono stati pubblicati sulla frattalità dei materiali cementizi riguardo alla struttura dei pori [Lange 1994, Diamond 1999], alla geometria delle superfici di frattura [Yan 2001, Wang 2001], a quella delle lesioni sviluppatesi a causa di espansioni interne [Chiaia 1998], seppure i risultati conseguiti non siano ancora del tutto soddisfacenti. Recentemente Idorn [2005] ribadisce l'interesse della tecnologia dei materiali cementizi alle applicazioni della Geometria Frattale. Ampi studi sono stati

compiuti sulla frattalità della struttura dei suoli e delle rocce [Vallejo 1997, Bagde 2002, Storti 2003]. Anche per quanto concerne i materiali utilizzati nel campo dei Beni Culturali sono state fatte alcune indagini tese a correlare la dimensione frattale con l'entità dei processi di degrado [Mossotti 1992, Rautureau 1994, Wang 1996, Pérez Bernal 2001].

Riferimenti Bibliografici del Capitolo 2

- Bagde M.N., Raina A.K., Chakraborty A.K., Jethwa J.L. (2002) Rock mass characterization by fractal dimension, *Engineering Geology* 63, 141–155.
- Chiaia B., van Mier J.G.M., Vervuurt A. (1998) Crack growth mechanisms in four different concretes: microscopic observations and fractal analysis, *Cement and Concrete Research* 28, 103–114.
- Diamond S. (1999) Aspects of concrete porosity revisited, *Cement and Concrete Research* 29, 1181–1188.
- Falconer K. (2003) *Fractal Geometry*, Wiley, New York.
- Idorn G.M. (2005) Innovation in concrete research—review and perspective, *Cement and Concrete Research* 35, 3–10.
- Kline M. (1991) *Storia del Pensiero Matematico*, vol. 1 – Dall'Antichità al Settecento, Giulio Einaudi Editore, Torino, 69–118.
- Lange D.A., Jennings H.M., Shah S.P. (1994) Image analysis techniques for characterization of pore structure of cement-based materials, *Cement Concrete and Research* 24, 841–853.
- Mandelbrot B.B. (2004) *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York, XX edizione.
- Mossotti V.G., Eldeeb A.R. (1992) The fractal nature of Salem limestone, *Proceedings of 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, L.N.E.C., Lisbona, 621–630.
- Pérez Bernal J.L., Bello M.A. (2001) Fractal geometry and mercury porosimetry: Comparison and application of proposed models on building stones, *Applied Surface Science* 185, 99–107.
- Rautureau M., Pierre G., Bendimerad P. (1994) Incidence des joints styloïques sur le développement de l'altération des pierres calcaires, *Proceedings of III International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Venezia, 65–68.
- Storti F., Billi A., Salvini F. (2003) Particle size distributions in natural carbonate fault rocks: insights for non-self-similar cataclasis, *Earth and Planetary Science Letters* 206, 173–186.
- Vallejo L.E. (1997) *Fractals in engineering geology*. Preface, *Engineering Geology* 48, 159–160.
- Wang Y., Diamond S. (2001) A fractal study of the fracture surfaces of cement pastes and mortars using a stereoscopic SEM method, *Cement and Concrete Research* 31, 1385–1392.
- Winslow D. (1985) The fractal nature of the surface of cement paste, *Cement and Concrete Research* 15, 817–824.
- Xie H., Wang J., Qan P. (1996) Fractal characters of micropore evolution in marbles, *Physics Letters A* 218, 275–280.
- Yan A., Wu K., Zhang D., Yao W. (2001) Effect of fracture path on the fracture energy of high-strength concrete, *Cement and Concrete Research* 31, 1601–1606.

3

Metodi per la valutazione delle caratteristiche Frattali della micro/macro porosità

In questa ricerca la “frattalità” è riferita alla distribuzione dimensionale dei pori ed alla loro tortuosità, secondo relazioni espresse da leggi di potenza del tipo $N(A \geq \lambda) = (A/\lambda)^{D_f}$ e $L(\lambda) = \lambda^{1-D_T} L_0^{D_T}$ (come trattato nel Capitolo 6). Per la valutazione di entrambe le dimensioni frattali D_f e D_T è possibile adottare la tecnica del Box-counting operando su sezioni opportunamente preparate, sottoposte ad Analisi di Immagine.

Per quanto riguarda la dimensione frattale della distribuzione dimensionale dei pori rivestono una particolare importanza le relazioni che consentono la determinazione da dati di intrusione forzata di mercurio. Un ruolo importante è ricoperto dalla relazione di Pfeifer e Avnir proposta nel 1983 e le sue successive varianti che spesso sono state motivate dalla necessità di fronteggiare situazioni nelle quali la dispersione dei dati sperimentali, da un lato, e la dubbia frattalità delle strutture alle quali venivano applicate, dall'altro, portavano a dimensioni frattali incongruenti, ad esempio valori superiori a 3.

3.1 Applicazioni del Box-counting method

L'applicazione sperimentale necessita di immagini che abbiano una buona risoluzione per far sì che, dopo aver scelto le unità di ricoprimento (δ -cover), ad esempio quadrati, circonferenze, si possa occupare l'intera area della figura di cui si vuole determinare la dimensione frattale. Bisogna considerare che il Box-counting è nato per valutare la dimensione di oggetti frattali di cui non si conosce il generatore, quindi è certamente un metodo empirico, le cui elaborazioni portano ad una stima della dimensione frattale e non a stabilirne un valore assoluto come invece avviene per i modelli geometrici costruiti secondo precise procedure [Falconer 2003].

3.2 Procedura di Pfeifer e Avnir

Pfeifer e Avnir, in uno studio finalizzato essenzialmente ad una migliore comprensione delle superfici catalitiche di materiali porosi, constatano che la superficie interessata all'adsorbimento di molecole si comporta come se fosse un ente geometrico "più di una superficie", avesse cioè caratteri anche di un volume. In termini frattali è come se la superficie con caratteristiche catalitiche avesse una dimensione maggiore di 2, minore di 3, e quindi fosse una via di mezzo tra una superficie euclidea e un volume euclideo [Pfeifer 1983].

Per il calcolo della dimensione frattale questi Autori assumono un network di pori cilindrici di raggio ρ e lunghezza $h(\rho)$ (secondo la simbologia originaria adottata in [Pfeifer 1983]), in accordo con le assunzioni di base della tecnica porosimetrica dell'intrusione forzata di mercurio. La distribuzione dei pori è così ottenuta in termini di volume cumulativo V di raggio $\geq \rho$. Il numero di pori di raggio compreso tra ρ e $\rho + d\rho$ è quindi:

$$-\frac{dV}{d\rho} [\pi \cdot r^2 h(\rho)]^{-1} d\rho.$$

Se consideriamo la superficie coperta da un monostrato di molecole sferiche di raggio r allora ogni poro di raggio $\rho \geq r$ potrà accogliere un numero di molecole ospiti dato da:

$$2\pi\rho h(\rho)/(\pi r^2),$$

perciò il numero totale di molecole n fissate nella superficie della distribuzione di pori è:

$$n \propto \int_r^\infty \left\{ -\frac{dV}{d\rho} [\rho^2 h(\rho)]^{-1} \right\} \cdot \left[\frac{r h(\rho)}{r^2} \right] d\rho,$$

per $r \rightarrow 0$.

Ma se il network dei pori è frattale, allora il numero di molecole richiesto per formare un monolayer (n) risponde alla legge di potenza $n \propto r^{-D_f}$, dove D_f è la dimensione frattale; perciò al fine di realizzare questo è necessario e sufficiente che si ponga:

$$-\frac{dV}{d\rho} \propto \rho^{2-D_f}.$$

Una struttura porosa frattale deve pertanto obbedire alla relazione lineare:

$$\log\left(-\frac{dV_r}{d\rho}\right) \propto (2 - D_f)\log(\rho),$$

con $\rho \rightarrow 0$.

Quindi per un sistema frattale dei pori, i punti rappresentati in un diagramma log-log (come quello utilizzato per il classico problema della “lunghezza della costa”, vedi paragrafo 2.6) sono correlati da una retta il cui coefficiente angolare permette di calcolare la dimensione frattale.

3.3 Altre procedure assimilabili a quella di Pfeifer e Avnir

Altre procedure per la determinazione della dimensione frattale delle distribuzioni dimensionali dei pori sono basate sulle espressioni riassunte in Tabella 3.3.1. Come può osservarsi esse sono semplici modificazioni della relazione di Pfeifer e Avnir.

Tabella 3.3.1 – Espressioni per la determinazione della dimensione frattale (i simboli sono quelli degli articoli originali ai quali si rimanda).

Procedura di	Espressione analitica
Friesen e Mikula [1987]	$\log\left(-\frac{dV}{dp}\right) \propto (4 - D)\log(p)$
Ji, Chan e Feng [1997]	$\log V^* \propto (3 - D)\log r$
Usteri, Bonny e Leuenberger [1990]	$\log V_s \propto (3 - D)\log r$
Neimark [1992]	$\log S(r) \propto (2 - D_s)\log r$

3.4 Procedura di Zhang e Li

Zhang e Li [1995] propongono un modello derivato da considerazioni termodinamiche e da analisi dimensionale. Essi considerano il lavoro (per volume) fatto per intrudere il mercurio all'interno dei pori, come stabilito da Rootare e Prenzlou [1967] ed ottengono l'espressione:

$$-\sum_{i=1}^n \bar{P}_i \Delta V_i = -(S_E)_n \gamma \cos \vartheta ,$$

dove n è numero degli intervalli di pressione, \bar{P}_i la pressione media, ΔV_i il volume intruso, γ la tensione superficiale del mercurio, θ l'angolo di contatto tra il mercurio e il solido, e $(S_E)_n$ è una misura della superficie in campo euclideo.

Gli Autori ottengono infine la relazione:

$$Q_n = -\sum_{i=1}^n \bar{P}_i \Delta V_i \propto r_n^{2-D} V_n^{D/3} = W_n .$$

In accordo con la precedente espressione e assumendo una dimensione frattale di tentativo compresa tra 2 e 3, coppie di dati di Q_n e W_n sono calcolati dalle misure di intrusione forzata di mercurio. Se la rappresentazione di W_n vs. Q_n in un diagramma bi-log porta ad una correlazione dei punti attraverso una retta il cui coefficiente angolare è prossimo a 1, allora il valore di D (assunto di tentativo, vincolato ≤ 3) è la dimensione frattale della porosità. In caso contrario deve essere assunta una nuova D e deve essere ripetuto il calcolo fino a quando la pendenza non è approssimativamente uguale a 1. Se non dovesse esistere una soluzione alla procedura ciò significa che la struttura non è frattale.

Riferimenti Bibliografici del Capitolo 3

Falconer K. (2003) *Fractal Geometry*, Wiley, New York.

Friesen W.I., Mikula R.J. (1987) Fractal dimensions of coal particles, *Journal of Colloid and Interface Science* 120, 263–271.

Ji X., Chan S.Y.N., Feng N. (1997) Fractal model for simulating the space-filling process of cement hydrates and fractal dimensions of pore structure of cement-based materials, *Cement and Concrete Research* 27, 1691–1699.

Neimark A. (1992) A new approach to the determination of the surface fractal dimension of porous solids, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 191, 258–262.

Pfeifer P., Avnir D. (1983) Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces, *Journal of Chemical Physics* 79, 3558–3565.

Rootare H.M., Prenzlow C.F. (1967) Surface areas from mercury porosimeter measurements, *Journal of Physical Chemistry* 71, 2733–2736.

Usteri M., Bonny J.D., Leuenberger H. (1990) Fractal dimension of porous solid dosage forms, *Pharmaceutica Acta Helvetiae* 65, 55–61.

Zhang B., Li S. (1995) Determination of the surface fractal dimension for porous media by mercury porosimetry, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34, 1383–1386.

4

Materiali a struttura porosa di carattere Frattale

Importanti classi di materiali in relazione al loro processo di formazione ed eventualmente a fenomeni di alterazione sviluppatisi durante la loro vita operativa in un particolare ambiente, presentano una specifica struttura porosa che influisce sulle loro proprietà di trasporto (di materia e di energia), meccaniche e sulla durevolezza nei suoi aspetti chimici, fisici e biologici.

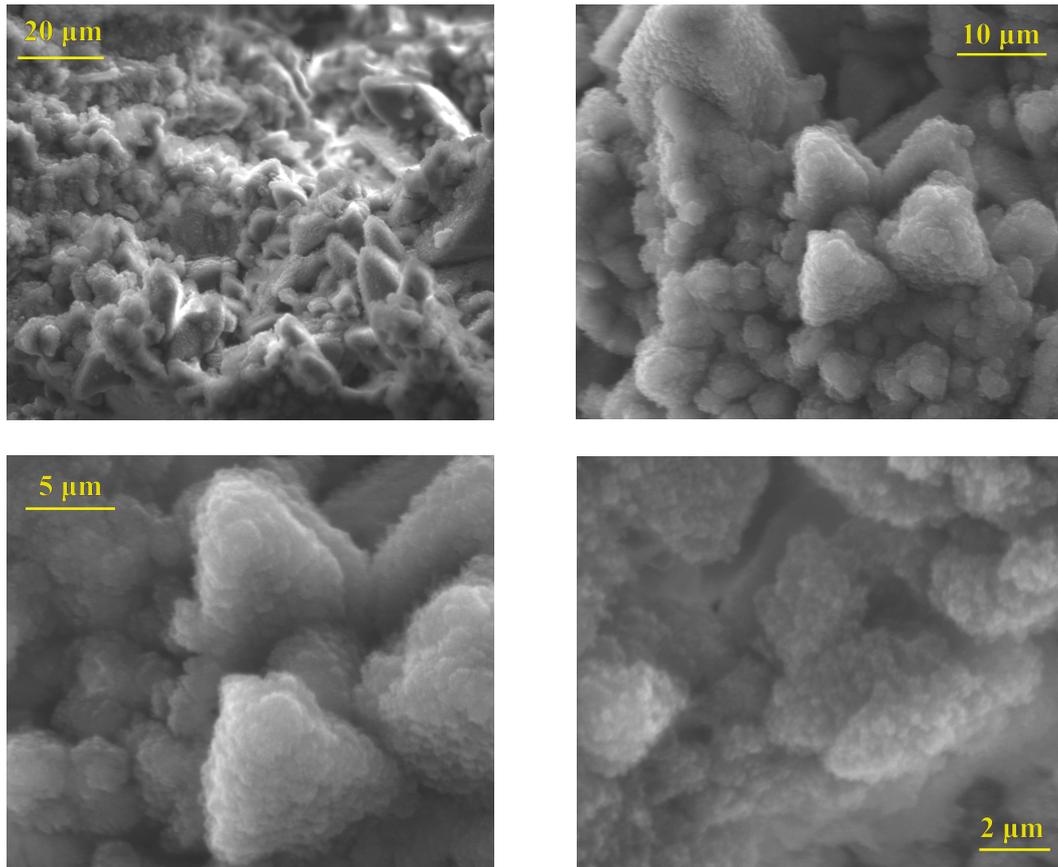
La porosità presenta non poche difficoltà in termini di definizione per cui potrebbe essere interessante applicare quanto emerso nel corso degli ultimi anni nell'ambito della cosiddetta Geometria Frattale. L'estensione della distribuzione dimensionale dei pori su molti ordini di grandezza (in taluni casi sino a 7), la struttura fine, frastagliata, irregolare e la difficoltà a trattarla con una geometria semplice, sono le ragioni che spiegano la possibile affinità della porosità dei materiali rispetto alla Geometria Frattale. La questione non può tuttavia essere definita a priori, ma tramite una verifica diretta per ciascuna classe di materiali.

Lo scopo di questo Capitolo è quello di verificare la compatibilità e l'applicabilità dei modelli frattali nei confronti della distribuzione dimensionale dei pori di alcune classi di materiali litici (calcareni, marne, ignimbriti, arenarie, andesiti e basalti) in opera in costruzioni antiche, per i quali la migliore conoscenza della porosità è spesso indispensabile premessa alla razionale progettazione degli interventi conservativi. Quindi sono considerati una serie di calcestruzzi leggeri con aggregato ligneo e legante terra+cemento realizzati allo scopo di avere un materiale termicamente isolante in fase di esercizio e di basso impatto energetico in fase produttiva e infine una serie di materiali, sviluppati nel nostro laboratorio, a base di terra variamente stabilizzata.

Altre importanti classi di materiali cementizi e ceramici, con microstruttura più complessa, saranno esaminati nel successivo Capitolo 5.

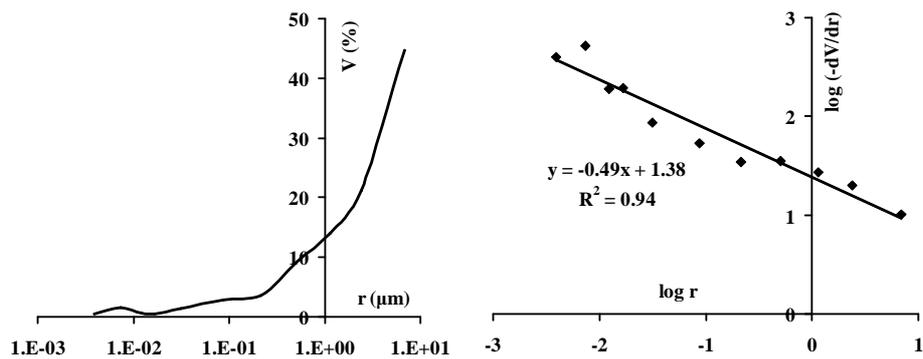
4.1 Verifica del carattere frattale di calcareniti

La calcarenite utilizzata nella sperimentazione, localmente nota nel cagliaritano dove è stata impiegata perlomeno a partire dai Punici come “pietra cantone”, è una roccia marnoso-arenacea costituita in prevalenza di calcite con minori quantità di quarzo e argille [Atzeni 2006, Pia 2006]. La Figura 4.1.1 ne mostra la microstruttura porosa. Rocce equivalenti sono state largamente utilizzate e ora sono in opere di rilevante interesse culturale, ad esempio sui Templi megalitici di Malta o negli edifici del Barocco di Lecce e di Noto.



4.1.1 – Microstruttura porosa della calcarenite, immagini al SEM.

Le distribuzioni dimensionali dei pori da MIP, un esempio è mostrato in Figura 4.1.2, si presentano crescenti con sostanziale regolarità all’aumentare del valore dei raggi delle aperture fino a un netto massimo, localizzato sul raggio dei pori che si approssima ai 20 μm.



4.1.2 – Distribuzione dimensionale dei pori MIP di un campione di calcarenite e log-log plot per il calcolo di D_f .

La Tabella 4.1.1 riassume i valori porosimetrici e di caratterizzazione frattale [Pfeifer 1983] dei campioni studiati.

Tabella 4.1.1 – Frazione volumica dei vuoti e dati frattali delle calcareniti.

Campione	ε	Pendenza (R^2)	D_f	Range frattalità (μm)
PC1	0.39	-0.49 (0.98)	2.49	18 ÷ 0.0045
PC2	0.27	-0.65 (0.95)	2.65	20 ÷ 0.0075
PC3	0.38	-0.39 (0.98)	2.39	20 ÷ 0.0290
PC4	0.32	-0.69 (0.92)	2.69	24 ÷ 0.0041
PC5	0.28	-0.44 (0.92)	2.44	23 ÷ 0.0110
PC6	0.37	-0.54 (0.97)	2.54	24 ÷ 0.0040
PC7	0.28	-0.55 (0.94)	2.55	18 ÷ 0.0150
PC8	0.34	-0.53 (0.94)	2.53	24 ÷ 0.0039

Il range della frattalità è di tre o quattro ordini di grandezza, dalle decine ai millesimi di μm . Siamo in presenza di un materiale del quale il carattere frattale è estremamente chiaro ed interpretabile a livello microstrutturale in quanto i grani di calcite si presentano organizzati in termini di “aggregati di aggregati”, Figura 4.1.1.

È anche possibile individuare con una certa facilità nella spugna di Menger (paragrafo 2.6) un modello geometrico rappresentativo delle strutture reali. Posto N fattore di suddivisione, N_v numero di vuoti e i il numero delle iterazioni della procedura sottrattiva e considerato che:

$$D_f = \frac{\log(N^3 - N_v)}{\log N},$$

$$\log(1 - \varepsilon) = i \cdot (D_f - 3) \cdot \log N,$$

per $i = 1$, $N = 3$, $N_v = 10$ si ottiene: $D_f = 2.58$ e $\varepsilon = 0.37$, contro valori medi sperimentali di $D_f = 2.54$ e $\varepsilon = 0.33$.

I risultati di questo paragrafo sono stati oggetto di un lavoro presentato all'8° Convegno nazionale Aimat tenutosi a Palermo nel 2006 [Pia 2006].

4.2 Verifica del carattere frattale di marne, arenarie, ignimbriti e andesiti

I dati porosimetrici utilizzati per questa parte dello studio riguardano campioni prelevati in opera su monumenti della Sardegna, sia di epoca preistorica (Nuraghe Genna Maria di Villanovaforru: marne Mr, arenarie Ar e ignimbriti Ig), che Romano-Imperiale (anfiteatro di Nora-Pula, andesiti An).

La microporosità è valutata con la tecnica MIP. La D_f della distribuzione dimensionale dei pori è stata determinata secondo la procedura di Pfeifer e Avnir [1983].

La Tabella 4.2.1 illustra le caratteristiche dei campioni di materiale litico per i quali è chiaramente definito il carattere frattale dai rispettivi log-log plot.

Tabella 4.2.1 – Dati caratterizzanti le ignimbriti ed alcune marne del complesso nuragico di Genna Maria (Villanovaforru).

Campione	ε	Pendenza (R^2)	D_f	Range frattalità (μm)
Ig 1	0.31	-0.80 (0.99)	2.80	5.0 \div 0.003
Ig 2	0.56	-0.94 (0.90)	2.94	6.0 \div 0.009
Mr71	0.33	-0.40 (0.71)	2.40	0.5 \div 0.003
Mr31	0.11	-0.39 (0.98)	2.39	0.1 \div 0.002
Mr33	0.22	-0.35 (0.68)	2.35	0.2 \div 0.020
Mr12	0.48	-0.71 (0.96)	2.71	27.0 \div 0.020

In altri casi l'analisi condotta sui dati porosimetrici mostra una situazione di maggiore complessità nella quale, in sostanza, la frattalità è riferibile a singoli tratti, più o meno ampi, della distribuzione.

La Figura 4.2.1 riporta a titolo di esempio le caratteristiche porosimetriche di uno dei campioni di arenaria. Si osserva che in questo caso sono individuabili tre tratti rettilinei, di alto coefficiente di correlazione. In pressoché tutti i casi il calcolo della D_f dalle pendenze porta a dei risultati "non frattali".

Come si può notare, in questi casi il carattere frattale non è così limpidamente definibile come per i materiali precedentemente discussi in questo Capitolo. Si può parlare di frattalità, come del resto riconosciuto in numerosi casi discussi in letteratura, per alcuni tratti della distribuzione dimensionale dei pori piuttosto che per l'intero range.

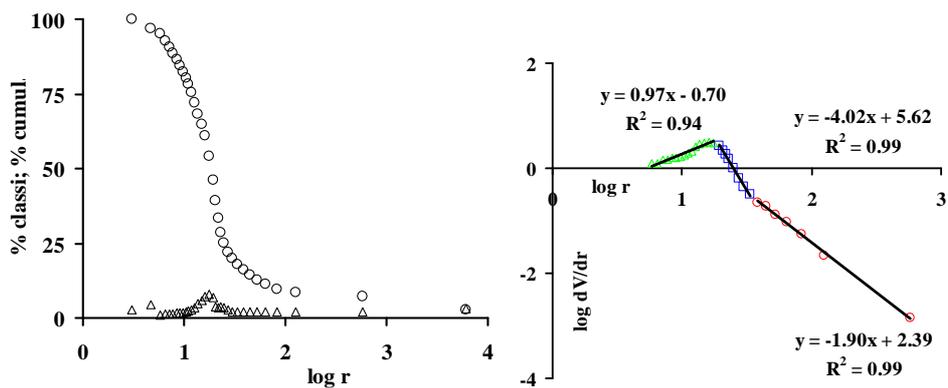


Figura 4.2.1 – Campione di arenaria Ar5, dati porosimetrici (distribuzione e curva cumulativa) e analisi frattale.

La Tabella 4.2.2 mostra i dati caratterizzanti quei materiali per i quali la frattalità può essere riconosciuta solo in un range (A, B, C) dell'intero intervallo.

Tabella 4.2.2 – Dati porosimetrici dei campioni di marne, andesiti e arenarie.

Campione	ε	Pendenza A (R^2)	Range A (μm)	Pendenza B (R^2)	Range B (μm)	Pendenza C (R^2)	Range C (μm)
Mr 73	0.19	-1.95 (0.98)	6.81 \div 0.100	-0.37 (0.94)	0.100 \div 0.0050	-	-
Mr 74	0.21	-1.69 (0.99)	6.81 \div 0.087	0.22 (0.75)	0.087 \div 0.0230	-0.38 (0.41)	0.023 \div 0.002
Mr 76	0.19	-1.79 (0.99)	8.33 \div 0.068	-0.26 (0.93)	0.068 \div 0.0055	-	-
Mr 11	0.24	-1.15 (0.99)	11.78 \div 0.010	-	-	0.35 (0.34)	0.010 \div 0.003
An 1	0.23	-2.81 (0.93)	2.03 \div 0.930	-0.14 (0.91)	0.930 \div 0.2500	0.37 (0.97)	0.250 \div 0.008
An 3	0.03	-1.59 (0.99)	4.99 \div 0.020	-	-	0.89 (0.86)	0.020 \div 0.003
An 4	0.02	-1.09 (0.98)	4.99 \div 0.007	-	-	-	-
An 5	0.18	-1.68 (0.97)	6.81 \div 0.120	-3.20 (0.78)	0.120 \div 0.053	1.16 (0.69)	0.053 \div 0.004
An 6	0.17	-1.8 (0.98)	4.99 \div 0.160	-2.68 (0.91)	0.160 \div 0.034	1.20 (0.74)	0.034 \div 0.006
An 7	0.17	-1.71 (0.99)	6.81 \div 0.290	-2.52 (0.99)	0.290 \div 0.057	0.89 (0.48)	0.057 \div 0.024
An 9	0.19	-1.99 (0.99)	6.81 \div 0.051	-	-	0.32 (0.16)	0.051 \div 0.006
An 12	0.23	-2.07 (0.98)	2.42 \div 0.030	-	-	1.03 (0.91)	0.030 \div 0.009
Ar2	0.12	-1.49 (0.99)	10.50 \div 0.100	-2.49 (0.99)	0.100 \div 0.037	0.45 (0.98)	0.004 \div 0.005
Ar3	0.14	-2.72 (0.96)	0.56 \div 0.051	-	-	0.03 (0.77)	0.051 \div 0.008
Ar4	0.18	-1.43 (0.98)	18.00 \div 0.110	-2.10 (0.99)	0.110 \div 0.030	0.14 (0.34)	0.030 \div 0.003
Ar5	0.14	-1.90 (0.99)	11.25 \div 0.036	-4.00 (0.99)	0.036 \div 0.019	0.97 (0.94)	0.019 \div 0.005
Ar6	0.13	-1.39 (0.98)	8.00 \div 0.030	-5.33 (0.98)	0.030 \div 0.020	0.77 (0.95)	0.020 \div 0.008
Ar7	0.19	-1.06 (0.99)	17.60 \div 0.120	-5.07 (0.98)	0.120 \div 0.041	0.74 (0.97)	0.041 \div 0.003

Negli intervalli dei raggi più piccoli (B e soprattutto C) si riscontrano dimensioni frattali canoniche.

Si osserva comunque che, al di là della frattalità, “la legge di potenza” è un’ottima rappresentazione della distribuzione dimensionale dei pori particolarmente nel range di quelli “grandi” e “intermedi”.

Anche questi dati sono stati presentati in [Pia 2006].

4.3 Verifica del carattere frattale di basalti vescicolari

Il basalto compatto, con una frazione di vuoti inferiori all'1%, è, tra le rocce comuni, probabilmente quella che presenta il valore della resistenza a compressione ed il modulo elastico più alti: oltre 300 MPa e oltre 100 GPa, rispettivamente [Pia 2004]. Ma i basalti di tipo vescicolare, con vuoti macroscopici che arrivano alla dimensione di alcuni centimetri, derivanti dallo sviluppo della fase gassosa (H_2O , CO_2 , etc.) del magma in stato semifluido, hanno prestazioni nettamente inferiori. Del resto gli antichi, in epoche nelle quali non si era ancora sviluppata la tecnologia del ferro ed esisteva solo una limitata disponibilità di utensili in rame e bronzo, potevano operare agevolmente la lavorazione solo di quest'ultimo tipo. In talune zone quali il Decan nella penisola Indiana, aree del Centro America e nel bacino del Mediterraneo significative estensioni della Turchia, della Sardegna e della Sicilia, i basalti sono largamente presenti e spesso utilizzati a fini edificatori e scultorei fin dalla preistoria. In Egitto sono state riconosciute alcune cave coltivate dalla IV alla VI Dinastia (Antico Regno); le applicazioni del materiale erano prevalentemente indirizzate alla realizzazione di pavimenti in costruzioni templari [Aston 2000]. Anche in Sardegna questa roccia è stata utilizzata fin dalla preistoria per la realizzazione di alcune imponenti opere di fortificazione quali, ad esempio, le strutture nuragiche di Barumini (Su Nuraxi, patrimonio dell'umanità UNESCO), di Orroli (Arrubiu) e di Abbasanta (Losa) [Webster 1996, Lilliu 2003].

La ricerca è stata condotta con campioni prelevati in tre aree archeologiche della Sardegna: 5 blocchi dall'area di Dorgali (denominazione D1-5), 6 dall'area di Villanovaforru (GM2-7), 8 da due differenti siti dall'area di Sardara (A1-4 e M1-4).

Alcuni esempi della microstruttura sostanzialmente compatta ed impervia, ma non esente da una certa frazione di microporosità dovuta all'imperfetta saldatura dei componenti cristallini con la fase amorfa, sono riportate nella Figura 4.3.1.

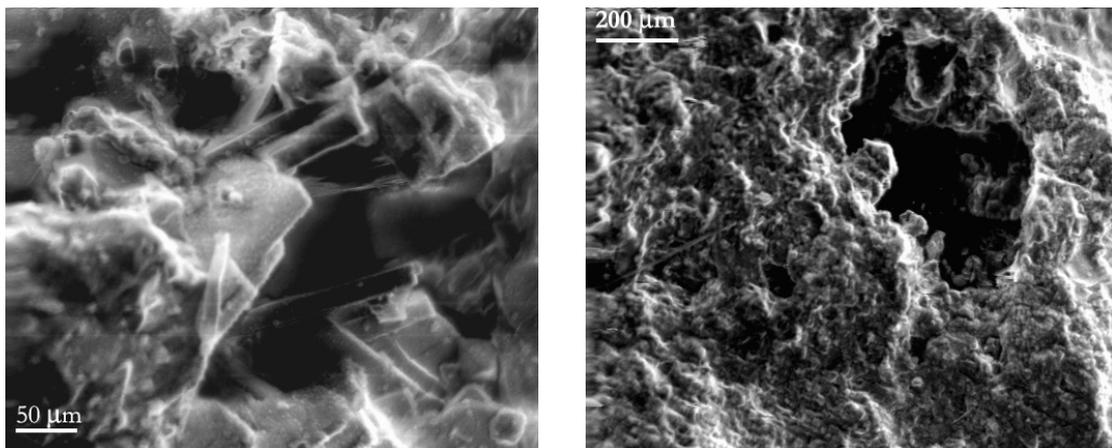


Figura 4.3.1 – Microstruttura della roccia basaltica (campioni GM2 e D2) [Pia 2004].

La Figura 4.3.2 riporta invece una tipica serie di sezioni macrografiche che mostrano la porosità vescicolare, macroscopica.



Figura 4.3.2 – La macroporosità in alcuni campioni di basalto vescicolare [Pia 2004].

Sono state effettuate determinazioni porosimetriche sia di microporosità MIP che di macroporosità tramite Analisi di Immagine (IA, nell'intervallo tra circa 80 μm e 10 mm) su campioni levigati, impregnati con cemento bianco per migliorare il contrasto poro vs. matrice. La Figura 4.3.3 mostra alcune delle sezioni preparate per l'esame ottico, mentre la Figura 4.3.4 riporta una fase dell'IA.

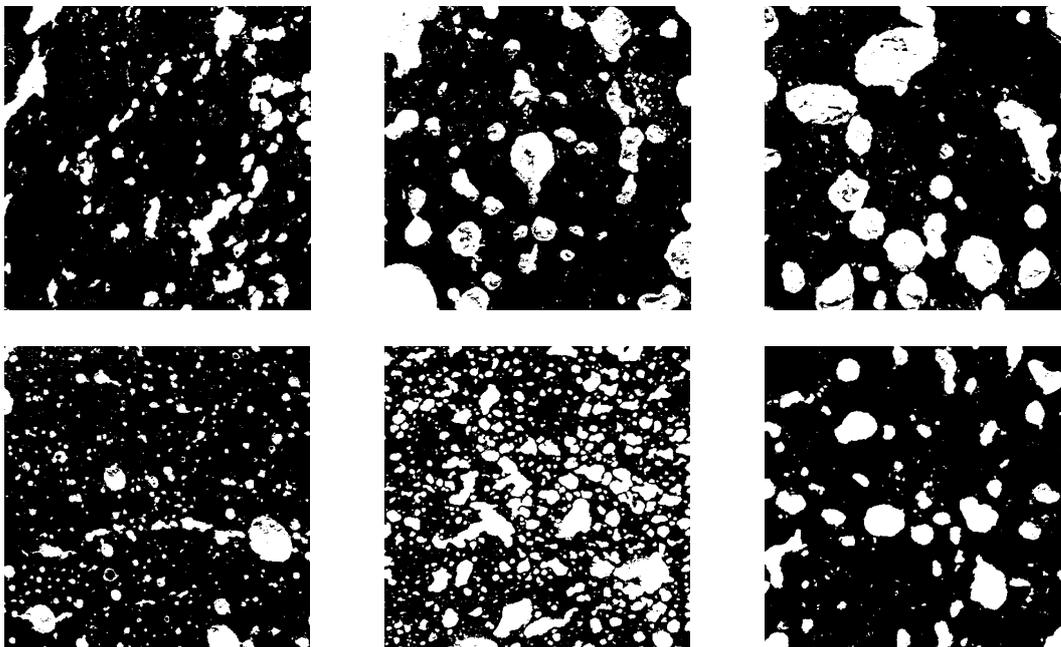


Figura 4.3.3 – Sezioni di basalto preparate per l'analisi di immagine.

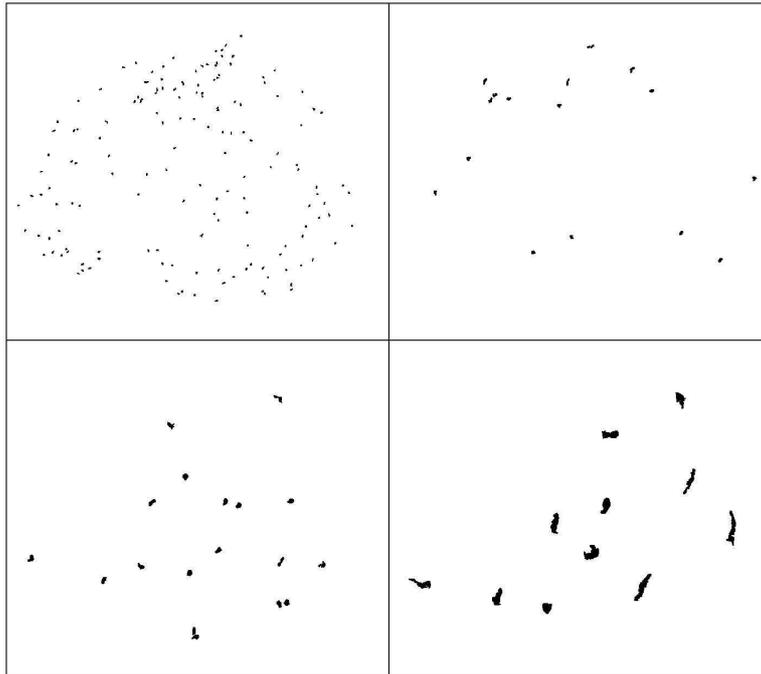


Figura 4.3.4 – Alcune classi della distribuzione dimensionale dei pori da analisi di immagine.

La tabella 4.3.1 riporta le caratteristiche porosimetriche dei campioni esaminati. SGB e SGP sono i pesi specifici di bulk e picnometrici. Tramite il loro confronto è possibile calcolare la frazione volumica dei pori ϵ_{SG} ; i valori sono compresi tra il 15 e il 35%. La microporosità acquisita tramite MIP ha valori tra il 2 e il 10% con una maggiore frequenza intorno al 6%. Aggiungendo questo dato ai valori complementari (per raggi maggiori di 0.08 mm) derivanti dall'Analisi di Immagine si ottengono le ϵ complessive che sono in larga parte in accordo con quelle determinate dalle misure di peso specifico.

In Figura 4.3.5 sono riportate alcune distribuzioni dimensionali dei pori ottenute con la tecnica MIP, mentre la Figura 4.3.6 riporta tali dati nel log-log plot.

Considerando congiuntamente la distribuzione dimensionale dei pori MIP (fino a circa 80 μm) e quella IA (da 80 μm) si possono ottenere diagrammi come quello mostrato in Figura 4.3.7. In questo caso la dimensione frattale, $D_f = 2.70$, per quanto il coefficiente di correlazione della retta sia inferiore a quelli ottenibili considerando singoli tratti del range, ricade nel campo di una canonica frattalità.

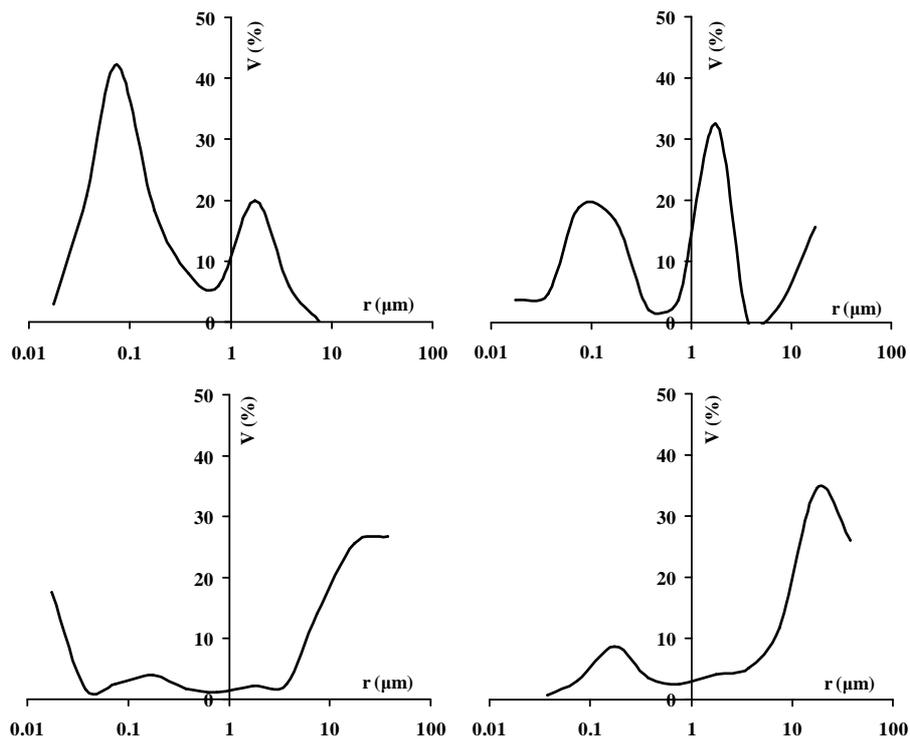


Figura 4.3.5 – Distribuzioni dimensionali dei pori (campioni D3, D4, M2 e A3).

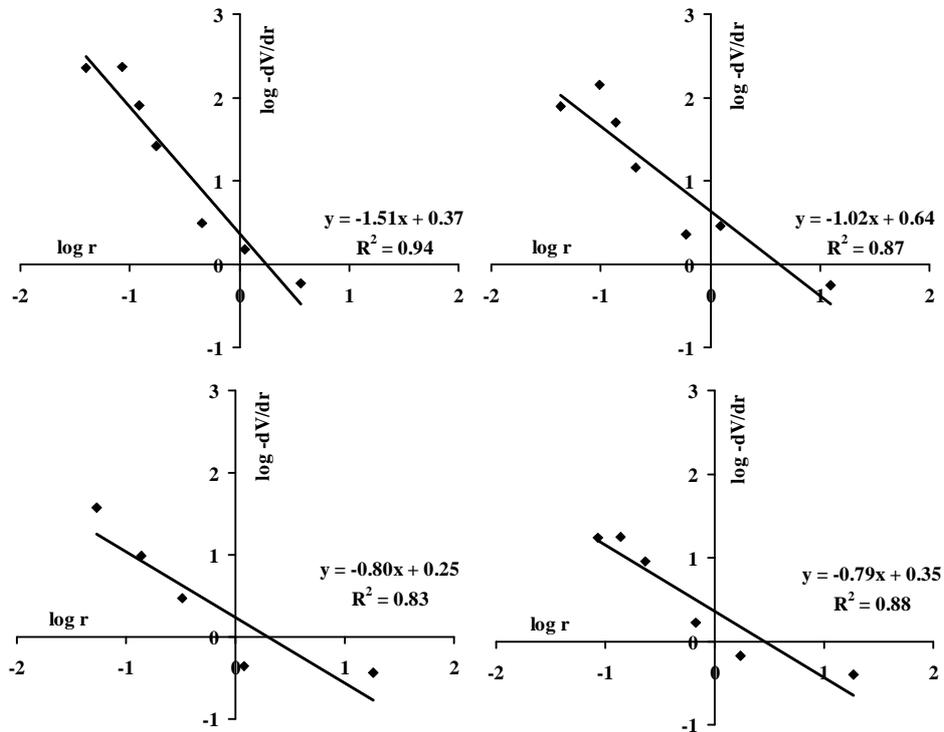


Figura 4.3.6 – Log-log plot dei dati MIP del basalto (campioni D3, D4, M2 e A3).

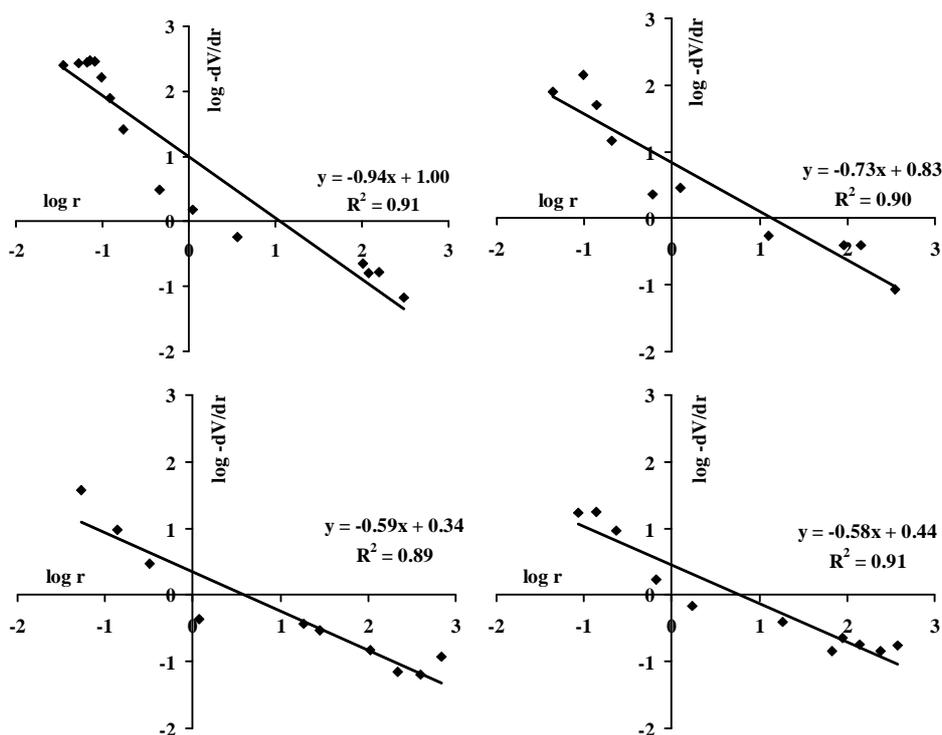


Figura 4.3.7 – Log-log plot della porosità MIP+IA (campioni D3, D4, M2 e A3).

Tabella 4.3.1 – Caratteristiche dei campioni di basalto vescicolare.

Campione	SG_B / SG_P (g/cm ³)	ϵ_{SG}	ϵ_{IA}	D_{FIA}	ϵ_{MIP}	D_{FMIP}
D1	2.38/2.90	0.18	0.14	3.66	0.06	3.10/3.31
D2	2.35/2.90	0.19	0.15	2.92	0.02	3.23
D3	2.50/2.93	0.15	0.12	2.99	0.07	3.62/3.51
D4	2.33/2.98	0.22	0.17	3.21	0.04	3.02
D5	2.03/2.99	0.32	0.25	3.89	0.05	2.89
GM2	2.07/2.86	0.28	0.25	3.22	0.06	-
GM3	1.87/2.86	0.35	0.26	2.95	0.05	2.74
GM4	1.78/2.48	0.28	0.27	2.55	0.05	2.61
GM5	2.21/2.88	0.23	0.25	2.93	0.05	2.96
GM6	2.02/3.02	0.33	0.20	3.06	0.10	3.28
GM7	2.16/2.85	0.29	0.23	2.78	0.06	-
A1	2.26/2.89	0.22	0.19	2.86	0.09	2.71
A2	1.95/2.89	0.32	0.31	3.16	0.06	-
A3	2.42/2.85	0.15	0.06	2.44	0.06	2.79
A4	2.39/2.82	0.15	0.06	2.82	0.06	2.95
M1	2.14/2.85	0.32	0.29	2.70	0.06	2.27
M2	2.18/2.78	0.25	0.20	2.60	0.07	2.79
M3	2.04/2.89	0.29	0.23	3.60	0.09	3.04
M4	2.02/2.86	0.29	0.15	2.47	0.08	3.17

Alcuni risultati conseguiti in questa ricerca sono presentati in [Atzeni 2008-a]

4.4 Verifica del carattere frattale di calcestruzzi isolanti

La serie dei dati porosimetrici MIP utilizzati in questa parte della ricerca è stata desunta dalla letteratura [Bouguerra 1998]. Il materiale è costituito dal 25% di cemento e dal 75% di argilla + aggregato di legno; entro quest'ultima porzione, l'aggregato di legno varia dal 10 al 30%. È considerata anche la struttura porosimetrica del legno, utilizzato

in pezzi di dimensione 3÷8 mm. Questi calcestruzzi sono stati studiati ai fini dell'impiego come isolanti termici utilizzando largamente materie prime naturali e a basso impatto energetico.

Il materiale può essere considerato come l'insieme di due componenti frattali, la matrice cementizia (CCM) e l'aggregato ligneo (WA), come si può vedere in Figura 4.4.1.

Il legno presenta una distribuzione dimensionale dei pori con un carattere frattale. La realizzazione del calcestruzzo, con l'introduzione di cemento, ma soprattutto di terra, modifica radicalmente la distribuzione dimensionale dei pori portando a nuove classi non solo verso il range dei pori più piccoli, attribuibili alla fase legante inorganica, ma anche verso i pori più grandi dovuti probabilmente a difficoltà nella completa occupazione degli spazi tra legante inorganico e aggregato organico. I dati sperimentali nel diagramma bi-log richiedono in questi casi di essere trattati necessariamente con due rette distinte e di queste solo quella rappresentativa dei pori più piccoli ha una pendenza che consente la valutazione di una dimensione frattale canonica (minore di 3) pur a fronte di un coefficiente di correlazione non particolarmente elevato.

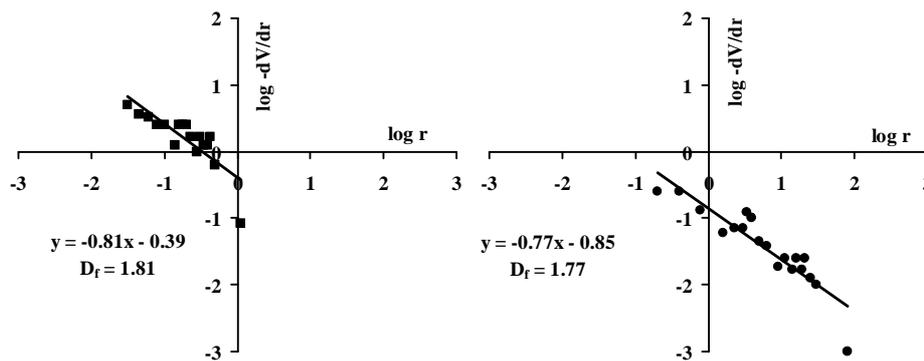


Figura 4.4.1 – Log-log plot per il calcolo di D_f dai dati MIP; sistemi: a sinistra CCM, a destra WA.

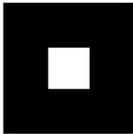
La Tabella 4.4.1 riporta i termini per una modellazione delle strutture della matrice cementizia e dell'inerte ligneo. In entrambi i casi si è ottenuta un'eccellente corrispondenza tra i valori sperimentali di ε e di D_f e quelli calcolati utilizzando insiemi costituiti da più unità frattali. Si sono, quindi, adottate due diverse unità frattali (n unità B per ogni unità A) del tipo "tappeto di Sierpinski" (paragrafo 2.8); per ottenere un predefinito valore di ε il numero di unità B è quindi esprimibile con la relazione di definizione della ε nel piano:

$$n = (A_{Ap} - \varepsilon \cdot A_A) / (\varepsilon \cdot A_B - A_{Bp}),$$

con A_A , A_B , A_{Ap} e A_{Bp} rispettivamente le aree totali e dei pori delle unità A e B.

Questo tipo di modellazione, oltreché interessante di per se, costituisce la procedura ordinaria che sarà adottata nel seguito (Capitolo 6-7-8) come fondamento per il calcolo di alcune grandezze fisiche legate alla porosità.

Tabella 4.4.1 – Dati sulla modellazione frattale di CCM e WA.

		CCM	WA
		$D_{f,exp} = 1.81$	$D_{f,exp} = 1.77$
1 Unità A 	D_f	1.89	1.63
	R_{max} (μm)	1.50	200
	iterazioni	2	5
	R_{min} (μm)	0.50	2.50
	ε (%)	10	68
n Unità B 	D_f	1.77	1.77
	n	30	190
	R_{max} (μm)	0.3	7.4
	iterazioni	5	4
	R_{min} (μm)	0.004	0.274
	ε (%)	39	13
Range porosimetrico	(μm)	1.5 \pm 0.004	200 \pm 0.274
ε_{exp} totale / ε_{cal} totale	(%)	49 / 49	82 / 82
D_f mediata		1.83	1.77

Per quanto, infine, concerne i calcestruzzi, derivanti dalle varie miscele di legante e inerte, si riscontra che le corrispondenti dimensioni frattali delle distribuzioni dimensionali dei pori presentano un andamento regolare, decrescente al ridursi della percentuale di WA: 100% WA $\rightarrow D_f = 2.77$, 30% WA $\rightarrow D_f = 2.68$, 25% WA $\rightarrow D_f = 2.63$, 20% WA $\rightarrow D_f = 2.57$, 10% WA $\rightarrow D_f = 2.49$, 0% WA $\rightarrow D_f = 2.44$.

4.5 Verifica del carattere frattale di materiali a base di terra

In letteratura si trovano numerose applicazioni della Geometria Frattale alla caratterizzazione dei suoli [Gimenez 1997, Millán 2003, Köhne 2009]. La terra però è anche un materiale da costruzione il cui utilizzo risale, per quanto concerne i ritrovamenti archeologici sino ad ora documentati, a circa il X secolo a.C. [Kemp 2000, Heathcote 1995]. La sua applicazione in larga scala è dovuta alla disponibilità della materia prima e ai processi costruttivi essenziali ed economici che ne conseguono. Per contro questo materiale ha notoriamente una resistenza al degrado molto ridotta rispetto ad altri quali i lapidei e le terrecotte, in particolare rispetto all'azione delle acque. Anche quando la pietra e la sua tecnologia di lavorazione erano note ed utilizzate, la terra era comunque impiegata sia in associazione alla stessa pietra (nelle murature come malta d'allettamento, come sigillante o come intonaco), sia nella realizzazione delle abitazioni nell'ambito dell'architettura minore (nelle coperture delle capanne in associazione a materiali vegetali, nell'intonaco, nei battuti pavimentali, con la tecnica dell'adobe e del pisè). Nel corso dei secoli l'utilizzo della terra si è progressivamente ridotto, per lo sviluppo di materiali alternativi di notevoli prestazioni in particolare i cementi idraulici, rimanendo una prerogativa dell'architettura dei paesi economicamente più poveri o delle realizzazioni del recente movimento della cosiddetta "bioarchitettura" anche nei paesi tecnologicamente più avanzati [Olotuah 2002, Jimenez 2006].

In questa parte della ricerca si mette in evidenza che materiali costituiti da una terra "as received" e da una serie di sistemi modificati con aggiunte di sabbia, cementi idraulici, calce, polimeri organici, finalizzate al miglioramento delle prestazioni tecnologiche [Ngowi 1997, Jimenez 2007], presentano una microstruttura porosa,

definita da misure MIP, che può essere interpretata in termini frattali. Attraverso il riconoscimento della frattalità è possibile inoltre elaborare un modello geometrico della microstruttura della terra.

I dati oggetto dell'elaborazione sono stati acquisiti con una sperimentazione originale condotta con una terra derivante da disfacimento di roccia basaltica (Dorgali, Sardegna Orientale). L'analisi termogravimetrica indica che il componente argilloso costituisce oltre l'85% del materiale. La diffrazione di raggi X mostra che i minerali argillosi sono caolinite, in larga prevalenza, e montmorillonite; altri componenti cristallini presenti sono bytownite e diopside.

Con l'utilizzo di sabbia quarzosa di frantumazione di granulometria 1÷2 mm sono stati confezionati dei provini prismatici di dimensioni iniziali 25 x 25 x 100 mm, che dopo 3 mesi di maturazione a condizione ambiente sono stati sottoposti a una serie di test fisico-meccanici e quindi a determinazione porosimetrica con la tecnica MIP.

La Tabella 4.5.1 riporta la composizione e le caratteristiche delle formulazioni sperimentate. Le aggiunte di additivi (cementi idraulici, calce e polimeri; denominazioni: A-G) rientrano tra quelle tradizionali o comunque sperimentate per il miglioramento, meccanico e di durabilità, del materiale base. Il contenuto d'acqua è stato regolato in modo tale da ottenere un'equivalente plasticità su tutti gli impasti. Le impregnazioni condotte su campioni di B rappresentano tecniche sperimentate per la conservazione dei ruderi o di oggetti in terra cruda di interesse archeologico (tavolette con scritte, etc.); il materiale impregnato con Paraloid B72 è denominato B+P, mentre quello impregnato con silicato di etile è indicato come B+T. Il trattamento termico di A a temperature tra 400 e 700 °C conferisce al materiale una buona stabilità rispetto all'azione disaggregante esercitata dal contatto permanente con l'acqua. I sistemi corrispondenti sono quelli denominati A400, A500, A600 e A700 [Atzeni 2008-a].

Tabella 4.5.1 – Composizione percentuale in peso dei materiali a base di terra (EA terra; W acqua; SA sabbia).

Campione	EA (%)	W (%)	SA (%)	Additivo aggiunto (%)
A	79.2	20.8	-	-
B	38.6	12.2	49.2	-
C	34.8	13.0	48.4	EN CEM IV, B: 3.80
D	34.4	14.0	47.8	EN CEM I: 3.82
E	34.8	12.9	48.4	Calce Idrata: 3.90
F	35.6	15.0	44.9	Pol. Acrilico, lattice: 4.50
G	38.9	11.0	49.2	Pol. NSF, idrosolubile: 0.90

La Figura 4.5.1 riporta le porosità e le distribuzioni dimensionali dei pori dei materiali oggetto dello studio (altre caratteristiche fisico-meccaniche sono presentate e discusse in [Atzeni 2008-b, Atzeni 2008-c]).

La distribuzione dimensionale del raggio dei pori del materiale A, nella cui composizione rientra la sola terra, si estende nell'intervallo dai μm ai nm, con un

massimo, poco pronunciato, a circa $0.3 \mu\text{m}$. La forte componente argillosa ed il tenore di acqua di impasto limitato al 20.8%, per consentire buone (per materiali di questo tipo) prestazioni a compressione (5 MPa), rendono conto di questo risultato. L'introduzione della sabbia in quantità di circa il 50% in peso, sistema B e successivi da esso derivati, comporta un drastico spostamento della distribuzione dimensionale dei pori verso quelli di dimensione di alcune decine di μm ed un aumento del 50% della stessa frazione volumica dei vuoti. Il primo effetto è legato alla dimensione dei grani di sabbia ed al loro "bagnamento" da parte della pasta legante argillosa, mentre il secondo è anche associato alla ridotta capacità di compattazione che lo scheletro sabbioso ora ostacola efficacemente (il ritiro dimensionale lineare, per la riduzione del quale l'aggiunta dell'aggregato è una importante ragione pratica, è sceso drasticamente: 6% vs. 1%).

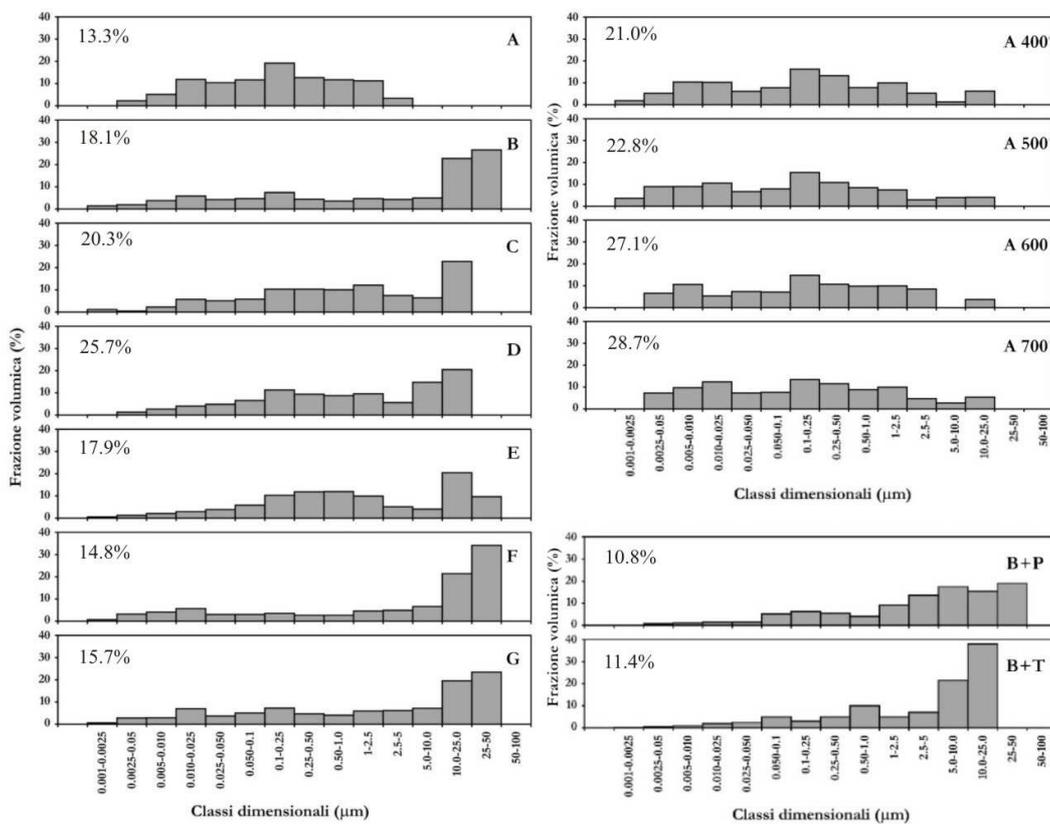


Figura 4.5.1 – Distribuzione dimensionale MIP dei pori dei sistemi a base di terra.

Distribuzioni molto simili a B presentano i materiali realizzati aggiungendo polimeri organici all'impasto, F e G. La sostituzione di parte della terra con i cementi o la calce porta invece ad una distribuzione dimensionale che pur spostata verso le classi dimensionali di alcune decine di μm , si caratterizza anche per un "duomo" simile a quello presente in A, seppure con massimo verso $0.5 \div 1 \mu\text{m}$. È quindi evidente che queste polveri reattive (particolarmente D, cemento portland di alta resistenza), portano alla formazione e alla sovrapposizione di nuove componenti porosimetriche.

Il trattamento termico di A induce una lieve modificazione della distribuzione dimensionale dei pori più fini, alla sinistra del massimo, a fronte di un marcato aumento

della frazione volumica dei vuoti, a partire dai 400 °C, in associazione sia alla combustione del materiale organico, probabilmente presente nella materia prima, che della trasformazione della caolinite in metacaolinite, per perdita di acqua di costituzione.

La distribuzione porosimetrica dei materiali B impregnati è caratterizzato dal riempimento delle frazioni di pori più sottili, evidentemente a causa della deposizione di gel di silice e del polimero acrilico, e quindi da una riduzione della stessa porosità totale che scende a valori inferiori a quelli di A. Riportando i dati sperimentali delle distribuzioni in un diagramma bi-log, due esempi sono mostrati in Figura 4.5.2, si ottengono in pressoché tutti i casi delle rette, estese sull'intero range delle dimensioni, con coefficienti di correlazione prossimi a 1 (Tabella 4.5.2).

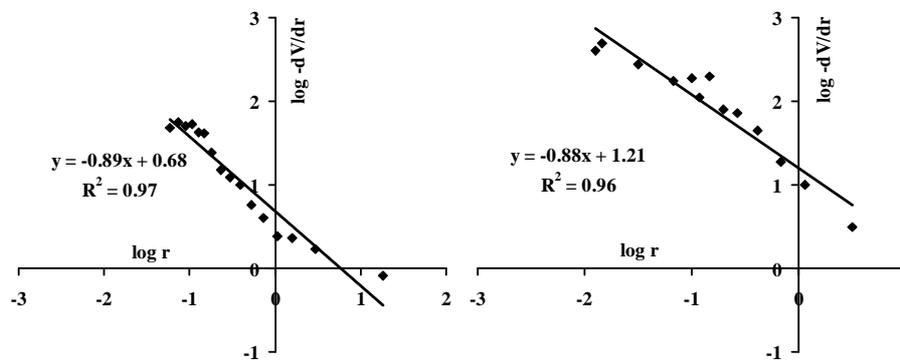


Figura 4.5.2 – Log-log plot dei dati MIP di B+P e B+T.

Tabella 4.5.2 – Dati dal diagramma bi-log; intero range della distribuzione.

Campione	Pendenza	D_f	Coefficiente di correlazione
A	-0.96	2.96	0.97
B	-0.91	2.91	0.98
C	-0.90	2.90	0.98
D	-0.94	2.94	0.98
E	-0.83	2.83	0.97
F	-0.92	2.92	0.98
G	-0.91	2.91	0.98
A400	-1.07	≈ 3	0.98
A500	-1.12	≈ 3	0.98
A600	-1.20	≈ 3	0.99
A700	-1.10	≈ 3	0.99
B+P	-0.88	2.88	0.96
B+T	-0.89	2.89	0.97

I valori della pendenza portano, con l'eccezione dell'intera serie dei materiali trattati termicamente, a valori di D_f ($= 2 - \text{pendenza}$) nell'intervallo $2 \div 3$, e quindi tali da poter essere formalmente considerati come indicatori di un carattere frattale. Il materiale A ha il valore più alto, in accordo al prevalente contenuto di argilla, come riscontrato dai dati di letteratura dove si trova anche che i grani di quarzo portano a dimensioni frattali basse e prossime a 2 [Gimenez 1997]. Infatti anche nel nostro caso i materiali come B ed i suoi derivati per aggiunta presentano valori di D_f inferiori ad A. Quelli più bassi sono presentati dai sistemi impregnati per via del riempimento delle frazioni più fini dei vuoti e dello smoothing complessivo della microstruttura.

La serie dei materiali derivati da A per trattamento termico hanno però pendenze che porterebbero a D_f maggiori di 3, cosa geometricamente incompatibile anche se ciò potrebbe essere interpretato come conseguenza dell'errore sperimentale su dati "prossimi al valore limite 3", giustificato fisicamente dall'ulteriore aumento di scabrezza della microstruttura conseguente alla decomposizione dei cristalli di caolinite.

La Figura 4.5.3 riporta i diagrammi bi-log di alcuni esempi in cui la scissione in due range consente di distinguere due pendenze differenti e di riconoscere un range a carattere chiaramente frattale ($2 < D_f < 3$) anche laddove prima non era ben definito, come nei sistemi trattati termicamente.

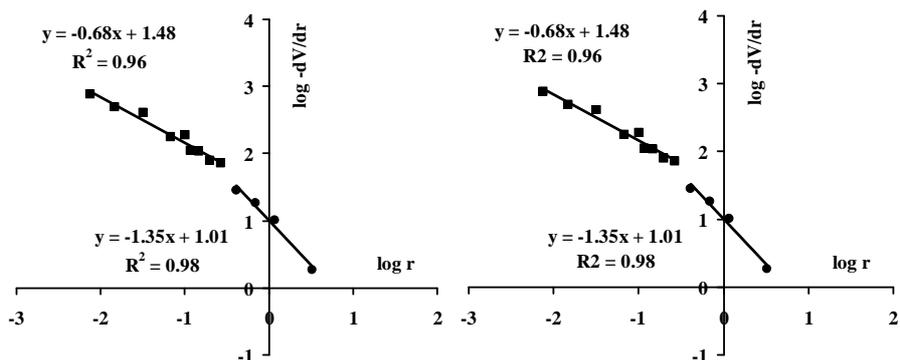


Figura 4.5.3 – Esempi di log-log plot per la determinazione della D_f , sistemi A e A500.

La Tabella 4.5.3 riporta l'indicazione degli intervalli nei quali è possibile riconoscere la frattalità per i diversi materiali. Generalmente il tratto frattale è quello corrispondente all'intervallo dei pori "piccoli", a partire da una frazione di micron. Solo il sistema B presenta due tratti consecutivi assumibili come frattali, compreso quello corrispondente all'insieme dei pori "grandi". Nei sistemi F e G, la cui distribuzione è molto simile a quella di B, la frattalità è riconoscibile solo nel range dei pori "grandi". I sistemi trattati termicamente presentano una D_f superiore a quella del materiale base A probabilmente, come precedentemente osservato, in seguito alla creazione di nuova "scabrezza" conseguente alla modificazione termicamente indotta nella struttura della caolinite.

In questa parte della ricerca viene proposto un modello originale (denominato P's) con una componente frattale costruita non con una procedura sottrattiva da un blocco iniziale solido (es. spugna di Menger o tappeto di Sierpinpinski, come nei paragrafi 4.1 e 4.4), ma per aggregazione successiva di componenti granulari.

Il materiale terra è costituito dall'aggregazione di particelle solide di differente composizione mineralogica e soprattutto caratterizzate da una granulometria che si estende per 5 o 6 ordini di grandezza, dalle dimensioni nanometriche a quelle centimetriche. La morfologia di queste particelle varia dall'arrotondata e subangolare di quelle maggiori, sabbie e limo (a parte le situazioni nelle quali è presente una significativa frazione micacea e quindi lamellare), alla piattaforme che caratterizza il componente argilloso [Tarafdar 1998, Millán 2003, Lian 2004]. L'aggregazione di questi componenti solidi, lascia un complementare sistema di vuoti, tra di loro connessi e comunicanti, di ampia distribuzione dimensionale. Il modello qui proposto è sviluppato su due livelli: una unità di base di dimensione caratteristica 2 mm che porta

in se una microstruttura porosa frattale ed un aggregato di queste unità a carattere non frattale.

Tabella 4.5.3 – Dati porosimetrici sperimentali del range frattale.

Campione	range (μm)	ε	D_f
A	0.3 ÷ 0.008	0.09	2.68
B	18 ÷ 0.4	0.11	2.54
	0.3 ÷ 0.02	0.07	2.88
C	0.4 ÷ 0.04	0.08	2.68
D	0.4 ÷ 0.06	0.10	2.77
E	0.7 ÷ 0.02	0.09	2.57
F	18 ÷ 0.6	0.11	2.50
G	18 ÷ 0.4	0.10	2.90
A400	0.4 ÷ 0.02	0.14	2.73
A500	0.4 ÷ 0.03	0.16	2.76
A600	0.4 ÷ 0.20	0.06	2.72
A700	0.4 ÷ 0.05	0.19	2.72
B+P	18 ÷ 0.02	0.11	2.89
B+T	18 ÷ 0.02	0.11	2.89

Come mostrato nella Figura 4.5.4 l'unità di base è costituita in sezione da un dodecagono (di lato l_1) di dimensione massima 2 mm nel quale a sua volta sono stati inscritti 19 dodecagoni di lato l_2 ($l_1/l_2 = 4.73$). Un sistema così concepito lascia una geometria di vuoti costituita da triangoli e da stelle. Queste ultime vengono parzialmente occluse da una sezione quadrata centrale (solido). In tal modo tutti i vuoti presenti hanno sezione triangolare.

Per semplificare la trattazione della geometria dei vuoti si assume che questa struttura si sviluppi regolarmente per un'altezza di 2 mm, che diventa in tal modo la lunghezza standard dei pori, qualunque sia la loro dimensione trasversale. La frattalità e l'aderenza alle strutture reali viene sviluppata iterando, dodecagono per dodecagono, la struttura ora descritta su scale progressivamente più piccole. La Figura 4.5.4 riporta il caso in cui 7 dodecagoni su 19 siano reiterati; la corrispondente dimensione frattale è 2.26 (altri casi: 10 dodecagoni/19, $D_f = 2.48$; 11/19 $D_f = 2.55$; 12/19, $D_f = 2.60$).

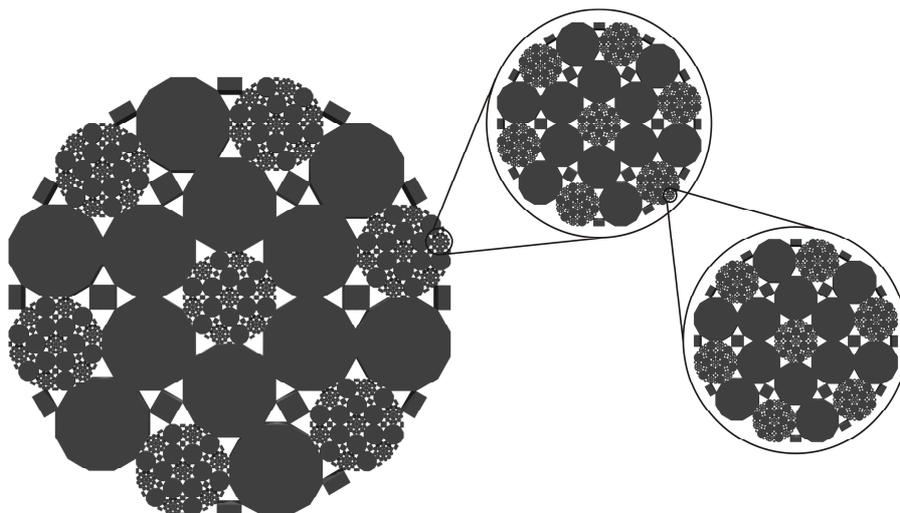


Figura 4.5.4 – Modello di struttura frattale (P's) dei materiali a base di terra.

La dimensione trasversale dei pori, in termini di raggio (secondo l'equazione di Washburn utilizzata nella tecnica MIP), è stata valutata come raggio della circonferenza che ha la medesima area del poro di sezione triangolare.

Confrontando i dati sperimentali di Tabella 4.5.4 con i dati derivanti dal modello di Menger (M's) e quello qui proposto (P's) si ottiene che quest'ultimo costituisce un simulatore più efficace (oltreché richiamare seppur in maniera schematizzata l'effettiva struttura fisica del materiale). In particolare, M's porta ad una sopravvalutazione della frazione volumica dei vuoti calcolata nel caso in cui sia necessario considerare le classi di pori di maggiori dimensioni.

Tabella 4.5.4 – Caratteristiche porosimetriche e frattali delle distribuzioni reali e teoriche.

Campione	M's		P's	
	ϵ	D_f	ϵ	D_f
A	0.10	2.68	0.07	2.70
B	0.17	2.50	0.13	2.65
	macro 0.11	2.89	0.07	2.82
C	0.11	2.68	0.10	2.65
D	0.15	2.77	0.12	2.74
E	0.14	2.58	0.05	2.54
F	0.31	2.52	0.10	2.48
G	0.23	2.89	0.09	2.89
A400	0.16	2.72	0.12	2.75
A500	0.18	2.77	0.17	2.79
A600	0.10	2.72	0.06	2.78
A700	0.13	2.72	0.21	2.78
B+P	0.46	2.85	0.09	2.89
B+T	0.46	2.85	0.09	2.89

Questi risultati sono oggetto della pubblicazione in [Atzeni 2008-c].

Riferimenti Bibliografici del Capitolo 4

- Aston B., Harrell J.A., Shaw I. (2000) Stone. In: Nicholson P.T. and Shaw I., editors, *Ancient Egyptian Materials and Technology*, Cambridge University Press, Cambridge, 5–20.
- Atzeni C., Sanna U., Spanu N. (2006) Some mechanisms of microstructure weakening in high-porous calcareous stones, *Materials and Structures* 39, 525–531.
- Atzeni C., Pia G., Sanna U., Spanu N. (2008-a) A fuzzy model for classifying mechanical properties of vesicular basalt used in prehistoric buildings, *Materials Characterization* 59, 606–612.
- Atzeni C., Pia G., Sanna U., Spanu N. (2008-b) Surface wear resistance of chemically or thermally stabilized earth-based materials, *Materials and Structures* 41, 751–758.
- Atzeni C., Pia G., Sanna U., Spanu N. (2008-c) A fractal model of the porous microstructure of earth-based materials, *Construction and Building Materials* 22, 1607–1613.
- Bouguerra A., Ledhem A., de Barquin F., Dheilily R.M., Quéneudec M. (1998) Effect of microstructure on the mechanical and thermal properties of lightweight concrete prepared from clay, cement, and wood aggregates, *Cement and Concrete Research* 28, 1179–1190.
- Gimenez D., Perfect E., Rawls W.J., Pachepsky Y. (1997) Fractal models for predicting soil hydraulic properties: a review, *Engineering Geology* 48, 161–183.
- Heathcote K.A. (1995) Durability of earthwall buildings, *Construction and Building Materials* 9, 185–189.
- Jiménez Delgado M.C., Cañas Guerriero I. (2006) Earth building in Spain, *Construction and Building Materials* 20, 679–690.
- Jiménez Delgado M.C., Cañas Guerriero I. (2007) The selection of soil for unstabilised earth building: a normative review, *Construction and Building Materials* 21, 237–251.
- Kemp B. (2000) Soil (including mud-brick architecture). In: Nicholson P.T., Shaw I., editors. *Ancient Egyptian Materials and Technology*, Cambridge University Press, Cambridge, 79–103.
- Köhne J.M., Köhne S., Šimůnek J. (2009) A review of model applications for structured soils: a) Water flow and tracer transport, *Journal of Contaminant Hydrology* 104, 4–35,
- Lian T.L., Radhakrishnan P., Daya Sagar B.S. (2004) Morphological decomposition of sandstone pore-space: fractal power-laws, *Chaos Solitons & Fractals* 19, 339–346.
- Lilliu G. (2003) *La Civiltà dei Sardi, dal Paleolitico all'Età dei Nuraghi, Il Maestrale e RAI ERI*, Nuoro e Torino.
- Millán H., González-Posada M., Aguilar M., Domínguez J., Céspedes L. (2003) On the fractal scaling of soil data; Particle-size distributions, *Geoderma* 117, 117–128.
- Ngowi A.B. (1997) Improving the traditional earth construction: a case study of Botswana, *Construction and Building Materials* 11, 1–7.
- Olotuah A.O. (2002) Recourse to earth for low-cost housing in Nigeria, *Building Environmental* 37, 123–129.
- Pfeifer P., Avnir D. (1983) Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces, *Journal of Chemical Physics* 79, 3558–3565.

Pia G. (a.a. 2004/2005) La Roccia Basaltica nelle Costruzioni Nuragiche. Caratterizzazione Microstrutturale e Tecnologica & Aspetti di Archeologia Sperimentale, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Cagliari, relatore: Sanna U.

Pia G., Sanna U., Spanu N. (2006) Verifica del carattere frattale della porosità dei materiali da misure di intrusione forzata di mercurio, Atti (cd) dell'8° Convegno Nazionale AIMAT, Palermo.

Tarafdar S., Roy S. (1998) A growth model for porous sedimentary rocks, *Physica B* 254, 28–36.

Webster G.S. (1996) *A Prehistory of Sardinia, 2300-500 BC*, Sheffield Academic Press, Sheffield.

5

Serie di Frattali come simulatori della distribuzione dimensionale dei pori

La ricerca precedentemente condotta (Capitolo 4) ha portato a riconoscere che classi di materiali di grande interesse tecnologico presentano una microstruttura porosa che non può essere considerata Frattale. In situazioni come questa, alcuni ricercatori insistono nel forzare l'applicazione della frattalità, introducendo concetti di dubbio significato quali: dimensioni frattali superiori a 3, dimensioni frattali medie, correlazioni apparentemente soddisfacenti perché su rappresentazioni bi-log, etc.

In realtà, talvolta è la struttura fisica dei materiali che non è autosimilare su più ordini di grandezza e quindi non può esserlo neppure la sua rappresentazione geometrica. L'approccio modellistico, sviluppato in questo Capitolo, prevede invece che in questi casi una combinazione di unità frattali, facilmente gestibili in quanto caratterizzate dal principio di base dell'autosimilarità su diversi ordini di grandezza della dimensione dei pori, possa efficacemente simulare la frazione volumica dei vuoti e la loro distribuzione dimensionale. Questo diventa quindi un valido supporto per ottenere delle correlazioni con caratteristiche tecnologiche e macroscopiche, quali la permeabilità, la trasmissione del calore per conduzione e le resistenze meccaniche, che saranno sviluppate rispettivamente nei Capitoli 6, 7 e 8.

I materiali qui considerati sono: carburo di silicio, cementi idraulici e itria stabilizzata con zirconia.

5.1 SiC a porosità medio-alta

L'adozione di modelli geometrici Frattali “semplici”, i più noti dei quali sono efficacemente esemplificati e rappresentati dalla spugna di Menger e dal tappeto di Sierpinski, presentano nella pratica alcuni inconvenienti. Tra questi i due più gravi sono la successione della dimensione dei pori che conta solo pochi termini per ogni decade e la distribuzione dei volumi concentrata verso la classe di raggio maggiore.

In questo paragrafo della ricerca si mostra come l'utilizzo di una serie di unità frattali interconnesse (Intermingled Fractal Units, IFU) possa portare ad un'efficiente rappresentazione delle caratteristiche porosimetriche di un'ampia gamma di ceramici a base di SiC ad alta porosità, realizzati con differenti tecniche.

È noto che la produzione industriale del SiC data ad oltre 100 anni. Dapprima essa era prevalentemente concentrata a sfruttarne la durezza “da diamante” e successivamente le caratteristiche refrattarie. Ma negli ultimi decenni sono diventate oggetto di ampia ricerca e di sviluppo industriale tutte le sue eccellenti proprietà. In particolare, la stabilità ad altissime temperature e la resistenza ai fluidi aggressivi rende ora di grande interesse lo sviluppo di SiC con porosità tra il 40 e l'80% per applicazioni quali filtri, catalizzatori, accumulatori di calore, etc. [Morancais 2003, Kaul 2006, Agrafiotis 2007, Ding 2007, Eom 2007].

I dati sperimentali porosimetrici utilizzati nelle elaborazioni seguenti sono desunti dalla letteratura più recente [Morancais 2003, Eom 2007]; in tutti i casi essi sono derivanti da misure di intrusione forzata di mercurio.

Consideriamo come tipico “modello semplice” la spugna di Menger. La necessità di avere un modello caratterizzato da un maggior numero di dimensioni dei pori per decade rende pressoché obbligata la scelta di utilizzare congiuntamente più unità frattali, FU, caratterizzate da valori di raggio massimo tra loro discosti, pur mantenendo lo stesso fattore di scaling, ad esempio 1/3, ma non necessariamente le diverse unità devono avere la stessa D_f .

Una prima modifica sul modello frattale di Menger finalizzata ad acquisire una più ampia capacità di simulazione può prevedere, infatti, che soltanto alcuni sub-cubi siano iterati (N_{unit_iter}), mentre altri siano esclusi dal processo (N_{sfe}). In questo caso la D_f è data da:

$$D_f = \frac{\log N_{unit_iter}}{\log N},$$

mentre la frazione volumica dei vuoti, essendo i il numero delle iterazioni, è espressa da:

$$\varepsilon = \sum_i \left[(N_{unit_iter})^{i-1} \cdot \frac{N_{sfe}}{(N^3)^i} \right].$$

Il modello è, infine, assemblato considerando un numero n di ciascuna FU. È presumibile che tale valore di n che determina in larga parte il volume delle classi dimensionali debba essere molto alto in corrispondenza dei massimi della distribuzione che si intende simulare.

La Figura 5.1.1 riassume qualitativamente gli elementi essenziali delle diverse unità FU e delle loro relazioni nella costruzione di un'ipotetica distribuzione dimensionale dei pori caratterizzata ad esempio da due massimi distinti.

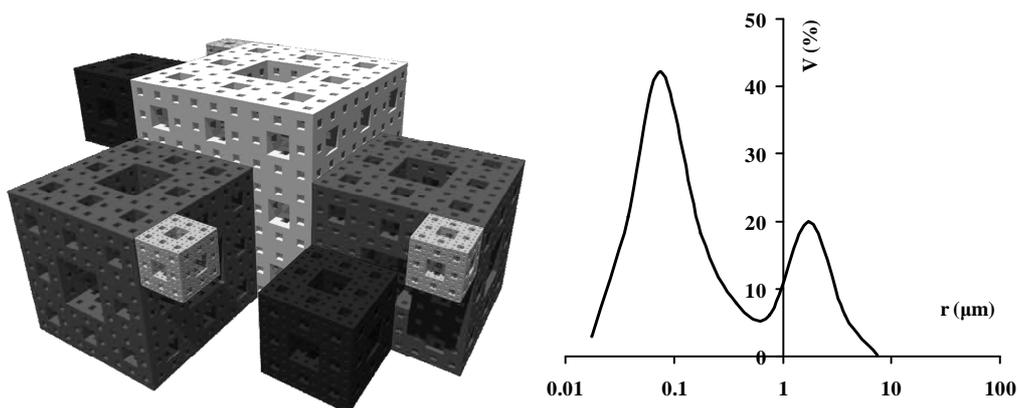


Fig. 5.1.1 – Schema dei termini di un generico modello IFU e simulazione della sua distribuzione dimensionale.

Distribuzioni dimensionali della porosità con una forma a campana, e quindi con un unico valore di massimo, caratterizzano i campioni di SiC discussi da Morançais [2003]. Sono stati elaborati i dati relativi a tre sistemi con valori del raggio del massimo corrispondente a 1, 4 e 10 μm (Figure 4, 5, 6 di [Morançais 2003]), qui denominati M1, M4 ed M10.

Nel $\log r$ vs. $\log(-dV/dr)$ plot, secondo la procedura di Pfeifer e Avnir [1983], i dati sperimentali si correlano secondo due rette distinte che si intersecano in corrispondenza del massimo della distribuzione, come riportato nella Fig. 5.1.2. Secondo l'interpretazione corrente, la pendenza di queste rette è correlata alla dimensione frattale ($D_f = 2 - \text{pendenza}$) della microstruttura porosa. In questo caso i valori di “ D_f ” sono però in prevalenza fuori dall'intervallo canonico ($2 \leq D_f \leq 3$).

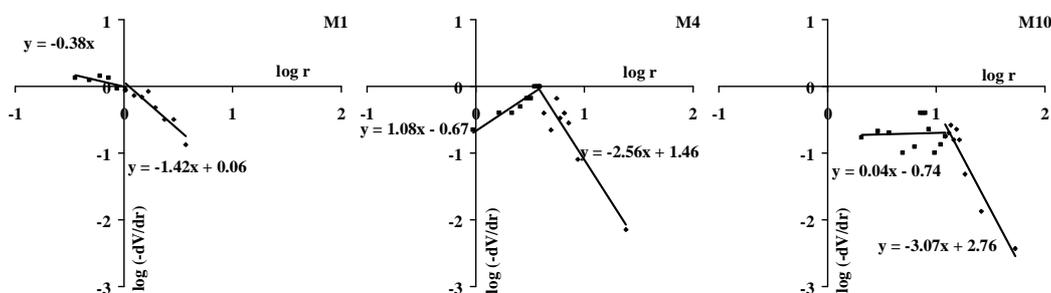


Fig. 5.1.2 – Log-log plot dei dati sperimentali MIP dei sistemi M1, M4 ed M10.

Per modellare un IFU adeguato ai materiali in esame si sono adottate tre unità (FU1, FU2 e FU3) e la Tabella 5.1.1 riporta i loro parametri caratterizzanti. Nella costruzione del modello ogni FU è ripetuta un numero n di volte. Così, la simulazione della microstruttura porosa di M4 è costituita dall'intermingling di una FU1 con raggio massimo $\Lambda = 38 \mu\text{m}$, tre FU2 con $\Lambda = 26 \mu\text{m}$ e trentamila FU3 con $\Lambda = 3 \mu\text{m}$; con le D_f pari a 2.26. Si noti che le trentamila unità FU3 occupano un volume globale di "solo" 15 volte quello occupato da 1 unità FU1. Il numero di raggi di pori compresi tra $38 \mu\text{m}$ e circa 2 nm è di 26.

Tabella 5.1.1 – I parametri dei modelli IFU per M1, M4 ed M10.

		M1	M4	M10
FU1	$\Lambda, \mu\text{m} (n)$	22 (1)	38 (1)	75 (1)
	$D_f (N_{sfe})$	2.40 (1)	2.26 (12)	2.10 (12)
FU2	$\Lambda, \mu\text{m} (n)$	15 (1)	26 (3)	55 (5)
	$D_f (N_{sfe})$	2.40 (13)	2.26 (12)	2.10 (13)
FU3	$\Lambda, \mu\text{m} (n)$	1 (37k)	3 (30k)	5 (80k)
	$D_f (N_{sfe})$	2.40 (13)	2.26 (15)	2.10 (15)
$\epsilon_{\text{calo}} / \epsilon_{\text{exp}}$		0.80/0.78	0.89/0.86	0.82/0.80

La qualità della simulazione è valutata dalla corrispondenza tra la distribuzione dimensionale e la frazione volumica dei vuoti calcolate dal modello contro quelle sperimentali. La Tabella 5.1.1 mostra l'eccellente accordo tra le ϵ , mentre la Figura 5.1.3 evidenzia la buona capacità del modello di simulare anche la distribuzione dimensionale dei pori.

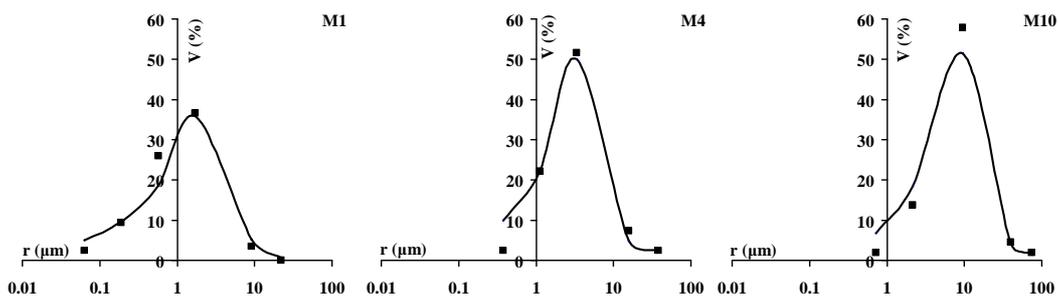


Fig. 5.1.3 – Distribuzioni dimensionali sperimentali (punti) e derivanti dal modello (curva) per i ceramici M1, M4 e M10.

Altri ricercatori ottengono SiC ad alta porosità con una distribuzione dimensionale dei pori caratterizzata dalla presenza di più massimi. I materiali di Eom [2007] qui considerati sono quelli caratterizzati dalla temperatura di sinterizzazione di 1800, 1850, 1900 e 1950°C, di seguito indicati con le sigle E80, E85, E90 ed E95.

Anche in questo caso non è definibile sui dati sperimentali riportati nel log-log plot una vera dimensione frattale, vedi Figura 5.1.4. Non è tuttavia opportuno introdurre, come riscontrabile anche recentemente in letteratura [Zhang 2006, Mahamud 2007], un concetto quale quello di dimensione frattale “media” o “ibrida” che riguarda l’intero range della distribuzione dimensionale anche se alcuni dei plot delle Figure 5.1.2 e 5.1.4 consentirebbero di ottenere delle rette di correlazione, estese sull’intero range di distribuzione dei pori, che su diagramma bilogarithmico presenterebbero dei coefficienti di correlazioni prossimi a 1 e delle pendenze che porterebbero a dimensioni frattali comprese o poco discoste dall’intervallo canonico. Ad esempio il sistema M1 avrebbe $D_{f\text{ medio}} = 2.63$ con coefficiente di correlazione = 0.85, mentre E90 avrebbe $D_{f\text{ medio}} = 3.10$ con coefficiente di correlazione = 0.97.

Tuttavia, anche in questo caso, la simulazione della microstruttura può ancora essere attuata considerando un IFU. La maggiore complessità della porosità è stata quindi simulata utilizzando cinque FU. La Tabella 5.1.2 presenta i parametri dei modelli utilizzati per la simulazione e l’ottimo accordo tra le frazioni volumiche dei vuoti, sperimentali e calcolate dal modello, mentre la Figura 5.1.5 mostra la buona capacità di questo nel simulare anche la distribuzione dimensionale dei pori.

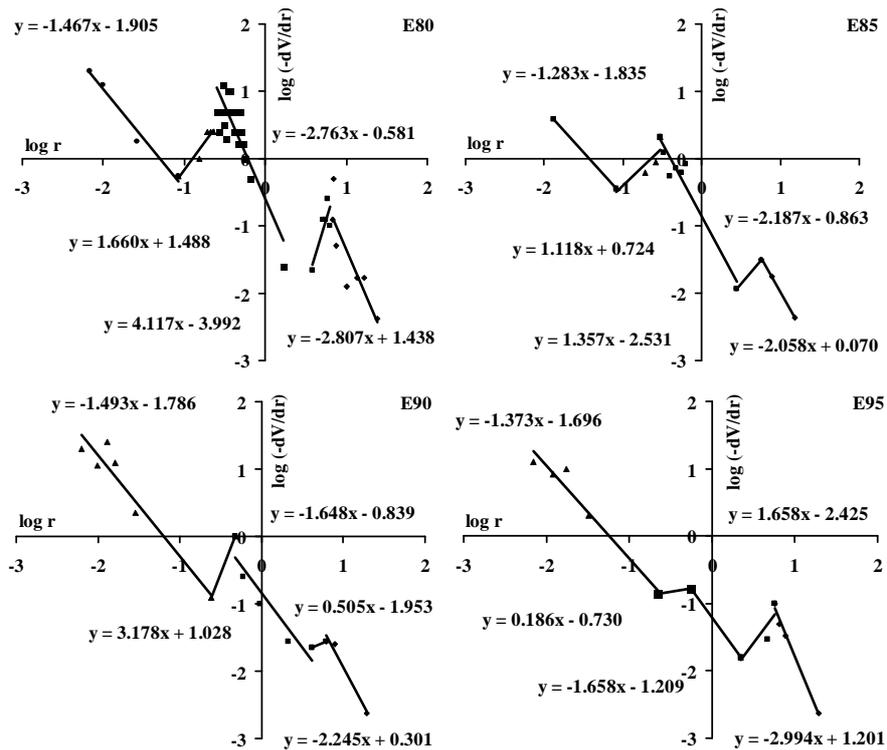


Figura 5.1.4 – Log-log plot dei ceramici E80, E85, E90 e E95.

Tabella 5.1.2 – I parametri dei modelli IFU per E80, E85, E90 e E95.

		E80	E85	E90	E95
FU1	Λ , μm (n)	30 (1)	30 (1)	30 (1)	30 (1)
	D_f (N_{sfe})	2.89 (2)	2.89 (2)	2.89 (2)	2.89 (2)
FU2	Λ , μm (n)	28 (5)	28 (5)	28 (3)	28 (3)
	D_f (N_{sfe})	2.93 (1)	2.85 (3)	2.73 (1)	2.93 (1)
FU3	Λ , μm (n)	3 (3k)	3 (4k)	3 (1.8k)	3 (1.4k)
	D_f (N_{sfe})	2.10 (17)	2.40 (13)	2.18 (15)	2.26 (15)
FU4	Λ , μm (n)	0.3 (11M)	0.3 (20M)	0.3 (3.3M)	0.3 (1.7M)
	D_f (N_{sfe})	2.10 (12)	2.10 (8)	2.40 (13)	2.33 (10)
FU5	Λ , μm (n)	0.1 (110M)	0.1 (100M)	0.1 (150M)	0.1 (300M)
	D_f (N_{sfe})	2.97 (1)	2.97 (1)	2.97 (1)	2.97 (1)
$\epsilon_{\text{calc}} / \epsilon_{\text{exp}}$		0.56/0.53	0.47/0.51	0.42/0.43	0.39/0.35

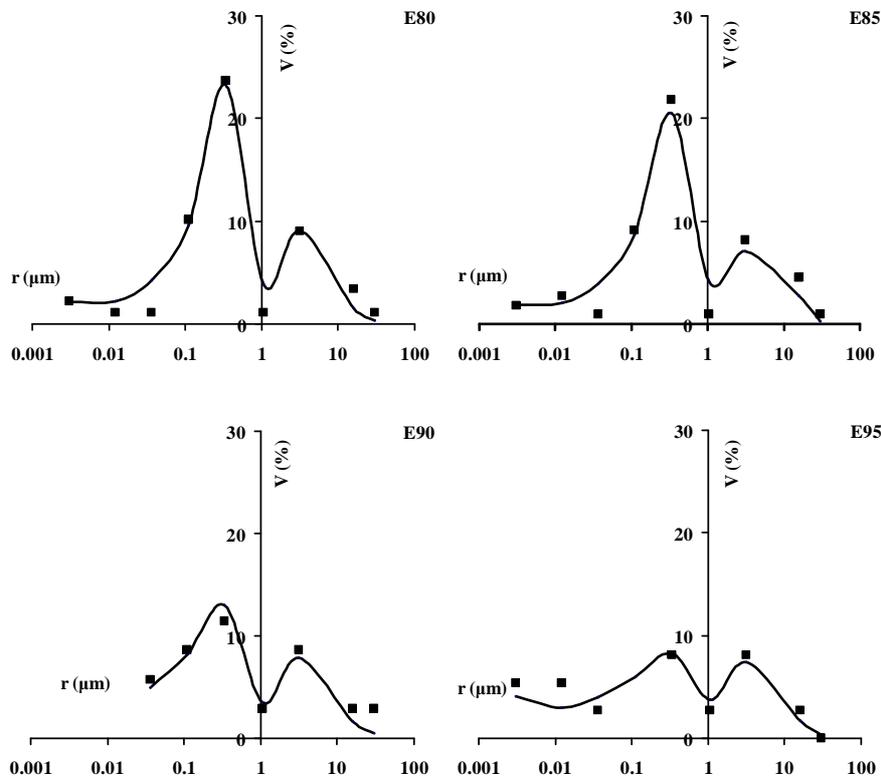


Fig. 5.1.5 Distribuzioni dimensionali sperimentali e calcolate dal modello per i ceramici E80, E85, E90 e E95.

I risultati illustrati in questo paragrafo sono stati oggetto di una pubblicazione sul Journal of European Ceramic Society [Atzeni 2008].

5.2 Materiali cementizi

Il cemento è un materiale, o meglio la base di materiali, che non richiedono certo particolari presentazioni. Basti ricordare che la produzione attuale è circa di due miliardi di tonnellate all'anno, un dato che non ha eguali tra i materiali artificiali.

La microstruttura della pasta di cemento idratata è notoriamente un sistema complesso da descrivere e da interpretare. In questi materiali la porosità è un componente eccezionalmente influente sulle prestazioni tecnologiche.

Da molti anni alcuni ricercatori [Winslow 1985, Lange 1994, Livingston 2000] hanno ritenuto che la Geometria Frattale possa fornire un contributo alla trattazione della complessità microstrutturale del cemento (vedi paragrafo 2.11).

I dati sperimentali utilizzati in questa trattazione sono quelli riportati sottoforma di curva cumulativa di porosità da Cook [1999]. Essi sono stati ottenuti con la tecnica MIP su paste di un ASTM Tipo I Portland Cement (assimilabile ad un CEM I secondo UNI EN 197/2007), realizzate ai rapporti w/c = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 e 0.7, alle stagionature di 1, 3, 7, 14, 28 e 56 giorni. La lettura dei valori di volume, V, e di raggio, r (su una curva media; in [Cook 1999] sono riportate 2-4 repliche per sistema) è stata fatta per intervalli di volume del 2% in generale o dell'1% per i sistemi meno porosi.

Le curve cumulative dei vuoti possono essere correlate nella rappresentazione logaritmica dei dati, in generale, con due segmenti rettilinei consecutivi rispetto alla dimensione dei raggi (Figura 5.2.1).

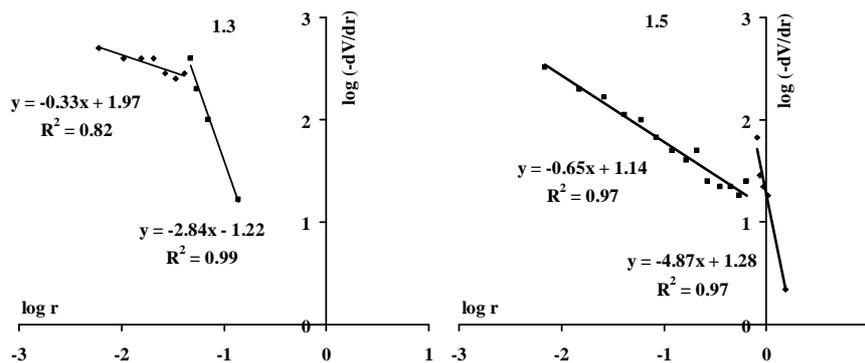


Figura 5.2.1 – Log-log plot di alcuni materiali cementizi.

L'intersezione delle rette rappresentative è in corrispondenza del flesso principale della curva cumulativa (al massimo della distribuzione). La retta relativa ai pori di maggiore dimensione è indicativa della rapida crescita della porosità in questo campo ed ha una pendenza che porta ad un parametro "D_f" > 3 ed è quindi a carattere non frattale. La retta rappresentativa del range dimensionale immediatamente più piccolo che si sviluppa per 2 o 3 ordini di grandezza tra 1 μm e 2 nm ha invece una pendenza che

porta ad una D_f sempre compresa tra 2 e 3. La Figura 5.2.2 mostra a titolo di esempio i materiali maturati a 7 e 28 giorni, per il rapporto $w/c = 0.7$.

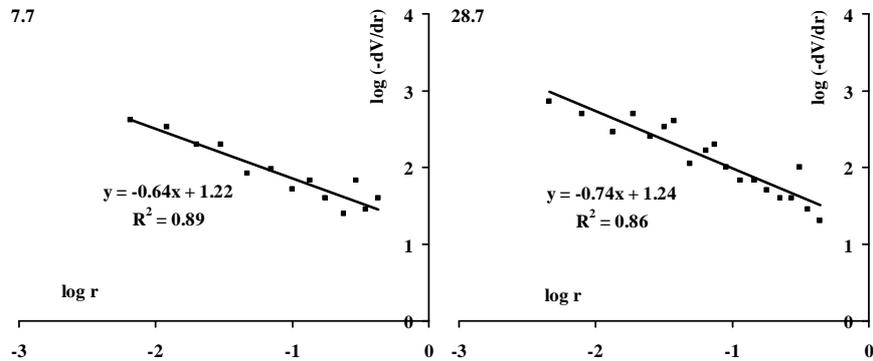


Figura 5.2.2 – Log-log plot di paste a $w/c = 0.7$, a 7 e 28 giorni di stagionatura.

È pertanto ipotizzabile che in questo range la microstruttura porosa abbia carattere frattale. Questo intervallo coincide con quanto riscontrato in letteratura sulla frattalità di altri aspetti della microstruttura del materiale cementizio (superfici, idratazione del C_3S) [Lange 1994, Diamond 1999].

La Tabella 5.2.1 riporta le dimensioni frattali calcolate per i diversi materiali e l'incidenza percentuale della porosità che può essere descritta in questi termini, generalmente superiore al 60% del totale.

Il modello qui proposto è basato su unità di volume U costituite da una base rettangolare, con rapporto tra i lati di 2:1, nella quale si individuano, vedi Figura 5.2.3 a sinistra, 25 elementi rettangolari (ancora con rapporto tra i lati 2:1), replicata (altezza 1) per 5 volte, Figura 5.2.3 a destra. U è così costituita da $N_{tot} = 125$ elementi, come se derivasse dalla suddivisione di ciascun lato con $N = 5$.

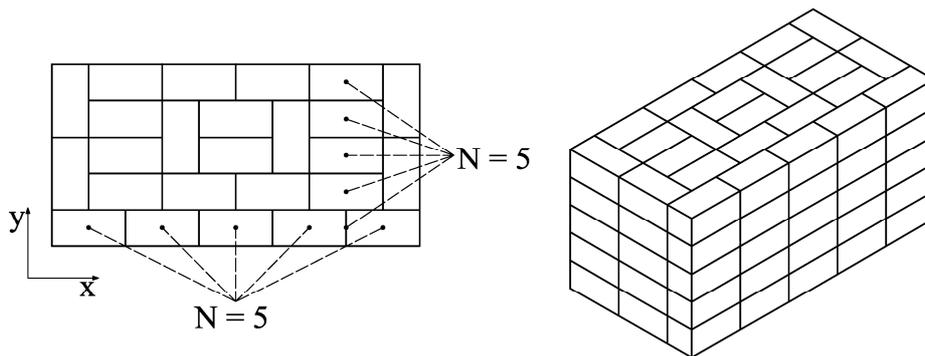


Figura 5.2.3 – Elemento base della modellazione frattale proposta per le paste di cemento.

Una struttura porosa frattale su U è quindi costruita per successive sottrazioni a scale progressivamente più piccole, definendo:

- la dimensione del raggio maggiore, Λ , che delimiterà l'estremo superiore delle dimensioni tra le quali si svilupperà il frattale (una geometria frattale concerne forme che si estendono teoricamente su una scala infinita, mentre nella realtà ogni modello frattale finisce per limitare il suo sviluppo tra due estremi

- dimensionali); Λ determina il volume di U: lato minore e altezza = $2.5 \cdot \Lambda$, lato maggiore = $5 \cdot \Lambda$;
- il numero di iterazioni (i) tali che si raggiunga il raggio inferiore delle dimensioni tra le quali si svilupperà il frattale, che è dato da $\lambda i / i \cdot N$;
 - il numero dei rettangoli che sono sottoposti all'iterazione, $N_{\text{unit_iter}}$;
 - il numero di pori (assunti come coppie di parallelepipedi affiancati per il lato maggiore; di sezione quadrata e dimensione nominale pari al lato) ad ogni stadio dell'iterazione, $N_{\text{unit_por}}$.

Tabella 5.2.1 – Dimensione frattale e percentuale della porosità a carattere frattale.

d.w/c	D_f exp	$\epsilon_{\text{fractal}}$ exp	% ϵ_{tot}	D_f mod	ϵ mod
1.3	2.33	0.18	64.3	2.35	0.18
3.3	2.38	0.16	66.7	2.40	0.16
7.3	2.74	0.17	77.3	2.74	0.17
14.3	2.51	0.14	78.8	2.52	0.15
28.3	2.19	0.12	100	2.17	0.14
56.3	2.51	0.10	62.0	2.51	0.12
1.4	2.57	0.32	84.2	2.57	0.34
3.4	2.49	0.24	70.6	2.49	0.26
7.4	2.26	0.14	50.0	2.26	0.15
14.4	2.29	0.18	69.2	2.29	0.19
28.4	2.44	0.14	58.3	2.44	0.13
56.4	2.21	0.18	86.4	2.21	0.17
1.5	2.65	0.28	60.8	2.65	0.28
3.5	2.75	0.30	75.0	2.75	0.31
7.5	2.72	0.36	94.7	2.72	0.35
14.5	2.75	0.32	94.1	2.74	0.34
28.5	2.51	0.30	93.7	2.51	0.31
56.5	2.58	0.28	93.3	2.58	0.28
1.6	2.6	0.48	96.0	2.60	0.48
3.6	2.62	0.34	70.8	2.61	0.33
7.6	2.72	0.32	72.7	2.72	0.29
14.6	2.68	0.40	95.2	2.66	0.37
28.6	2.62	0.38	100	2.63	0.38
56.6	2.37	0.34	66.6	2.37	0.35
1.7	2.46	0.44	78.6	2.45	0.40
3.7	2.82	0.50	92.6	2.83	0.50
7.7	2.64	0.30	60.0	2.64	0.33
14.7	2.74	0.34	73.9	2.74	0.35
28.7	2.74	0.42	95.4	2.75	0.44
56.7	2.64	0.24	60.0	2.64	0.24

Partendo dalla constatazione che la microstruttura del legante cementizio è costituita da differenti fasi, alcune intrinsecamente porose ed altre praticamente non porose, è stato definito un modello geometrico che ne simula in modo efficace i dati della microstruttura dei vuoti determinati da intrusione forzata di mercurio.

La self-similarity su scala di due-tre ordini di grandezza è rappresentata numericamente da D_f , il numero di classi di pori può essere adeguato al livello di descrizione desiderato utilizzando congiuntamente più unità frattali, mentre la frazione volumica è definita stabilendo quale e quanta parte dell'unità è esclusa dal processo sottrattivo/iterativo.

La porosità “non frattale” sarebbe costituita dagli spazi definiti dalla disposizione delle unità (la loro dimensione è infatti dello stesso ordine di grandezza, cioè nell'intervallo compreso tra qualche unità e qualche decimo di μm). Inoltre è prevedibile che la composizione “scatolare” del modello consenta la sua adattabilità alle più varie situazioni riscontrabili sulla microstruttura delle paste di cemento, particolarmente nel caso di aggiunte di pozzolane, silica fumes, flyashes, scorie granulate d'altoforno, etc.

Un esempio di sviluppo della struttura frattale dell'unità U è mostrato nella Figura 5.2.4.

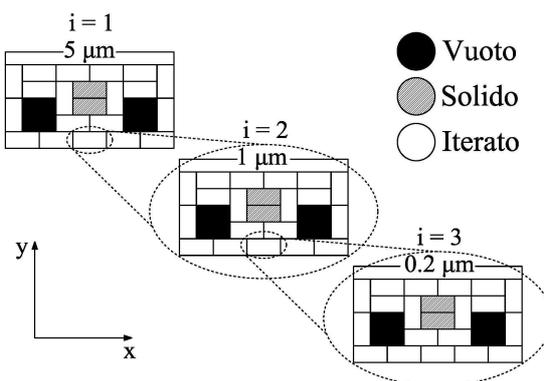


Figura 5.2.4 – Sviluppo della self-similarity (scaling) della porosità su una sezione di U .

Si è scelto di avviare il processo sottrattivo/iterativo da una struttura avente il maggiore dei raggi $\Lambda = 1 \mu\text{m}$. La conseguente successione dimensionale è quindi ($\lambda_{i+1} = \lambda_i/5$): $1, 0.2, 0.04, 0.008, 0.0016 \mu\text{m}$. Alla prima iterazione, per semplicità il processo è illustrato in sezione, si assumono, per ciascuno strato, due pori costituiti da due coppie di rettangoli, $N_v = 4$ per strato, mentre una terza coppia, $N_i = 2$ per strato, è esclusa dal processo sottrattivo/iterativo. Successive 4 iterazioni, secondo lo stesso schema, sono quindi condotte su tutti i rettangoli rimanenti, ad esclusione di una coppia (l'iterazione coinvolge 19 rettangoli per strato).

Il carattere sottrattivo/iterativo del modello che interessa dapprima la definizione dei pori di dimensione maggiore e poi con regolare progressione quelli più piccoli, ricalca fedelmente la procedura sperimentale dell'assorbimento forzato del mercurio (Capitolo 1).

La D_f di U è data da $\log 95/\log 5 = 2.83$, valore che naturalmente coincide con quanto determinato graficamente con la procedura di Pfeifer e Avnir, Figura 5.2.5, $D_f = 2 - (-0.83) = 2.83$. Analogamente per $i = 4$ si ha $\varepsilon = 0.444$.

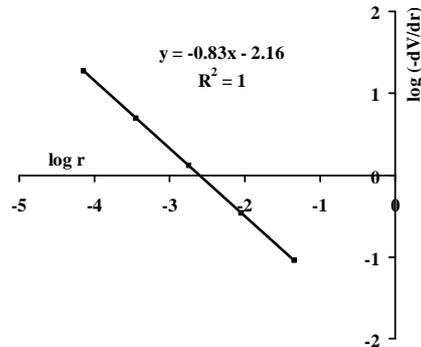


Figura 5.2.5 – Rappresentazione bilogarithmica dei dati V , r dell'esempio riportato nel testo.

La D_f non definisce di per se un valore per la ε . Nell'esempio proposto è possibile controllare ε scegliendo quanta parte di U è esclusa dal processo sottrattivo/iterativo. Questo corrisponde ad una condizione fisica reale in quanto la microstruttura delle paste di cemento indurite ha differenti componenti, alcuni intrinsecamente porosi (ad esempio i vari tipi di C-S-H) ed altri compatti (ad esempio i cristalli di portlandite o i residui dei grani di clinker).

Allo scopo di avere un maggior numero di raggi è sufficiente affiancare più unità, sviluppate a partire da dimensioni iniziali, Λ , differenti. Con questa procedura si riesce anche ad ottenere una efficiente simulazione dei materiali la cui distribuzione dimensionale presenta un massimo locale. Ad esempio, assumiamo due serie consecutive, la prima con $\Lambda_A = 0.350 \mu\text{m}$ e la seconda con $\Lambda_B = 0.046 \mu\text{m}$ come valore prossimo ad un ipotetico massimo locale della distribuzione. Ad ogni unità U_A affianchiamo 35 unità U_B (per entrambe: $N_{\text{unit_iert}} = 18$, $D_f = 2.796$). L'unione $U_A + U_B$ ha una dimensione frattale "ibrida", derivante dalla procedura di Pfeifer e Avnir, di 2.715, la frazione volumica $\varepsilon = 0.365$ e la distribuzione dimensionale dei pori riportata in Figura 5.2.6.

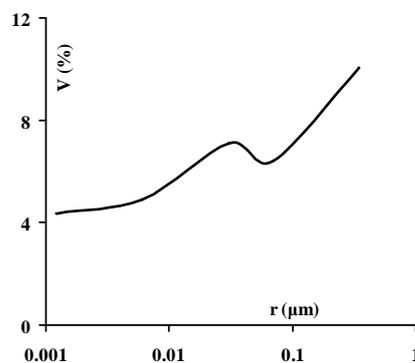


Figura 5.2.6 – Esempio di microstruttura porosa con un massimo locale.

La Tabella 5.2.2 riporta i parametri caratterizzanti il modello geometrico della frazione porosimetrica per la quale è stato riconosciuto il carattere frattale. Il modello

risulta costruito utilizzando due unità U_A e U_B ciascuna con $N = 5$ come in Figura 5.2.3, ma con differenti valori dei raggi iniziali (Λ_A e Λ_B).

Tabella 5.2.2 – I parametri del modello per i diversi materiali cementizi.

d.w/c	$\Lambda, \mu\text{m}$		n Unit		i	$N_{\text{unit iter}}$		$N_{\text{unit por } i=1}$	
	A	B	A	B		A	B	A	B
1.3	0.045	0.030	1	1	2	40	55	10	5
3.3	0.030	0.020	1	1	3	45	50	5	10
7.3	0.030	0.020	1	1	3	85	75	5	5
14.3	0.020	0.013	1	1	2	60	55	5	10
28.3	0.020	0.013	1	1	2	35	30	5	10
56.3	0.020	0.013	1	1	1	55	60	5	5
1.4	0.350	0.230	1	1	3	60	65	10	15
3.4	0.140	0.093	1	1	3	55	55	10	10
7.4	0.030	0.020	1	1	2	40	35	5	10
14.4	0.040	0.027	1	1	2	40	40	10	5
28.4	0.030	0.020	1	1	2	45	60	5	5
56.4	0.040	0.027	1	1	2	35	35	10	5
1.5	0.680	0.453	1	1	4	70	75	10	5
3.5	0.680	0.453	1	1	4	80	85	5	15
7.5	0.350	0.046	1	35	4	90	90	10	5
14.5	0.250	0.046	1	25	4	90	90	10	5
28.5	0.100	0.067	1	1	3	55	60	10	15
56.5	0.070	0.047	1	1	3	65	60	10	10
1.6	1.400	0.933	1	1	5	65	65	15	15
3.6	0.850	0.567	1	1	5	65	70	10	10
7.6	0.400	0.046	1	23	4	50	90	10	10
14.6	0.400	0.040	1	50	4	90	80	10	5
28.6	0.300	0.173	1	25	4	90	80	10	5
56.6	0.060	0.040	1	1	3	45	45	5	10
1.7	2.100	1.400	1	1	5	50	55	15	15
3.7	2.100	1.400	1	1	5	95	95	10	10
7.7	0.450	0.045	1	23	5	60	80	10	10
14.7	0.400	0.045	1	47	5	80	95	10	5
28.7	0.400	0.045	1	38	5	85	85	10	10
56.7	0.090	0.060	1	1	4	55	65	10	5

La Tabella 5.2.1, colonne 5 e 6, mostra l'ottima concordanza conseguita dal modello nel dare una simulazione dei dati sperimentali per quanto concerne la dimensione frattale e la frazione volumica dei vuoti. Ma anche la distribuzione dimensionale può essere efficacemente simulata, come mostrato dai due esempi riportati in Figura 5.2.7.

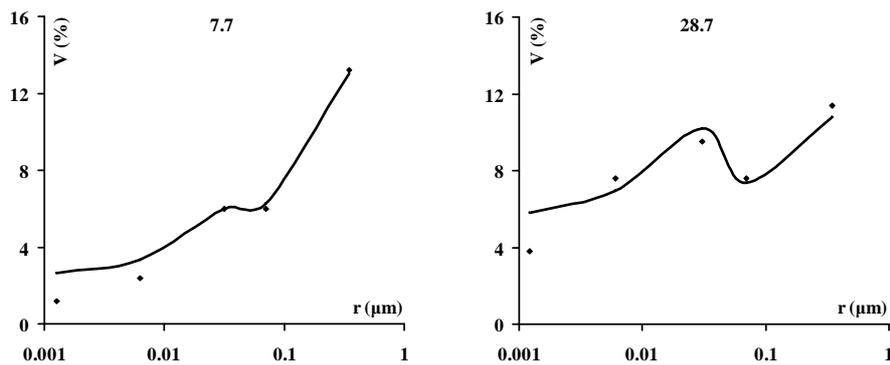


Fig. 5.2.7 – Distribuzioni dimensionali calcolate (curva) e sperimentali (punti).

5.3 Zirconia

La zirconia è uno degli ossidi di natura refrattaria più interessanti. La temperatura di fusione è 2953 K. Le sue principali applicazioni sono: refrattari, abrasivi, pigmenti, dispositivi piezoelettrici, dielettrici, elementi riscaldanti, barriere termiche, fibre, elettroliti solidi, vetri, catalizzatori e addirittura gemme. In particolare soluzioni solide a base di zirconia hanno una buona conducibilità ionica riguardo all'ossigeno e quindi costituiscono la base di sensori elettrochimici per la determinazione di questo elemento, ad esempio nell'acciaio liquido.

La trasformazione da monoclinico a tetragonale del cristallo avviene con una variazione di volume di oltre il 7% e richiede pertanto la stabilizzazione tramite aggiunte di ossidi quali l'yttria. Il cambiamento di volume legato alla trasformazione di fase da tetragonale a monoclinica induce stati di precompressione nel materiale per cui un'eventuale cricca in propagazione si troverebbe la sua apertura ostacolata all'apice. Tra le applicazioni della zirconia stabilizzata (YSZ) sono particolarmente importanti quelle del campo dei biomateriali dove sostituisce efficacemente l'allumina che non ha capacità di tenacizzazione.

I dati porosimetrici MIP per le elaborazioni sono tratti da Nait-Ali [2006]. Per la definizione del carattere frattale della microstruttura porosa reale si è fatto uso ancora una volta del metodo di Pfeifer e Avnir. I relativi log-log plot sono riportati in Figura 5.3.1.

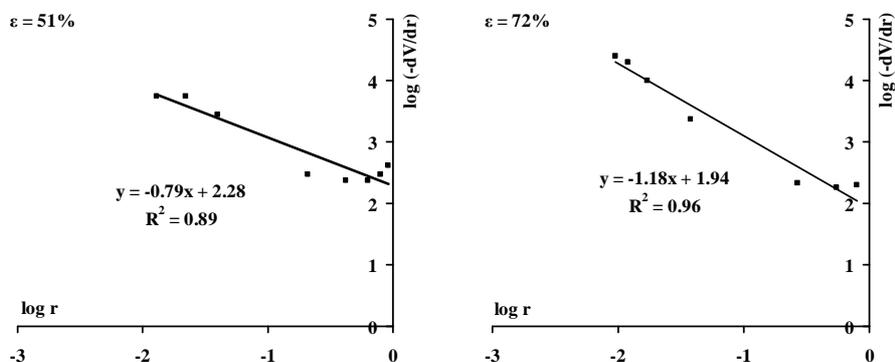


Figura 5.3.1 – Log-log plot di YSZ.

Pur essendo i coefficienti di correlazione delle rette piuttosto alti ed estendendosi la correlazione per due ordini di grandezza esistono delle oggettive difficoltà a considerare queste strutture realmente frattali; nel caso del materiale al 72% di vuoti la pendenza non porta a una D_f compresa tra i valori canonici 2 e 3.

La modellazione della microstruttura di questi materiali è stata eseguita con l'utilizzo di due tipologie (A e B) di unità frattali del tipo tappeto di Sierpinski. Essendo nota la ε , la distribuzione dimensionale dei pori calcolata e simulata dal modello viene ottenuta utilizzando una cella A e n celle B secondo la proporzione indicata dalla relazione (vedi anche paragrafo 4.4):

$$n = (A_{Ap} - \varepsilon \cdot A_A) / (\varepsilon \cdot A_B - A_{Bp}),$$

con A_A , A_B , A_{Ap} e A_{Bp} rispettivamente le aree totali e dei pori (di raggio maggiore Λ e raggio minore λ) delle unità A e B. In Tabella 5.3.1 sono riportati i dati riguardanti la modellazione, mentre la Figura 5.3.2 mostra l'accordo tra i dati sperimentali e quelli calcolati dal modello.

Tabella 5.3.1 – Dati sulla modellazione dei materiali YSZ.

ε (%)	Cella	D_f	$\Lambda + \lambda$ (μm)	n
51	A	1.631	0.600 ± 0.0070	1
	B	1.893	0.022 ± 0.0070	870
72	A	1.631	0.600 ± 0.0070	1
	B	1.771	0.010 ± 0.0004	1100

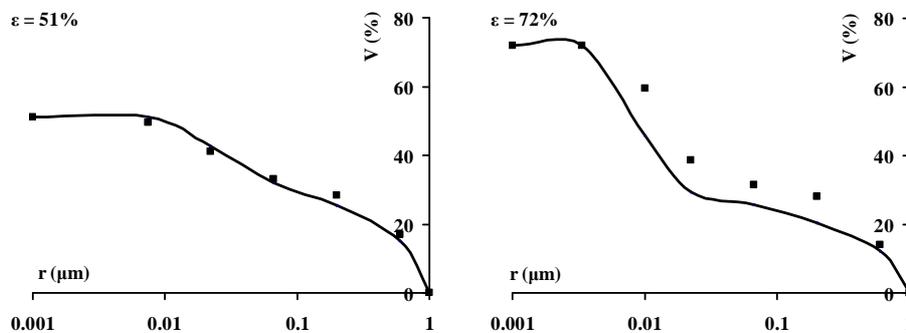


Figura 5.3.2 – Distribuzione dimensionale dei pori sperimentale (punti) e calcolata (curva) dei materiali di YSZ.

Riferimenti Bibliografici del Capitolo 5

- Agrafiotis C.C., Mavroidis I., Kostandopoulos A.G., Hoffschmidt B., Stobbe P., Romero M., Fernandez-Quero V. (2007) Evaluation of porous silicon carbide monolithic honeycombs as volumetric receivers/collectors of concentrated solar radiation, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, 474–488.
- Atzeni C., Pia G., Sanna U. (2008) Fractal modelling of medium-high porosity SiC ceramics, *Journal of European Ceramic Society* 28, 2809–2814.
- Cook R.A., Hover K.C. (1999) Mercury porosimetry of hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research* 29, 933–943.
- Diamond S. (1999) Aspects of concrete porosity revisited, *Cement and Concrete Research* 29, 1181–1188.
- Ding S., Zhu S., Zeng Y-P., Jiang D. (2007) Fabrication of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics by in situ reaction bonding, *Journal of the European Ceramic Society* 27, 2095–2102.
- Eom J.H., Kim Y.W., Song I.H., Kim H.D. (2007) Microstructure and properties of porous silicon carbide ceramics fabricated by carbothermal reduction and subsequent sintering process, *Materials Science Engineering: A* 464, 129–134.
- Kaul V.S., Faber K.T., Sepúlveda R., de Arellano López A.R., Martínez-Fernández J. (2006) Precursor selection and its role in the mechanical properties of porous SiC derived from wood, *Materials Science Engineering: A* 428, 225–232.
- Lange D., Jennings H.M., Shah S.P. (1994) Image analysis techniques for characterization of pore structure of cement-based materials, *Cement and Concrete Research* 24, 841–853.
- Livingston R.A. (2000) Fractal nucleation and growth model for the hydration of tricalcium silicate, *Cement and Concrete Research* 30, 1853–1860.
- Mahamud M.M. (2007) Textural changes during CO₂ activation of chars: a fractal approach, *Applied Surface Science* 253, 6019–6031.
- Morançais, F.L., Smith D.S., Bonnet J-P. (2003) High porosity SiC ceramics prepared via a process involving an SHS stage, *Journal of the European Ceramics Society* 23, 1949–1956.
- Nait-Ali B., Haberko K., Vesteghem H., Absi J., Smith D.S. (2006) Thermal conductivity of highly porous zirconia, *Journal of European Ceramic Society* 26, 3567–3574.
- Pfeifer P., Avnir D. (1983) Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces, *Journal of Chemical Physics* 79, 3558–3565.
- Winslow D. (1985) The fractal nature of the surface of cement paste, *Cement and Concrete Research* 15, 817–824.
- Zhang B., Liu W., Liu X. (2006) Scale-dependent nature of the surface fractal dimension for bi- and multi-disperse porous solids by mercury porosimetry, *Applied Surface Science* 253, 1349–1355.

6

Porosità, Frattali e Permeabilità

Le proprietà tecnologiche dei materiali, dai ceramici avanzati al mattone in terra cruda, sono influenzate in maniera determinante dalla porosità. La presenza di vuoti nella microstruttura è infatti capace di condizionare i fenomeni di trasporto (di materia e di energia) e le resistenze meccaniche. Con la determinazione della porosità di un materiale si può fornire, quindi, un dato utilizzabile sotto vari aspetti.

In particolare, la permeabilità ai fluidi è connessa alla durezza, alla filtrazione, alla catalisi, etc. Il suo valore non è condizionato solo dalla frazione volumica dei vuoti, ma anche dalla forma, dai percorsi dei capillari (tortuosità), dal range dimensionale (esteso generalmente tra il millimetro e il nanometro) e dalla distribuzione dimensionale dei pori. Inoltre, specialmente per i sistemi impervi, le prove sperimentali di permeabilità comportano delle difficoltà intrinseche per cui l'utilizzo di un modello porosità-permeabilità può diventare uno strumento assai utile.

Nell'affrontare questa problematica si è quindi deciso di far uso di una procedura di modellazione frattale per ricostruire virtualmente la microstruttura porosa del materiale e da questa risalire ad una espressione della permeabilità collegata a parametri di tipo geometrico-microstrutturale, al contrario di quanto si ha, ad esempio, nella nota relazione di Kozeny-Carman nella quale l'adeguamento ai dati sperimentali avviene tramite parametri che è necessario definire empiricamente.

Questo Capitolo riguarda calcareniti, paste di cemento e ceramici a base di carburo di silicio, le cui microstrutture porose sono state descritte e discusse in termini Frattali nei Capitoli 4 e 5.

6.1 Gli approcci tradizionali

I modelli capaci di stimare la permeabilità dei materiali porosi sono numerosi e possono essere classificati in tre tipi: quelli puramente empirici basati sulla correlazione statistica dei dati sperimentali, che possono essere molto precisi nel caso in cui siano riferiti a classi di materiali ben definiti e omogenei e a condizioni operative altrettanto accuratamente controllate; quelli che costituiscono variazioni nella relazione generale di Kozeny-Carman e infine quelli basati sulle teorie della percolazione [Adler 1992].

Due esempi di relazioni del primo tipo sono riportate nella Tabella 6.1.1.

Tabella 6.1.1 – Formule empiriche per materiali assimilabili ad aggregati di granuli.

Shi [2006]	Adler [1998]
$k = 1.72 \cdot 10^4 \cdot d^{1.465} \cdot \varepsilon^{4.69}$	$k = 0.117 \cdot r_e^2 \cdot \varepsilon^{4.57}$
d, diametro medio delle particelle, tra 0.1 e 0.45 mm	r_e , raggio equivalente; ε tra 0.40 e 0.79
Le "costanti" $1.72 \cdot 10^4$, 1.465 e 4.69 non hanno alcun significato fisico	Le "costanti" 0.117 e 4.57 non hanno alcun significato fisico

La relazione di Kozeny-Carman ha un'ampia applicazione, dall'ingegneria chimica all'idrologia. Posta nella forma:

$$k = \frac{\varepsilon^3}{c \cdot (1 - \varepsilon^2) \cdot S^2},$$

il termine S rappresenta la superficie specifica della fase solida (riferita al volume del solido, m^2/m^3) e c è un termine talvolta definito "costante", ma che in realtà, per avere predizioni accurate, è da determinarsi empiricamente per ogni classe dei materiali.

Altre forme tengono esplicitamente conto della tortuosità dei percorsi del fluido nel mezzo poroso. La tortuosità τ è comunemente definita come il rapporto tra il percorso effettivo del fluido e lo spessore del corpo attraversato. Definendo una nuova costante $C = c \cdot \tau^2$ e considerando un diametro medio $d = 6/S$ (relazione che vale esattamente per una sfera) si ha la forma:

$$k = \frac{\varepsilon^3 \cdot d^2}{36 \cdot C \cdot (1 - \varepsilon^2)}.$$

Un valore numerico correntemente utilizzato per C è 5, particolarmente nel caso di materiali assimilabili ad aggregati di particelle scarsamente compattati (presupponendo $\tau = 2^{1/2}$ e $c = 2.5$).

Su strutture "aperte" è accettabile che la ε sia assunta come unico termine rappresentativo della porosità. Su materiali più complessi, nei quali i vuoti si estendono su vari ordini di grandezza, quali quelli cementizi, alcuni Autori hanno indagato sul ruolo delle diverse classi dimensionali. Taluni hanno definito raggi limite dalle distribuzioni MIP, ad esempio valori compresi tra 25 e 110 nm in relazione al tempo di maturazione ed al rapporto acqua/cemento [Hughes 1985, Atahan 2009], in prossimità

del massimo delle distribuzioni come termini discriminanti tra la porosità che influenza e quella che non influenza il fenomeno di trasporto.

Un approccio più recente è riportato da Cui [2001] nel quale si distingue chiaramente tra la porosità capillare, che ha un ruolo determinante per valori di ϵ alti, e la porosità del gel per i materiali con valori di ϵ bassi (secondo il classico lavoro di Powers [1958], la permeabilità del C-S-H è di $7 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$). In sostanza il cemento è considerato un sistema bifasico con una componente di alta permeabilità k_h ed uno di bassa permeabilità k_l ; per cui combinando in termini di conduttività si hanno le formule e le procedure riportate in Figura 6.1.1, nella quale $A = (1 - \Phi_c)/\Phi_c$, essendo Φ la porosità capillare e Φ_c quella capillare critica.

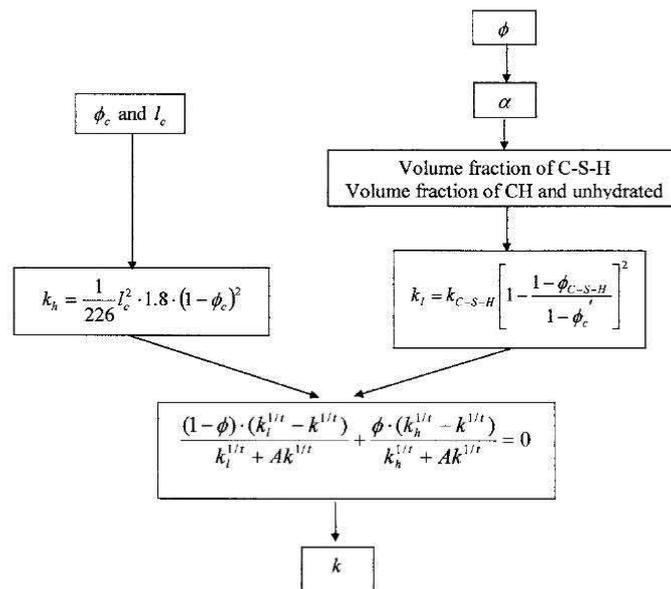


Figura 6.1.1 – Procedura per il calcolo della permeabilità dei materiali cementizi secondo Cui [2001].

6.2 Sviluppo di un'espressione Frattale della Permeabilità

La descrizione geometrica Frattale della microstruttura porosa è basata su espressioni discusse in letteratura, ad esempio in [Yu 2002, Yu 2004, Shi 2006, Xu 2007]. Il numero N di elementi (pori) con area A maggiore di a è dato dalla legge di potenza:

$$N(A \geq a) = (a_{\max} / a)^{D_f / 2},$$

con $a_{\max} = g \cdot \Lambda^2$ essendo g un fattore geometrico e Λ il diametro massimo dei pori, mentre D_f è la dimensione frattale per la distribuzione dimensionale, che per le rappresentazioni bidimensionali della porosità (ad esempio nell'Analisi di Immagine o sugli equivalenti modelli piani) assume valori compresi tra 1 e 2. L'espressione corrispondente in funzione della dimensione (diametro) è:

$$N = (\Lambda / \lambda)^{D_f},$$

essendo in generale $a \propto \lambda^2$ (cioè l'area è proporzionale al quadrato del diametro/raggio).

Per la tortuosità τ (rapporto tra la lunghezza del percorso conduttivo L_T e un parametro strutturale L_0) si ha:

$$L_T(\lambda) = \lambda^{1-D_T} \cdot L_0^{D_T},$$

rappresentando D_T la dimensione frattale della tortuosità.

D_T prossimo al valore 1 indicherà un percorso dei fluidi, attraverso i pori, sostanzialmente rettilineo, valori più alti saranno rappresentativi di una maggiore tortuosità fino a raggiungere il valore limite 2, che indica una tortuosità talmente "involuta" che l'asse del poro è una linea che nel suo sviluppo "riempie" il piano. Questo parametro può essere determinato sperimentalmente con la tecnica del Box-counting sull'Analisi di Immagine (come discusso nei paragrafi 1.2.4 e 3.1).

La fisica della permeabilità è basata su espressioni quali quelle di Hagen-Poiseuille e di Darcy [Yu 2002]. La portata per il generico poro/tubo conduttivo, essendo Δp la differenza di pressione e μ la viscosità cinematica del fluido, è:

$$q(\lambda) = \frac{\pi}{128} \frac{\Delta p}{L_T(\lambda)} \frac{\lambda^4}{\mu};$$

tale relazione integrata su tutti i pori, quindi tra i due diametri estremi della distribuzione, ed essendo in questo caso A la superficie frontale del corpo, porta a:

$$Q = -\int_{\lambda_{\min}}^{\Lambda} q(\lambda) dN(\lambda) = \frac{\pi}{128} \frac{\Delta p}{\mu} \frac{A}{L_0} \frac{L_0^{1-D_T}}{A} \frac{D_f}{3+D_T-D_f} \Lambda^{3+D_T}.$$

Posta la definizione del coefficiente di permeabilità k si ha:

$$k = \frac{\mu L_0 Q}{\Delta p A} = \frac{\pi}{128} \frac{L_0^{1-D_T}}{A} \frac{D_f}{3+D_T-D_f} \Lambda^{3+D_T}.$$

L'area A può essere espressa in funzione della frazione dei vuoti ε , con riferimento ad una sezione:

$$A = \frac{A_p}{\varepsilon}, \text{ essendo } A_p = -\int_{\lambda_{\min}}^{\Lambda} \frac{1}{4} \pi \lambda^2 dN(\lambda).$$

Quindi l'espressione finale della permeabilità (frattale) è:

$$k = \frac{4}{128} \frac{1+D_T}{2} \Lambda^2 \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^{\frac{1+D_T}{2}} (\pi \cdot D_f)^{\frac{1-D_T}{2}} \frac{(2-D_f)^{\frac{1+D_T}{2}}}{(D_T-D_f+3)},$$

che può essere soggetta agli opportuni adattamenti a seconda delle peculiarità della microstruttura del materiale; ad esempio, se la tortuosità è trascurabile si pone $D_T = 1$, oppure per una struttura modello quale la spugna di Menger può adottarsi $D_T = D_f$.

Sono state recentemente sviluppate [Zhang 2006, Yun 2008] delle espressioni per il coefficiente di permeabilità anche di fluidi non-newtoniani, in particolare per i “corpi” alla Bingham:

$$k = 2^{D_T-4} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \cdot \frac{L_0}{D_T} \cdot \frac{(2-D_f)\lambda^{1+D_T}}{(D_T-D_f+3)}.$$

6.3 Dalla Permeabilità alla Capillarità

Un legame tra la permeabilità del mezzo poroso e la capillarità è rappresentato dalla pendenza S (sorptionity) della curva di assorbimento nella quale l'altezza di risalita x è riportata in funzione della radice quadrata del tempo t . Questa dipendenza è generalmente lineare, perlomeno nelle prime ore di sviluppo del fenomeno. Una relazione tra x e t è stata proposta da Kelham [1988], che assume che il gradiente di pressione unidirezionale secondo la relazione di Darcy sia espresso della forza capillare:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{2\gamma \cos \theta}{\lambda} \frac{1}{x},$$

e quindi:

$$S^2 = \frac{4 \cdot k \cdot \gamma \cos \theta}{\lambda_{medio} \cdot \varepsilon \cdot \eta}.$$

Per l'acqua $\gamma = 70 \cdot 10^{-3}$ N/m, $\eta = 10^{-3}$ Pa·s; su un raggio di 1 μ m, con $\cos \theta = 1$, la pressione capillare è quindi di circa 15 m di colonna d'acqua [Kelham 1988, Atzeni 1991, Amoroso 1997].

È stato definito in [Yun 2008] un raggio medio (λ_{medio}), delle distribuzioni porosimetriche a carattere frattale, dato da:

$$\lambda_{medio} = \left(\sum_{i=1}^N N_i \lambda_i^4 \right)^{1/4},$$

$$\lambda_{medio} = \left(- \int_{\lambda_{min}}^{\Lambda} \lambda^4 dN \right)^{1/4} = \Lambda \left(\frac{D_f}{4-D_f} \right)^{1/4} \left[1 - \left(\frac{\lambda_{min}}{\Lambda} \right)^{4-D_f} \right]^{1/4},$$

ed utilizzando per N la distribuzione frattale del paragrafo precedente 6.2 si ha infine:

$$\lambda_{medio} = \Lambda \left(\frac{D_f}{4 - D_f} \right)^{1/4}.$$

Il termine correttivo su Λ cresce al crescere di D_f ; per i valori estremi 2 e 3 esso è pari rispettivamente a 1 e 1.32, perciò la frattalità tende a deprimere la capillarità.

Quindi una possibile espressione di S^2 in funzione della dimensione frattale D_f è:

$$S^2 = k \frac{2\gamma \cos \theta}{\varepsilon \eta} \frac{1}{\Lambda} \left(\frac{D_f}{4 - D_f} \right)^{-1/4}.$$

6.4 Applicazione alla Permeabilità e alla Capillarità delle calcareniti

La calcarenite “pietra cantone” utilizzata nella determinazione sperimentale della permeabilità è stata trattata nel precedente Capitolo 4.

Sono stati realizzati dischetti di diametro 3 cm e di 1 cm di spessore. Si è operato sotto una colonna d’acqua di 150 cm, con l’apparato mostrato in Figura 6.4.1.



Figura 6.4.1 – Apparato sperimentale per la misura della permeabilità secondo Darcy.

Applicando la relazione della permeabilità (frattale) nell’ipotesi $D_T = 1$, si ottengono valori del coefficiente di permeabilità la cui media è $1.44 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$, mentre nell’ipotesi $D_T = D_f$ si ha un valore medio di $0.84 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$. Essendo il valore medio sperimentale pari a $1.42 \cdot 10^{-13} \pm 0.34 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ si conclude che l’ipotesi $D_T = 1$ (che corrisponde a ritenere che il percorso dell’acqua nella microstruttura sia pressoché lineare) è quella maggiormente aderente alla realtà per questa particolare categoria di materiali.

Per gli assorbimenti capillari sono invece stati realizzati cilindri di diametro 3 cm ed altezza 6 cm. Tutti i provini sono stati essiccati a peso costante (a $50 \pm 2^\circ\text{C}$).

La cinetica dell'assorbimento è decisamente veloce e, mediamente, in 10 minuti si raggiungono altezze di circa 0.03 m. Un esempio di curva di assorbimento capillare è riportato nella Figura 6.4.2.

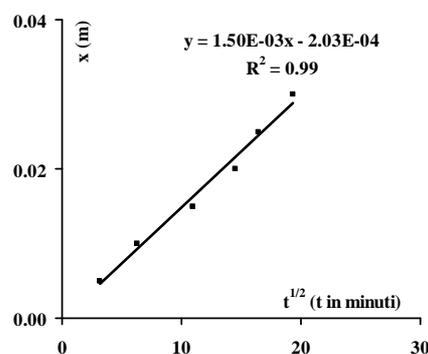


Figura 6.4.2 – Andamento dell'assorbimento capillare in funzione della radice quadrata del tempo.

Il valore medio sperimentale della sorptivity è di $S = 1.2 \cdot 10^{-3} \pm 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}^{1/2}$ ($S^2 = 1.53 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). I valori di sorptivity calcolati utilizzando la relazione di Kelham, con i k sia sperimentali ($S^2 = 17.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) che calcolati ($S^2 = 14.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, per $D_T = 1$), sono però risultati di un ordine di grandezza superiore. Il successo della relazione di Kelham è in effetti legato prevalentemente alla sua capacità di giustificare funzionalmente la dipendenza del fenomeno dell'assorbimento capillare da $t^{1/2}$ piuttosto che dalle verifiche quantitative su S .

I risultati illustrati in questo paragrafo sono stati presentati al V Congresso Nazionale di Archeometria “Scienza e Beni Culturali” tenutosi a Siracusa nel Febbraio del 2008 e sono attualmente pubblicati sul volume dei riassunti [Atzeni 2008-a] e in fase di stampa nel volume degli Atti.

6.5 Applicazione alla Permeabilità delle paste di cemento

La permeabilità dei materiali cementizi ha un ruolo determinante nelle numerose applicazioni per le quali il calcestruzzo è utilizzato nella realizzazione di strutture di contenimento che vanno da quelle idrauliche a quelle per lo stoccaggio di scorie delle centrali nucleari. Quest'ultimo aspetto riveste, come noto, una straordinaria attualità nell'ambito della gestione dell'energia.

Secondo la UNI EN 1390/8 il calcestruzzo è qualificato “impermeabile” se la penetrazione dell'acqua è inferiore a 20 mm dopo tre giorni di esposizione ad una pressione di 5 bar.

Valori dell'ordine di 10^{-19} m^2 caratterizzano alcuni calcestruzzi realizzati per il contenimento dei fusti di acciaio nei quali si conservano scorie nucleari di media attività [Taglioni 2006].

Le determinazioni sperimentali su sistemi intrinsecamente impermeabili sono del resto estremamente difficili e richiedono tempi lunghi e alti gradienti di pressione che possono portare a modificazioni della microstruttura dei materiali nel corso della misura stessa oltre ad essere evidentemente poco pratiche. Pertanto la disponibilità di strumenti previsionali o che richiedono determinazioni sperimentali più agevoli, è un aspetto importante nella gestione e nella caratterizzazione di alcune delle classi di materiali cementizi più avanzati. La permeabilità del calcestruzzo dipende da diversi fattori, tra i quali le caratteristiche dell'aggregato, dell'interfaccia aggregato-pasta legante e naturalmente dalle caratteristiche intrinsecamente porose di quest'ultima. In questo paragrafo si fornirà un'applicazione alla determinazione della fase legante.

I dati porosimetrici utilizzati sono quelli riportati in [Cook 1999] e trattati nel paragrafo 5.2.

La formula frattale per il calcolo della permeabilità è applicata ad ognuna delle due unità costituenti i modelli definiti nel Capitolo 5, ed i loro valori sono mediati rispetto al contributo apportato da ciascuna di esse alla porosità globale. Il valore di D_T utilizzato è pari a 1 in quanto i pori del modello sono assunti lineari.

I valori presentano un andamento regolare rispetto al tempo di stagionatura, per ogni rapporto w/c (Figura 6.5.1). Il range è compreso tra 10^{-14} e 10^{-19} m², in accordo con i dati sperimentali riportati per materiali simili [Nyame 1980, Christensen 1996] considerando la dispersione statistica che caratterizza i valori di questa grandezza fisica.

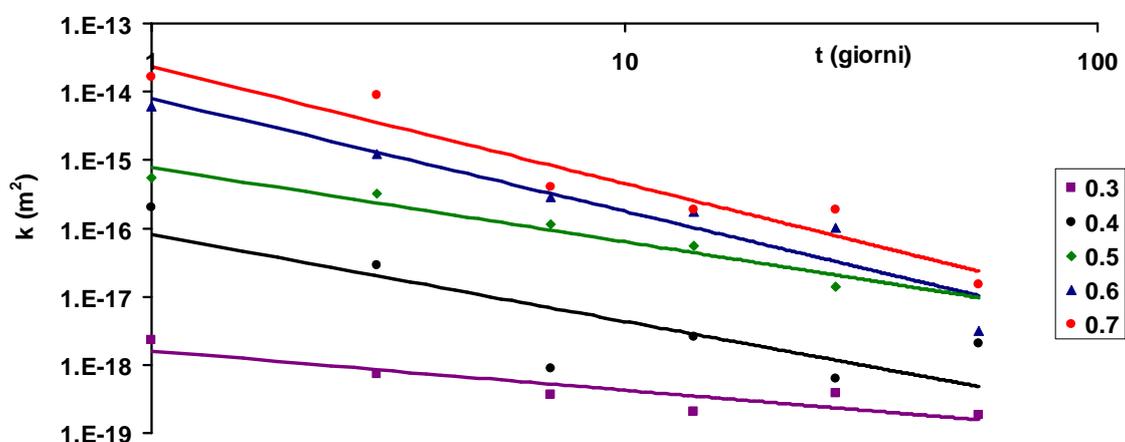


Figura 6.5.1 – Permeabilità di cementi calcolata dai modelli frattali della porosità.

I risultati illustrati in questo paragrafo sono stati presentati in parte al 9° Convegno Nazionale AIMAT, tenutosi a Sorrento nel Giugno-Luglio 2008 e sono attualmente pubblicati sul volume degli Atti [Pia 2008] e in fase di stampa nell'edizione internazionale degli stessi. È stato anche proposto un articolo alla rivista Construction and Building Materials.

6.6 Applicazione alla Permeabilità di ceramici a base di SiC

I dati porosimetrici sono quelli discussi nel paragrafo 5.1. Nell'ipotesi che la frattalità della tortuosità sia trascurabile, dato il valore molto alto di ε , l'espressione frattale della permeabilità ci ha consentito di ottenere $2.49, 3.13, 11.8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ per M1, M4 e M10 e $2.93, 2.22, 3.19$ e $2.39 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ per E80, E85, E90 ed E95. I valori calcolati sono quindi risultati in sostanziale accordo con i dati di letteratura per sistemi simili [Isobe 2007, de Sousa 2008].

La prima serie di valori illustra in maniera ottimale la dipendenza della permeabilità dal raggio principale della distribuzione dimensionale dei pori (crescente da 1 a 4 a 10 μm). Analogamente la seconda serie presenta valori poco discosti in quanto pur modificandosi la distribuzione dimensionale dei pori, in funzione della temperatura di sinterizzazione, permane un significativo contributo in corrispondenza dello stesso valore del raggio massimo.

I risultati conseguiti in questa parte della ricerca sono pubblicati in [Atzeni 2008-b].

Riferimenti Bibliografici del Capitolo 6

- Adler P.M. (1992) *Porous Media. Geometry and Transports*, Butterworth-Heinemann, Boston.
- Adler P.M., Thovert J.F. (1998) Real porous media: local geometry and macroscopic properties, *Applied Mechanics Reviews* 51, 537–585.
- Amoroso G.G., Camaiti M. (1997) *Scienza dei materiali e restauro. La pietra: dalle mani degli artisti e degli scalpellini a quelle dei chimici macromolecolari*, Alinea, Firenze.
- Atahan H.N., Oktar O.N., Taşdemir M.A. (2009) Effects of water–cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste, *Construction and Building Materials* 23, 1196–1200.
- Atzeni C., Massidda L., Sanna U. (1991) Considerazioni sull'applicazione della legge di Darcy nello studio dell'assorbimento capillare in rocce porose, *Atti del Convegno Le Pietre nell'Architettura. Struttura e Superfici*, Bressanone, 203–214.
- Atzeni C., Pia G., Sanna U. (2008-a) Materiali porosi in opera su monumenti. Calcolo della permeabilità da un modello frattale, *V Congresso Nazionale di Archeometria: Scienza e Beni Culturali*, Consorzio Universitario Archimede, Siracusa, 82.
- Atzeni C., Pia G., Sanna U. (2008-b) Fractal modelling of medium-high porosity SiC ceramics, *Journal of European Ceramic Society* 28, 2809–2814.
- Christensen B.J., Mason T.O., Jennings H.M. (1996) Comparison of measured and calculated permeabilities for hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research* 26, 1325–1334.
- Cook R.A., Hover K.C. (1999) Mercury porosimetry of hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research* 29, 933–943.
- Cui L., Cahyadi J.H. (2001) Permeability and pore structure of OPC paste, *Cement and Concrete Research* 31, 277–282.
- de Sousa E., Rambo C.R., Hotza D., Novaes de Oliveira A.P., Fey T., Greil P. (2008) Microstructure and properties of LZSA glass-ceramic foams, *Materials Science and Engineering: A* 476, 89–97.
- Hughes D.C. (1985) Pore structure and permeability of hardened cement paste, *Magazine of Concrete Research* 37, 227–233.
- Isobe T., Kameshima Y., Nakajima A., Okada K., Hotta Y. (2007) Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores, *Journal of European Ceramic Society* 27, 53–59.
- Kelham S. (1988) A water absorption test for concrete, *Magazine of Concrete Research* 40, 106–110.
- Nyame B.K., Illston J.M. (1980) Capillary pore structure and permeability of hardened cement paste, in *Proceedings of 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, VI: 181–185.
- Pia G., Sanna U. (2008) Modelli frattali della permeabilità di materiali porosi, *Atti del 9° Convegno Nazionale AIMAT*, Sorrento, 549–552.
- Powers T.C. (1958) Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, *Journal of the American Ceramic Society* 41, 1–6.
- Shi Y., Xiao J., Pan M., Yuan R. (2006) A fractal permeability model for the gas diffusion layer of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 160, 277–283.

Taglioni A., Castellani A., Collepari M., Pelegri R. (2006) Indagini sperimentali su un sistema prefabbricato modulare per lo smaltimento di rifiuti radioattivi a bassa attività (parte I), *Giornale AICAP*, allegato a "L'Industria Italiana del Cemento" 2, 4–8.

Xu P., Yu B. (2008) Developing a new form of permeability and Kozeny–Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry, *Advances in Water Resources* 31, 74–81.

Yu B., Cheng P. (2002) A fractal permeability model for bi-dispersed porous media, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45, 2983–2993.

Yu B., Liu W. (2004) Fractal analysis of permeabilities for porous media, *Journal of the American Institute of Chemical Engineers* 50, 46–57.

Yun M., Yu B., Cai J. (2008) A fractal model for the starting pressure gradient for Bingham fluids in porous media, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51, 1402–1408.

Zhang B., Yu B.M., Wang H.X., Yun M.J. (2006) A fractal analysis of permeability for power-law fluids in porous media, *Fractals* 14, 171–177.

7

Porosità, Frattali e Conducibilità Termica

L'efficiente gestione dell'energia è uno degli aspetti cruciali del nostro tempo. Un ruolo importante e spesso critico è giocato dalla disponibilità dei materiali che garantiscano un miglioramento delle condizioni di isolamento (o di trasmissione) dei sistemi energetici.

Nel corso di questa ricerca si è avuto più volte occasione di osservare che la porosità è un "non componente" del materiale che però riveste un ruolo significativo per le prestazioni tecnologiche. Sino ad ora esso è stato visto solo in termini geometrici o come tramite per il trasporto dei fluidi.

Però questo "non componente" ha anche delle caratteristiche fisiche proprie, se lo si considera "aria". Infatti, dal punto di vista della conduzione del calore i "pori" hanno una k_{eff} di $0.026 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, un valore di almeno due ordini di grandezza inferiore a quelli caratteristici dei solidi compatti: questo rende la porosità il componente chiave della progettazione del materiale al quale è richiesto una significativa capacità di isolamento termico.

Mentre è stato ampiamente indagato il ruolo della frazione volumica dei vuoti, molto meno lo è quello della loro distribuzione. Questo a causa sia della difficoltà di controllarla nel corso del processo produttivo che, come visto in altri contesti, dalla difficoltà di caratterizzarla da un punto di vista geometrico.

Anche in questo caso l'approccio adottato alla descrizione della porosità sarà di tipo frattale, mentre la parte fisico-fenomenologica sarà basata sull'analogia tra la conducibilità termica e la conducibilità elettrica. In sostanza la microstruttura frattale del materiale termicamente isolante sarà considerata come una rete frattale di resistenze disposte in varie combinazioni serie-parallelo.

Le applicazioni presentate riguardano YSZ e calcestruzzi isolanti.

7.1 Approcci tradizionali con relazioni empiriche e nuovi studi frattali

Nei materiali eterogenei, cioè costituiti da più fasi solide (s) o anche da una o più fasi fluide (f) che generalmente occupano gli spazi vuoti (porosità) della microstruttura, si utilizza come coefficiente di conduttività termica un termine composito che può generalmente essere stimato a partire da quello delle singole fasi componenti, considerata la loro geometria (distribuzione). È il termine che viene correntemente chiamato *effective thermal conductivity*:

$$k_{eff} = f(k_{s1}, k_{s2} \dots k_{sn}; k_{f1}, k_{f2} \dots k_{fm}; \text{geometria delle fasi } s \text{ ed } f).$$

Alcuni valori di k_s , in $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, di fasi pure (non porose, inorganiche e non metalliche) sono: Diamante naturale (in funzione della purezza): 1450÷4650, Diamante sintetico: 3150, SiC: 150, Al_2O_3 : 15, SiO_2 (quarzo): 7.69÷8, 3-YSZ: 2÷3, 8-YSZ: 1.9. Il valore dell'aria secca è di $0.026 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Una delle prime relazioni sviluppate è dovuta a Maxwell che supponendo i pori sferici in una matrice solida continua e nulla la conduttività dei vuoti, ottiene:

$$k_{eff} = k_s \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 + 0.5 \cdot \varepsilon} \right).$$

Formule empiriche derivanti da questa relazione tengono conto della forma dei pori con un coefficiente β che assume generalmente valori compresi tra 1 e 4:

$$k_{eff} = k_s (1 - \beta \varepsilon).$$

La conduttività termica del materiale poroso nel caso in cui possa essere assimilato ad un sistema di particelle di dimensioni sostanzialmente uniformi può anche essere calcolata tramite l'equazione di Russel con un errore del 6÷15% [Perry 1973]:

$$\frac{k_{eff}}{k_s} = \frac{\nu \cdot \varepsilon^{2/3} + 1 - \varepsilon^{2/3}}{\nu(\varepsilon^{2/3} - \varepsilon) + 1 - \varepsilon^{2/3} + \varepsilon},$$

essendo ν il rapporto tra la conducibilità del fluido presente nei pori e la k_s . Se ε è molto grande allora:

$$\frac{k_{eff}}{k_s} = \frac{1}{1 - \varepsilon^{1/3}}.$$

Per un sistema a tre fasi, quale il suolo, Zhang [2007] riporta due possibili espressioni:

$$k_{eff} = k_s^{1-\varepsilon} \cdot k_w^{\varepsilon \cdot S} \cdot k_a^{1-S}$$

e

$$k_{eff} = [(1 - \varepsilon) \cdot k_s^{1/2} + \varepsilon \cdot S \cdot k_w^{1/2} + \varepsilon \cdot (1 - S) \cdot k_a^{1/2}]^2,$$

dove i tre indici s , w e a indicano le tre fasi solido, acqua e aria ed S la saturazione dei pori.

Nait-Ali [2006] riporta altre tre equazioni; le prime due forniscono il limite inferiore e superiore della conduttività termica effettiva per un sistema bifasico costituito da inclusioni sferiche (vuoti) in una matrice continua (l'equazione che fornisce il limite superiore è simile alla relazione di Maxwell):

$$k_{eff, \min} = k_s + \frac{\varepsilon}{1/(k_p - k_s) + (1 - \varepsilon)/3k_s},$$

$$k_{eff, \max} = k_p + \frac{1 - \varepsilon}{1/(k_s - k_p) + (\varepsilon/3k_s)},$$

e la terza deriva da un modello di una miscela casuale di particelle sferiche di due fasi:

$$k_{eff} = \frac{1}{4} \left\{ [k_p(3\varepsilon - 1) + k_s(3(1 - \varepsilon) - 1) + [(k_p(3\varepsilon - 1) + k_s(3(1 - \varepsilon) - 1)]^2 + 8k_p k_s]^{1/2} \right\},$$

nelle quali i pedici p ed s si riferiscono ai pori o al solido.

Formule particolari valgono per ben definite classi di materiali; ad esempio per un'ampia varietà di essenze legnose i cui vuoti sono correntemente occupati anche dall'acqua, sono risultate efficaci relazioni del tipo:

$$k_{eff} = P_s(a + b \cdot u) + c,$$

essendo P_s il peso specifico ed u l'umidità (a , b e c sono delle costanti).

Quindi molti sono i dati sperimentali e le formule che associano k_{eff} ad ε . È molto meno comune che la microstruttura porosa sia caratterizzata anche tramite i dati dell'intera distribuzione dimensionale dei pori [Bhattacharjee 2004, Dondi 2004]. Avendo a disposizione anche questi dati può adottarsi (eventualmente) un approccio di tipo frattale.

Ad esempio, la procedura adottata in [Huai 2007] è basata su una serie di modelli di diversa D_f , e corrispondente ε , e sulla simulazione della conduzione del calore con il metodo degli elementi finiti. Un programma di calcolo scritto nel linguaggio C++ porta alla determinazione di k_{eff} del modello tramite la ben nota legge di Fourier:

$$k_{eff} = Q \cdot L / |T_2 - T_1| \cdot A,$$

dove Q , A ed L sono rispettivamente il flusso totale, l'area e lo spessore del corpo interessato al trasferimento del calore tra due superfici alle temperature T_2 e T_1 .

L'analogia tra i fenomeni di trasporto della corrente (o dei fluidi) e del calore per conduzione è basata sull'equivalenza formale delle relazioni:

$$i = \sigma \cdot \nabla E,$$

$$q = \frac{k_{Darcy}}{\mu} \cdot \nabla p,$$

$$Q = k_{Fourier} \cdot \nabla T,$$

cioè sul fatto che sia il flusso di calore Q che di corrente elettrica i (o di fluidi q) sono proporzionali ad una forza motrice data da un gradiente o di temperatura ∇T o di potenziale ∇E (o di pressione ∇p) e a dei termini di conduttanza (inverso di resistenza).

L'adozione di circuiti elettrici equivalenti per la valutazione della conduttività termica di semplici modelli geometrici frattali di materiali lignei, ottenendo risultati in buon accordo con quelli sperimentali, è stata impiegata in [Fan 2006]. Gli Autori assumono che:

$$\varepsilon \propto A^{D_f - 1},$$

essendo A l'area della loro cella modello. Quest'approccio è però qui giudicato inadeguato in quanto il ruolo di D_f dovrebbe essere quello di rappresentante della distribuzione piuttosto che quello di variante di ε . Essi definiscono la dimensione frattale effettuando il Box-counting sulle sezioni SEM, dei legni in esame, e quindi danno un modello non frattale delle cellule ed applicano l'analogia elettrica sui loro componenti. La valutazione della porosità ε è quindi fatta tramite l'utilizzo della dimensione frattale.

Recenti lavori [Feng 2003, Ma 2003, Feng 2004, Ma 2004] hanno effettuato una verifica critica di numerose relazioni valide in particolare per materiali granulari o ad essi assimilabili e pertanto si rimanda ad una loro consultazione. Essi fanno uso di modelli frattali della geometria di mezzi porosi e dell'analogia elettrica per la valutazione della conduttività termica. L'approccio di questi gruppi è tuttavia, per quello che è il principale interesse di questa ricerca (il ruolo della porosità nei suoi molteplici aspetti), piuttosto grossolano e quindi insoddisfacente. Infatti:

- la porosità è intesa esclusivamente nei termini della frazione volumica ε ed è acriticamente assunta come frattale, più esattamente *fractal statistically*;
- la dimensione frattale non è derivata da dati sperimentali dei materiali, ma presunta per la particolare forma di tappeto di Sierpinski adottata; la D_f è addirittura considerata costante su un (ristretto) intervallo di ε ;
- i materiali realmente considerati a fini comparativi non sono veri materiali, ma aggregati di granuli non coesi, *sands*, la cui microstruttura non è oggetto di particolare caratterizzazione se non, come detto, per la definizione di ε ;

- sorprende che gli Autori abbiano adottato come fase continua non il solido, ma il fluido/vuoto, senza che per altro sia ben documentato l'origine fisica del termine *contact resistance*. La Figura 7.1.1 riporta sia un'interpretazione della microstruttura che del modello di Sierpinski e del relativo schema elettrico.

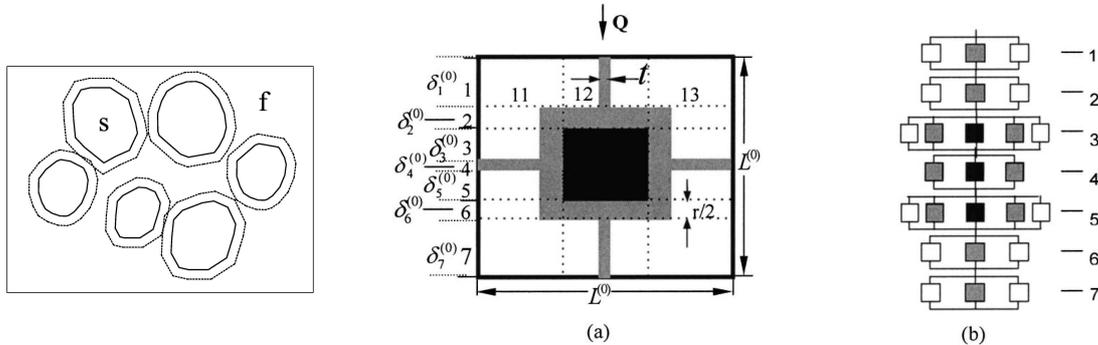


Figura 7.1.1 – Modello di solido, tappeto di Sierpinski (primo stadio) e circuito elettrico equivalente [Feng 2004].

- le espressioni di k_{eff} sono tutt'altro che “semplici” presentando un gran numero di termini che se sono perfettamente definiti dal punto di vista geometrico, lo sono tuttavia meno nella loro corrispondenza materialistica; ad esempio per la valutazione di k allo stadio n -esimo dal valore assunto nello stadio precedente, si ha:

$$k_{e,sc}^{+(n)} = k_{e,sc}^{+(n-1)} \left\{ \frac{\delta_1^{(n)} + \delta_7^{(n)}}{L^{(n)} [t^+ \beta_{wg}^{(n)} + (1-t^+)]} + \frac{\delta_2^{(n)} + \delta_6^{(n)}}{(l_{22}^{(n)} + r) \beta_{wg}^{(n)} + l_{21}^{(n)} + l_{23}^{(n)} - r} + \frac{\delta_3^{(n)} + \delta_5^{(n)}}{l_{31}^{(n)} + l_{33}^{(n)} - r + \beta_{wg}^{(n)} r + \beta_{sg}^{(n)} l_{32}^{(n)}} + \frac{\delta_4^{(n)}}{(l_{41}^{(n)} + l_{43}^{(n)}) \beta_{wg}^{(n)}} + \beta_{sg}^{(n)} l_{42}^{(n)} \right\}^{-1}$$

7.2 Illustrazione del metodo proposto

Rispetto alle acquisizioni sopra brevemente illustrate, il nostro approccio si caratterizza per una stretta aderenza alla distribuzione dimensionale dei materiali reali. Per quanto interessanti e per alcuni spunti del tutto condivisibili (analogie, ricorsività) i lavori citati sono di fatto intrinsecamente “non materialistici”, prescindendo pressoché completamente dall'effettiva distribuzione dimensionale dei pori dei materiali reali. Questa può o meno essere frattale come largamente discusso nei precedenti Capitoli 4 e 5. Perciò l'originalità dell'approccio qui considerato consiste nel poter trattare microstrutture reali di qualsiasi tipo.

La procedura proposta in questa ricerca consta nella:

- determinazione di un modello frattale della microstruttura porosa sperimentale sottoforma di due o più unità contigue;

- definizione dello schema elettrico delle unità (una, ma anche più), assumendo anche in questo caso che ad ogni successiva iterazione dello scaling k_{eff} sia il risultato del calcolo dello stadio precedente;
- stima di un valore di k_{eff} finale rappresentante della microstruttura reale come media pesata delle k_{eff} delle diverse unità costituenti.

Definendo la cella più piccola (vedi Figura 7.2.1) corrispondente alla dimensione dei pori più piccoli, riscontrati sperimentalmente e scelti nella modellazione, si fornisce l'espressione:

$k_{eff} = f(\text{schema elettrico corrispondente alla microstruttura})$.

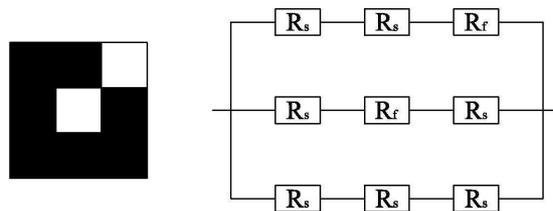


Figura 7.2.1 – Modello di solido, tappeto di Sierpinski (primo stadio) e circuito elettrico equivalente.

Questa prima cella è parte dello stadio successivo della modellazione frattale, laddove viene assunta come parte “solida”, con una k_s equivalente al valore della k_{eff} precedentemente calcolata.

In generale quindi il valore di k_{eff} calcolato alla stadio n-esimo dell'iterazione viene inserito nello stadio (n + 1)-esimo come nuovo valore di conducibilità della fase “solida”, utilizzando sempre la stessa semplice espressione.

Il modello utilizzato prevede naturalmente diverse configurazioni in modo da renderlo estremamente elastico e quindi in grado di trattare i casi più complessi.

Uno dei vantaggi della ricorsività della procedura è anche quello di consentire i calcoli a partire da qualsiasi scala; ciò è importante perché a parte il caso dei materiali ceramici, corrispondenti a semplici formule compositive, è ben difficile conoscere sperimentalmente, in modo affidabile, il k_s di diverse fasi solide, mentre è molto più comune avere a disposizione dati che si riferiscono a sistemi con una nota porosità.

7.3 Confronto con il modello di Huai

Una prima applicazione sarà fatta confrontando l'approccio proposto con quello presentato in Huai [2007]. In quest'ultima pubblicazione sono dati una serie di modelli geometrici sia di tipo deterministico che random. Il nostro approccio invece utilizza direttamente la frattalità per la stima della conduttività termica impiegando il concetto dell'analogia elettrica.

La Figura 7.3.1 riporta uno dei modelli geometrici deterministici di Huai (SC1) con $D_f = 1.893$, trattato con l'approccio dello schema elettrico equivalente proposto in questa Tesi.

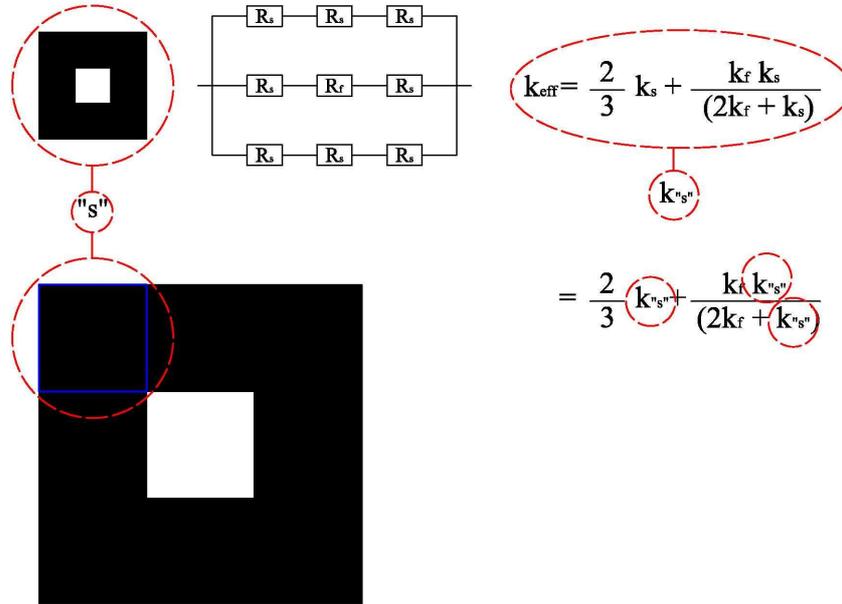


Figura 7.3.1 – Modello frattale della microstruttura porosa SC1 di Huai (deterministico) e circuito elettrico equivalente.

La cella più piccola dalla quale è avviato il processo iterativo secondo quanto detto nel paragrafo 7.2 porta all'espressione:

$$k_{eff} = \frac{2}{3} k_s + \left[\frac{k_f \cdot k_s}{(2k_f + k_s)} \right].$$

Infatti, se \bar{c} e \bar{R} indicano rispettivamente la conduttanza e la resistenza elettrica media, si ha:

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \frac{1}{\bar{R}} = \frac{1}{R^1} + \frac{1}{R^2} + \frac{1}{R^3} \\ &= \frac{1}{3R_s} + \frac{1}{2R_s + R_A} + \frac{1}{3R_s} \\ &= \frac{2}{3R_s} + \frac{1}{2R_s + R_A}, \end{aligned}$$

$$\frac{1}{R_{eff} \cdot (l/a)} = \frac{2}{3} \frac{1}{R_s(l/a)} + \frac{1}{2R_s(l/a) + R_A(l/a)},$$

$$\frac{1}{R_{eff}} = \frac{2}{3} \frac{1}{R_s} + \frac{1}{2R_s + R_A},$$

essendo $k = \frac{1}{R}$, quindi:

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{2}{3} \frac{1}{k_s} + \frac{1}{\frac{2}{k_s} + \frac{1}{k_A}},$$

$$k_{eff} = \frac{2}{3} k_s + \frac{1}{\frac{2k_A + k_s}{k_A \cdot k_s}},$$

dalla quale infine si ottiene:

$$k_{eff} = \frac{2}{3} k_s + \frac{k_A \cdot k_s}{2k_A + k_s}.$$

Questa prima cella è parte dello stadio successivo della modellazione frattale e può essere assunta come “solido”, con una k_s equivalente al valore della k_{eff} precedentemente calcolata. I risultati conseguiti, per le cinque iterazioni considerate mostrano, come riportato in Figura 7.3.2, una perfetta coincidenza con i dati calcolati in Huai [2007].

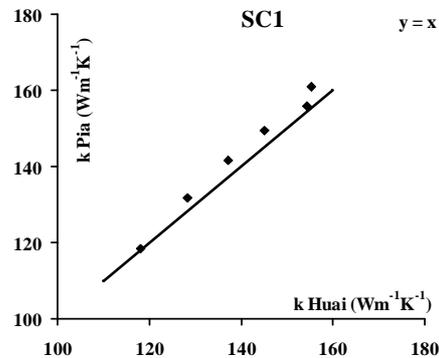
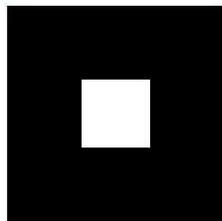


Figura 7.3.2 – Confronto tra i risultati di k_{eff} per SC1 ottenuti con la procedura proposta in questa ricerca e con quella di Huai.

La procedura fornisce buoni risultati anche con le microstrutture random. Per il sistema RSC2 di Huai la Figura 7.3.3 mostra i due schemi elettrici possibili con le relative definizioni di k_{eff} . Considerando come equiprobabili le due configurazioni, si può adottare come valore rappresentativo del coefficiente di conducibilità termica quello medio tra i valori delle due formule.

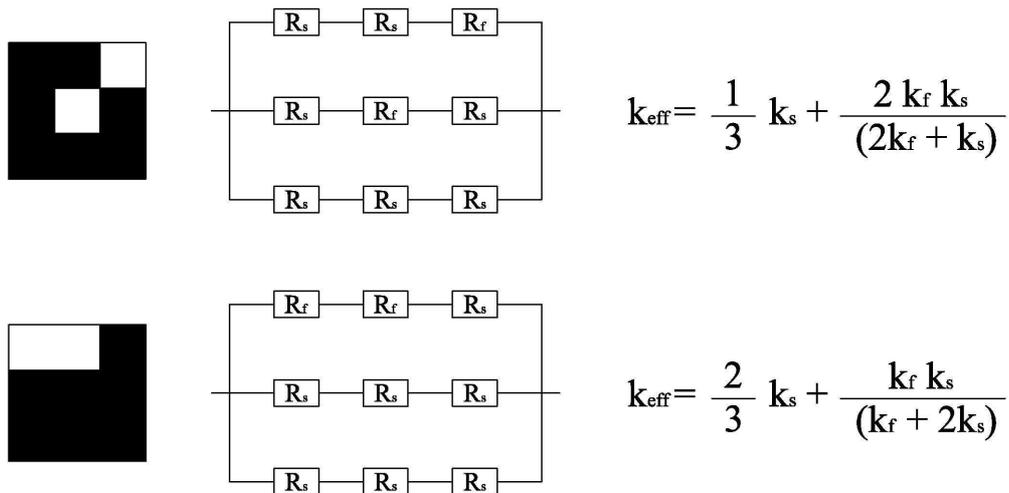


Figura 7.3.3 – Modelli frattali della microstruttura porosa RSC2 (random) e circuiti elettrici equivalenti.

La figura 7.3.4 mostra come i risultati così ottenuti siano ancora una volta in buon accordo con quelli di Huai [2007].

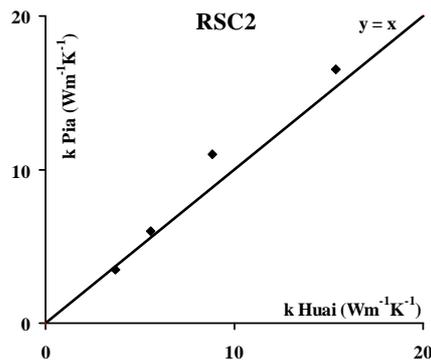


Figura 7.3.4 – Confronto tra i risultati di k_{eff} per RSC2 ottenuti con la procedura proposta in questa ricerca e con quella di Huai.

7.4 Calcolo della Conducibilità Termica per ceramiche YSZ

Alcuni dati concernenti *Y-stabilized zirconia* di alta porosità sono riportati in [Nait-Ali 2006]. Come mostrato nel Capitolo 5, strutture reali, intrinsecamente non frattali, possono essere efficacemente modellate con aggregati di diverse unità frattali che rispettino il vincolo di ϵ e della sua distribuzione (vedi paragrafo 7.2).

La Figura 5.3.2 riporta le distribuzioni dimensionali dei pori dei due materiali ceramici in esame. Le Tabelle 7.4.1 e 7.4.2 riportano i dati dell'applicazione della procedura qui proposta. I risultati conseguiti sono del tutto soddisfacenti da un punto di vista geometrico (simulazione della microstruttura porosa) come visto nel Capitolo 5, e da quello fisico, in quanto i valori di k_{eff} calcolati rispettivamente 0.27 e 0.56 $W \cdot m^{-1} K^{-1}$ sono risultati equivalenti a quelli riportati sperimentalmente da Nait-Ali [2006]: 0.19 e 0.59 $W m^{-1} K^{-1}$.

Tabella 7.4.1 – Procedura di calcolo della geometria dei pori e della k_{eff} ; sistema a $\varepsilon = 51\%$ di Nait-Ali.

Cella 1					
area cella 1		D_f			
3.240		1.631			
raggi	n. pori	n. unità solidi	iterazioni	area pori	area pori tot
0.600	3	6	0	1.080	2.813
0.200	18		1	0.720	
0.067	108		2	0.480	
0.022	648		3	0.320	
0.007	3888		4	0.213	
k_1'		k_1''		k_1'''	
1.342		0.076		0.705	
0.903		0.046		0.272	
0.611		0.037		0.125	
0.416		0.032		0.072	
0.286		0.030		0.050	
					
Cella 2					
area cella 2		D_f			
0.004		1.893			
raggi	n. pori	n. unità solidi	iterazioni	area pori	area pori tot
0.022	1	8	0	0.0005	0.001
0.007	8		1	0.0004	
k_2'					
1.359					
0.931					
					
$k_{1\text{ medio}}$	$k_{2\text{ medio}}$	k			
0.122	0.931	0.562			

Tabella 7.4.2 – Procedura di calcolo della geometria dei pori e della k_{eff} ; sistema a $\epsilon = 72\%$ di Nait-Ali.

Cella 1						
area cella 1		D_f				
3.240		1.631				
raggi	n. pori	n. unità solidi	iterazioni	area pori	area pori tot	
0.600	3	6.000	0	1.080	2.813	
0.200	18		1	0.720		
0.067	108		2	0.480		
0.022	648		3	0.320		
0.007	3888		4	0.213		
k_1'		k_1''		k_1'''		
1.342		0.076		0.705		
0.903		0.046		0.272		
0.611		0.037		0.125		
0.416		0.032		0.072		
0.286		0.030		0.050		
						
Cella 2						
area cella 2		D_f				
0.001		1.771				
raggi	n. pori	n. unità solidi	iterazioni	area pori	area pori tot	
0.0100	2	7	0	0.00020	0.00057	
0.0033	14		1	0.00016		
0.0011	98		2	0.00012		
0.0004	686		3	0.00009		
k_2'		k_2''				
1.346		0.717				
0.910		0.288				
0.620		0.140				
0.426		0.085				
						
k_1 medio		k_2 medio		k		
0.122		0.255		0.206		

7.5 Calcolo della Conducibilità Termica per calcestruzzi isolanti

La trattazione di questa serie di materiali richiede l'estensione della procedura ad un sistema a tre componenti. La Tabella 7.5.1 riporta i dati sperimentali di Bouguerra [1998].

Tabella 7.5.1 – Dati sperimentali dei calcestruzzi leggeri isolanti di Bouguerra.

	ε (%)	Peso specifico (g/cm ³)	$k_{eff\text{ sperimentale}}$ (W·m ⁻¹ K ⁻¹)
CCM	48.49	1.283	0.43
10WA	54.58	1.065	0.34
20WA	62.08	0.908	0.23
25WA	63.58	0.862	0.22
30WA	64.89	0.800	0.21

La struttura frattale di essenze di legni ai fini della conducibilità termica è stata recentemente studiata da Fan [2006]. La D_f è valutata con il metodo del Box-counting su sezioni osservate all'ESEM. La sua conduttività termica con $\varepsilon = 82\%$ è stata stimata assumendo i valori estremi, per la parete solida cellulare, di 0.360 [Harada 1998, Asako 2002] e 0.654 Wm⁻¹K⁻¹ [Maku 1954, Asako 2002]. La dimensione frattale della distribuzione dimensionale dei pori sperimentale è di 2.77. Adottando la procedura frattale sono state utilizzate due unità (1A ed nB , con $n = 190$, secondo la formula vista nel paragrafo 5.3). Si sono così calcolati rispettivamente i valori di k_{wa} per l'aggregato ligneo di 0.051 e di 0.069 Wm⁻¹K⁻¹.

Analogamente per la matrice cemento + argilla (CCM) si è calcolato $k_{CCM} = 0.46$ Wm⁻¹K⁻¹ con $n = 30$ e $k_s = 0.9$ Wm⁻¹K⁻¹.

La Tabella 7.5.2 riassume i valori sperimentali e calcolati concernenti le caratteristiche dei materiali realizzati con diverse percentuali di aggregato ligneo, WA. Si riscontra un regolare andamento della dimensione frattale (calcolata dal tratto strettamente frattale della distribuzione dimensionale che corrisponde peraltro, penultima colonna, sempre ad una larga parte della porosità totale) che cresce all'aumentare della frazione di WA.

Tabella 7.5.2 – Caratteristiche frattali dei modelli dei calcestruzzi leggeri isolanti.

	range Frattale (μm)	ε Frattale (% del totale)	D_f	k calcolati (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
CCM	0.23÷0.0041	60	2.44	0.46
10WA	0.40÷0.0033	65	2.50	0.31
20WA	0.57÷0.0043	45	2.57	0.29
25WA	0.45÷0.0040	40	2.62	0.27
30WA	60÷0.0045	50	2.68	0.25

Ad esempio, per il sistema con il 30% di aggregato si è proceduto al calcolo della conduttività effettuando una media sui componenti aggregato e matrice, realizzando delle celle tipo Sierpinski e quindi adottando la procedura di calcolo delle resistenze in serie e parallelo. I risultati sono stati, con i diversi valori di conduttività per l'aggregato ligneo, di $k_{0,069} = 0.24 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $k_{0,051} = 0.22 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ contro un valore sperimentale di circa $0.21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. È risultata soddisfacente anche la corrispondenza dei valori calcolati e sperimentali degli altri materiali, Figura 7.5.1.

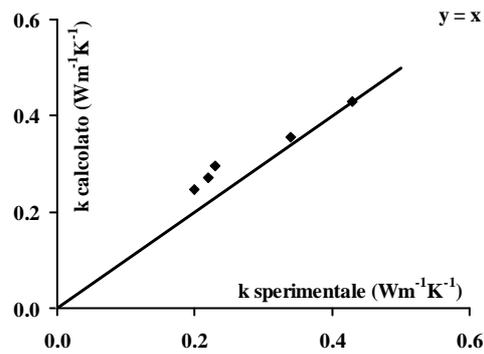


Figura 7.5.1 – Confronto tra i valori sperimentali di Bouguerra e quelli calcolati.

Riferimenti Bibliografici del Capitolo 7

Asako Y., Kamikoga H., Nishimura H., Yamaguchi Y. (2002) Effective thermal conductivity of compressed woods, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45, 2243–2253.

Bhattacharjee B., Krishnamoorthy S. (2004) Permeable porosity and thermal conductivity of construction materials, *Journal of Materials in Civil Engineering* 16, 322–330.

Bouguerra A., Ledhem A., de Barquin F., Dheilily R.M., Quéneudec M. (1998) Effect of microstructure on the mechanical and thermal properties of lightweight concrete prepared from clay, cement, and wood aggregates, *Cement and Concrete Research* 28, 1179–1190.

Dondi M., Mazzanti F., Principi P., Raimondo M., Zanarini G. (2004) Thermal conductivity of clay bricks, *Journal of Materials in Civil Engineering* 16, 8–14.

Fan L.-W., Hu Y.-C. Tian T., Yu Z.-T. (2006) The prediction of effective thermal conductivities perpendicular to the fibres of wood using a fractal model and an improved transient measurement technique, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49, 4116–4123.

Feng Y., Yu B., Zou M., Xu. P. (2003) A generalized model for the effective thermal conductivity of unsaturated porous media based on self-similarity, *Journal of Porous Media* 10, 551–567.

Feng Y., Yu B., Zou M., Zhang D. (2004) A generalized model for the effective thermal conductivity of porous media based on self-similarity, *Journal of Physics D: Applied Physics* 37, 3030–3040.

Harada T., Hata T., Ishihara S. (1998) Thermal constants of wood during the heating process measured with the laser flash method, *Journal of Wood Science* 44, 425–431.

Huai X., Wang W., Li Z. (2007) Analysis of the effective thermal conductivity of fractal media porous, *Applied Thermal Engineering* 27, 2815–2821.

Ma Y., Yu B., Zhang D., Zou M. (2003) A self-similarity model for effective thermal conductivity of porous media, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36, 2157–2164.

Ma Y., Yu B., Zhang D., Zou M. (2004) Fractal geometry model for effective thermal conductivity of three-phase porous media, *Journal of Applied Physics* 95, 6426–6434.

Maku T. (1954) Studies on the heat conduction in wood, *Wood Research Bulletin* 13, Wood Research Institute, Kyoto University, Kyoto, 80.

Nait-Ali B., Haberko K., Vesteghem H., Absi J., Smith D.S. (2006) Thermal conductivity of highly porous zirconia, *Journal of European Ceramic Society* 26, 3567–3574.

Perry R.H., Chilton C.H. (1973) *Chemical Engineers' Handbook*, 5th edition, Mc Graw-Hill, Kogakusha, LTD, Tokyo, 3.242.

Zhang H.-F., Ge X.-S., Ye H. Jiao D.-S. (2007) Heat conduction and heat storage characteristics of soils, *Applied Thermal Engineering* 27, 369–373.

8

Porosità, Frattali e Resistenza Meccanica

La dipendenza della resistenza meccanica dalla presenza di vuoti nella microstruttura è uno degli aspetti più studiati nell'ambito della Scienza e della Tecnologia dei Materiali.

Accanto alle relazioni che esprimono la resistenza a compressione in funzione della porosità o del peso specifico dei tradizionali materiali da costruzione dell'edilizia, non sono mancate le più sofisticate indagini riguardanti la micromeccanica della frattura sia sui materiali cementizi che ceramici, metallici e compositi. Le conoscenze acquisite sono utilizzate per la progettazione di nuovi materiali sempre più resistenti e di tecniche di controllo della loro qualità. Tuttavia il problema è talmente importante e imperfettamente definito che resta ancora attuale.

Lo scopo di questo Capitolo è anzitutto quello di esaminare criticamente i risultati riportati in letteratura, considerando l'aspetto frattale delle superfici di frattura, delle sezioni resistenti, delle resistenze, etc. Viene quindi analizzato come questi aspetti possano essere relazionati alla frattalità delle distribuzioni dimensionali dei pori, che è lo specifico oggetto di questa Tesi e vengono infine fornite alcune applicazioni originali.

8.1 Il tradizionale approccio alla relazione Resistenza – Porosità

Numerose espressioni empiriche esprimono la resistenza meccanica a compressione σ_c (ma anche quella a flessione o il modulo elastico) in funzione della sola frazione volumica dei vuoti ε [Rößler 1985, Taylor 2004]:

Balshin	$\sigma_c = \sigma_0 (1 - \varepsilon)^k$
Ryshkevitch, Duckworth	$\sigma_c = \sigma_0 e^{-\varepsilon \cdot l}$
Schiller	$\sigma_c = m \ln(\varepsilon_0 / \varepsilon)$
Hasselmann, Rößler	$\sigma_c = \sigma_0 (1 - n \cdot \varepsilon)$

In queste relazioni σ_0 è la resistenza a “porosità nulla”, cioè un valore costante per un dato materiale, generalmente definita per estrapolazione dai dati sperimentali; viceversa ε_0 è la porosità ad una ipotetica “resistenza nulla” (k, l, m, n sono costanti empiriche). La varietà delle relazioni funzionali, proposte negli anni, rende ben conto del fatto che la dispersione dei dati sperimentali non consente di individuare la funzione “vera” che dovrebbe derivare da una trattazione teorica del fenomeno fisico della rottura dei legami costituenti i materiali.

Alcune equazioni cercano di articolare il ruolo delle diverse classi porosimetriche. È ben noto che, ad esempio, i materiali cementizi presentano una gamma estremamente ampia della dimensione dei pori (vedi Capitolo 5). Odler e Rößler [1985] utilizzano una semplice combinazione lineare delle frazioni volumiche della porosità (determinata tramite la tecnica MIP) con raggi minori di 10 ($\varepsilon_{<10}$), compresa tra 10 e 100 ($\varepsilon_{10\div 100}$) e oltre i 100 nanometri ($\varepsilon_{>100}$):

$$\sigma_c = \sigma_0 - a \cdot \varepsilon_{<10} - b \cdot \varepsilon_{10\div 100} - c \cdot \varepsilon_{>100} .$$

La correlazione dei dati sperimentali ha fornito i valori: $\sigma_0 = 121$ MPa, $a = 0.1$, $b = 3.7$ e $c = 3.0$; pertanto risulta che la classe di pori con dimensioni inferiori ai 10 nm ha un effetto praticamente insignificante sulla penalizzazione della resistenza a compressione.

Altri Ricercatori hanno utilizzato espressioni di questo tipo anche fino ad anni recenti. Ad esempio, per materiali cementizi, appartenenti a diverse classi di resistenza, sono state pubblicate le seguenti relazioni:

Atzeni [1987]	$\sigma_c = \sigma_0 - a \cdot \varepsilon_{<10} - b \cdot \varepsilon_{10\div 50} - c \cdot \varepsilon_{50\div 100} - d \cdot \varepsilon_{>100}$
Kumar [2003]	$\sigma_c = \sigma_0 - h \cdot \varepsilon_{>106} - i \cdot \varepsilon_{106\div 53} - j \cdot \varepsilon_{53\div 10.6} - k \cdot \varepsilon_{<10.6}$
Jiang [1999]	$\sigma_c = \sigma_0 - d \cdot \varepsilon_{<20} - e \cdot \varepsilon_{20\div 50} - f \cdot \varepsilon_{50\div 100} - g \cdot \varepsilon_{>100}$
Ouellet [2007]	$\sigma_c = \sigma_{min} \cdot [(1 - \varepsilon)/(1 - \varepsilon_{min})]^u \cdot [(1 - \varepsilon_{>300})/(1 - \varepsilon_{<300})]^v$

Nella relazione di Ouellet la resistenza “limite” σ_{min} è quella associata ad ε_{min} mentre il ruolo critico è esercitato dai pori la cui dimensione è di 300 nm (u e v sono delle costanti empiriche).

In altri approcci la distribuzione è rappresentata da un unico valore numerico, un raggio in qualche modo “baricentrico”. Così in Baum [1985] si utilizza un *threshold*

diameter che coincide con il *turning point* della curva cumulativa MIP, cioè con i pori di maggiore dimensione, e lo collega con una funzione “di potenza” alla resistenza a compressione. Altri ricercatori, sempre con riferimento a materiali cementizi, definiscono un raggio medio logaritmico della distribuzione [Atzeni 1986, Laskar 1997]:

$$\ln r_m = \frac{\sum v_i \ln r_i}{\sum v_i},$$

con v_i il volume dei pori della classe di raggio nominale r_i , e trovano la correlazione:

$$\sigma_c = \sigma_0 \frac{(1 - \varepsilon)}{\sqrt{r_m}}$$

che comprende anche la frazione volumica dei vuoti ε [Atzeni 1987, Atzeni 1988].

8.2 Frattalità dalla frazione volumica dei vuoti

La geometria frattale ha avuto diverse applicazioni anche nell’ambito della descrizione e dell’interpretazione delle caratteristiche fisico-meccaniche (resistenziali) dei materiali. I risultati conseguiti sono complessi, niente affatto univoci, soggetti ad aspre discussioni. La “frattalità” come proprietà del materiale, inoltre, non è necessariamente riferita alla “porosità”.

Una prima serie di applicazioni presentate in letteratura hanno un carattere molto diretto: la resistenza a compressione è posta in correlazione con la dimensione frattale, variamente definita a seconda degli aspetti della porosità considerati. La base concettuale è legata alla constatazione che non è solo la frazione volumica dei vuoti ad essere influente, ma lo è anche la loro distribuzione dimensionale e quest’ultima può essere quindi trattata in termini frattali (Capitoli 4 e 5).

Ji [1997], con riferimento a paste di cemento ($w/c = 0.45$ con 28 giorni di maturazione) e a calcestruzzi (resistenza a compressione di 30, 63 e 110 MPa, con stagionatura di 91 giorni) e dati porosimetrici da MIP, trova opportuno definire due dimensioni frattali distinte (utilizzando la relazione: volume cumulativo $\propto r^{3-D_f}$), una per i pori di diametro minore e l’altra maggiore di circa $0.1 \mu\text{m}$. Questo diametro limite corrisponde in sostanza al punto di flesso della curva cumulativa e quindi al massimo della distribuzione dimensionale dei pori. Ciò è stato riscontrato anche nel corso di questa ricerca (vedi paragrafo 5.2), anche se si è qui trovato che la “dimensione frattale” dei pori di maggiore dimensione fosse superiore a 3 e quindi incongruente da un punto di vista geometrico.

Per J_i la dimensione frattale diminuisce all'aumentare del grado di idratazione del cemento o alla riduzione del contenuto d'acqua e quindi:

“...the higher the strength of concrete, the smaller the value of D in both the small and large pore diameter ranges.”

Jiang [1999], operando su paste cementizie a rapporti $w/(c+flay-ash) = 0.26\div 0.38$, con tenori di flay ash sino al 55%, trova che:

“The compression strength decreased with increasing fractal dimension.”

Alcuni dati sono: 100 MPa con dimensione frattale 2.4, 50 MPa con dimensione frattale 2.5 e 30 MPa con dimensione frattale 2.9.

Questi risultati sono confermati, qualitativamente, dalle elaborazioni riportate nel paragrafo 5.2. È infatti ben noto che la resistenza a compressione delle paste cementizie aumenta al ridursi del rapporto acqua/cemento, e mantenendo costante questo termine cresce all'aumentare del tempo di maturazione.

Le dimensioni frattali riportate nella Tabella 5.2.1 non presentano un trend rigorosamente chiaro rispetto ai parametri w/c e tempo di stagionatura; questo è in accordo a quanto già osservato da Lange [1994]. Probabilmente sull'andamento della dimensione frattale pesa maggiormente il rapporto w/c rispetto al tempo di stagionatura: sarebbe il contenuto d'acqua iniziale dell'impasto che determina la “rugosità” della microstruttura (al suo aumentare la microstruttura sarebbe più aperta e più “frastagliata”), mentre la stagionatura non cambierebbe apprezzabilmente la “qualità” della microstruttura.

Riportando i dati della precedente Tabella 5.2.1 nelle Figure 8.2.1 e 8.2.2 è possibile perlomeno ipotizzare che le conclusioni di J_i e Jiang siano sostanzialmente affidabili: ad un aumento della dimensione frattale corrisponde, nei materiali cementizi, una riduzione della resistenza meccanica.

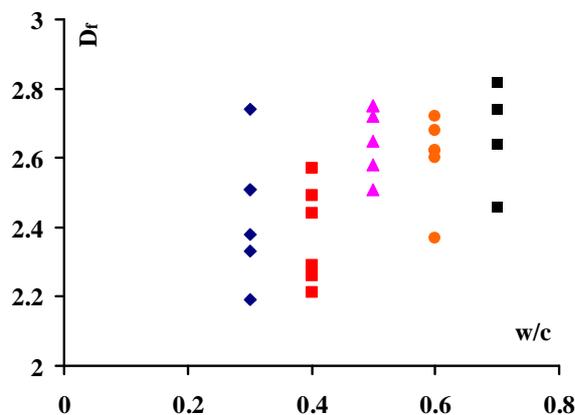


Figura 8.2.1 – Andamento della D_f rispetto al contenuto d'acqua di paste di cemento, a differenti tempi di maturazione.

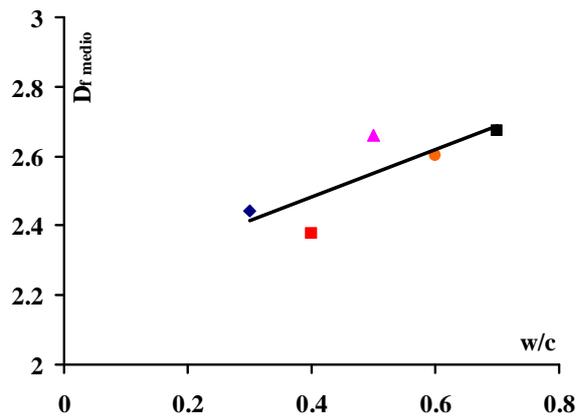


Figura 8.2.2 – D_f medio (rispetto ai tempi di stagionatura).

Un ulteriore esempio di correlazione può essere realizzato con i dati sperimentali di Bouguerra [1998] che si riferiscono a calcestruzzi alleggeriti con inerte ligneo, che sono stati oggetto in questa ricerca di elaborazione sia riguardo alla microstruttura porosa (paragrafo 4.4) che per la determinazione del coefficiente di conducibilità termica “frattale” (paragrafo 7.5). Bouguerra trova buone correlazioni tra la resistenza meccanica e la porosità secondo (tutte!) le relazioni empiriche di Balshin, Ryshkevitch, Schiller e Hasselmann, riportate anche nel precedente paragrafo 8.1. Ma la figura 8.2.3 mostra che è eccellente anche la correlazione tra la resistenza a compressione e la dimensione frattale da noi calcolata. È confermato anche in questo caso l’andamento divergente dei due termini.

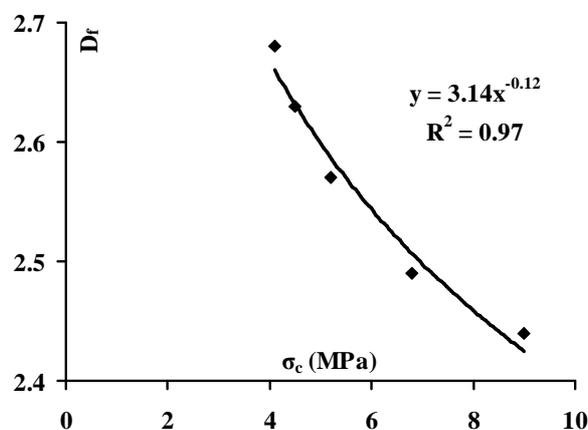


Figura 8.2.3 – Correlazione tra la resistenza a compressione e la dimensione frattale di calcestruzzi isolanti.

Una seconda applicazione è stata presentata in [Atzeni 2008-a, Atzeni 2008-b] e riguarda una correlazione della dimensione frattale con la resistenza all’erosione e a compressione di una serie di materiali la cui composizione chimica è quella riportata nella Tabella 4.5.1. Le corrispettive distribuzioni dimensionali dei pori sono riportate in Figura 4.5.1.

Le Tabelle 8.2.1 e 8.2.2 riportano una serie di dati porosimetrici, frattali e fisico-meccanici di questi materiali. La resistenza all'erosione è stata valutata dalla perdita in peso subita da campioni planari sottoposti ad impatto di un getto di sabbia quarzifera; i dettagli sperimentali possono trovarsi in [Atzeni 2008-b].

Tabella 8.2.1 – Caratteristiche fisiche dei materiali a base di terra A÷G.

	A	B	C	D	E	F	G
ε (%)	13.3	18.1	20.3	25.7	17.9	14.8	15.7
D_f	2.96	2.91	2.90	2.94	2.83	2.93	2.91
Ritiro (%)	6.42	1.15	0.43	0.23	0.23	2.87	0.67
σ_c (MPa)	5.08	1.55	0.77	1.23	0.92	3.22	2.38
Abrasione (kg/m ²)	144	2650	8700	6300	6400	115	193

Tabella 8.2.2 – Caratteristiche fisiche dei sistemi trattati termicamente.

	A, 400°C	A, 500°C	A, 600°C	A, 700°C
ε (%)	21.03	22.82	27.14	28.65
D_f	3.07	3.12	3.24	3.10
Ritiro (%)	6.77	6.65	6.98	6.57
σ_c (MPa)	7.88	9.59	12.56	13.01
Abrasione (kg/m ²)	263	283	172	160

Si possono individuare due gruppi di materiali:

- uno è costituito dalla terra tal quale (A) e dai campioni derivanti dal suo trattamento termico; essi hanno una D_f prossima a 3 (a meno degli errori sperimentali) e maggiori valori di resistenza a compressione (da 5 a 7 MPa) e all'erosione (abrasione: 150÷300 kg/m²);
- l'altro è costituito dai sistemi realizzati con una massiccia presenza di sabbia che comporta lo sviluppo di una significativa frazione di pori di maggiore dimensione; la D_f è circa 2.90 e le resistenze meccaniche e all'erosione sono chiaramente inferiori ai valori precedenti (rispettivamente 0.92÷3.22 MPa e un'abrasione di 2650÷8700 kg/m²). La resistenza all'erosione molto alta dei sistemi F e G, pur con una D_f non discosta da 2.90, è dovuta al miglior legame indotto dai polimeri.

Infine una terza applicazione ha visto l'inserimento della dimensione frattale come parametro di una correlazione multipla tra i dati di resistenza a compressione (acquisita su cubi di 5 cm di lato) e percentuale globale dei vuoti dei basalti vescicolari, le cui caratteristiche porosimetriche sono state discusse nel precedente Capitolo 4 [Al-Harty 1999, Atzeni 2008-c]. La Figura 8.2.4 illustra la notevole dispersione dei dati sperimentali della relazione tra resistenza a compressione e porosità.

Questa dispersione rende chiaramente conto del fatto che su σ_c influiscono un rilevante numero di parametri, per cui considerare la sola ε è in questo caso una eccessiva limitazione.

Gli elementi di aleatorietà insiti nella caratterizzazione meccanica di ogni roccia:

“when the materials are natural rocks, the only thing know with certainty is that this material will never be known certainty”

sono ulteriormente accentuati nel caso del suo impiego nelle costruzioni archeologiche o in generale a carattere monumentale. In questo caso è infatti pressoché impossibile condurre un campionamento su basi statistiche per valutare le prestazioni meccaniche, attuali o residue delle strutture portanti.

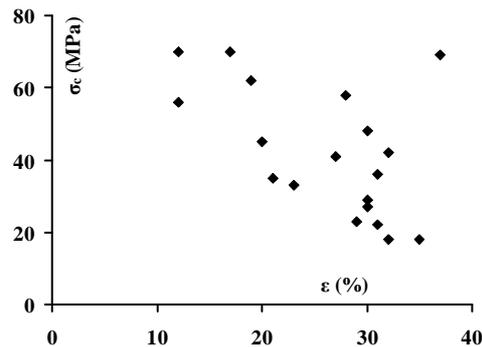


Figura 8.2.4 – Relazione σ_c vs. ε per una serie di basalti vescicolari.

Fortunatamente l’acquisizione di valori “esatti” è sostanzialmente inutile a fini tecnici (di progettazione e conduzione di un eventuale intervento di consolidamento e restauro, ad esempio), essendo operativamente adeguata la definizione della classe resistenziale. Alla definizione in termini rigidi dei confini delle classi si può contrapporre una definizione elastica o *fuzzy*.

Poste le variabili in termini *fuzzy*, definito un opportuno complesso di regole empiriche di tipo *if/then* ed una procedura di inferenza, abbiamo un quadro concettualmente corretto, formale ed esplicito che consente la trattazione di dati sia quantitativi che qualitativi (variabili linguistiche). Essendo la superficie dei materiali basaltici a vista in genere ben nitida, e quindi accessibile alla documentazione ed all’Analisi di Immagine, è infatti possibile acquisire in opera i termini porosimetrici ε (vescicolari), di dimensione frattale D_f e di forma SHP; per la valutazione dell’entità dello *wheathering* WTH, ed eventualmente della porosità MIP, bastano invece prelievi di piccole dimensioni. Con questi elementi è pertanto possibile condurre un’affidabile determinazione della resistenza a compressione senza dover ricorrere a tecniche distruttive che richiedono il prelievo, considerata l’ampia variabilità statistica, di rilevanti quantità di materiale.

σ_c è risultata pressoché indipendente dal peso specifico della fase solida, dalla porosità MIP e dalla capacità di assorbimento capillare d’acqua. La correlazione o regressione multipla sulla funzione:

$$\sigma_c = f(\varepsilon, D_f - 2, SHP, WTH),$$

porta al risultato:

$$\sigma_c = 91.952 - 0.979 \varepsilon - 8.318 (D_f - 2) + 16.153 SHP - 47.438 WTH.$$

La Figura 8.2.5 a sinistra mostra l'eccellente correlazione tra i valori di σ_c così calcolati e quelli sperimentali.

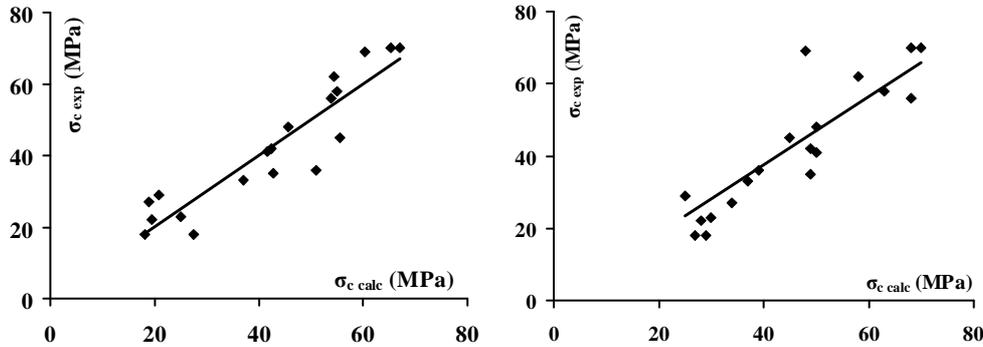


Figura 8.2.5 – Correlazione tra i valori sperimentali e calcolati di σ_c ;
a sinistra dalla regressione multipla (coefficiente di correlazione = 0.92),
a destra dall'inferenza *fuzzy* con un complesso di regole *if/then* (coefficiente di correlazione = 0.89).

8.3 L'approccio del Multifractal Scaling Law (MFSL)

Una completa teoria frattale della frattura, compresi gli sviluppi matematici specifici (*local fractional calculus* con *fractional derivative* e *fractal integral*) necessari per trattare con gli strumenti tradizionali dell'analisi numerica funzioni non derivabili, è stata elaborata in anni recenti ed è nota con l'acronimo MFSL [Carpinteri 2003, Carpinteri 2006]. Considerato che quest'approccio è stato pesantemente criticato da altri Ricercatori, che ne hanno messo in dubbio persino gli assunti di base sia di carattere fisico che matematico [Bažant 2005, Carpinteri 2007], si forniranno di seguito solo alcuni cenni documentari. Non rientra negli scopi di questa Tesi una discussione nel merito delle polemiche sulla MFSL anche se è chiaro che la loro esistenza dimostra perlomeno che quest'approccio è tutt'altro che evidente.

La trattazione del MFSL riguarda il calcestruzzo e si propone di risolvere la questione del *size effect* nella misura di resistenze a trazione ed a flessione per la definizione di termini quali la *fractal strength* che possono essere assunte *exclusive properties of the materials*. La frattalità della frattura risale, secondo Carpinteri [2003], alla distribuzione dimensionale dell'aggregato. È ben noto nella tecnologia del calcestruzzo che l'anello debole della catena della resistenza è spesso costituito dall'interfaccia pasta legante-aggregato. Infatti a parte la discontinuità fisica e chimica delle due fasi, si riscontra spesso che essa è la sede di stazionamento di parte dell'acqua di *bleeding* e che questo comporta lo svilupparsi di una discontinuità solo parzialmente riempita dai composti idratati di neoformazione. Il fenomeno è di estrema importanza in quanto circa il 75% del volume del materiale è appunto costituito da aggregato, per un totale di circa 4 miliardi di particelle in ogni m^3 .

In trazione è definibile una *damage bond* e quindi una superficie di *intergranular crack* che può essere modellata ad esempio con un classico tappeto di Sierpinski, come in Figura 8.3.1.

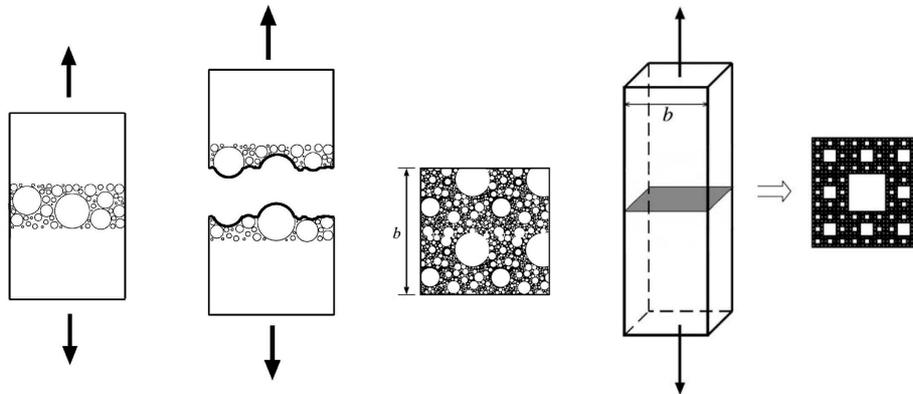


Figura 8.3.1 – Frattalità delle sezioni di rottura del calcestruzzo [Carpinteri 2003, Carpinteri 2006].

8.4 Rottura della microstruttura intesa come rete frattale di molle o fusibili

Le ossa sono materiali la cui porosità ha un ruolo funzionale importante e le cui modificazioni assumono significativi aspetti medico-diagnostici. “Materiali” fortemente porosi ($\epsilon = 0.3 \div 0.9$) sono mostrati ad esempio da Thomsen [2002], caratterizzati morfometricamente con speciali tecniche di preparazione e di Analisi d’Immagine. Su queste strutture sono stati proposti diversi modelli meccanici utilizzando tappeti di Sierpinski di pari densità (proporzionale a ϵ), ma differente distribuzione, come mostrato nella Figura 8.4.1 [Mosekilde 1985, Mosekilde 1986, Majumder 2007].

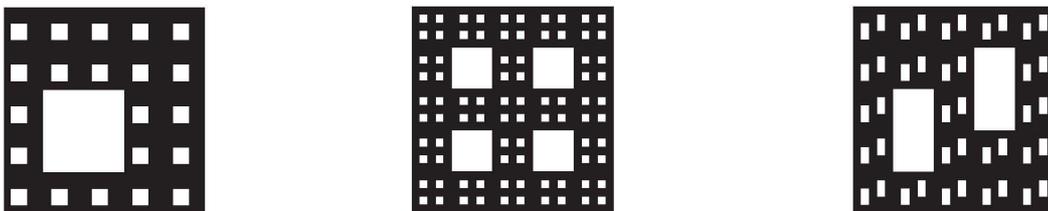


Figura 8.4.1 – Strutture frattali per analisi meccaniche delle ossa [Majumder 2007].

In queste strutture le parti solide sono assunte come molle [Calderelli 1994, Chung 1996] caratterizzate da valori assegnati di rigidità lineare e angolare. La fragilità del reticolo è così descritta e controllata variando i valori degli spostamenti lineari e angolari consentiti; quando questi limiti sono superati si assume la rottura del particolare snodo.

Per ogni *step* di spostamento di compressione predefinito vengono valutate le condizioni di equilibrio (minimo dell’energia potenziale) del reticolo frattale; si ricostruisce in tal modo l’intero diagramma sforzi-deformazioni.

I risultati conseguiti indicano un ruolo significativo giocato dalla distribuzione dimensionale dei pori e quindi dalla D_f . Questi Ricercatori concludono ipotizzando che

il loro modello possa senz'altro essere applicato anche per materiali litici, cementizi e ceramici.

Sulla stessa geometria si potrebbero costruire invece che i modelli meccanici delle molle quelli elettrici dei fusibili [Nukula 2005].

8.5 Frattalità dal profilo delle superfici di frattura

Nella trattazione dei fenomeni di permeabilità (Capitolo 6) e di trasmissione del calore (Capitolo 7) si sono considerate “porosità” che fossero intese come insiemi di microvuoti caratterizzati da una forma nella quale nessuna dimensione prevalesse sulle altre. Ma è ben noto che nei materiali reali può anche capitare che i “vuoti” siano costituiti da componenti che per la loro geometria, caratterizzata dal largo prevalere di una delle dimensioni, fino a valori macroscopici, vengano più propriamente indicati come lesioni (linee o superfici; *flaws*, *fissures*). In talune classi di materiali, ad esempio i calcestruzzi, ed in talune situazioni (sollecitazioni prossime alla rottura, ritiri dimensionali non controllati, difetti di compattazione o di maturazione) anche questa particolare categoria di “vuoti” ha la sua influenza, ad esempio in [Wang 1997].

Nel trattare di resistenza meccanica, tuttavia, questa semplificazione può essere fuorviante, perché in essa la sollecitazione esterna (o interna, vedi paragrafo 8.7) ha sulla microstruttura del materiale proprio l'effetto di indurre lo sviluppo e la crescita di lesioni: *cracks* e *flaws* sono in un certo qual modo l'essenza stessa del fenomeno della rottura e quindi della resistenza meccanica. Questo vale pressoché per l'intera gamma dei materiali considerati in questa ricerca, classificabili come noto nella classe dei *brittle materials*: ceramici, litici e cementizi.

La frattalità delle sezioni o delle superfici di frattura (già definita dal Mandelbrot in un famoso articolo su Nature [1984]) sembra anzi riguardare tutte le superfici naturali, da quelle interessate ai fenomeni di usura, a quelle delle formazioni geologiche o dell'intero rilievo del pianeta [Franceschetti 2007].

In queste applicazioni la determinazione di D_f può essere fatta in modo molto semplice e lineare col Box-counting, su sezioni preparate per l'Analisi di Immagine al microscopio. La Figura 8.5.1 riporta un esempio tratto da Chiaia [1998]; i valori di dimensione frattale calcolati, riferiti ad una serie di calcestruzzi, presentano valori medi compresi tra 1.10 (ad una risoluzione di 0.3 pix/ μm) e 1.25 (ad una risoluzione di 0.7 pix/ μm).

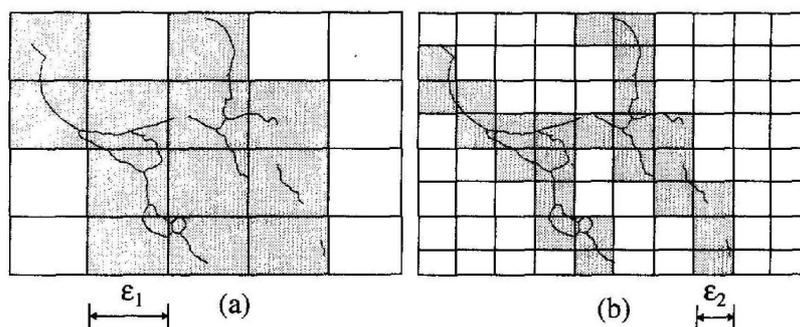


Figura 8.5.1 – Box-counting per il calcolo della D_f di un set di lesioni su calcestruzzo.

La Figura 8.5.2 mostra, ancora a titolo di esempio, una serie di *cracks*, assunti come frattali, in compositi allumina-zirconia [Celli 2003].

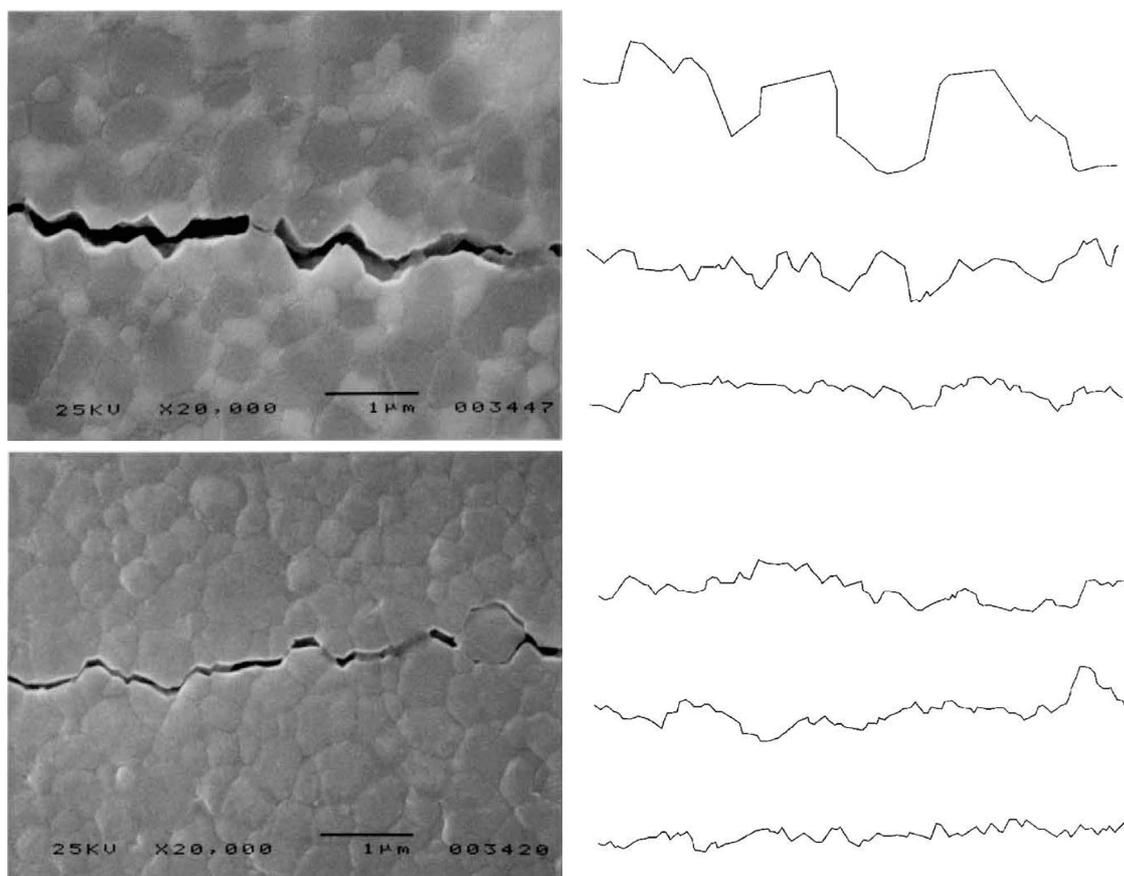


Figura 8.5.2 – Profili di frattura di compositi di allumina-zirconia.

La più corrente trattazione sulla micromeccanica dei materiali fragili è in larga parte fondata sul concetto di concentratore degli sforzi (*sharp cracks*), a partire dagli approcci di Griffith, Irwin e Inglis (Figura 8.5.3) e sui loro sviluppi, in particolare la definizione e l'impiego del termine K_{IC} [Freiman 1988, Jennings 1988]. È ben noto che K_{IC} è assunto come una misura della resistenza opposta dalla microstruttura del solido alla estensione dei *cracks*, e quindi può considerarsi una proprietà intrinseca dei diversi materiali

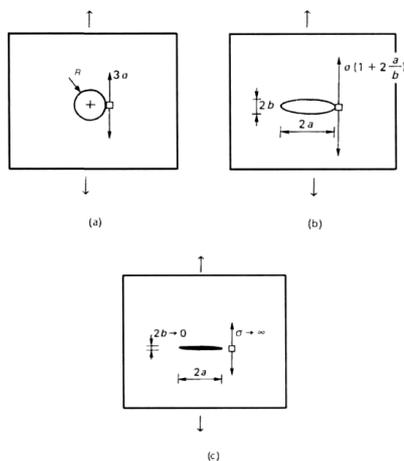
(l'indice I indica che la sollecitazione considerata è quella di trazione e C denota il valore critico). Si pone che:

$$K_{IC} = B \cdot (E \cdot \gamma)^{1/2},$$

essendo E il modulo elastico e γ l'energia di superficie (B è una costante che dipende dalla geometria dei provini sottoposti a test).

I risultati conseguiti su materiali ceramici portano alla correlazioni dei valori di D_f con la misura della tenacità tramite il parametro K_{IC} . Mecholsky [1989] propone la relazione:

$$K_{IC} = K_0 + (E \sqrt{a_0}) \cdot \sqrt{D^*},$$



$$\sigma_v = \sigma_n (1 + 2a/b) = \sigma_n (1 + 2\sqrt{a/\rho})$$

$$\sigma \geq \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi a}}$$

Figura 8.5.3 – Geometria delle lesioni ellittiche e formule di Inglis per la concentrazione degli sforzi e di Griffith come criterio termodinamico per la frattura.

nella quale K_0 è la tenacità nel caso di superfici di frattura lisce, a_0 è una lunghezza caratteristica del processo di frattura (il cui prodotto con E è considerato una costante per le famiglie di materiali che presentano microstruttura simile) e D^* è la parte frazionaria della dimensione frattale (un valore indipendente dalla tecnica di misura nel senso che per le elaborazioni nello spazio tridimensionale è data da $D_f - 2$ mentre nel piano è data da $D_f - 1$) [Mecholsky 1989, Thompson 1995, Celli 1999, Celli 2003].

8.6 Un'interpretazione qualitativa Frattale della lesione critica e della superficie di frattura

Data la microstruttura porosa frattale (interpretabile geometricamente in termini più o meno semplici cioè costituiti da uno o da più sistemi frattali interconnessi, come visto nei Capitoli 4 e 5) si può sostenere da un punto di vista qualitativo che la sollecitazione meccanica induce localmente, in corrispondenza di aree “deboli” (dove lo scaling è spinto a livelli di raggio inferiori alla matrice) il modificarsi della microstruttura originaria. In particolare le sollecitazioni di trazione (a questa verranno ricondotte anche le sollecitazioni di flessione e di compressione) indurranno localmente l'apertura di

insiemi di nuovi vuoti e la loro progressiva “coalescenza” fino allo sviluppo di una o più lesioni macroscopiche che manifestano il fenomeno di frattura su scala macroscopica. Piuttosto generale e quindi esemplare è il caso del calcestruzzo [Jennings 1998]:

“Concrete exhibits non-linear stress-strain behaviour, and four regions of the stress-strain curve have been defined...These regions have been interpreted as follows. Even before loading, concrete contains cracks, often located at the cement/aggregated interface. These result from bleeding, drying shrinkage, and other volume changes that occur as concrete hardens. Below 30% stress level (i.e. percentage of ultimate stress), these cracks are relatively stable and the stress-strain curve is linear. At higher stress levels, the stress concentrations at crack tips become sufficiently large to being extending the small cracks. At about 50% stress level, the interfacial cracks begin to propagate through the matrix and, at 75% stress level, extensive cracking begins at a slow rate. The ultimate load depends to some extent, on the rate of loading: faster rates allow a higher load to be reached before the cracks are sufficiently long to become critical.”

Sia per lo stato iniziale che finale della microstruttura è accettabile una descrizione geometrica di tipo frattale ed è perciò ragionevole presumere che anche la descrizione dell’evoluzione delle aree maggiormente sollecitate in una serie di lesioni e quindi in una frattura macroscopica possa essere trattata in termini frattali.

Nel caso dei materiali eterogenei, quali il calcestruzzo, la superficie di frattura interessa regioni intrinsecamente diverse. In particolare la superficie degli inerti che viene coinvolta dalla frattura ha chiaramente una dimensione frattale (se è frattale la natura della sua superficie!) che sarà differente rispetto a quella della matrice (che a sua volta potrà essere legata a quella della matrice intesa come massa). I valori sperimentali presentati in letteratura (vedi paragrafo 8.5) sono infatti prossimi all’unità, sui profili, probabilmente a causa della prevalenza dell’inerte.

Sottoponendo questo modello di materiale a livelli di sollecitazione esterna progressivamente crescenti si riscontra l’apertura di nuove serie di vuoti rappresentate dall’iterazione del processo frattale verso scale dimensionali progressivamente più piccole. Alcune di queste aree interferendo tra loro si congiungono e si sviluppano in una rete di potenziali lesioni la cui distribuzione può essere espressa in termini frattali dalla relazione precedentemente utilizzata nel contesto della trattazione della permeabilità (paragrafo 6.2):

$$L(r) = L_0^{D_T} \cdot r^{1-D_T} .$$

In questo contesto invece, tale relazione si interpreta nel senso che “più piccolo è r allora maggiore è L ”: saranno le lesioni iniziali più acute che hanno maggiore possibilità di allungarsi perché maggiore è il fattore di concentrazione degli sforzi (agli apici).

8.7 La pressione interna

La rottura dei materiali porosi non riguarda esclusivamente il caso delle sollecitazioni (forze, pressioni) applicate dall'esterno, come è stato discusso nei precedenti paragrafi di questo capitolo. In molti fenomeni (formazione del ghiaccio, cristallizzazione di sali, reazioni alcali-aggregato, etc.) si originano nei pori delle forze (pressioni interne, P_c) con effetti disaggreganti estremamente marcati e di grande incidenza pratica quali il distacco di scaglie, la caduta del copriferro, la polverizzazione, il rigonfiamento, etc.

Un'integrazione tra le trattazioni dei paragrafi 8.5, 8.6 e 8.7 è del resto indispensabile. Lo sviluppo di pressioni interne calcolabili da considerazioni termodinamiche ci pone nella situazione favorevole di avere a disposizione lo stato tensionale punto per punto. Inoltre secondo la visione corrente del fenomeno di rottura è comunque necessario tenere in conto la distribuzione iniziale delle lesioni e dei loro meccanismi di sviluppo. Infatti, come osservato ad esempio da [Scherer 1999]:

“The pressure in a single pore does not indicate whether cracks will grow; the crystals must exert stress within a volume large enough to contain a strength-limiting flaw, so gross damage is not expected until the crystals propagate through the pore space.”

Decenni di studi hanno portato, anche in questi casi al riconoscimento del fondamentale ruolo giocato nella resistenza dalla porosità totale ϵ e dalla distribuzione dimensionale dei pori [Chatterji 1999-a, Chatterji 1999-b, Penttala 1999, Zuber 2000, Atzeni 2006]. Le conoscenze acquisite non hanno ancora reso possibile la quantificazione dei fenomeni secondo teorie generalmente condivise dalla comunità tecnica e scientifica, anche se alcuni dati sono sostanzialmente accettati ed hanno talvolta trovato una prescrizione normativa, ad esempio:

- il ruolo di “spartiacque” esercitato nel campo dei materiali da costruzione ceramici dalla dimensione dei pori di 3 μm (o 1, o 5 μm , a seconda degli Autori) tale che una prevalenza della porosità al di sotto di questo valore rende la microstruttura particolarmente sensibile allo svilupparsi di pressioni che probabilmente porteranno a rottura il materiale (il ruolo della resistenza a trazione “intrinseca” è relativamente secondario) [Fabbri 1995];
- la presenza di una opportuna distribuzione di pori del diametro da 50 a 150 μm come efficace protezione (o “serbatoio di sfogo”) dal gelo dei calcestruzzi [Valenza 2006, Coppola 2007].

Lo scopo di questo paragrafo è quindi quello di verificare in che termini una trattazione frattale della distribuzione dimensionale dei pori possa fornire un contributo alla migliore comprensione di questi fenomeni.

La termodinamica dei fenomeni espansivi nei materiali porosi (in questa trattazione si prescindere dal precisare quale di questi fenomeni e si adotterà quindi un approccio finchè possibile generalistico) è largamente nota, ed in parte risale addirittura agli studi di Gibbs [Everett 1961, Ping 1992, Scherer 1999]. Tuttavia i risultati che esprimono le pressioni interne in funzione della sovrasaturazione, nel caso della cristallizzazione

salina, o del sottoraffreddamento, nel caso della gelività, non essendo esplicitamente legati alla geometria dei pori, rappresentano delle espressioni per valori limite non direttamente impiegabili in una trattazione finalizzata ad evidenziare il ruolo della porosità. Le espressioni per la cristallizzazione salina e la formazione del ghiaccio sono:

$$\Delta p = RT\rho_s / M_s \ln \Omega,$$

essendo $\Omega = K_{ps}/K^{\circ}_{ps}$ la sovrasaturazione, i K prodotti delle attività (l'apice $^{\circ}$ indica il prodotto di solubilità), R la costante universale dei gas, T la temperatura assoluta, ρ_s l'inverso del volume specifico del sale ed M_s il suo peso molecolare;

$$\Delta p = (S_l - S_s)\rho_s \Delta T,$$

con ΔT il sottoraffreddamento e $(S_l - S_s)$ la differenza tra le entropie delle due fasi, che nel caso del ghiaccio è pari a $1.2 \text{ J/K}\cdot\text{cm}^3$.

Dal punto di vista porosimetrico è invece la trattazione termodinamica di Everett [1961, Atzeni 1992, Atzeni 1997-a], sviluppata in particolare per i fenomeni della gelività, ma adattabile tal quale anche per il caso della cristallizzazione dei sali [Rossi Manaresi 1989]. Con riferimento alla situazione porosimetrica idealizzata riportata nella Figura 8.7.1 si deriva che la condizione perché la formazione del ghiaccio o la crescita del cristallo di sale dentro il poro di raggio R possa proseguire dentro il collegato capillare di raggio r , con interfaccia emisferica, è data dalla relazione:

$$P_c = 2\gamma_c \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right),$$

essendo γ_c l'energia interfacciale liquido-cristallo. L'espressione $P = 2\gamma/r$ è talvolta indicata come equazione di Laplace.

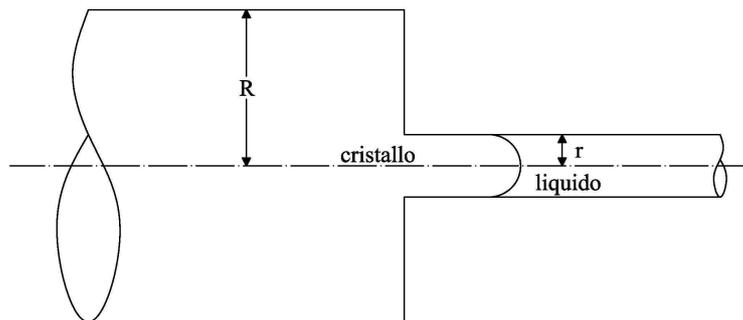


Figura 8.7.1 – Modello geometrico di Everett.

Talvolta si è proceduto all'applicazione della relazione di Everett senza sottolinearne abbastanza i limiti. In particolare sono state adottate "medie" sia sui raggi che sulle pressioni calcolate per classi dimensionali [Fitzner 1982] per tenere in conto la distribuzione dei pori [Rossi Manaresi 1989, Atzeni 1992, Atzeni 1997-b]

Opportunamente lo stesso Everett sostenne che:

“...damage is not associated only with the existence of small pores, but with simultaneous occurrence of pores of a critical size together with coarser pores.”

“For a material of given mechanical strength, there will be a critical pore size difference...which, if present in the material, may lead to frost.”

Tuttavia nella pratica il termine l/R risulta sempre trascurabile rispetto a l/r e pertanto l'aspetto della distribuzione dimensionale viene a cadere e quindi la pressione calcolata finisce col dipendere esclusivamente dalla classe di pori avente il raggio più piccolo nel particolare materiale considerato.

Alcune ricerche sperimentali sono state condotte con materiali realizzati a porosità controllata, condizioni queste molto prossime a quelle ideali di definizione della relazione di Everett [Atzeni 1997-a]. Nel corso degli anni diversi Ricercatori, in particolare nel settore dei Beni Culturali, hanno impiegato la pressione desunta da questa relazione come criterio di rottura, confrontandola con la resistenza a trazione dei materiali; peraltro quest'ultimo è un termine definibile sperimentalmente solo con larga approssimazione. Inoltre le caratteristiche meccaniche del materiale poroso “ghiacciato” sono radicalmente diverse da quelle del materiale secco ed essendo il ghiaccio un solido a comportamento viscoelastico dipende fortemente dalla velocità di applicazione dei carichi [Chatterji 1999-b].

Se si considera come semplice modello di solido frattale la spugna di Menger, si constata che il poro R è in contatto con tutti i pori originati dal processo iterativo, *scaling*, come può vedersi in figura 8.7.2.

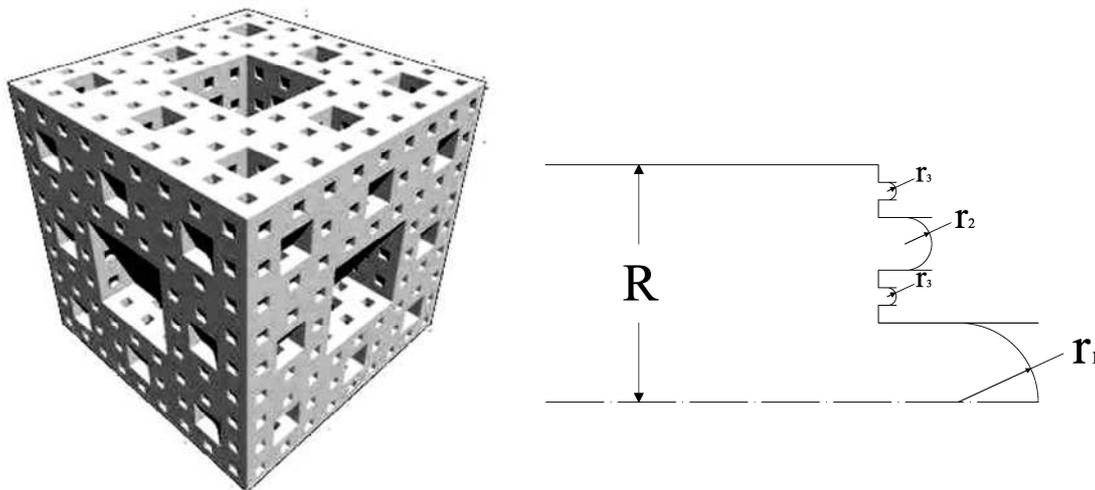


Figura 8.7.2 – Spugna di Menger e schema di connessione dei vuoti per tre stadi di scaling.

Ponendo due diversi valori di R (1 e 10 μm), le Tabelle 8.7.1 e 8.7.2 riportano le pressioni necessarie (sviluppate) perché il ghiaccio ($\gamma_c = 0.04 \text{ J/m}^2$) possa propagarsi sia dal poro di maggiori dimensioni verso quelli adiacenti che per pori adiacenti.

I valori maggiori della pressione sono associati al collegamento tra il poro più grande e i pori più piccoli anche se in termini quantitativi quello che è determinante è comunque il valore del raggio minimo.

Una completa rivisitazione della problematica è stata attuata in anni recenti (1999-2008) da Scherer che utilizza una relazione sostanzialmente identica a quella di Everett [Scherer 1999] (Figura 8.7.3):

$$p_c - p_l = -\frac{2\gamma_{cl} \cos \theta}{r_p}.$$

Per $\theta = 180^\circ$ l'interfaccia cristallo-liquido è emisferica (cosa che implica fisicamente che il cristallo sia *nonwetting* cioè non a contatto con la parete del poro, ma da questo separata da uno spessore di fase liquida δ di circa 1 nm) e si ha il massimo valore della pressione di cristallizzazione, calcolabile con una relazione che coincide con quella di Everett:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{cl}}{r_p - \delta}.$$

Tabella 8.7.1 – Pressioni secondo Everett in spugne di Menger; pori comunicanti con quello di raggio R.

r (R = 1 μm), nm	Pc, MPa	r (R = 10 μm), nm	Pc, MPa
		3333	0.02
		1111	0.06
333	0.2	370	0.21
111	0.6	123	0.64
37	2.1	41	1.94
12	6.4	14	5.82
4	19.4	5	17.49

Tabella 8.7.2 – Pressioni secondo Everett in spugne di Menger; pori contigui.

r (R = 1 μm), nm	Pc, MPa	r (R = 10 μm), nm	Pc, MPa
		3333	0.02
		1111	0.05
333	0.2	370	0.14
111	0.5	123	0.43
37	1.4	41	1.30
12	4.3	14	3.89
4	13.0	5	11.66

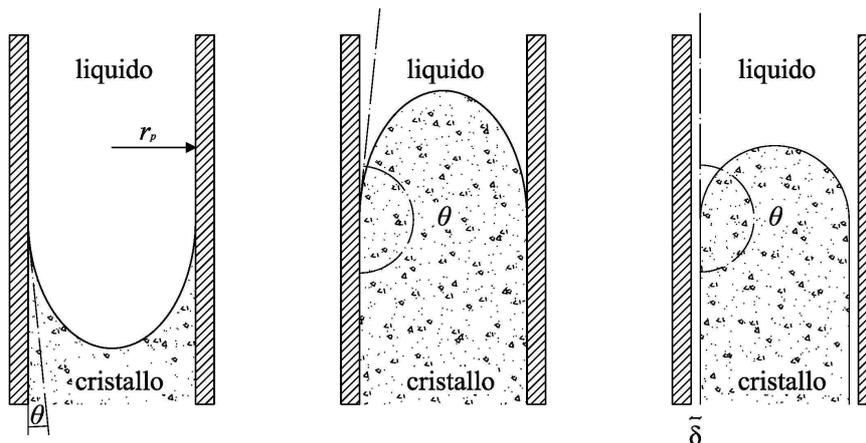


Figura 8.7.3 – Forme dei cristalli nella trattazione di Scherer.

Secondo Chatterji [1999-a] il ghiaccio aderisce fortemente alle superfici dei materiali silicatici quali il calcestruzzo.

Con le relazioni viste abbiamo quindi uno strumento (seppure approssimato) per calcolare i valori delle pressioni localizzate punto per punto nel solido in esame. In particolare i valori più alti delle pressioni interne in un modello come quello di Menger, essendo associati ai raggi più piccoli connessi al poro R , costituiscono un intorno fortemente critico per il suo alto stato tensionale. È quindi presumibile che in un solido rappresentato da una perfetta spugna di Menger un'eventuale frattura prenda avvio dallo spigolo del poro centrale, che oltretutto è il componente della microstruttura che presenta il massimo valore della dimensione di cricca secondo la corrente teoria della frattura (paragrafo 8.6). È opportuno osservare che [Scherer 1999]:

“... high stress in a single pore is not likely to cause cracking and failure of a body because the volume affected by the stress is too small. The strength of stone and concrete is controlled by the presence of very large flaws (i.e., with dimensions of tens to hundreds of microns).”

Naturalmente anche le *flaws* possono o devono essere considerate come sede nella quale si ha formazione di ghiaccio o cristallizzazione di sali; particolarmente nel caso in cui esse siano di spessore estremamente limitato le pressioni interne potrebbero assumere valori comparabili a quelli della matrice porosa.

Lo sviluppo delle fratture riguarderebbe quindi l'interazione tra le *flaws* e le “sfere di influenza” dei punti di pressione localizzati sull'accoppiamento dei pori con rapporto critico tra i raggi, come schematizzato nella Figura 8.7.4.

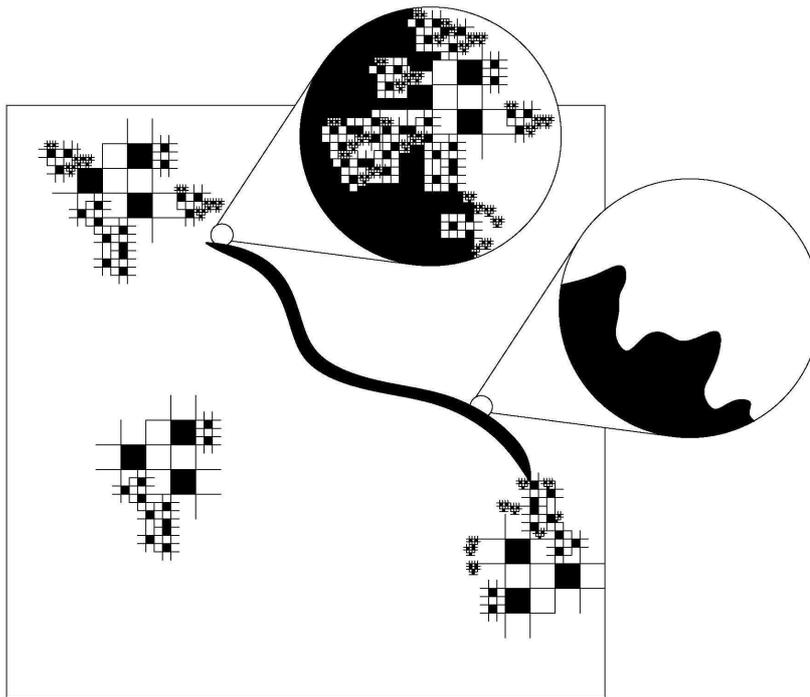


Figura 8.7.4 – Schema dell'interazione tra la matrice porosa e le lesioni.

La distribuzione delle *flaws* in un modello deve essere ragionevole, ma non può essere deterministica (ciò non succede, purtroppo, neppure in fase di produzione del materiale-reale).

Riferimenti Bibliografici del Capitolo 8

Al-Harty A.A., Al-Amri R.M., Shehata W.M. (1999) The porosity and engineering properties of vesicular basalt in Saudi Arabia, *Engineering Geology* 54, 313–320.

Atzeni C., Chissale M., Massidda L., Sanna U. (1997-a) Alcune verifiche sperimentale della teoria di Everett in materiali a porosità “monodimensionale “ o “distribuita”, *Atti della 1a Giornata di Studio: Materiali e Tecniche per il Restauro*, Cassino, Italia, 1–9.

Atzeni C., Marcialis A., Massidda L., Sanna U. (1986) Effect of fine mineral admixtures on the properties of hardened cement pastes, *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, Brasile, 224–227.

Atzeni C., Massidda L., Sanna U. (1987) Effect of pore distribution on strength of hardened cement pastes, *Proceedings of the First International RILEM Congress: Pore Structure and Construction Materials Properties*, Chapman and Hall, London, 1, 195–202.

Atzeni C., Massidda L., Sanna U. (1988) Porosity-strength relations in blast furnace slag compacts, *Silicates Industriels* 53, 117–120.

Atzeni C., Massidda L., Sanna U. (1997-b) Roman bricks in a marine environment, *Materials and Structures* 30, 120–125.

Atzeni C., Massidda L., Sanna U., Sistu G. (1992) Meccanismi di degrado sulla superficie del cotto per azione del gelo, *Atti del Convegno Le Superfici dell'Architettura. Il cotto: caratterizzazione e trattamenti*, Bressanone, Italia, 357–366.

Atzeni C., Sanna U., Spanu N. (2007) Applicazione della fuzzy logic nell'ambito della conservazione dei beni culturali, *Atti del IV Congresso Nazionale AIAR*, Pisa 2006 (a cura di D'Amico C.), Patron Editore, Bologna, 807–821.

Atzeni C., Pia G., Sanna U., Spanu N. (2008-a) A fractal model of the porous microstructure of earth-based materials, *Construction and Building Materials* 22, 1607–1613.

Atzeni C., Pia G., Sanna U., Spanu N. (2008-b) Surface wear resistance of chemically or thermally stabilized earth-based materials, *Materials and Structures* 41, 751–758.

Atzeni C., Pia G., Sanna U., Spanu N. (2008-c) A fuzzy model for classifying mechanical properties of vesicular basalt used in prehistoric buildings, *Materials Characterization* 59, 606–612.

Baum H., Soroka I., Bentur A. (1985) Properties and structure of oil shale ash pastes. II: mechanical properties and structure, *Cement and Concrete Research* 15, 391–400.

Bažant Z.P., Yavari A. (2005) Is the cause of size effect on structural strength fractal or energetic-statistical?, *Engineering Fracture Mechanics* 72, 1–31.

Bouguerra A., Ledhem A., de Barquin F., Dheilily R.M., Quéneudec M. (1998) Effect of microstructure on the mechanical and thermal properties of lightweight concrete prepared from clay, cement, and wood aggregates, *Cement and Concrete Research* 28, 1179–1190.

Caldarelli G., Castellano C., Vespignani A. (1994) Fractal and topological properties of directed fractures, *Physical Review E* 49, 2673–2679.

Carpinteri A., Chiaia B., Cornetti P. (2003) On the mechanics of quasi-brittle materials with a fractal microstructure, *Engineering Fracture Mechanics* 70, 2321–2349.

- Carpinteri A., Chiaia B., Cornetti P., Puzzi S. (2007) Comments on “Is the cause of size effect on structural strength fractal or energetic-statistical?” by Bažant & Yavari [Engng Fract Mech 2005;72:1-31], *Engineering Fracture Mechanics* 74, 2892–2896.
- Carpinteri A., Puzzi S. (2006) A fractal approach to indentation size effect, *Engineering Fracture Mechanics* 73, 2110–2122.
- Celli A., Tucci A., Esposito L. (1999) Quantitative evaluation by fractal analysis of indentation crack path in $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w$ composites, *Journal of the European Ceramic Society* 19, 441–449.
- Celli A., Tucci A., Esposito L., Palmonari C. (2003) Fractal analysis of cracks in alumina-zirconia composites, *Journal of the European Ceramic Society* 23, 469–479.
- Chatterji, S. (1999-a) Aspects of the freezing process in a porous material-water system. Part 2. Freezing and the properties of frozen porous materials, *Cement and Concrete Research* 29, 781–784.
- Chatterji, S. (1999-b) Aspects of the freezing process in a porous material-water system. Part 1. Freezing and the properties of water and ice, *Cement and Concrete Research* 29, 627–630.
- Chiaia B., van Mier J.G.M., Vervuurt A. (1998) Crack growth mechanisms in four different concretes: microscopic observations and fractal analysis, *Cement and Concrete Research* 28, 103–114.
- Chung J.W., Roos A., De Hosson J.Th.M. (1996) Fracture of disordered three-dimensional spring networks: a computer simulation methodology, *Physical Review B* 54, 15094–15100.
- Coppola L. (2007) *Concretum*, McGraw-Hill, Milano.
- Everett D.H. (1961) The thermodynamics of frost damage to porous solids, *Transactions of the Faraday Society* 57, 1541–1550.
- Fabrizi B., Dondi M. (1995) *Caratteristiche e Difetti del Laterizio*, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza, 113–126.
- Fitzner B., Snelthage R. (1982) *Über Zusammenhänge zwischen Salzkristallisationsdruck und Porenradienverteilung*, *GP News Letter* 3, 13–24.
- Franceschetti G., Riccio D. (2007) *Scattering, Natural Surfaces and Fractals*, Academic Press (Elsevier), Burlington.
- Freiman S.W. (1988) Brittle fracture behaviour of ceramics, *Ceramic Bulletin* 67, 392–401.
- Jennings H.M. (1998) Design of high strength cement based materials: Part 1, fracture mechanics, *Materials Science and Technology* 4, 277–284.
- Ji X., Chan S.Y.N., Feng N. (1997) Fractal model for simulating the space-filling process of cement hydrates and fractal dimensions of pore structure of cement-based materials, *Cement and Concrete Research* 27, 1691–1699.
- Jiang L., Guan Y. (1999) Pore structure and its effect on strength of high-volume fly ash paste, *Cement and Concrete Research* 29, 631–633.
- Kumar R., Bhattacharjee B. (2003) Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete, *Cement and Concrete Research* 33, 155–164.
- Lange D.A., Jennings H.M., Shah S.P. (1994) Image analysis techniques for characterization of pore structure of cement-based materials, *Cement and Concrete Research* 24, 841–853.

- Laskar Md.A.I., Kumar R., Bhattacharjee B. (1997) Some aspect of evaluation of concrete through mercury intrusion porosimetry, *Cement and Concrete Research* 27, 93–105.
- Majumder S.R., Mazumdar S. (2007) Mechanical breakdown of trabecular bone: dependence on microstructure, *Physica A* 377, 559–564.
- Mandelbrot B.B., Passoja D.E., Paullay A.J. (1984) Fractal character of fracture surfaces of metals, *Nature* 308, 721–722.
- Mecholsky J.J., Passoja D.E., Feinberg K.S. (1989) Quantitative analysis of brittle fracture surfaces using fractal geometry, *Journal of the American Ceramic Society* 72, 60–65.
- Mosekilde L., Mosekilde L. (1986) Normal vertebral body size and compressive strength: relations to age and to vertebral and iliac trabecular bone compressive strength, *Bone* 7, 207–212.
- Mosekilde L., Vidik A., Mosekilde L. (1985) Correlation between the compressive strength of iliac and vertebral trabecular bone in normal individuals, *Bone* 6, 291–295.
- Nukula P.K.V.V., Simunovic S. (2005) A continuous damage random thresholds model for simulating the fracture behaviour of nacre, *Biomaterials* 26, 6087–6098.
- Odler I., Rößler M. (1985) Investigation on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated portland cement pastes. II. Effect of pore structure and of degree of hydration, *Cement and Concrete Research* 15, 401–410.
- Ouellet S., Bussi re B., Aubertin M., Benzaazoua M. (2007) Microstructural evolution of cemented paste backfill: Mercury intrusion porosimetry test results, *Cement and Concrete Research* 37, 1654–1665.
- Penttala V. (1999) Strains and pressure induced by freezing mortars exposed in sodium chloride solutions, *Concrete Science and Engineering* 1, 2–14.
- Ping X., Beaudoin J.J. (1992) Mechanism of sulphate expansion. I. thermodynamics principles of crystallization pressure, *Cement and Concrete Research*, 22, 631–640.
- Rossi Manaresi R., Tucci A. (1989) Pore structure and salt crystallization: “salt decay” of Agrigento biocalcarene and “case hardening” in sandstone, *Proceedings of the first International Symposium The Conservation of Monuments on the Mediterranean Basin, Bari*, 97–100.
- Rößler M., Odler I. (1985) Investigation on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated portland cement pastes, *Cement and Concrete Research* 15, 320–330.
- Scherer, G.W. (1999) Crystallization in pores, *Cement and Concrete Research* 29, 1347–1358.
- Taylor H.F.W. (2004) *Cement Chemistry*, Thomas Telford, London.
- Thompson J.Y., Anusavice K.J., Balasubramaniam B. (1995) Effect of microcracking on the fracture toughness and fracture surface fractal dimension of lithia-based glass-ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 78, 3045–3049.
- Thomsen J.S., Ebbesen E.N., Mosekilde L. (2002) Age-related differences between thinning of horizontal and vertical trabeculae in human lumbar bone as assessed by a new computerized method, *Bone* 31, 136–142.
- Valenza J.J., Scherer G.W. (2006) Mechanism for salt scaling. *Journal of American Ceramic Society* 89, 1161–1179.
- Wang K., Jansen D.C., Shah S.P. (1997) Permeability study of cracked concrete, *Cement and Concrete Research* 27, 381–393.

Zuber, B., Marchand, J. (2000) Modeling the deterioration of hydrated cement systems exposed to frost action. Part 1: Description of the mathematical model, *Cement and Concrete Research* 30, 1929–1939.

9

Conclusioni

Negli ultimi anni si assiste ad una vera e propria esplosione di ricerche ed applicazioni sui Frattali nei settori più vari, dalla fisica che si interroga sugli aspetti essenziali dell'universo, alla nuova scienza della complessità dei sistemi naturali o antropici.

I Frattali si riconoscono sia nella natura che nell'opera dell'uomo, in questo caso non solo per un impiego consapevole come nella moderna computer-grafica, ma persino "nascosta" nelle manifestazioni artistiche, dalla musica di Beethoven, Bach e Mahler, alla pittura (con applicazioni alle procedure di autenticazione) ed all'architettura.

Per alcuni Studiosi, che la "geometria della natura" sia frattale è persino inteso come una nuova formulazione del II Principio della Termodinamica, o comunque un fattore caratterizzante i sistemi "complessi", compresi quelli antropici.

Anche nello specifico settore della Scienza e dell'Ingegneria dei Materiali purtroppo talune applicazioni partono dal presupposto assiomatico che la porosità, ad esempio, sia senz'altro frattale, un'assunzione che questo studio ritiene invece debba essere sottoposta a dei "distinguo" e che comunque nella sua forma generalizzante è certamente da considerarsi perlomeno prematura.

La ricerca presentata consiste nella valutazione delle possibilità e delle potenzialità delle applicazioni della Geometria Frattale nella caratterizzazione della porosità. I materiali considerati sono stati sia quelli naturali, utilizzati in prevalenza in costruzioni ora di interesse storico-monumentale (rocce: calcareniti, basalti, andesiti, arenarie, ignimbriti; terre, variamente additivate o trattate termicamente), che quelli artificiali di attuale impiego quali i cementi idraulici ed i ceramici a base di carburo di silicio o di zirconia.

I dati sperimentali di porosità sono acquisiti sia con la tecnica dell'intrusione forzata di mercurio (MIP) che tramite la complementare Analisi di Immagine. La loro elaborazione è stata condotta secondo affermate procedure della Geometria Frattale. Si è riscontrato che alcune classi di materiali sono chiaramente frattali in termini di distribuzione dimensionale dei pori, e rispondono a semplici modelli quali quelli di Menger o Sierpinski.

Tuttavia in diversi casi la frattalità è da escludersi sia perché dal punto di vista fisico non sussiste ragione di autosimilarità nella microstruttura, sia perché le "dimensioni frattali" calcolate dai dati porosimetrici sono al di fuori dall'intervallo canonico. Tuttavia in questo secondo caso è stato comunque possibile (e di una certa utilità) ricorrere a dei modelli della microstruttura utilizzando una combinazione di unità frattali.

È possibile che una limitazione sia intrinsecamente legata alla natura della tecnica di indagine sperimentale MIP. Essa può essere se non in generale perlomeno su talune classi di materiali e quindi di microstrutture porose, un occhio "cattivo" per vedere la distribuzione dimensionale dei vuoti. Anche di recente, nel settore dei materiali cementizi, che peraltro conta di gran lunga il suo maggiore utilizzo, autorevoli e documentati Ricercatori hanno fortemente contestato la sua affidabilità. Ma sperimentalmente non c'è nulla che ancora oggi possa realisticamente sostituire il MIP.

Le altre tecniche, ad esempio gli esami in microscopia elettronica, consentono talvolta di dubitare di alcune sue rappresentazioni, ma non sono a loro volta completamente esaurienti sia per questioni di rappresentatività dei campionamenti che nella definizione delle fasi.

Intervenendo sul numero delle unità frattali e sulle loro caratteristiche intrinseche si sono ottenute delle microstrutture “virtuali” che presentano la frazione dei vuoti e la distribuzione dimensionale coincidenti con quelle sperimentali. In tal modo è stato possibile adottare delle espressioni per la permeabilità e per il coefficiente di trasmissione termica per conduzione che hanno fornito valori generalmente in accordo con i dati sperimentali.

Più problematica è stata invece la trattazione frattale della geometria della rottura del materiale sottoposto a sollecitazioni meccaniche sia esterne che interne (formazione di ghiaccio o di sali nei pori). I risultati conseguiti su questi aspetti sono di tipo qualitativo ed uno stimolo a future ricerche specifiche.

Ringraziamenti

Un doveroso ringraziamento al prof. Ulrico Sanna per avermi concesso l'opportunità di partecipare a questo progetto di ricerca.

Esprimo la mia gratitudine all'ing. Cirillo Atzeni senza il quale non sarebbe stato possibile realizzare questo lavoro...

*“...facesti come quei che va di notte,
che porta il lume dietro, e sé non giova,
ma dopo sé fa le persone dotte...”*

“Videmus enim nunc per speculum in aenigmate”