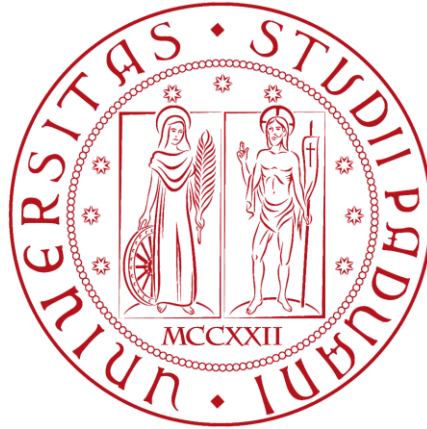


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA



TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**Materiali litoidi e organici di scarto nella produzione di nuovi
mix-design di laterizi:
analisi minero-petrografiche e fisico-meccaniche**

Relatore: Dr.ssa Lara Maritan

Correlatore: Dr.ssa Chiara Coletti

Laureanda: Emily Bragiè

ANNO ACCADEMICO 2017 – 2018

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – I Materiali e i Metodi d’Indagine	3
1.1. I Materiali	3
1.1.1. <i>Argille e Additivi/Tempere</i>	3
1.1.2. <i>Miscele</i>	5
1.2. I Metodi d’Indagine	7
1.2.1. <i>Diffrazione a raggi X (XRPD)</i>	7
1.2.2. <i>Analisi di immagine (DIA) ad elettroni retrodiffusi (SEM – BSE)</i>	8
1.2.3. <i>Porosimetria ad intrusione di mercurio (MIP)</i>	10
1.2.4. <i>Microtomografia computerizzata a raggi X (micro-CT)</i> ...	11
1.2.5. <i>Assorbimento Idrico</i>	13
1.2.6. <i>Capillarità</i>	15
1.2.7. <i>Conducibilità termica</i>	15
1.2.8. <i>Invecchiamento forzato</i>	17
CAPITOLO 2 – Risultati e Discussione.....	20
2.1. Diffrazione a raggi X (XRPD)	20
2.2. Porosità	35
2.2.1. <i>Prove Idriche</i>	35
2.2.2. <i>Analisi d’immagine (DIA) a elettroni retrodiffusi</i>	36
2.2.3. <i>Analisi di porosimetria a intrusione di mercurio (MIP)</i>	56
2.2.4. <i>Analisi di microtomografia computerizzata a raggi X</i>	

<i>(micro-CT)</i>	60
2.2.5. <i>Curva cumulativa totale</i>	61
2.3. Prove Idriche	64
2.4. Capillarità	69
2.4.1 K _s e B	72
2.5. Conducibilità Termica	73
2.6. Invecchiamento Forzato	75
2.6.1. Gelo e Disgelo	76
2.6.2. Cristallizzazione di Sali	78
CAPITOLO 3 – Conclusioni	81
APPENDICE	83
BIBLIOGRAFIA	85

INTRODUZIONE

Sin dall'antichità il laterizio è stato la base per le costruzioni più importanti nella storia umana. Tutt'ora esso è considerato un'ottima risorsa per le sue qualità di resistenza allo stress ambientale, in termini di proprietà estetiche e per la capacità di poter riutilizzare nella formulazione dei suoi impasti anche prodotti di scarto da altre industrie. La produzione dei laterizi parte dall'unione a crudo di materiali argillosi, frazioni di sabbia e limo mescolati uniformemente e cotti a temperature generalmente intorno ai 1000°C. Essi si trasformano a livello mineralogico e tessiturale/strutturale formando un nuovo materiale artificiale con caratteristiche peculiari in termini di porosità e proprietà fisico-meccaniche (*Cultrone et al. 2004, Coletti et al. 2016*).

Su questo argomento sono stati prodotti molti lavori che si focalizzano su numerosi aspetti come: mineralogia e tessitura (*Cultrone et al. 2005*), trasformazioni delle fasi durante la cottura (*Dondi et al. 1998; Duminico et al. 1998; Maritan et al. 2006*), la conducibilità termica (*Anno Hein et al. 2008; Allegretta et al. 2017*) e il comportamento legato all'assorbimento d'acqua (*Guimarães et al. 2015*). Questi studi hanno contribuito a capire come vengono generati questi materiali, le loro proprietà e come poterli migliorare.

Oltre all'aspetto petrografico, si è studiato anche l'aspetto fisico-meccanico dato che i laterizi vengono impiegati in situazioni di stress fisico e ambientale. Grazie ai nuovi incentivi *green* e agli studi eseguiti, il riciclo di materiale scartato da altre produzioni industriali e la possibilità di inserirlo nell'impasto è diventata una realtà nella produzione di laterizi (*Coletti et al. 2018, Demir 2007, Cultrone et al. 2009, Montiero et al. 2014, Quesada et al. 2011*).

Paragonati ai materiali naturali, i laterizi possiedono alcuni vantaggi da non sottovalutare: grazie ai *mix design*, cambiando le materie prime e/o le loro proporzioni o la temperatura di cottura, si otterranno infatti materiali differenti con proprietà e caratteristiche diverse. Ciò implica la possibilità di poter migliorare o produrre materiali *ad hoc* in base al loro uso finale. L'identificazione di nuove miscele per la costruzione e per il restauro, in alcuni casi, è diventata uno dei campi di studio in questo settore.

Questo elaborato di tesi si concentra sull'applicazione di un approccio multi-analitico allo studio delle caratteristiche dei mattoni, utilizzando 3 differenti *mix design* usando due diverse argille di base: una con l'aggiunta di trachite (*Coletti et al. 2018*); una con l'aggiunta di componente di

origine vegetale di scarto proveniente dalla produzione del vino (raspi); e una aggiungendo un prodotto di scarto dall'industria di sanitari.

Il lavoro qui esposto vuole valutare quale fra queste proposte possa essere utilizzata a livello industriale e commercializzabile, andando a studiare sia l'aspetto minero-petrografico e sia quello fisico-meccanico dei campioni.

Capitolo 1

I Materiali e i Metodi d'indagine

In questo capitolo vengono caratterizzate le materie prime impiegate e i metodi adottati per l'analisi sui campioni.

1.1 I Materiali

I laterizi, come detto precedentemente, sono prodotti ceramici derivanti da cotture ad alte temperature di miscele argillose che possono prevedere anche l'aggiunta di additivi e smagranti in diverse percentuali. Pertanto è doveroso specificare quali siano i materiali utilizzati e i prodotti finali ottenuti ed usati nell'ambito di questa tesi.

1.1.1 Argille e Additivi/Tempere

A livello teorico, i laterizi sono prodotti a pasta rossa, non rivestiti e colorati. Il processo produttivo di questi materiali ceramici si suddivide in 5 fasi: *preparazione* dell'argilla; *lavorazione* dell'impasto; *modellazione*; *essicamento*; e *cottura*.

Le argille usate come base per i campioni provengono dalla ditta SanMarco-Terreal (Noale, Veneto, Italy) e sono di due tipi: 1) *Laminato Rosso* (LRSS); 2) *Laminato Giallo* (LG). Dal punto di vista chimico l'argilla LRSS è più ricca in SiO₂ rispetto all'argilla LG, che invece contiene più calcio ed è caratterizzata da un valore più elevato di LOI (perdita di massa subita dal campione in seguito al suo riscaldamento ad alta temperatura in ambiente ossidato) (tabella 1.1.).

Tabella 1.1. Composizione chimica degli elementi espressa come percentuale d'ossidi per le argille (LG, LRSS). LOI = perdita al fuoco

Argille	SiO	Al ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
LG	39.81	10.63	3.87	0.08	4.75	17.76	0.54	2.37	0.43	0.11	19.65
LRSS	57.77	14.14	4.85	0.10	2.68	6.16	1.09	2.99	0.63	0.13	9.47

Gli additivi inseriti nella miscela sono stati scelti per valutare quali di essi possano essere considerati come alternativa eco-sostenibile rispetto agli additivi attualmente usati per una possibile produzione industriale. I materiali selezionati sono rappresentati da scarti della lavorazione della

trachite, da raspi dalla produzione del vino e da un materiale di scarto legato alla produzione di sanitari (CR100).

La trachite proviene dai Colli Euganei e quella impiegata è il prodotto di scarto di una delle cave presenti nel posto. Prima di inserirla nella miscela argillosa è stata macinata e setacciata attraverso un vaglio-vibratore in modo da suddividere il materiale in base alla granulometria. Sono stati impiegati setacci con rete metallica secondo la classificazione UNI-2331 con diametro 500/250/125/63 micron.

I raspi del vino provengono da una ditta produttrice di prosecco, esse sono state essiccate, macinate, per ridurne le dimensioni, e in seguito setacciate come per il materiale sopra citato. In questo caso sono stati utilizzati setacci con rete metallica con fori di diametro 800/315/63 micron.

Grazie a questa suddivisione granulometrica è stato possibile selezionare solo alcune frazioni sia per la trachite che per i raspi da inserire nelle miscele.

Per quanto riguarda l'additivo CR100 è stata eseguita l'analisi della distribuzione granulometrica attraverso una separazione sia a secco che per via umida, in modo da valutare se si tratta di un materiale a grana fine. Per ottenere la distribuzione granulometrica sono stati utilizzati un vaglio-vibratore e setacci con rete metallica con diametro 2/0.8/0.63/0.315/0.16/0.063 mm, secondo la classificazione UNI-2331. Le percentuali ottenute hanno evidenziato che il materiale sia formato principalmente da materiale superiore ai 2 mm (dall'aspetto lamellare) e compreso fra i 2 e 0.8 mm. Al contrario i risultati ricavati dalla setacciatura per via umida mostrano che il materiale è composto da un'alta percentuale di materiale al di sotto dei 63 µm. Ciò rivela che l'additivo CR100 è un materiale fine che tende a compattarsi se privo di umidità interna.

A SECCO		PER VIA UMIDA	
Intervalli (mm)	Percentuali (%)	Intervalli (mm)	Percentuali (%)
> 2	48.3	< 0.063	90.6
2 - 0.8	33.8	>0.063	9.4
0.8 - 0.63	4.8		
0.63 - 0.315	6.4		
0.315 - 0.16	2.3		
0.16 - 0.063	2.5		
< 0.063	1.9		

Tabella 1.2. Distribuzione granulometrica espressa come percentuali ottenute per setacciatura per via secca e per via umida del campione CR100.

Per verificare le fasi mineralogiche all'interno dell'additivo CR100 è stata eseguita un'analisi diffrattometrica a raggi X qualitativa, dove è stato riscontrato un alto contenuto in carbonato per la presenza di calcite e dolomite. Quarzo, plagioclasio sodico, rutilo sono stati evidenziati al suo interno accanto a muscovite e caolinite (Fig. 1.1.).

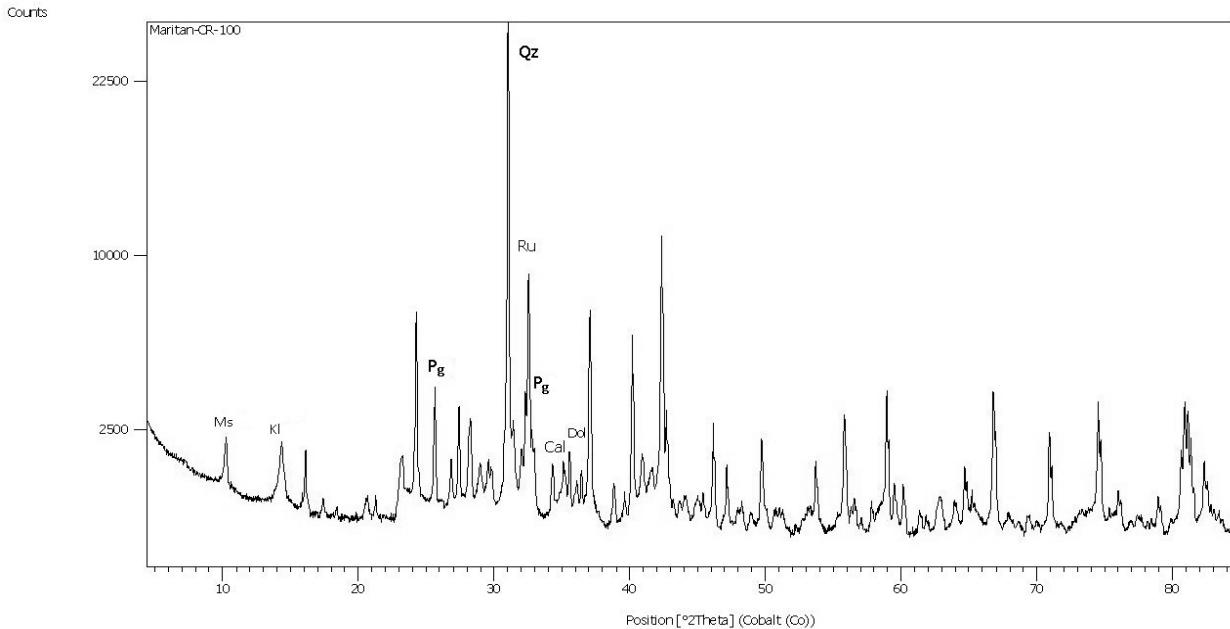


Figura 1.1. Diffrattogramma dell'additivo CR100.

Ms = muscovite; Kl = caolinite; Pl = plagioclasio; Qz = quarzo; Ru = rutilo; Cal = calcite; Dol = Dolomite.

1.1.2. Miscela

Dall'unione di argille e additivi, si sono ottenuti i campioni analizzati (Tabella 1.2.). In accordo con la SanMarco-Terreal, i campioni prodotti si suddividono in due gruppi, in base alle loro dimensioni: il primo è costituito dai campioni A, B, C, D aventi dimensioni uguali a quelle dei mattoni prodotti dalla ditta stessa (12x6x25 cm) ottenuti dalla cottura dell'argilla LRSS; il secondo, invece, è costituito dai campioni E, F, G, H, I, L con dimensioni 12x6x6 cm ottenuti dalla cottura dell'argilla LRSS per i campioni E, F, G e dell'argilla LG per i campioni H, I, L.

Nei dieci campioni sono stati inseriti gli additivi in diverse percentuali e tenendo conto della granulometria (tabella 1.2.):

- il campione A contiene argilla LRSS con il 10% di trachite a granulometria 0.5-0.25 mm e 0.25-0.125 mm;
- il campione B contiene argilla LRSS senza alcun additivo, rappresentando dunque la base;
- il campione C contiene argilla LRSS e il 10% di raspi a grana <2mm;

- il campione D contiene argilla LRSS il 20% di CR100 come additivo;
- il campione E contiene LRSS e il 5 % di raspi con grana 0.8-0.315 mm;
- il campione F contiene LRSS e il 10 % di trachite a grana 0.5-0.25 mm;
- il campione G contiene LRSS e il 10 % di trachite a grana < 0.063 mm;
- il campione H contiene l'argilla LG e il 10 % di trachite con granulometria <0.063 mm;
- il campione I contiene l'argilla LG e il 5% di raspi a grana 0.8-0.315 mm;
- il campione L contiene l'argilla LG e il 10 % di trachite a granulometria 0.5-0.25.

Per tutti i campioni è stata utilizzata una temperatura di cottura di 950°C.

Tabella 1.2. Tabella dei campioni, le relative percentuali degli additivi e le tecniche d'indagine utilizzate per la loro caratterizzazione (XRPD = diffrazione a raggi X; DIA = analisi d'immagine; MIP = porosimetria ad intrusione di mercurio).

Campioni	Argille	Additivi	Wt% Additivo	Metodi d'indagine utilizzati
A	LRSS	Trachite 0.5-0.25 mm Trachite 0.25-0.125 mm	5 5	XRPD, DIA, MIP, micro-CT, assorbimento idrico, capillarità, conducibilità termica, invecchiamento forzato.
B	LRSS	-	-	XRPD, DIA, MIP, micro-CT, assorbimento idrico, conducibilità termica, capillarità, invecchiamento forzato.
C	LRSS	Raspi < 2mm	10	XRPD, DIA, assorbimento idrico, capillarità, conducibilità termica, invecchiamento forzato.
D	LRSS	CR100	20	XRPD, DIA, MIP, micro-CT, assorbimento idrico, conducibilità termica, capillarità, invecchiamento forzato.
E	LRSS	Raspi 0.8-0.315 mm	5	XRPD, DIA, assorbimento idrico, capillarità.
F	LRSS	Trachite 0.5-0.25 mm	10	XRPD, DIA, assorbimento idrico, capillarità.
G	LRSS	Trachite <0.063 mm	10	XRPD, DIA, assorbimento idrico, capillarità.
H	LG	Raspi 0.8-0.315 mm	5	XRPD, DIA, assorbimento idrico, capillarità.
I	LG	Trachite <0.063 mm	10	XRPD, DIA, assorbimento idrico, capillarità.

L	LG	Trachite 0.5-0.25 mm	10	XRPD, DIA, assorbimento idrico, capillarità.
---	----	----------------------	----	----------------------------------------------------

1.2. Metodi d'indagine

Lo studio delle proprietà minero-petrografiche e fisico-meccaniche rappresenta la parte principale di questo lavoro di tesi. Le tecniche impiegate per analizzare i campioni sono: *la diffrazione a raggi X delle polveri (XRPD); l'analisi d'immagine ad elettroni retrodiffusi (DIA); la porosimetria ad intrusione di mercurio (MIP), la micro-tomografia computerizzata a raggi X (micro-CT), l'assorbimento idrico, la capillarità, l'invecchiamento forzato.*

1.2.1. Diffrazione a raggi X (XRPD)

La composizione mineralogica sui prodotti finiti è stata determinata in diffrazione a raggi X delle polveri. Essi sono stati preventivamente preparati (micronizzati) e poi inseriti sugli appositi porta-campioni.

Questa tecnica analitica impiega un fascio di raggi X monocromatici per irraggiare un campione policristallino in polvere e misurarne gli effetti di diffrazione. Viene utilizzata per le analisi qualitative, per determinare la natura del campione analizzato, e per le analisi quantitative in modo da valutare le percentuali delle diverse fasi presenti in esso, sia cristalline che amorfe.

Il diffrattometro impiegato utilizza una geometria parafofocalizzante Bragg-Brentano con goniometro verticale theta-theta e raggio goniometrico di 240 mm, fenditure divergenti e riceventi fisse. Le fenditure sono di tipo soller da 0,04 rad. Il tubo a raggi X è in Ceramica con Long Fine Focus e con anodo in cobalto (Ceramic Tube Co LFF con $\lambda = 1.78 \text{ \AA}$). Il rilevatore è un X'Celerator (di tipo lineare RTMS) avente filtro di Fe per Kbeta. (software utilizzato). Le analisi quantitative (QPA) sono state realizzate attraverso il metodo Rietveld usando il programma HighScore Plus (Panalitical) e il database ICSD ed inserendo uno standard interno (10 % zincite ZnO) per quantificare la fase amorfa all'interno dei campioni. Inoltre sono state utilizzate gli stessi modelli strutturali per le fasi riscontrate all'interno di ogni campione esaminato (codici in §Appendice).

Questo metodo permette di simulare il patter di diffrazione per ogni singolo elemento, dalla posizione all'intensità dei picchi, ed usa le relazioni fra il fattore di scale (*scale factor*) di ogni fase e la loro frazione peso, considerando anche le funzioni lorentziana e gaussiana di ogni picco. Esso permette di modificare qualsiasi aspetto del patter di diffrazione (*background*, sovrapposizione dei picchi e orientazioni preferenziali) e tiene conto degli aspetti relativi allo strumento stesso. Andando a cambiare tali parametri e minimizzando la differenza tra il pattern calcolato e quello osservato è possibile pertanto risalire alle percentuali delle fasi presenti. Fondamentale è la scelta del modello strutturale associato alla fase che si desidera analizzare, per tal motivo il modello strutturale deve avere determinate caratteristiche.

1.2.2 Analisi di Immagini (DIA) in elettroni retrodiffusi (SEM – BSE)

Questa analisi permette di studiare la porosità da immagini BSE binarizzate come rapporto fra pixels associati ai pori rispetto all'intera area studiata:

$$P_T = \frac{N_{pp}}{(N_{pp} + N_{sp})} , \quad (1.1)$$

nella quale N_{pp} è il numero di pori-pixel (neri) e N_{sp} corrisponde ai pixel associati alla parte solida (bianchi). Infine la distribuzione dei pori viene calcolata dividendo i pori in diverse classi in base al diametro relativo al minimo di Feret. Grazie a questa tecnica è possibile quantificare la porosità totale aperta e pseudo-chiusa, la forma e le dimensioni dei pori. Tuttavia l'uso del diametro di Feret semplifica la forma del poro poiché esso corrisponde ad un valore ideale di circonferenza della particella assumendola sferica, cosa che nella realtà è irrealistica e determina una perdita di informazioni. Inoltre è possibile avere delle variazioni sulla scala dei grigi (sovra-esposizioni) che non permettono una corretta identificazione tra pori e materiale solido dell'immagine.

Per questo lavoro di tesi è stata analizzata la porosità usando la procedura descritta da *Coletti et al. (2017)*. Lo strumento utilizzato per ottenere le immagini è un CamScan MX3000 con sorgente LaB6; per i campioni sono state acquisite immagini in elettroni retro-diffusi di microscopia a scansione elettronica. Le analisi sono state fatte su uno stitching di 900 immagini a 200x d'ingrandimento su sezioni sottili lucide di dimensioni ($3 \times 2.5 \text{ cm}^2$) di tutti i campioni, attraverso il programma Image Composite Editor (*ICE*). Per quanto riguarda il campione C, si è voluto studiare la porosità su sezioni orientate lungo gli assi X, Y, Z aventi dimensioni maggiori ($4.5 \times 3 \text{ cm}^2$) visto che la porosità era più grande in termini di dimensioni già osservabili ad occhio nudo. Dunque si è

eseguito uno stitching su 1200 immagini a 50x d'ingrandimento. Tutte le immagini prodotte vengono elaborate con il software ImageJ®, attraverso il quale vengono ripulite e preparate per la segmentazione). Per la segmentazione sono necessarie immagini in 8 bit con scala: 0.523 pixel/micron per le immagini acquisite a 50x, cioè le sezioni orientate del campione C; 2.001 pixel/micron per le immagini acquisite a 200x, pertanto tutte le sezioni restanti.

In seguito, il pretrattamento ha previsto la riduzione del rumore con la rimozione degli *outliers*, andando a sostituire il pixel che supera di un certo valore la media dei pixels adiacenti (*outliers threshold* = 50; *outliers radius* = 2.0 pixels sia per i pixels chiari che per pixels scuri), e con l'applicazione del filtro mediana con raggio di 2.0 pixels grazie al quale vengono sostituiti i pixels con la mediana dei valori limitrofi. Per quanto riguarda le immagini acquisite al 50x, si è applicato un filtro mediana con raggio 1.0 pixel. In seguito si è proseguito con la segmentazione dell'immagine attraverso il software MultiSpec 3.3®, utilizzando una segmentazione supervisionata basata su classi create da pixel corrispondenti a specifiche regioni d'interesse (ROI). In questo caso si è utilizzata la procedura *Minimum Euclidean Distance* per produrre l'immagine classificata che in seguito viene binarizzata attraverso ImageJ e analizzata per estrarre i valori, riportati in un foglio Excel. Dopo di che sull'immagine binaria ottenuta si sono ricavate le particelle ed in particolare i pori andandone a descrivere le dimensioni (minFeret e area). Per ogni campione è stata poi calcolata la distribuzione dei pori espressa in una curva cumulativa dove per asse X si ha il diametro dei pori (μm) e per asse Y il volume cumulativo dei pori; la frequenza dei pori, espressa in percentuale, per capire in quale intervallo granulometrico i pori si concentrano.

Inoltre è stato calcolato l'*aspect ratio* dei pori nelle sezioni orientate del laterizio C (C_1 , C_2 , C_3). Questo parametro indica l'allungamento del poro: se l'*aspect ratio* (AR) si avvicina ad 1, vuol dire che il poro è circolare; pertanto se il valore è prossimo allo zero implica che il poro ha un aspetto allungato, come indicato dalla formula

$$AR=1 - \frac{(\text{Feret} - \text{MinFeret})}{\text{Feret}} \quad (1.2)$$

nella quale Feret indica la massima circonferenza della particella e MinFeret determina il valore minimo per cui il poro ha circonferenza più piccola.

1.2.3 Porosimetria ad intrusione di mercurio (MIP)

La porosimetria ad intrusione di mercurio, generalmente conosciuta come MIP, descrive e misura la distribuzione volumetrica dei pori aventi un raggio al di sotto del micron, in modo da avere una visione più completa possibile sul sistema di pori nei campioni visto che le altre tecniche non si spingono fino a dimensioni così piccole. La tecnica si basa sulla proprietà del mercurio di non bagnare il campione, ovvero di non avvalersi della capillarità come mezzo di risalita. Perciò il mercurio deve essere forzato per entrare con un aumento della pressione esterna che è inversamente proporzionale alla dimensione dei pori: se il poro ha un grande diametro, la pressione necessaria sarà poca; al contrario se il poro è piccolo la pressione dovrà essere molto più elevata. Il volume e la distribuzione granulometrica è determinata dal porosimetro secondo l'equazione di Washburn:

$$PL + PG = 4\sigma \frac{\cos \theta}{2D_p}, \quad (1.3)$$

Dove PL è la pressione del mercurio, PG la pressione del gas all'interno dei pori (circa 0 atm nelle condizioni iniziali), σ è la tensione superficiale del liquido, θ è l'angolo di contatto dell'intrusione del mercurio e D_p il diametro del poro. Oltre alla dimensione dei pori, grazie a questa tecnica si possono ricavare informazioni sulla densità reale del campione, dato confrontabile con le informazioni provenienti dalle analisi idriche.

Questa tecnica si è eseguita su campioni cilindrici di diametro 0.8 cm e spessore 1.0 cm sui mattoni A, B e D (uno per ogni tipologia). Nel caso del campione C non è stato possibile effettuare questa analisi a causa delle grandi dimensioni dei pori che non hanno permesso di estrarre un campione idoneo. Inoltre sui campioni E, F, G, H, I e L non stata eseguita perché per essi sono state condotte solo alcune delle indagini qui elencate (tabella 1.2.). Per la prova si è utilizzato il Thermo Scientific Mercury Porosimeter; le condizioni di analisi sono: pressione di partenza 0 Pa fino alla pressione massima di 200 MPa, metodo d'incremento e di diminuzione della pressione di tipo Pasqual (velocità d'aumento pari a 4 e velocità di discesa pari a 9), angolo di contatto tra il campione e il mercurio di 141.3°. Le misure sono state eseguite presso il LAMA (Laboratorio Analisi Materiali Antichi) dello IUAV (Venezia).

1.2.4 Microtomografia computerizzata a raggi X (micro-CT)

La micro-tomografia a raggi X (micro-CT) è una tecnica molto usata per esaminare la struttura interna dei materiali, inclusa la porosità. Si tratta di estrapolare degli scan dal campione (un cilindro di diametro 8 mm) lungo la direzione Z in modo da ottenere una sequenza di immagini in grado di mostrare la distribuzione dei pori anche a livello tridimensionale.

Per ottenere le immagini binarizzate, attraverso il software CT-Analyser (CTAn) si è effettuata una segmentazione dell'immagine. In questo caso si è scelto la segmentazione *Adaptive* che crea una media tra i pori più piccoli e pori grandi vicini fra loro in modo da considerarli come un unico poro (considerando come “nero” anche valori di grigio scuro). Durante l'analisi micro-CT viene scelta una regione di interesse (ROI) all'interno del campione che mi esclude i bordi per evitare possibili irregolarità del campione dovute alla sua preparazione. Per questo motivo i dati calcolati sono relativi ad al volume della regione d'interesse (VOI).

Dopo la segmentazione la porosità viene calcolata come rapporto tra il numero di voxels (3D pixel) dei pori e il VOI, secondo l'equazione

$$P_T = \frac{N_{pv}}{(N_{pv} + N_{sv})} \quad (1.4)$$

dove N_{pv} è il numero di pori-voxels (nell'immagine bianchi) e N_{sv} è il numero della parte solida in voxels (nell'immagine neri).

Questa tecnica però possiede alcune limitazioni, come nel caso dell'analisi d'immagine. Oltre al grande numero di filtri utilizzati per correggere i dati, i risultati possono essere affetti da ulteriori errori vincolati alle limitazioni dovuti alla strumentazione. Inoltre la scelta della soglia di divisione fra i pori e la parte solida del campione avviene manualmente, cosa che conferisce un'ulteriore aberrazione ai dati per effetto dell'operatore. L'analisi è inoltre vincolata dal limite di soglia, ovvero la dimensione minima di rilevabilità dello strumento (nelle condizioni specifiche di utilizzo fissato a 4 μm)

Questa tecnica è stata effettuata sui campioni A, B e D in modo da poter confrontare questi dati con i risultati ottenuti dalla porosimetria a intrusione di mercurio (MIP) e l'analisi d'immagine (DIA).

I dati della micro-CT sono stati ottenuti da cilindri di diametro 8 mm e spessore 15 mm attraverso lo strumento Skyscan 1172 micro-CT scanner (Bruker®), equipaggiato con una sorgente raggi X microfocalizzata Hamamatsu 100/250, operante ad un voltaggio di 74 kV e un fascio corrente di 133 μ A, e con una camera Hamamatsu C9300 10 (dimensione pixel 8.5 μ m) filtrata con un foglio di Al da 0.5 mm.

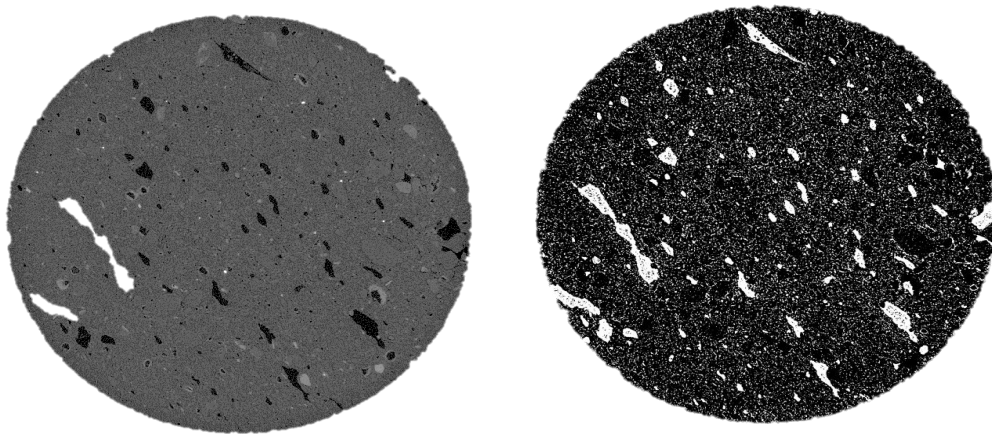


Figura 1.2 Esempi di immagine prodotta dall'analisi di micro-tomografia a raggi X (micro-CT). a) Immagine di un singolo scan del campione B; b) immagine segmentata dello scan del campione B usando il metodo Adaptive.

1.2.5. Assorbimento idrico

I parametri idrici studiati su questi campioni sono: l'assorbimento libero e forzato (UNI EN 3755, 2008) e l'essiccazione (NORMAL 29/88, 1988) calcolati (Cutrone et al. 2003). Le formule utilizzate per individuare i vari parametri sono indicati a seguire nelle equazioni 1.5-2.2.

I campioni sono stati essiccati per 24 ore e, in seguito, completamente immersi in acqua non deionizzata per un ciclo di 24 giorni, pesati ad intervalli esponenziali, inizialmente, fino ad un intervallo di 24 ore ad ogni pesata. Conclusosi l'assorbimento libero, cioè fino a quando il peso dei campioni è per lo più costante si è effettuata l'assorbimento forzato d'acqua deionizzata sotto vuoto per 24 ore e subito dopo è stata eseguita la pesata idrostatica. Per concludere i campioni sono stati lasciati ad asciugare e pesati ad intervalli di 24 ore fino a raggiungere il peso iniziale pre-analisi.

Le analisi sono state eseguite su campioni di diverse dimensioni: per i campioni A, B, C, D sono state usati cubi di dimensioni 4.5x5x5 cm (3 campioni per miscela); per i campioni E, F, G, H, I, L cubi di dimensione 3x4x6 cm (3 campioni per miscela).

L'assorbimento d'acqua viene calcolato sia in condizione di pressione atmosferica, sia in condizioni di vuoto forzato. Per individuare i parametri d'assorbimento A_l (in pressione atmosferica) e A_f (in vuoto forzato) si utilizzano le equazioni:

$$A_l = \frac{M_l - M_0}{M_0} \times 100, \quad (1.5)$$

dove M_l corrisponde alla massa del campione saturo d'acqua a pressione atmosferica e M_0 alla massa del campione a secco;

$$A_s = \frac{M_s - M_0}{M_0} \times 100, \quad (1.6)$$

dove M_s corrisponde alla massa del campione saturo d'acqua sotto vuoto forzato.

I parametri ricavati dalle equazioni (1.2) e (1.3) mi permettono di calcolare la percentuale di interconnessione dei pori nel campione (A_x), grazie all'equazione:

$$A_x = \frac{A_s - A_l}{A_l} \times 100, \quad (1.7)$$

Un altro parametro importante nelle proprietà idriche è il coefficiente di saturazione (S). Esso viene calcolato utilizzando i valori del campione: a secco (M_0); a saturazione d'acqua in vuoto forzato (M_s); e in condizioni idrostatiche (M_H), come indicato nella equazione (1.5). Il coefficiente ha permesso di calcolare i vari comportamenti del campione nell'assorbimento d'acqua.

$$S = \frac{M_s - M_0}{M_0 - M_H}, \quad (1.8)$$

Accanto a questi parametri, è possibile verificare la densità reale (ρ_r) ed apparente (ρ_a) dei campioni attraverso le equazioni:

$$\rho_a = \frac{M_0}{M_s - M_H}, \quad (1.9)$$

$$\rho_r = \frac{M_0}{M_0 - M_H}, \quad (2.0)$$

Inoltre viene misurato il valore d'essiccazione (*drying*) dopo che i campioni hanno terminato il ciclo d'assorbimento e il test idrostatico, seguendo la NORMAL 29/88 1988. Durante l'asciugatura il peso della massa è stato misurato ad intervalli di 24 ore fino a raggiungere il peso iniziale a secco (M_0), come detto precedentemente. Il parametro di *drying* (D_i) è stato calcolato seguendo l'equazione:

$$D_i = \frac{\int_{t_0}^{t_f} f M_t dt}{M_f \times t_f}, \quad (2.1)$$

dove M_t indica la diminuzione del peso d'acqua contenuto come funzione tempo, M_f corrisponde la massa del campione al primo giorno di *drying*, t_0 e t_f sono i tempi di inizio e fine del test.

Attraverso l'assorbimento d'acqua forzato, è stato possibile determinare la porosità aperta dei campioni, secondo l'equazione

$$na = \frac{M_s - M_0}{M_s - M_H} \times 100, \quad (2.2)$$

dove n_a indica la porosità aperta, M_s corrisponde alla massa del campione saturo d'acqua sotto vuoto forzato, M_0 alla massa del campione a secco e M_h alla massa in condizioni idrostatiche.

1.2.6. Capillarità

L'assorbimento capillare, seguendo la normativa UNI EN 1925, 2000, si esprime attraverso il coefficiente capillare (K_s) e la risalita capillare (B), espressi dalle equazioni (2.3) e (2.4):

$$K_s = \frac{M_c - M_0}{A \sqrt{t}} \quad (2.3)$$

$$B = \frac{h}{\sqrt{t}} \quad (2.4)$$

Il coefficiente di capillarità esprime l'assorbimento capillare attraverso la variazione di peso del campione all' trascorrere del tempo. La risalita capillare, invece, esprime la velocità della risalita in lunghezza su unità di tempo. Nelle due equazioni vengono considerati: la massa a secco del campione (M_0); l'ammontare d'acqua assorbita nel tempo t (M_c); l'area su cui si appoggiano i campioni e a contatto con l'acqua (A) e il tempo di risalita t .

La prova è stata eseguita su prismi di dimensioni 2x2.5x12 cm per A, B, C, D, e su prismi di dimensioni 1x1.5x8 cm per E, F, G, H, I e L (3 campioni per ogni mix design). Tutti i campioni sono stati essiccati in forno per 24 h ad una temperatura di 60°C, la base è stata sommersa solo per 1-3 mm. La prova prevede la misura dell'incremento del peso ad ogni intervallo di tempo e l'aumento del livello di risalita. L'intervallo utilizzato è esponenziale partendo dal minuto 1 fino a 24 ore dopo l'inizio della prova e i campioni devono essere sempre a contatto con l'acqua.

1.2.6. Conducibilità Termica

La conducibilità termica (k) determina la conduzione del calore all'interno del materiale. Esso descrive il flusso di calore perpendicolare all'area A del provino sotto un particolare gradiente termico. Essendo il laterizio un materiale multifase, la sua conducibilità termica equivale alla combinazione delle conducibilità termiche di ogni fase all'interno del materiale.

Per determinare la conducibilità termica dei laterizi si è usato il metodo dei dischi di Lee modificato (Hein et al., 2008). I provini sono stati sottoposti a 100, 200 e 300°C e sono stati studiati i laterizi

A, B, C e D. Questa analisi non è stata eseguita per i campioni E, F, G, H, I e L perché sono state condotte solo alcune delle indagini qui elencate. Il provino, di forma cilindrica (8 x 0.5 mm), è in contatto con la sorgente di calore da una parte e con il conduttore di calore dalla parte opposta. Durante la misurazione la temperatura del calore viene controllata e stabilizzata. La perdita di calore del conduttore, in relazione alle particolari temperature $q_{loss}(T)$, è determinato prima e durante l'esperimento con accuratezza. Raggiunto lo *steady state*, la differenza di temperatura tra la sorgente e la superficie del provino a contatto con il conduttore ($dT = T_0 - T_{surf}$) fornisce la conducibilità termica del materiale considerando lo spessore e l'area del provino, secondo l'equazione:

$$k(T) = q_{loss}(T) \frac{x}{AdT}, \quad (2.5)$$

dove x e A corrispondono allo spessore e all'area superficiale del provino. Per questa analisi si è utilizzato un piano cottura (sorgente di calore) combinato con un *termostat* (XENON TSL 100 con P/I controller); le temperature del piano cottura sono state controllate elettronicamente e monitorate con una termocoppia di tipo K inserito nel piano. Dalla parte opposta viene posizionato un disco d'ottone (conduttore di calore) con una seconda termocoppia di tipo K per monitorare la sua temperatura.

Grazie a questa analisi è possibile determinare quale materiale possa essere o meno un buon conduttore e il suo utilizzo a livello commerciale.

1.2.7. Invecchiamento forzato

L'invecchiamento forzato è un test fisico-meccanico volto a valutare l'integrità del materiale sottoposto a diversi tipi di stress: quello del *gelo e disgelo* e quello della *cristallizzazione di sali*.

La prima analisi determina il comportamento del campione creando un incremento di volume, dovuto alla trasformazione dell'acqua assorbita dal campione in ghiaccio, e le possibili fratture e disgregazioni che ne derivano. La norma a cui sono stati sottoposti i campioni (UNI EN 12371, 2001) prevede 3 fasi: una iniziale che consiste nell'immersione dei campioni in acqua per 48 ore; la seconda fase con il congelamento dei campioni per 8 ore; ed infine i campioni vengono immersi nuovamente in acqua per 16h. Al termine di questo ciclo vengono pesati e nuovamente posti in congelatore, creando così un ciclo di congelamento ed immersione di 24 ore. La prova termina dopo un totale di 30 cicli valutando costantemente lo stato fisico e le eventuali fratture dei campioni. Si è deciso di effettuare questa tecnica sui mattoni A, B, C, D (3 campioni per ogni miscela) di dimensioni 4.5x5x5 cm, vista la mancanza di materiale sufficiente per le tipologie E, F, G, H, I, L.

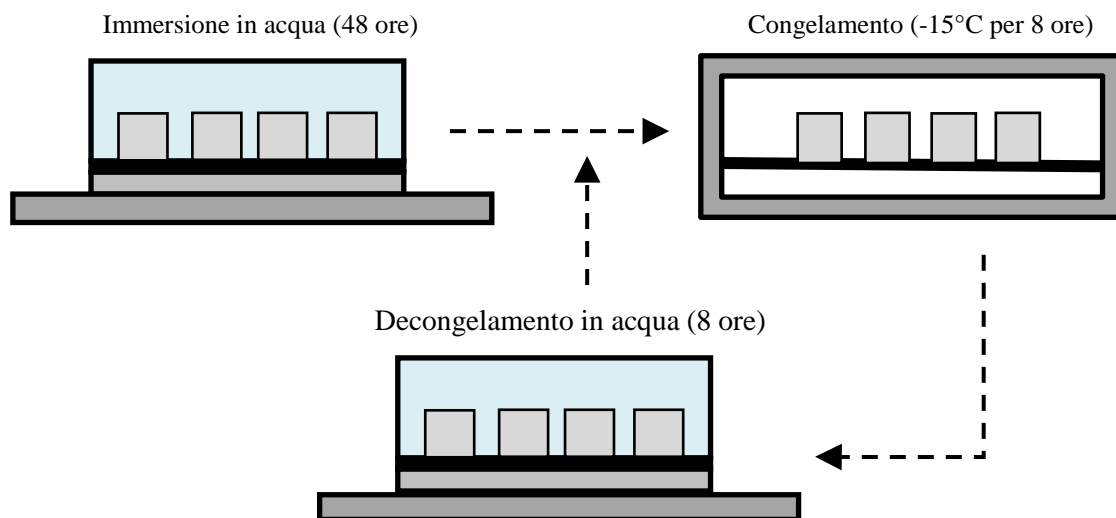


Figura 1.1 Prova di Gelo e Disgelo (UNI EN 12371, 2010).

La cristallizzazione di sali è rivolta a determinare l'effetto che la cristallizzazione del sale, disciolto in acqua, ha sui prodotti, in particolar modo i danni causati dalla pressione di cristallizzazione del sale all'interno del materiale e i danni durante il processo di dissoluzione. Per questa prova si è utilizzata una soluzione composta da acqua e dal 14 % di solfato di sodio decaidrato.

L'esperimento consiste nell'immersione dei campioni nella soluzione per 4h; successivamente vengono pesati ed asciugati a 100°C in forno per 16h in modo che il sale penetrato nei campioni

possa cristallizzare; infine vengono nuovamente pesati all'uscita del forno e lasciati raffreddare per 4h. In totale si eseguono 10 cicli (immersione-riscaldamento-raffreddamento) ininterrottamente in modo da analizzare il deterioramento del materiale.

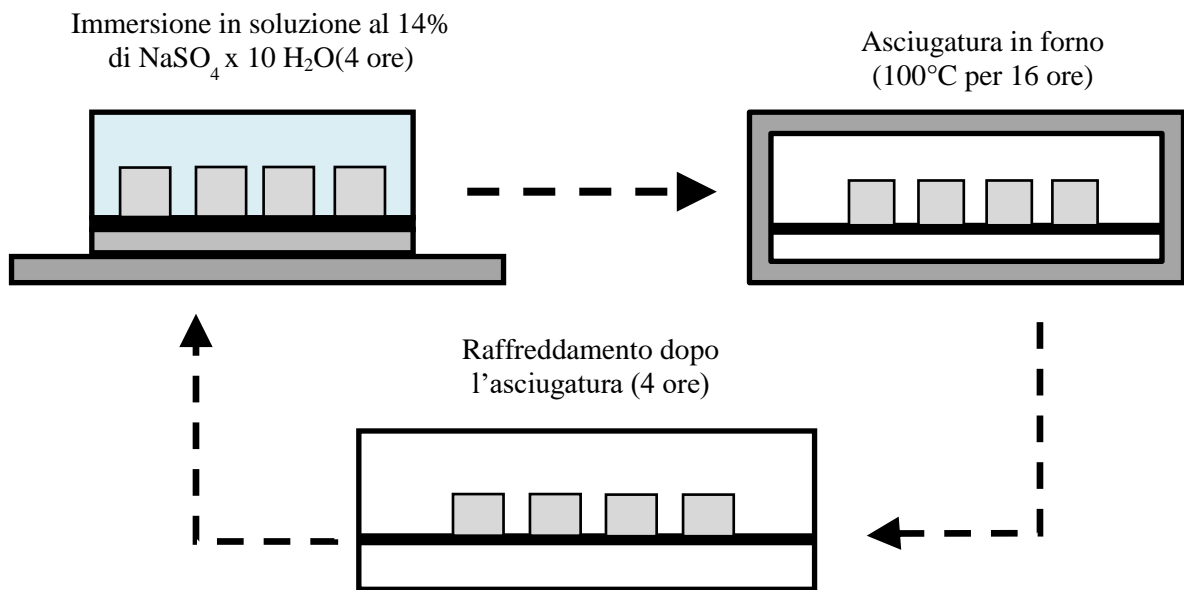


Figura 1.2 Ciclo del test di Cristallizzazione sali (UNI EN 12370, 2001).

Capitolo 2

Risultati e Discussione

Dopo aver elencato le varie tecniche utilizzate in questo elaborato, nel capitolo seguente ci si focalizzerà sui risultati ottenuti dalle analisi e sulla loro confronto.

2.1. Difrattometria ai raggi X delle Polveri (XRPD)

Le analisi XRPD effettuate hanno evidenziato la presenza di alcune fasi mineralogiche comuni in tutti su tutti i campioni di laterizio e le fasi riconducibili all'additivo e all'argilla base utilizzata. Considerando il campione A, prodotto usando la LRSS e trachite con due granulometria diverse (0.5-0.25 mm e 0.25-0.125 mm), presenta come fasi principali quarzo, plagioclasio, sanidino, diopside, ghelenite ed ematite. Come mostra il diffrattogramma (fig. 2.1) oltre a queste fase, che

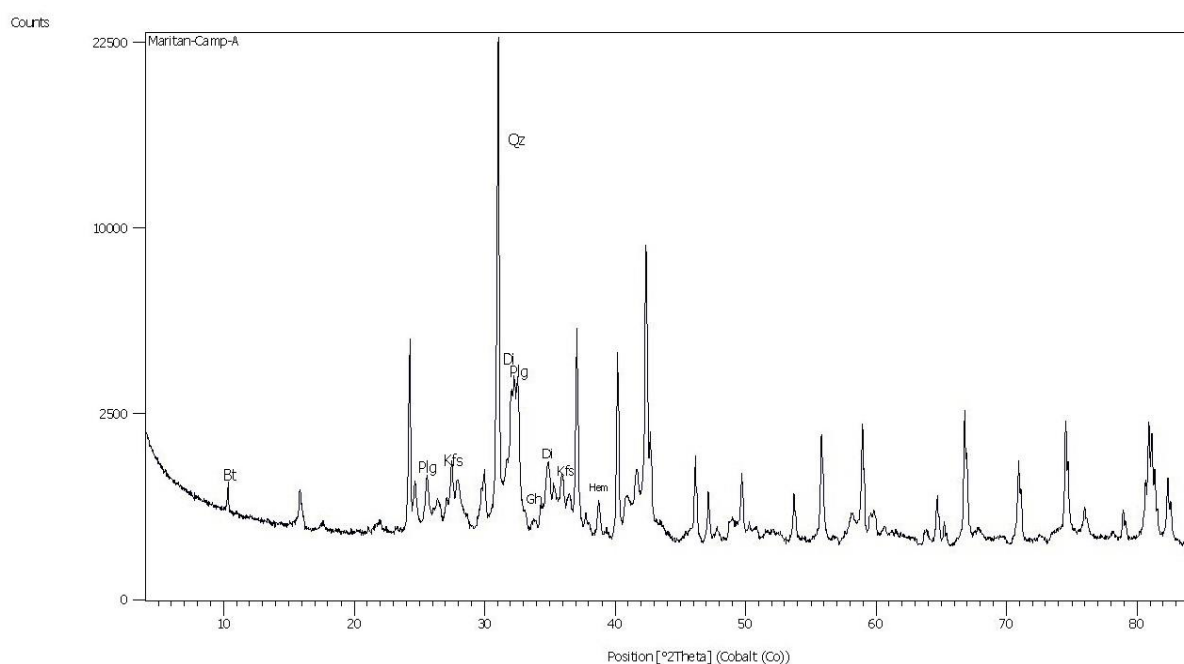


Figura 2.1. Difrattogramma del campione A. Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Kfs = kfeldspato; Di = diopside; Gh = ghelenite; Hem = ematite; Bt = biotite.

ritroveremo in quasi tutti i campioni, presenta inoltre biotite, proveniente dall'additivo utilizzato.

Dal punto di vista quantitativo il campione è abbondante in quarzo (24.0 %), plagioclasio (20.1%) e sanidino (16.2%). Diopside, ematite, ghelenite sono in percentuali molto più basse. La fase amorfa di questa miscela è molto alta presumibilmente dovuta alla trachite che contiene già in sé della porzione amorfa essendo una roccia ipocristallina. La biotite, rilevata nell'analisi qualitativa, non viene considerata durante il raffinamento legata alla sua scarsa percentuale nel laterizio.

fasi	Qz	Plg	Snd	Di	Hem	Gh	Amorf
wt%	24.0	20.1	16.2	3.3	2.3	0.7	22.0

Tabella 2.1 Percentuale delle fasi mineralogiche ed amorfo calcolate per il campione A attraverso l'analisi quantitativa (QPA) con il metodo Rietveld sui dati di diffrazione. Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Snd = sanidino; Di = diopside; Hem = ematite; Gh = ghelenite; Amorf = fase amorfa.

Il campione B, che rappresenta il laterizio prodotto con la sola argilla base LRSS, presenta come fasi mineralogiche il quarzo, il plagioclasio, sanidino, diopside, ghelenite ed ematite come mostra il diffrattogramma (figura 2.3). L'analisi quantitativa ha rilevato che le fasi abbondanti sono il quarzo e il plagioclasio, seguite da sanidino, diopside, ghelenite ed ematite. Nel campione B la fase amorfa è minore rispetto al campione A probabilmente in relazione al fatto che in questo caso non è stato aggiunto alcun additivo, che pertanto è attribuibile alla sola destrutturazione delle fasi originariamente presenti nell'argilla base ed in particolare alla deidrossilazione dell'illite (figura 2.4).

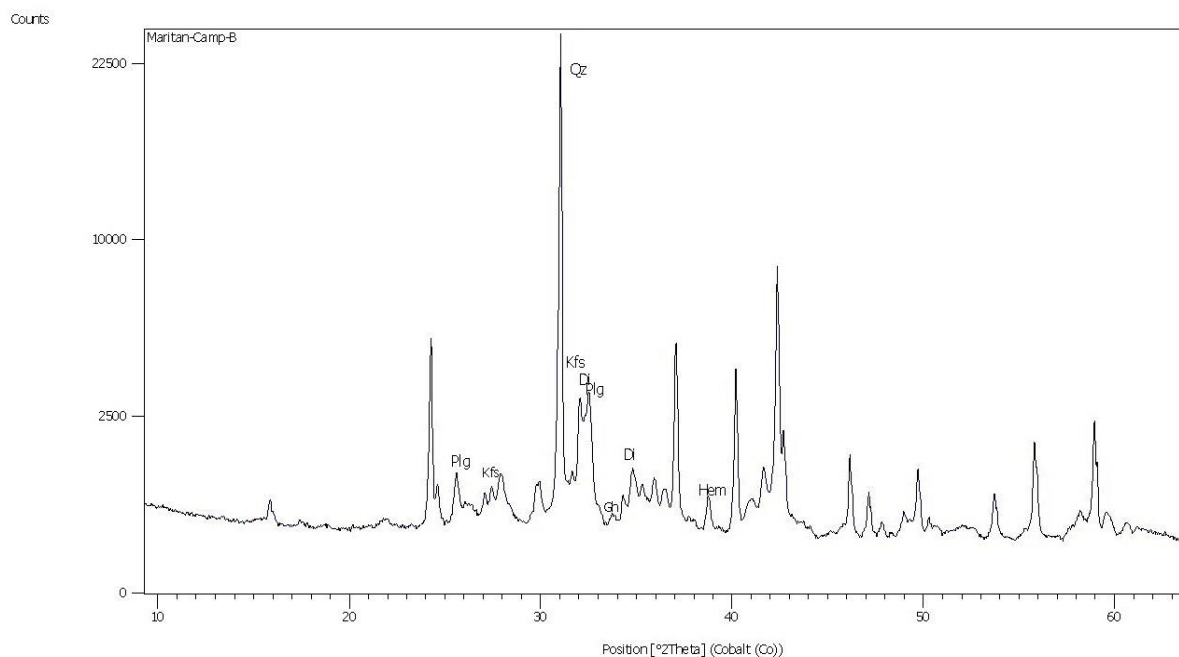


Figura 2.2 Diffrattogramma del campione B.

Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Kfs = k-fedspato; Di = diopside; Gh = ghelenite; Hem = ematite.

fasi	Qz	Plg	Snd	Di	Hem	Gh	Amorf
wt%	29.0	27.6	7.7	3.5	1.6	2.4	17

Tabella 2. 2 Percentuale delle fasi mineralogiche ed amorfo calcolate per il campione B attraverso l'analisi quantitativa (QPA) con il metodo Rietveld sui dati di diffrazione.

Qz = quarzo; Plg= plagioclasio; Snd = sanidino; Di = diopside; Hem = ematite; Gh = ghelenite; Amorf = fase amorfa.

Il laterizio C, prodotto dall'argilla LRSS e i raspi con dimensioni < 2 mm come additivo, non presenta alcuna fase particolare, mostrando così un diffrattogramma molto simile a quello del laterizio B. Esso contiene quarzo, plagioclasio, sanidino, diopside come fasi mineralogiche principali seguite da ghelenite ed ematite.

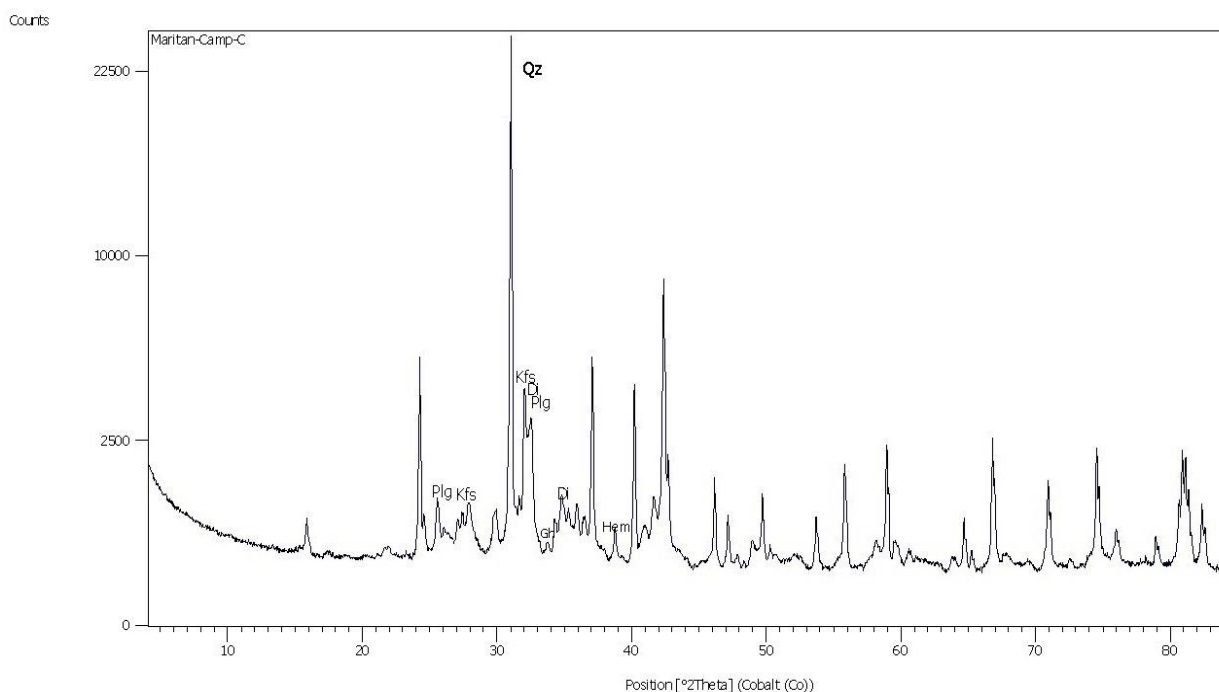


Figura 2.3 Diffrattogramma del campione C.

Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Kfs = k-fedspato; Di = diopside; Gh = ghelenite; Hem = ematite

Le percentuali ottenute dall'analisi quantitativa del diffrattogramma con il metodo Rietveld sono analoghe a quelle riscontrate nel campione B, l'unica differenza sta nella percentuale più alta di fase amorfa in questo laterizio, ma non tale da indicare una variazione significativa.

fasi	Qz	Plg	Snd	Di	Hem	Gh	Amorf
wt%	27.6	26.5	6.7	3.1	2.2	1.2	22.0

Tabella 2. 3 Percentuale delle fasi mineralogiche ed amorfo calcolate per il campione C attraverso l'analisi quantitativa (QPA) con il metodo Rietveld sui dati di diffrazione.

Qz = quarzo; Anorth = anortite; Snd = sanidino; Di = diopside; Hem = ematite; Gh = ghelenite; Amorf = fase amorfa.

Invece il campione D, mostra alcune fasi particolare riconducibili esclusivamente al tipo di additivo utilizzato per questo campione (LRSS + CR100), cioè al prodotto di scarto dalla produzione di ceramici sanitari. L'analisi rileva la presenza di quarzo, plagioclasio, sanidino, diopside, ghelenite ed ematite, presenti in tutti i campioni precedentemente esaminati. Assieme a queste fasi compare la mullite con il suo picco caratteristico a 30.644 \AA , poco visibile vista la vicinanza con il picco del quarzo, ma intuibile per la presenza di una leggera spalla poco prima del picco adiacente (figura 2.4).

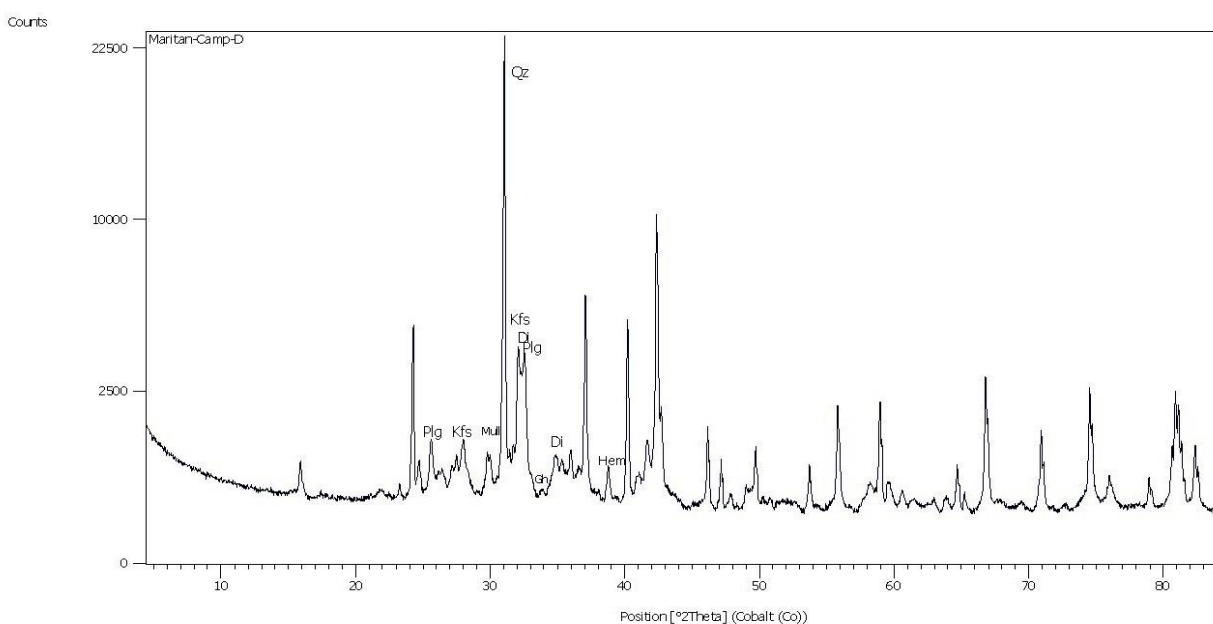


Figura 2.4 Diffrattogramma del campione D.

Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Kfs = k-fedspato; Di = diopside; Gh = ghelenite; Hem = ematite; Mull = mullite.

Dal punto di vista quantitativo, il campione D presenta alcune differenze con i campioni sopra analizzati. Qui il plagioclasio diventa la fase più abbondante (26.5 %), seguita da quarzo (23.2 %), sanidino (6.6 %), diopside (2.5 %), ematite (1.9 %), ghelenite (0.8 %). Qui la fase amorfa è leggermente più alta rispetto agli altri campioni (27.0 %), legata quasi sicuramente all'alta percentuale di nuove fasi formatesi durante il processo di cottura che l'analisi XRPD senza contare che l'additivo CR100 può contenere anch'esso fase amorfa. La presenza di mullite è legata alla decomposizione della caolinite presente nell'additivo utilizzato. Come per il caso della biotite nel campione A, la mullite non viene calcolata durante il raffinamento a causa della bassa percentuale della fase all'interno del composto.

fasi	Plg	Qz	Snd	Di	Hem	Gh	Amorf
wt%	26.5	23.2	6.6	2.5	1.9	0.8	27.0

Tabella 2. 4 Percentuale delle fasi mineralogiche ed amorfo calcolate per il campione D attraverso l'analisi quantitativa (QPA) con il metodo Rietveld sui dati di diffrazione. Qz = quarzo; Plg =plagioclasio; Snd = sanidino; Di = diopside; Hem = ematite; Gh = ghelenite; Amorf = fase amorfa.

L'analisi sul campione E, prodotto dall'argilla LRSS e raspi a granulometria 0.8-0.513 mm, hanno mostrato alcune differenze con i campioni sopra elencati. Infatti le fasi mineralogiche riscontrate sono: quarzo, plagioclasio, ortoclasio, diopside, ghelenite, ematite, calcite, illite e cordierite (figura 2.5).

La tabella (2.5) riporta le percentuale ottenute dall'analisi quantitati effettuata con il metodo Rietveld sui dati diffrattometrici. La fase più abbondante è il quarzo, seguita da plagioclasio, illite, ortoclasio, diopside, calcite, ematite e cordierite.

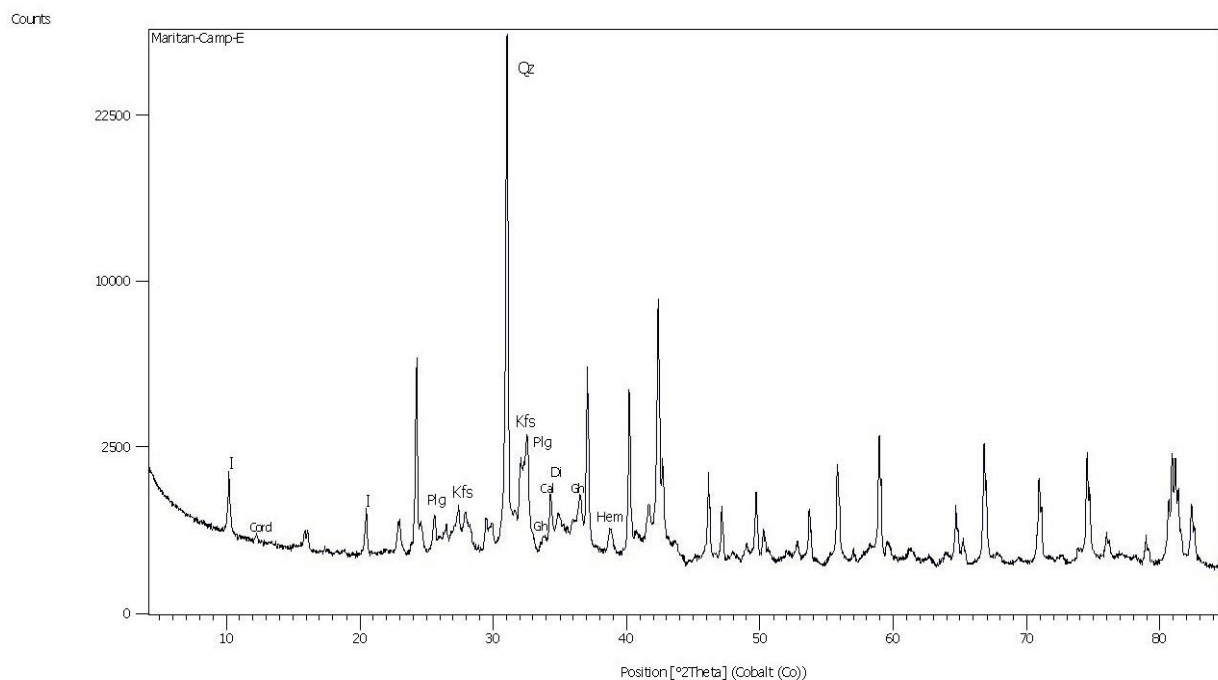


Figura 2.5 Diffrattogramma del campione E. Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Kfs = k-fedspato; Di = diopside; Gh = ghelenite; Hem = ematite; I = illite; Cord = cordierite; Cal = calcite.

Da notare in questo campione come la fase amorfa sia notevolmente più bassa e siano presenti la cordierite (fase di neoformazione), calcite ed illite. La presenza di queste ultime due fasi potrebbe

essere dovuta ad una cottura del laterizio inferiore ai 950°C, dovuta ad eterogeneità nella diffusione del calore nella fornace usata

fasi	Qz	Plg	Orth	Gh	Di	Ill	Cal	Hem	Cord	Amorf
wt%	34.1	21.8	6.5	5.2	3.6	8.0	1.4	1.3	0.2	7

Tabella 2. 5 Percentuale delle fasi mineralogiche ed amorfo calcolate per il campione E attraverso l'analisi quantitativa (QPA) con il metodo Rietveld sui dati di diffrazione.

Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Orth = ortoclasio; Gh = ghelenite; Di = diopside; Ill = illite; Cal = calcite; Hem = ematite; Cord = cordierite; Amorf = fase amorfa.

Il campione F mostra somiglianze con il campione appena esaminato, anche se l'additivo utilizzato è la trachite a granulometria 0.5-0.25 mm. Come mostra il diffrattogramma in figura 2.6, le fasi rilevate sono quarzo, plagioclasio, ortoclasio, diopside, ghelenite, ematite, calcite, illite, biotite e cordierite. In questo campione sono ben visibili i picchi a basso angolo dell'illite e della biotite, quest'ultima come conseguenza dell'uso della trachite come additivo.

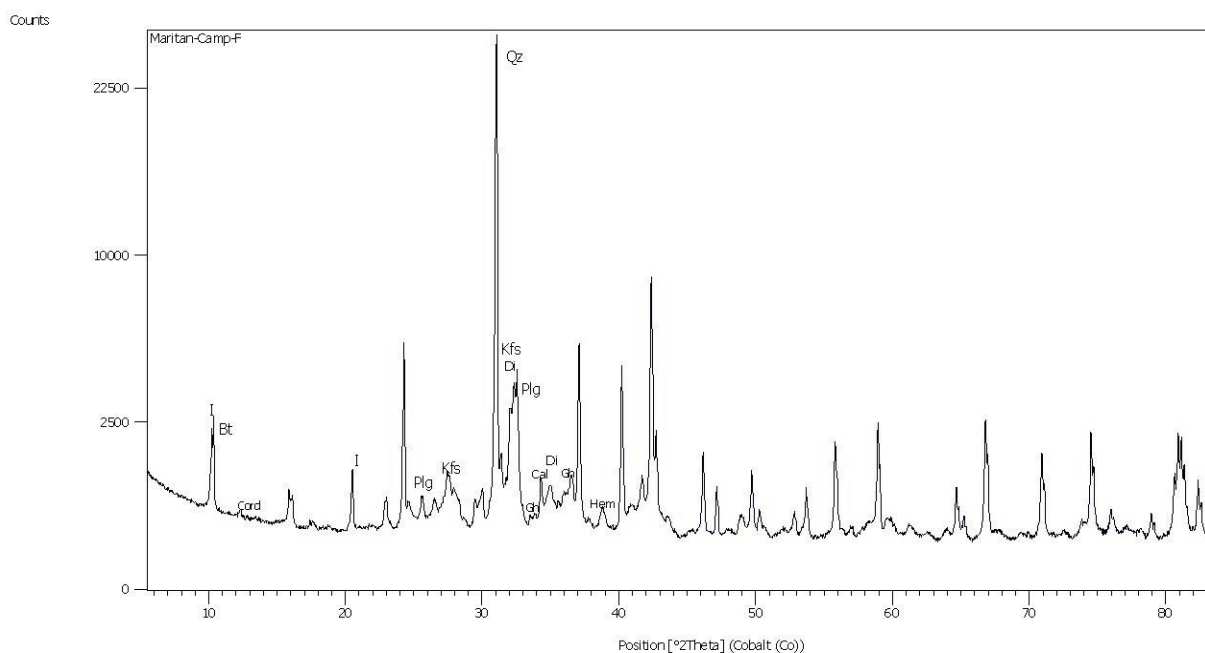


Figura 2.6 Diffrattogramma del campione F. Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Kfs = k-feldspato; Di = diopside; Gh = ghelenite; Hem = ematite; I = illite; Cord = cordierite; Cal = calcite.

A livello quantitativo la fase più abbondante è il quarzo, seguito da plagioclasio, ortoclasio, illite, ghelenite, biotite, calcite, ematite e diopside (tabella 2.6). In questo caso la cordierite non viene stimata, a causa della sua percentuale molto bassa, al di sotto del limite di rilevabilità del metodo Rietveld.

fasi	Qz	Plg	Orth	Ill	Gh	Bt	Cal	Hem	Di	Amorf
wt%	31.9	28.4	11.0	5.3	1.9	1.2	1.1	1.1	1.0	6

Tabella 2.6 Percentuale delle fasi mineralogiche ed amorfo calcolate per il campione F attraverso l'analisi quantitativa (QPA) con il metodo Rietveld sui dati di diffrazione. Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Orth = ortoclasio; Gh = ghelenite; Di = diopside; Ill = illite; Bt = biotite; Cal = calcite; Hem = ematite; Amorf = fase amorfa.

Per il campione G, a differenza del campione F, si è utilizzata la trachite a grana < 0.063 mm come additivo in aggiunta all'argilla LRSS. A livello qualitativo non sono presenti grandi differenze fra i due campioni. Infatti il campione G è composto da quarzo, plagioclasio, ortoclasio, diopside, ghelenite, ematite, calcite, illite, cordierite e biotite. A differenza del campione precedente (campione F), i picchi a basso angolo dell'illite e della biotite sono molto meno intensi, forse legati alla minor percentuale di queste due fasi all'interno del campione (figura 2.7.), ed il particolare della frazione più fine della trachite usata per quel che riguarda la biotite.

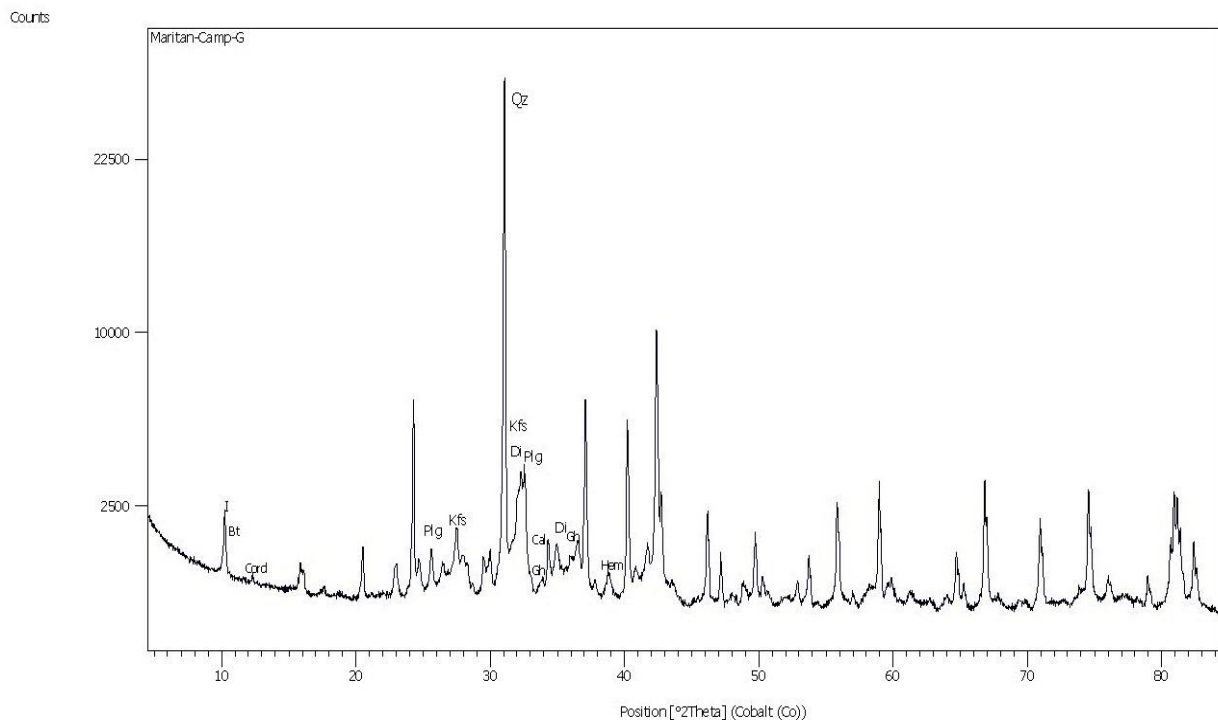


Figura 2.7. Diffattogramma del campione G. Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Kfs = k-feldspato; Di = diopside; Gh = ghelenite; Hem = ematite; I = illite; Bt = biotite; Cord = cordierite; Cal = calcite.

Dal punto di vista quantitativo, il laterizio G è composto prevalentemente da quarzo, plagioclasio e ortoclasio. Le restanti fasi sono presenti in percentuali minori e la fase amorfa raggiunge un valore molto più alto rispetto ai campioni E ed F (tabella 2.7). La cordierite non viene calcolata a causa della sua bassa percentuale non rilevabile dal metodo Rietveld.

fasi	Qz	Plg	Orth	I	Gh	Hem	Di	Cal	Bt	Amorf
wt%	29.5	19.6	8.0	4.5	2.9	1.7	1.6	1.0	0.6	19.0

Tabella 2. 1 Percentuale delle fasi mineralogiche ed amorfo calcolate per il campione G attraverso l'analisi quantitativa (QPA) con il metodo Rietveld sui dati di diffrazione Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Orth = ortoclasio; Gh = ghelenite; Di = diopside; I = illite; Bt = biotite; Cal = calcite; Hem = ematite; Amorf = fase amorfa.

Il campione H, prodotto dall'argilla LG addizionata con raspi a grana 0.8-0.513 mm come additivo, contiene quarzo, plagioclasio, ortoclasio, diopside, ghelenite, calcite e wollastonite (figura 2.8). La comparsa della wollastonite potrebbe essere legata all'alto contenuto in carbonato dell'argilla utilizzata (tabella 1.1) e la sua contemporanea presenza con la calcite può indicare granuli di elevate dimensioni di carbonato che non hanno completamente reagito con la matrice circostante.

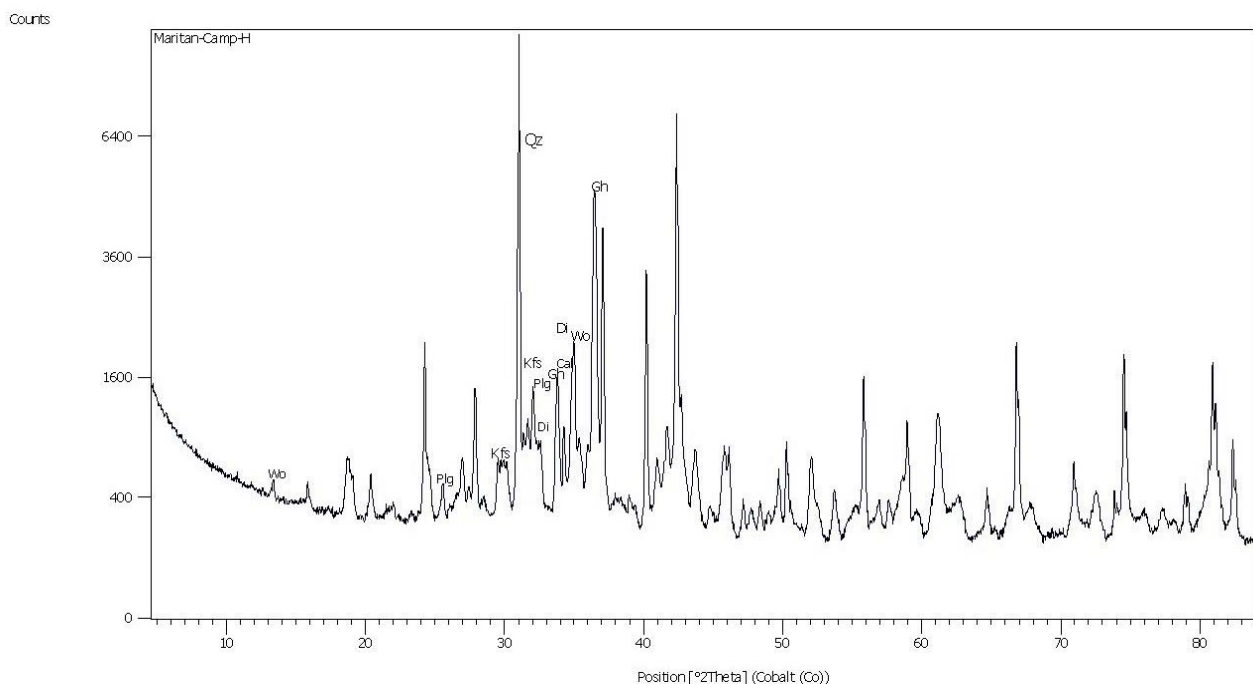


Figura 2.8. Diffratogramma del campione H.

Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Kfs = k-feldspato; Di = diopside; Gh = ghelenite; Wo = wollastonite; Cal = calcite.

Dalle analisi quantitative è stato riscontrato che il laterizio H è composto principalmente da ghelenite e quarzo. Da ciò si evince che cambiare l'argilla base, con una più ricca in carbonato, ha favorito la formazione di ghelenite. Le restanti fasi mineralogiche sono presenti in apprezzabili percentuali (tabella 2.8).

fasi	Gh	Di	Orth	Qz	Wo	Plg	Cal	Amorf
wt%	20.3	13.1	11.2	9.4	8.3	7.8	0.5	18.0

Tabella 2.9 Percentuale delle fasi mineralogiche ed amorfo calcolate per il campione I attraverso l'analisi quantitativa (QPA) con il metodo Rietveld sui dati di diffrazione. Qz = quarzo; Anorth = anortite; Orth = ortoclasio; Gh = ghelenite; Di = diopside; Cal = calcite; Amorf = fase amorfa.

Il campione L, prodotto con l'argilla LG aggiungendo il 10% di trachite a granulometria 0.5-0.25 mm, presenta alcune differenze con il campione appena esaminato (I). Le fasi riscontrate sono quarzo, plagioclasio, ortoclasio, diopside, ghelenite, calcite, wollastonite e biotite. La presenza della biotite solo nel campione L, rispetto al campione I, potrebbe esser legata alla dimensione granulometrica dell'additivo aggiunto (figura 2.10). Dall'analisi quantitativa risulta che la ghelenite è la fase più abbondante seguita da ortoclasio, quarzo, diopside, plagioclasio, wollastonite, calcite e biotite (tabella 2.10).

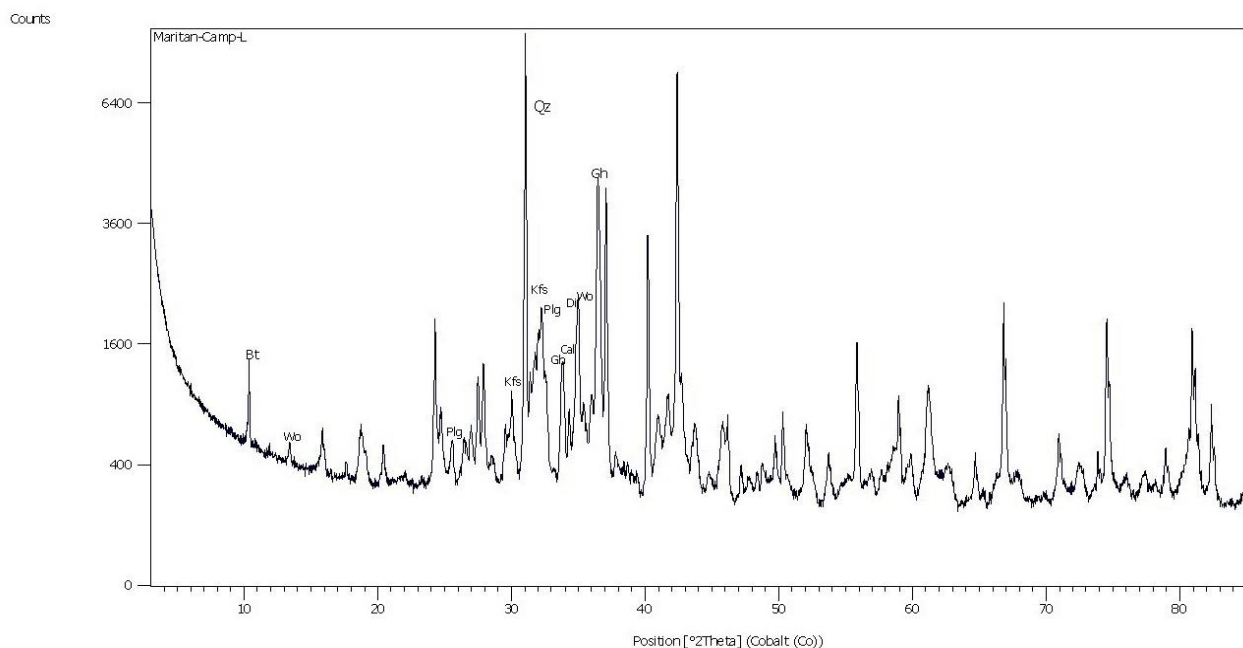


Figura 2.10 Diffratogramma del campione L.

Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Kfs = k-fedspato; Di = diopside; Gh = ghelenite; Wo = wollastonite; Cal = calcite; Bt = biotite.

Da notare la presenza di biotite e il valore della fase amorfa, decisamente più basso rispetto al campione I. Non è da escludere un possibile trend legato alla granulometria dell'additivo usato, visto che il comportamento si riscontra anche nei campioni F e G.

fasi	Gh	Orth	Qz	Di	Plg	Wo	Cal	Bt	Amorf
wt%	24.0	17.2	11.4	10.7	9.8	5.1	1.0	0.7	9.0

Tabella 2.10 Percentuale delle fasi mineralogiche ed amorfo calcolate per il campione I attraverso l'analisi quantitativa (QPA) con il metodo Rietveld sui dati di diffrazione. Qz = quarzo; Plg = plagioclasio; Orth = ortoclasio; Gh = ghelenite; Di = diopside; Cal = calcite; Bt = biotite; Amorf = fase amorfa.

Confrontando i risultati ottenuti, le analisi XRPD hanno mostrato che l'aggiunta di raspi, come additivo, non ha influenzato le miscele a livello composizionale (Figura 2.11). Infatti i diffrattogrammi dei campioni aventi questo additivo sono quasi equivalenti allo standard di riferimento (laterizio B). Diversamente, i campioni contenenti la trachite e il CR100, che presentano alcune fasi mineralogiche associabili all'additivo utilizzato.

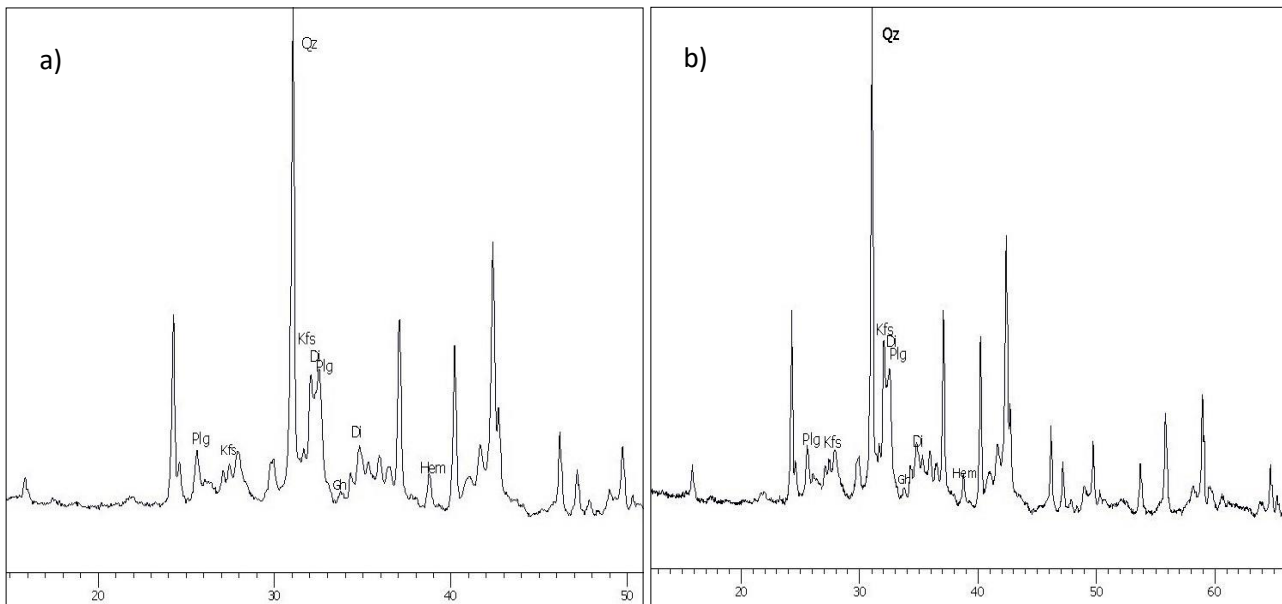
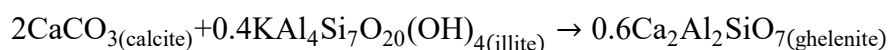


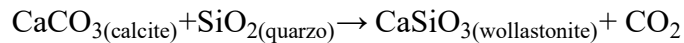
Figura 2.11 a) Diffrattogramma del campione B (standard riferimento); b) Diffrattogramma del campione C (LRSS + raspe < 2mm)

Un altro aspetto rilevato dal confronto dei diffrattogrammi è la presenza di illite e calcite solo nei campioni E, F, G, H, I e L. Ciò è indice di una temperatura di cottura più bassa rispetto a quella indicata per la cottura (§1.2.2.) per i campioni precedentemente indicati. Infatti queste due fasi scompaiono ad una temperature di cottura attorno ai 900°C (Cultrone et al. 2005; Maritan 2006). Considerando le trasformazioni mineralogiche, la calcite inizia a reagire con l'illite a temperature di circa 800-850°C per formare la ghelenite, secondo la reazione:





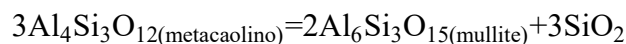
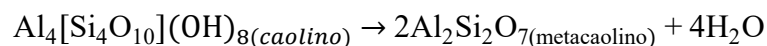
All'aumentare della temperatura (900-1000°C), la calcite reagisce con il quarzo formando la wollastonite per la reazione (*Duminuco et al. 1998; Riccardi et al 1999*)



L'ortoclasio, presente come K-fedspato nei campioni E, F, G, H, I ed L si trasforma in sanidino, il polimorfo dell'ortoclasio di alta temperatura (*Cultrone et al. 2001*). Inoltre, le miscele cotte ad una temperatura inferiore ai 950°C presenteranno piccole percentuali di fasi inizialmente presenti nell'argilla.

Di conseguenza è possibile dividere i laterizi in due gruppi: uno composto dai materiali cotti a 950°C e uno composto dai laterizi ad una temperatura inferiore ai 950°C.

Considerando i campioni A, B, C e D, sono emerse differenze tra i campioni prodotti con l'additivo CR100 e la trachite. Il campione D è composto anche da mullite, fase che si forma dalla trasformazione della caolinite inizialmente presente nell'additivo CR100. Questo minerale si trasforma prima in metacaolinite, per decomposizione a 550°C; in metaolino si trasforma in metaspinello e poi in mullite a temperature attorno ai 950-1000°C, come indicato dalle reazioni a seguire:



Per quanto riguarda il gruppo di campioni cotti al di sotto della temperatura indicata inizialmente, si notano alcune diversità legate sia al tipo di argilla usata, sia alla granulometria dell'additivo impiegato. I laterizi prodotti dall'argilla LRSS sono caratterizzati dalla presenza di ematite, al contrario quelli ottenuti dall'argilla LG presentano wollastonite, vista l'alta percentuale di carbonato nella base utilizzata. Considerando invece l'additivo, è possibile distinguere due categorie in base alla granulometria utilizzata: la prima riguarda i campioni prodotti con la trachite a grana 0.5-0.25 mm (F e L), la seconda per i campioni con la trachite a grana < 0.063 mm (G e I). Osservando i

diffrattogrammi si nota come il picco a basso angolo relativo alla biotite sia nettamente più intenso nel campione F rispetto al campione G; stessa cosa si verifica per il picco dell'illite (Figura 2.12).

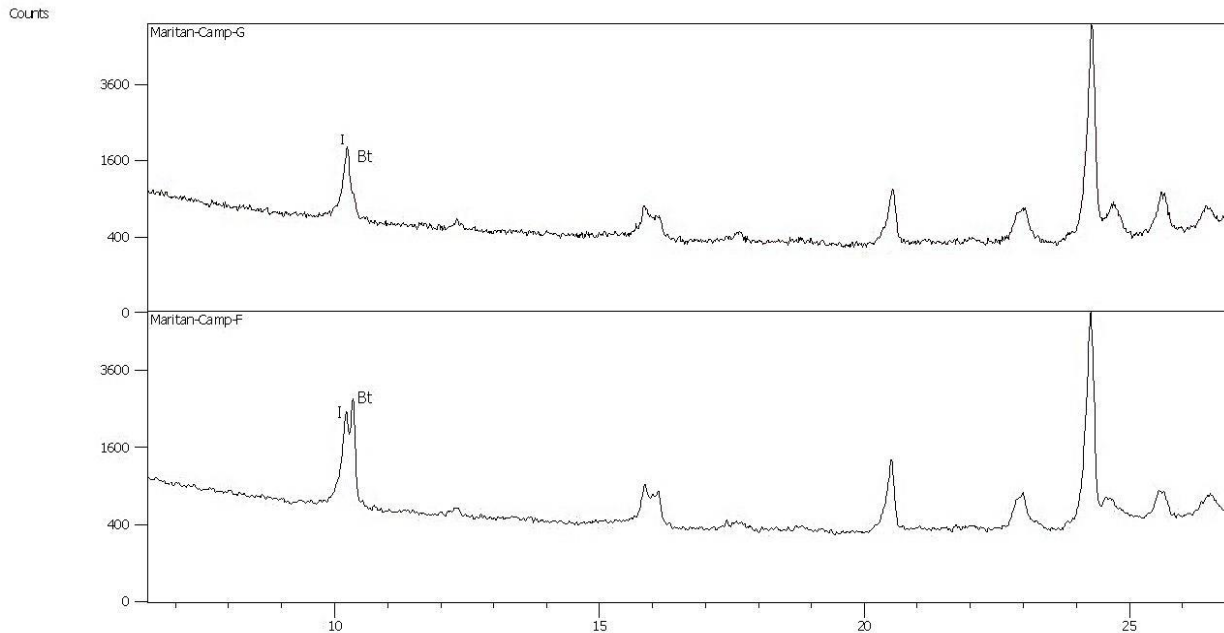


Figura 2.12 Dettaglio diffrattogramma dei campioni F e G. I = illite, Bt = biotite

Ciò indica una percentuale maggiore di biotite all'interno del campione F, probabilmente dovuto al fatto che questo minerale lamellare non riesca ad oltrepassare il vaglio relativo ai 250 μm concentrandosi così in questo intervallo granulometrico.

Tale aspetto è visibile, in particolar modo, confrontando i campioni I e L, dove la biotite compare

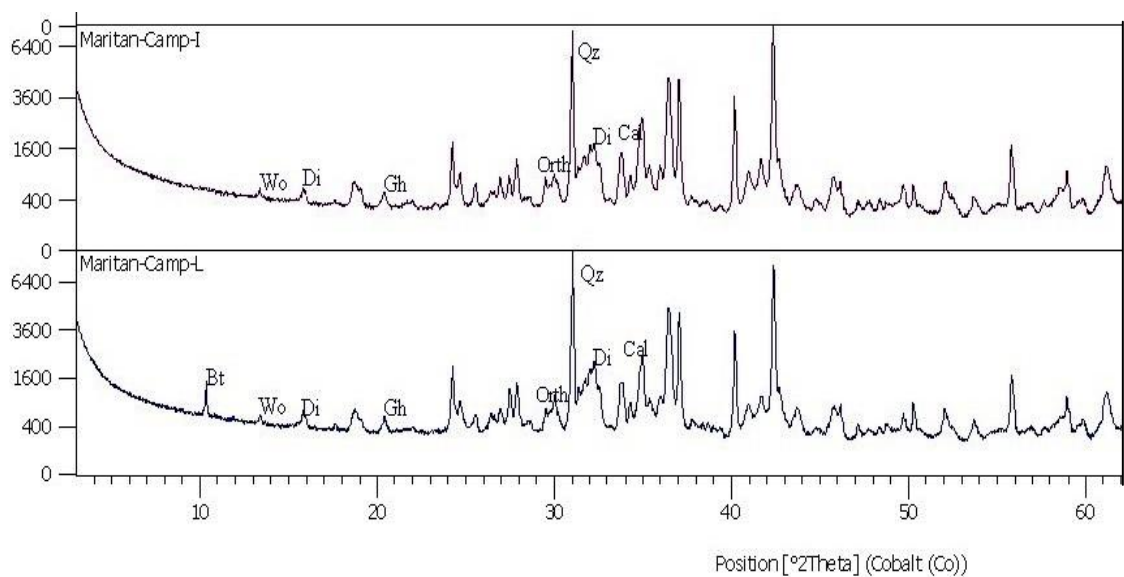


Figura 2.13 Dettaglio XRPD dei campioni I e L. Bt = biotite; Orth = Ortoclasio; Qz = quarzo; Di = diopside; Wo = wollastonite; Gh = ghelenite; Cal = Calcite.

solamente nel campione con trachite di granulometria 500-250 µm, a conferma di quanto supposto precedentemente (Figura 2.13).

Confrontando le percentuali delle fasi mineralogiche e amorfa calcolate attraverso l'analisi quantitativa sono state riscontrate alcune differenze, in particolare modo nei campioni cotti a temperature < 950°C. Importante sottolineare è l'accuratezza che può essere raggiunta durante l'analisi quantitativa con il metodo di Rietveld di miscele policristalline complesse come i laterizi. Il requisito essenziale del metodo Rietveld è che le fasi analizzate debbano essere cristalline e di struttura nota. Qualsiasi altro componente non descritto da un modello strutturale, come fasi amorfe e non identificate, è quantificato come una intera frazione "amorfa". Nel caso di fasi cristalline con composizione variabile, ad esempio minerali che formano soluzioni solide quali i feldspati, il requisito per strutture cristalline note potrebbe non essere adeguato, e le fasi con composizione variabile sono generalmente descritte da modelli strutturali che approssimano le loro strutture reali. Inoltre le tabelle 2.11 e 2.12 riportano solo i valori ottenuti dal raffinamento effettuato e non riportano l'errore nella quantificazione finale. Una stima realistica dell'errore nell'analisi quantitativa su materiali complessi descritti da modelli strutturali approssimativi, come in questo caso, può arrivare anche al 20-30 % (Gualtieri et al. 1999).

	fasi								
	Qz	Di	Plg	Kfs	Gh	Hem	Bt	Mull	Amorf
A	24.0	3.3	20.1	16.2	0.7	2.3	*	-	22
B	29.0	3.5	27.6	7.7	1.6	2.4	-	-	17
C	27.6	3.1	26.5	6.7	1.2	2.2	-	-	22
D	23.3	2.5	26.5	6.6	0.8	1.9	-	*	27

Tabella 2.11 QPA (metodo Rietveld). Qz = quarzo; Di = diopside; Plg = plagioclasio; Kfs = kfeldspato(sanidino); Gh = ghelenite, Hem = ematite; Mull = mullite; Bt = biotite; Amorf = fase amorfa. (*) la fase è presente qualitativamente ma non viene calcolata durante il raffinamento.

Come indica la tabella 2.11, i campioni A, B, C e D non presentano differenze spiccate. La bassa percentuale di ghelenite è conseguenza della reazione di questo minerale con la silice dando luogo ad anortite e una piccola percentuale di wollastonite, non visibile in questo caso.



Per quanto riguarda i laterizi E, F, G, H, I e L l'analisi quantitativa ha evidenziato un comportamento discordante tra le due classi granulometriche della trachite usate come additivo

(0.5-0.25 mm e < 0.063 mm), osservando la fase amorfa e le percentuali di illite nel caso dei campioni F e G.

	fasi	Qz	Di	Plg	Kfs	Gh	Cal	Hem	Bt	Ill	Cord	Wo	Amorf
	E	34.1	3.6	21.8	6.5	5.2	1.4	1.3	-	8.0	0.2	-	7.0
LRSS	F	31.9	1.0	28.4	11.0	1.9	1.1	1.1	1.2	5.3	*	-	6.0
	G	29.6	1.6	19.6	8.0	2.9	1.1	1.7	0.6	4.5	*	-	19.0
	H	13.2	11.0	4.4	7.5	29.2	1.2	-	-	-	-	7.9	15.0
LG	I	9.4	13.1	7.8	11.1	20.3	0.5	-	-	-	-	8.3	18.0
	L	11.6	10.7	9.8	17.2	24.0	1.0	-	0.7	-	-	5.1	9.0

Tabella 2. 12 QPA (metodo Rietveld). Qz = quarzo; Di = diopside; Plg = plagioclasio; Kfs = k-fedspato(ortoclasio); Gh = ghelenite; Cal = calcite; Hem = ematite; Bt = biotite; Ill = illite; Woll = wollastonite; Cord = cordierite, Amorf = fase amorfa. (*) la fase è presente qualitativamente ma non viene calcolata durante il raffinamento.

Tenendo conto della sovra-stimazione delle percentuali calcolate, si nota come la fase amorfa sia nettamente inferiore per i campioni F e L, rispetto ai campioni G e I. Questo potrebbe significare un aumento della formazione di amorfo e delle fasi all'interno dei campioni con trachite a granulometria più fine. Una plausibile spiegazione potrebbe derivare dal fatto che la trachite finemente macinata aiuti la fusione, abbassando il punto di greificazione delle miscele. Ciò spiega il motivo dell'abbassamento del picco dell'illite (figura 2.13) e la minore percentuale di questa fase nel campione G rispetto a F (tabella 2.12).

2.2 Porosità

La porosità è uno degli aspetti più importanti per questo tipo di materiali. Essa determina il comportamento del materiale in particolari condizioni ambientali o di stress e il suo deterioramento. La distribuzione dei pori e le loro dimensioni permettono di valutare la resistenza del materiale, in circostanze ambientali avverse come quelle nelle quali avviene la cristallizzazione di sali. In questo elaborato si è analizzata la porosità attraverso più tecniche: prove idriche, analisi d'immagini (DIA) in elettroni retrodiffusi (SEM-BSE), porosimetria ad intrusione di mercurio (MIP), e microtomografia computerizzata a raggi X (micro-CT).

2.2.1 Prove Idriche

Le prove idriche hanno messo in evidenza che i campioni C e H, il primo prodotta dall'argilla LRSS e raspi a grana < 2 mm ed il secondo dall'argilla LG e raspi a grana 0.8-0.513 mm, possiedono un'alta porosità aperta, come riportato nella tabella 2.13. Il campione E, prodotto dall'argilla LRSS e raspi a grana 0.8-0.513 mm presenta una porosità aperta simile ai campioni ottenuti dall'argilla LG con la trachite (I e L). Più bassi sono i valori associati ai restanti campioni i quali riportano una porosità aperta attorno al 35-39 %. Questi valori sono associati alla decomposizione durante la cottura del carbonato all'interno delle miscele nonché alla perdita dei gruppi OH dei fillosilicati costituenti originariamente l'argilla. L'argilla LG, rispetto alla LRSS, contiene una quantità di carbonato maggiore (tabella 1.1.) il quale, se presente e disperso in frammenti fini in origine, dà vita a pori di piccole dimensioni (Cultrone *et al.* 2009). Se combinata ad un additivo che favorisca la formazione di pori anche di grandi dimensioni, come i raspi, naturalmente la porosità aperta assumerà valori molto alti, anche superiori al 50 % (campione H).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	L
na(%)	35.46	36.22	58.63	35.97	47.36	36.46	38.18	57.17	45.40	43.44

Tabella 3 Valori di porosità ottenuta dalle prove idriche (na) espressa in percentuale.

2.2.2 Analisi d'immagine (DIA) in elettroni retrodiffusi (SEM-BSE)

L'analisi d'immagine è stata eseguita su tutti i campioni, come spiegato nel paragrafo §1.2.3. Iniziando dal campione A, prodotto dall'argilla LRSS e una combinazione di trachite a grane diverse (0.5-0.25 mm + 0.250-0.125 mm), la curva granulometrica relativa alla figura 2.14 mostra la distribuzione dei diametri dei pori.

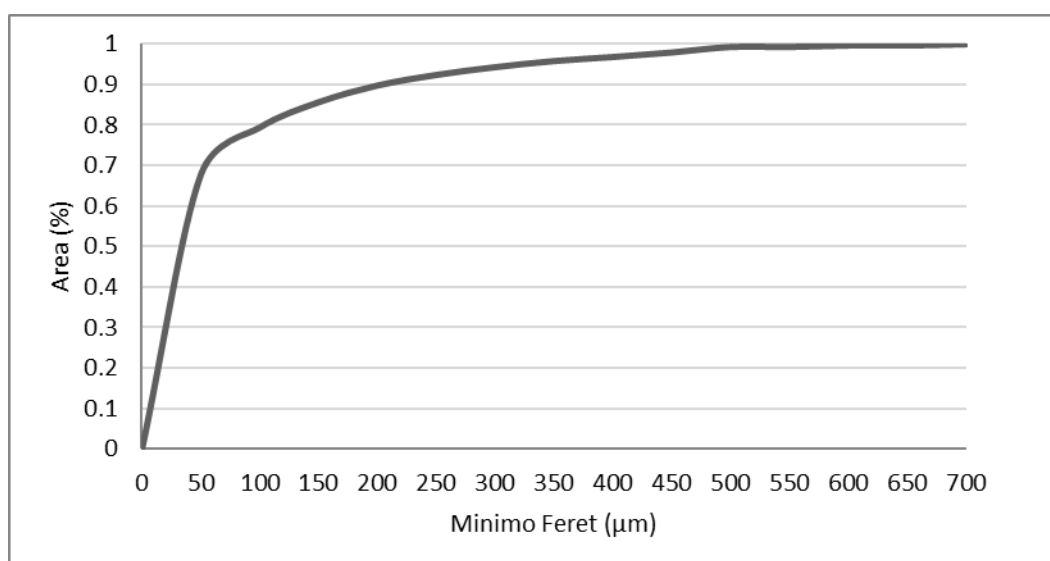


Figura 2.14 Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione A ottenuta dall'analisi d'immagine SEM-BSE.

Per il campione A i pori sono compresi in un intervallo $0 \leq d \leq 700 \mu\text{m}$, raggruppati ogni $50 \mu\text{m}$ (raggruppamento utilizzato per tutti i campioni studiati in seguito). È visibile dal grafico, in particolare modo se si considera la frequenza con cui i pori sono distribuiti all'interno del campione (figura 2.15) che nell'intervallo tra i 0-50 μm comprende circa il 65% della porosità totale osservata. Ciò

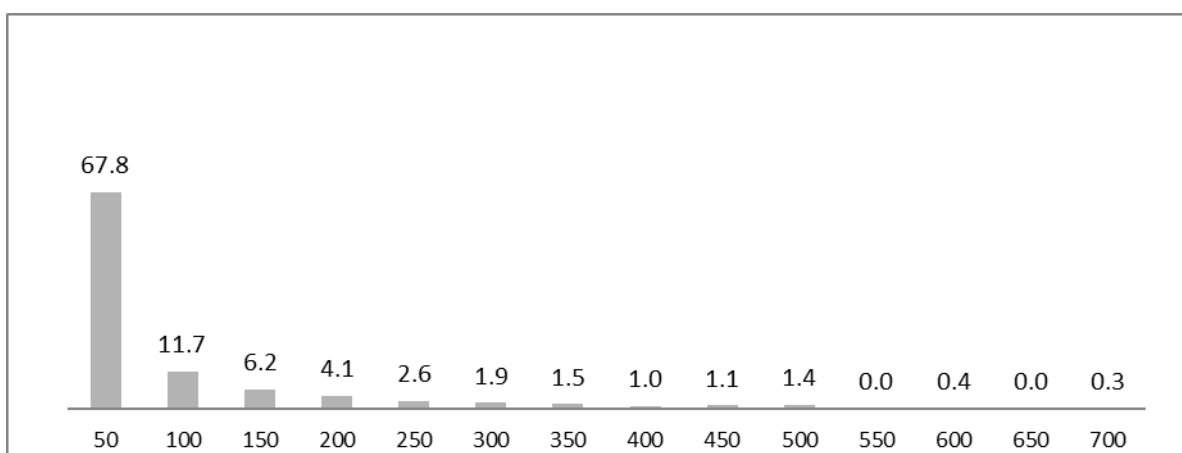


Figura 2.15 Distribuzione della frequenza relativa della porosità del campione A espressa in percentuale.

significa che la maggior parte della porosità all'interno di questo campione si trova al di sotto dei 50 μm .

Se si considera la frequenza si osserva che la porosità si concentra per lo più per diametri inferiori a 100 μm , a conferma di quanto di è visto nella curva cumulativa. Il campione possiede una porosità del 19.8% dell'area totale osservata (figura 2.16).

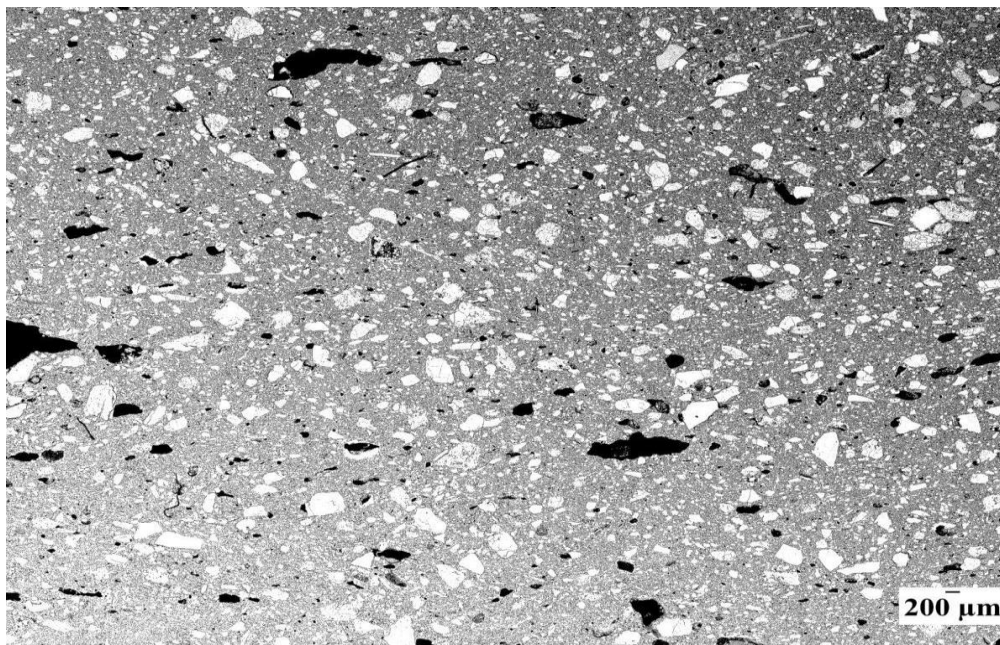


Figura 2.16 Immagine binaria con i pori rappresentati in nero del campione A.

Passando al campione B, che corrisponde allo standard di riferimento, la distribuzione dei pori non presenta molte differenze rispetto a quella relativa al campione A (figura 2.17). Qui la porosità è del 34.1% sull'intero campione.

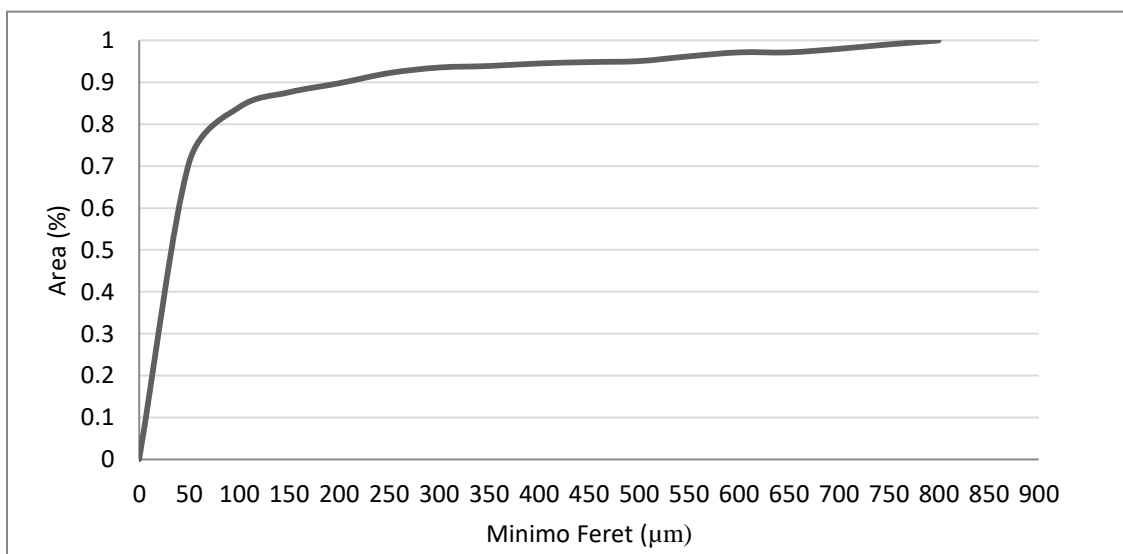


Figura 2.17 Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione B ottenuta dall'analisi d'immagine SEM-BSE.

Il diagramma di frequenza (figura 2.18a) mostra che nell'intervallo 50-100 μm si ha l'84 % della porosità totale, leggermente più alta rispetto al campione A, e che la percentuale di pori nell'intervallo 200-500 μm è inferiore rispetto al campione precedente (circa 7 %). In questo campione si è riscontrata la presenza di pori anche di dimensioni superiori ai 500 μm , i quali occupano circa il 4 % della porosità totale.

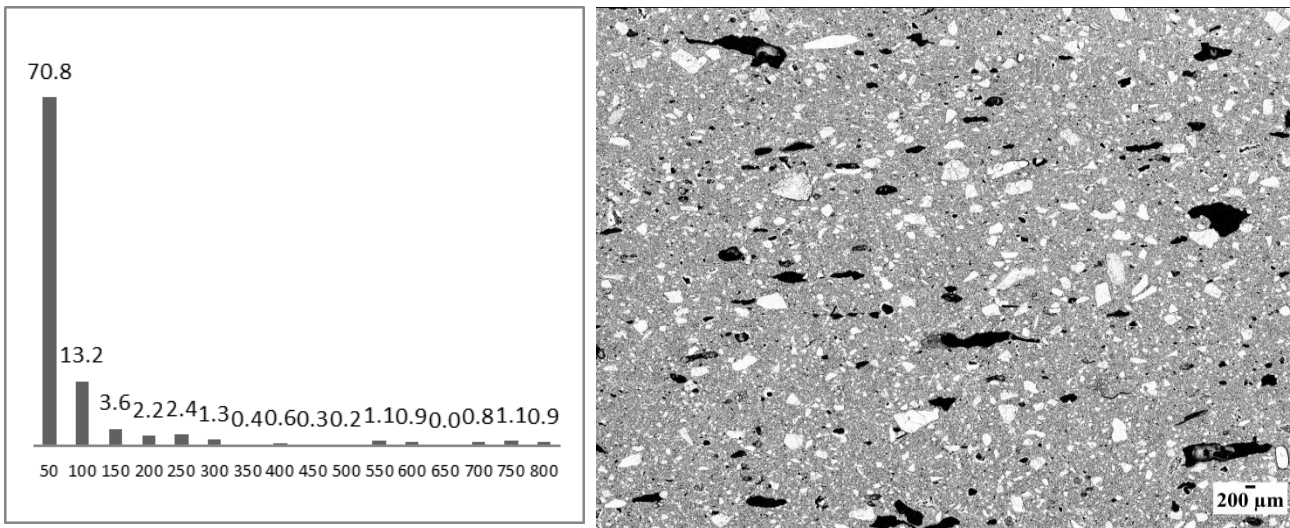


Figura 2.18 a) Distribuzione della frequenza relativa alla porosità del campione B; b) Immagine binaria con i pori rappresentati in nero del campione B.

Il campione C, ottenuto dall'argilla LRSS e raspi a grana < 2mm (figura 2.19) è caratterizzato da una porosità del 26.2 % e, a differenza degli altri campioni, gli intervalli associati al minimo di Feret arrivano fino ai 2800 μm , equivalente ad una porosità di dimensioni notevoli.

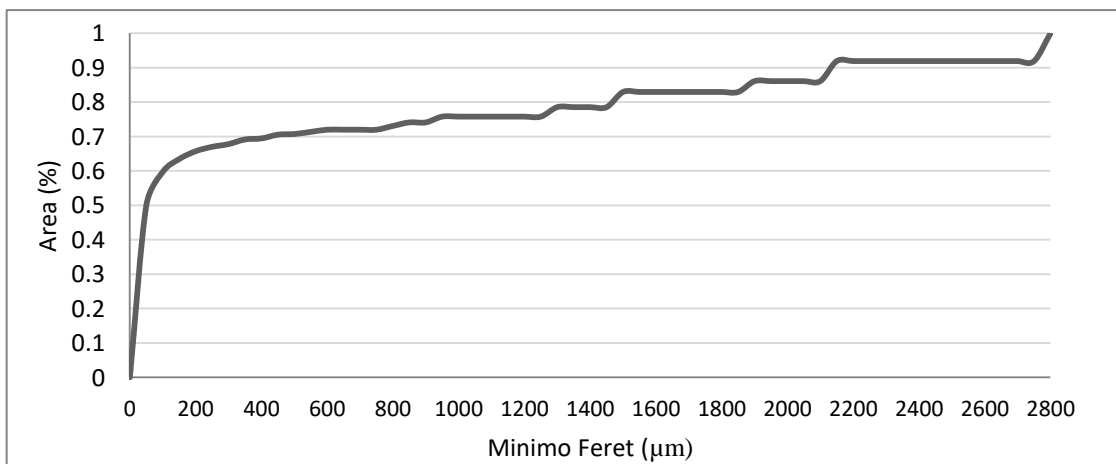


Grafico 2.19 Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione C ottenuta dall'analisi d'immagine SEM-BSE.

Ciò è legato alle granulometria dell'additivo utilizzato e al suo comportamento durante la cottura del materiale: essendo una componente di origine organica, il raspo si è "bruciata" completamente formando così vuoti (figura 2.21). Valutando le frequenze, questo mattone ha una porosità più distribuita fra i vari intervalli: la percentuale relativa dei pori tra i 50 e i 100 μm rimane alta (59.7 %), e per l'intervallo 200-500 μm la porosità totale è del 7.4 % (poco più alta dello standard di riferimento).

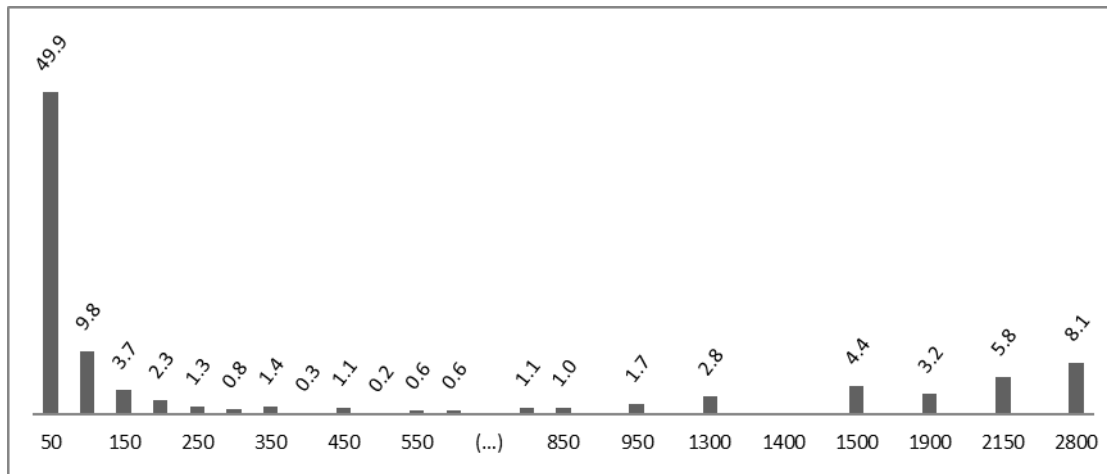


Figura 2.20 Distribuzione della frequenza relativa della porosità del campione C

Ciò che spicca dal grafico è l'alta percentuale associata ai pori di dimensioni tra i 1300 e i 2800 μm . Si parla dell'24,3% sulla porosità totale per l'intervallo 1300-2800 μm , caratteristica riscontrata esclusivamente in questo materiale.

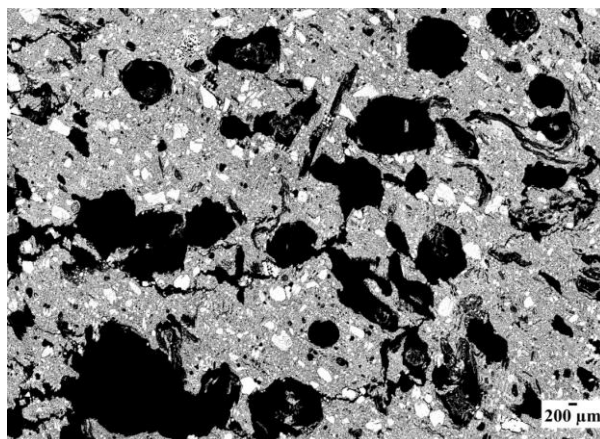


Figura 2.21 Immagine binaria con i pori rappresentati in nero del campione C.

Per questo laterizio, essendo prodotto con l'aggiunta di un additivo caratterizzato da una geometria allungata (raspi < 2 mm), si sono effettuate delle analisi di sezioni orientate parallelamente agli assi X, Y, Z (corrispettivamente $C_1 //$ all'asse X e Z; $C_2 //$ all'asse Y e Z; $C_3 //$ all'asse X e Z).

Per queste analisi si è deciso di raggruppare i pori ogni 100 μm , vista la notevole quantità di dati ottenuti e le maggiori dimensioni delle immagini panoramiche acquisite.

La sezione C_1 corrisponde alla zona parallela all'asse X e all'asse Z (figura 2.23) e presenta una distribuzione con pori che superano anche i 6 mm e numerosi variazioni di pendenza in corrispondenza degli intervalli a 2800, 3200, 3900, 4400, 4800 e 6700 μm (grafico 2.24).

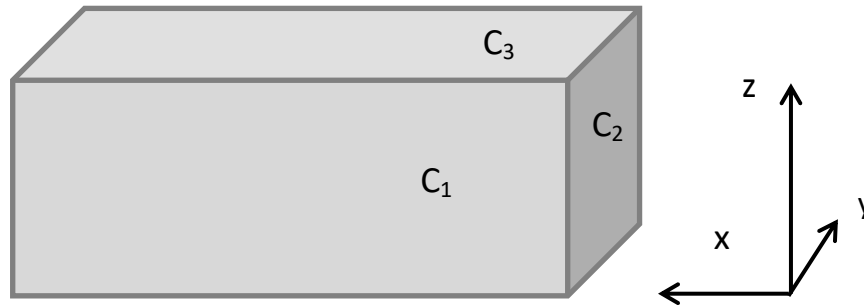


Figura 2.22. Schema della posizione delle sezioni in riferimento agli assi X, Y e Z.

Ciò è dovuto al notevole quantitativo di pori in determinati intervalli granulometrici, visibile se si considera la frequenza con cui la porosità è distribuita.

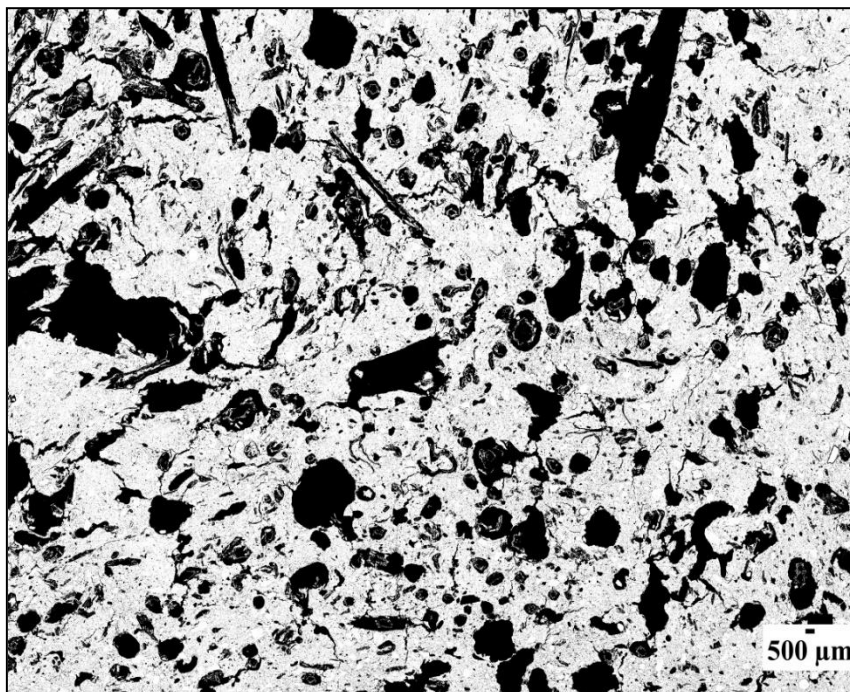


Figura 2.23 Immagine binaria della sezione C1

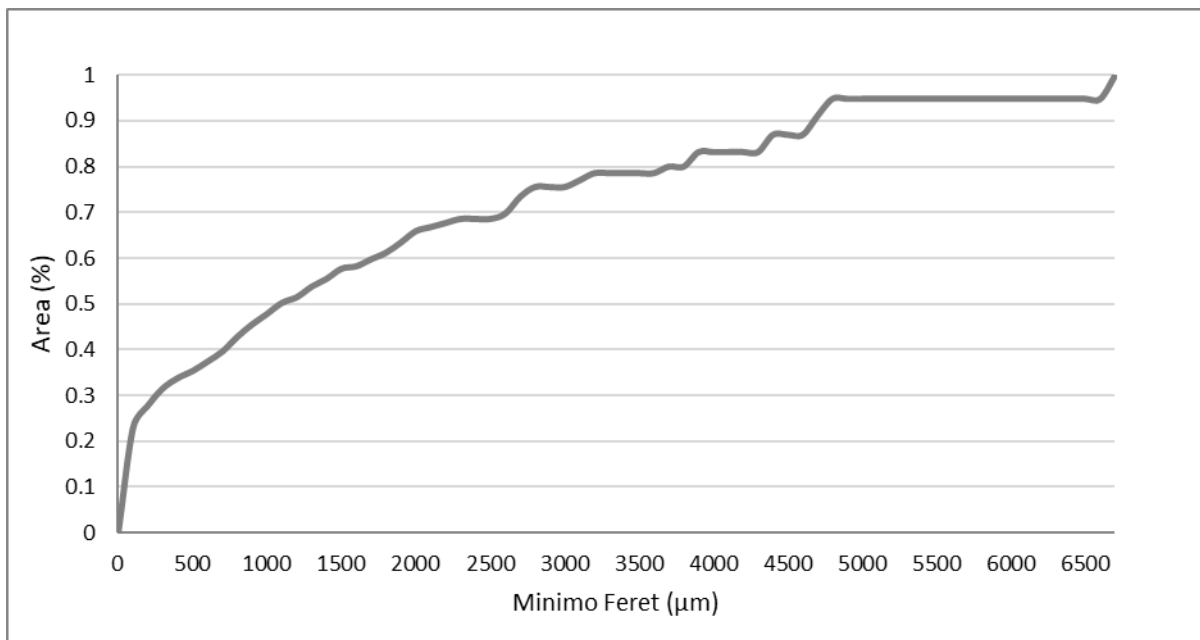


Figura 2. 24 Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione C1 ottenuta dall'analisi d'immagine SEM-BSE.

La sezione presenta una porosità del 22.8% sul totale. Questo valore si distribuisce, come indicato dalla figura 2.25, in modo omogeneo dai 400 ai 3700 µm (si parla di valori attorno al 2 %). L'intervallo 0-100 µm ha la percentuale più alta (23.1 %) confermando quanto si è visto precedentemente. Ciò nonostante la porosità stimata nell'intervallo 3900-6700 µm è del 20 % del totale, valore non trascurabile visto che si tratta di pori con dimensioni sull'ordine dei millimetri che potrebbero comportare una scarsa resistenza meccanica e quindi una certa suscettibilità a carico.

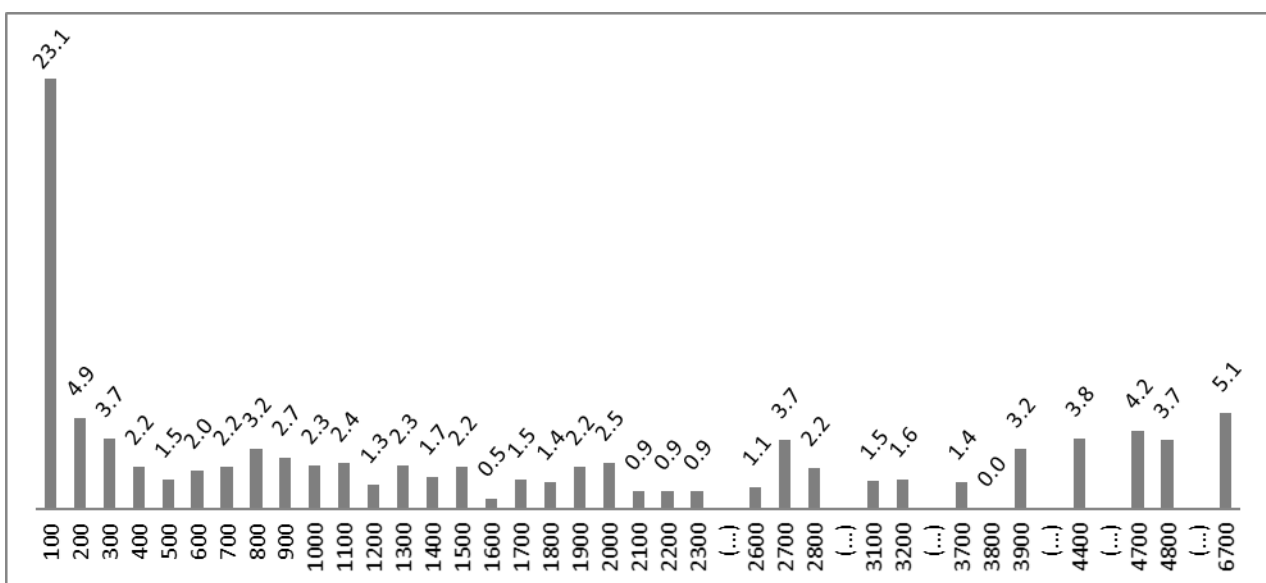


Figura 2.25 Distribuzione della frequenza della porosità della sezione C1.

I dati ottenuti dall'analisi della sezione C_2 riguardano la zona parallela all'asse Y e all'asse Z . A differenza della sezione precedente, qui il *range* su cui si sviluppa la curva granulometrica è elevato (da 0 al massimo di 9500 μm).

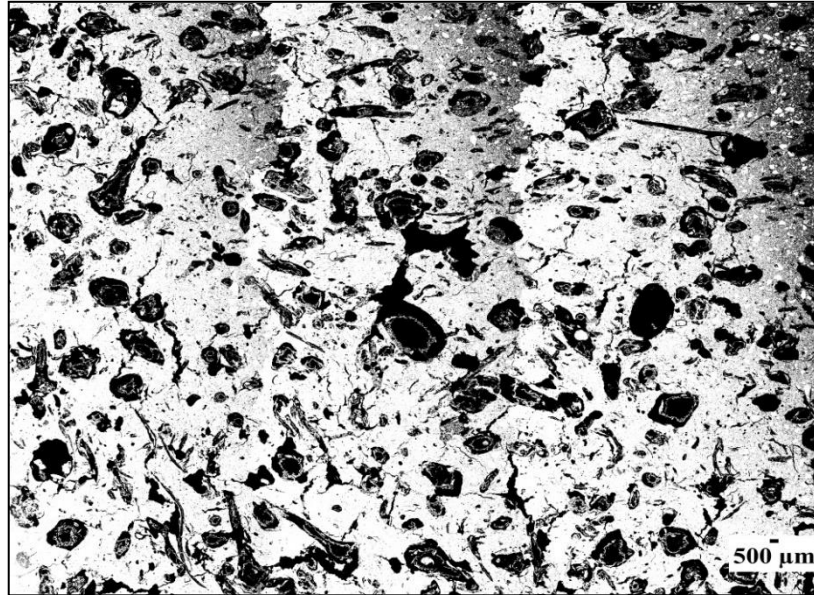


Figura 2.26 Immagine binaria della sezione C_2

La distribuzione dei pori è molto più estesa rispetto a quella della sezione C_1 , contraddistinta da maggiori cambiamenti di pendenza soprattutto ad valori di diametro, ad esempio nell'intervallo a 4300, 4600, 4800 e 6600 μm (figura 2.27).

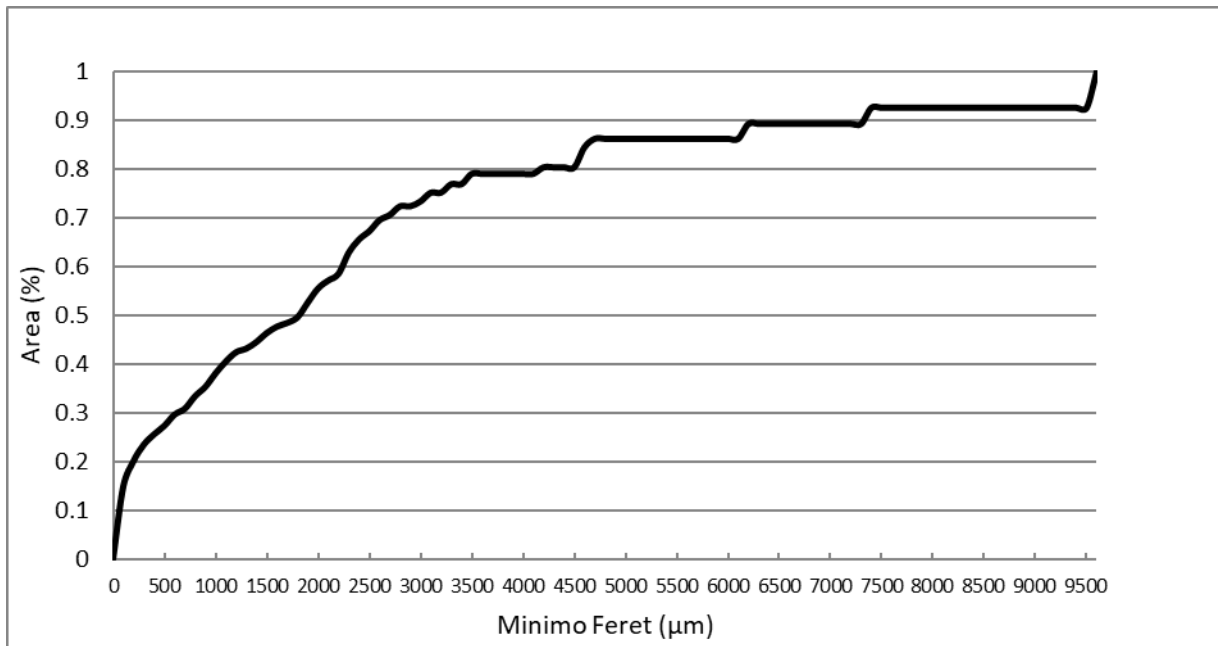


Figura 2. 27. Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione C_2 ottenuta dall'analisi d'immagine SEM-BSE.

In questa sezione, la porosità stimata è del 26.1 % suddivisa in modo differente da quanto analizzato per la sezione C₁. Considerando i singoli intervalli, quello da 0 a 100 μm rappresenta la percentuale più alta (14.9 %), seguito dall'intervallo 9500-9600 μm con il 7.5 % della porosità totale. Il 64 % dei vuoti si suddivide quasi uniformemente sugli intervalli che vanno da 200 a 3500 μm, dimostrando che la maggior parte della porosità non è composta da pori a piccolo diametro (figura 2.28).

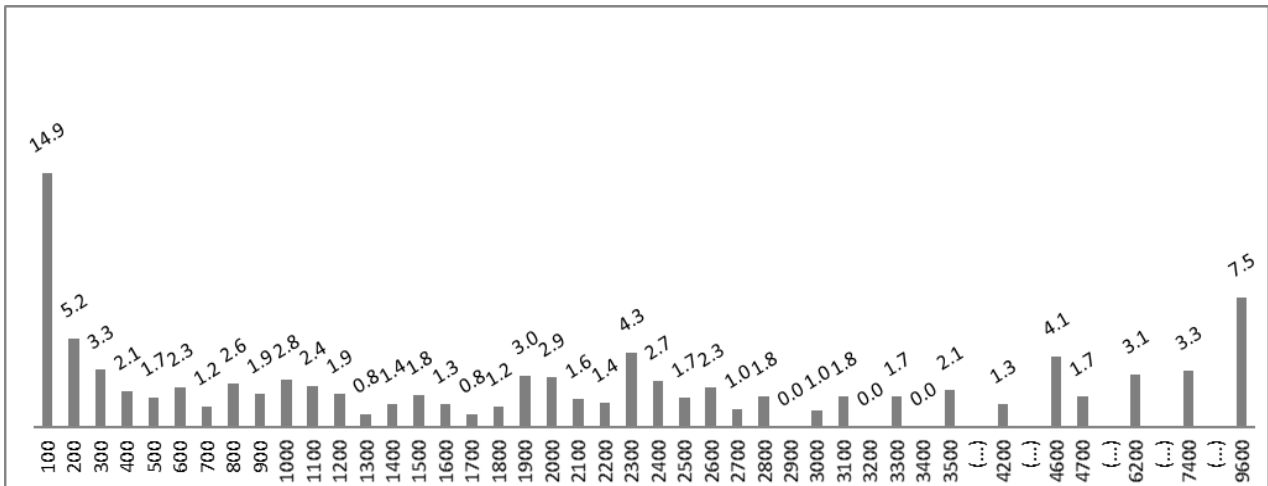


Figura 2.28 Distribuzione della frequenza della porosità della sezione C2

Infine si è esaminata la sezione C₃, rappresentante della zona orientata parallelamente all'asse X e Y. Già visionando la sezione a occhio nudo e dall'immagine binaria (figura 2.29), si intuisce la grande dimensione dei pori, confermata dalla curva di distribuzione dei suoi diametri (figura 2.30). La curva si estende fino al valore massimo di 13900 μm. La parte iniziale è analoga a quella delle

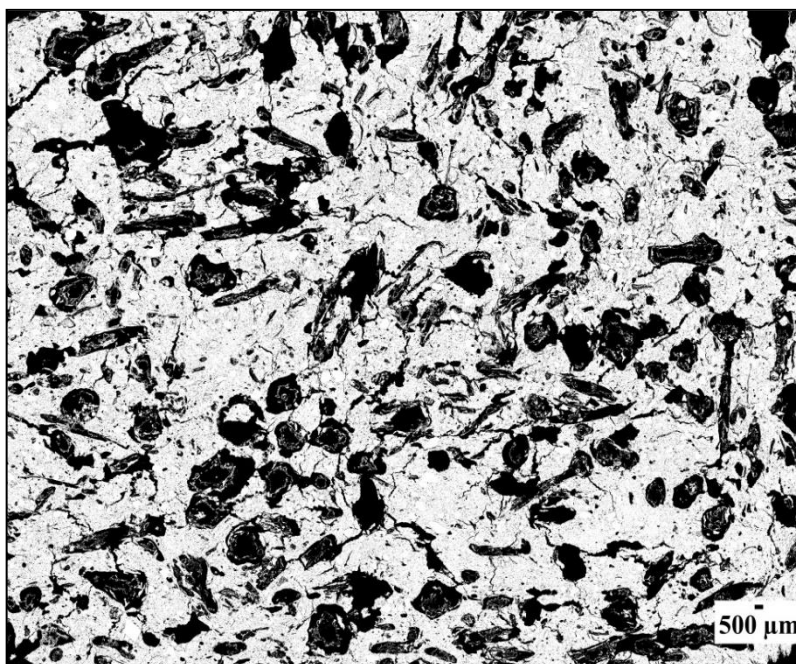


Figura 2.29 Immagine binaria della sezione C3.

precedenti sezioni, l'unica differenza sono le posizioni in cui la curva cambia rapidamente pendenza, legata all'aumento di pori appartenenti a quell'intervallo. Gli intervalli in questione sono: da 4000 a 4200 μm , da 6100 a 6400 μm ; da 7900 a 8200 μm , e da 13800 a 13900 μm .

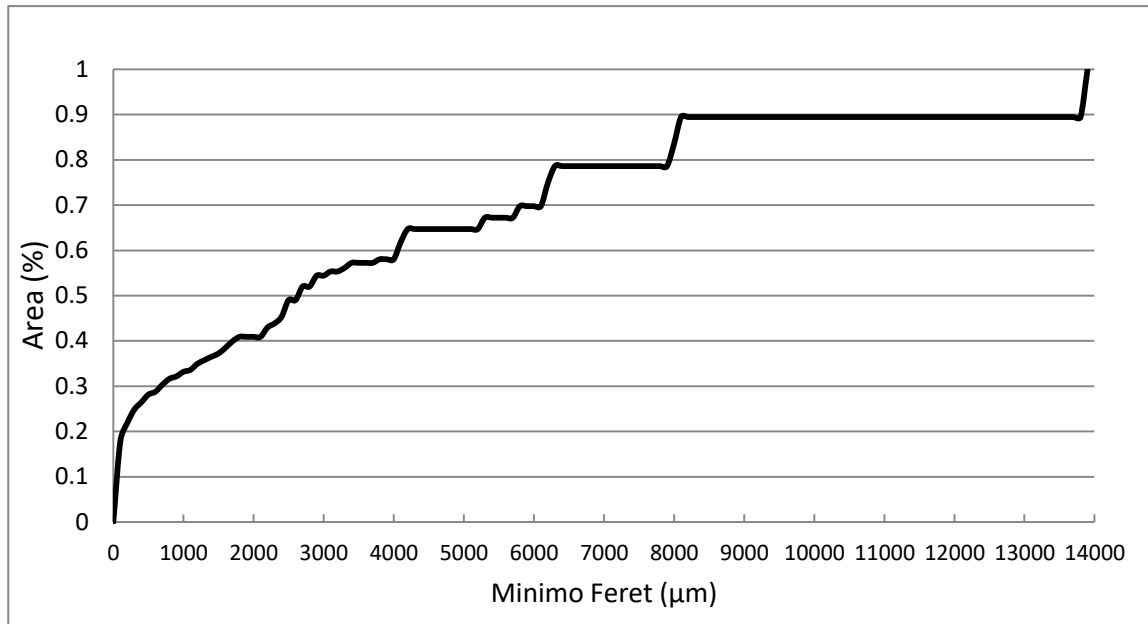


Figura 2.30 Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione C3 ottenuta dall'analisi

La porosità della sezione C₃, rispetto all'immagine totale, è di 26.3 %. In questo caso la distribuzione si discosta da quanto si è visto per le sezioni precedenti: l'intervallo 0-100 μm rappresenta la maggior percentuale di pori (17.9 %) seguito dall'intervallo 13800-13900 μm con il 10.5 %, valore considerevolmente alto visto che si tratta di pori con dimensioni sull'ordine del centimetro; il gruppo che va da 200 a 3400 μm rappresenta circa il 40 % della porosità totale, percentuale molto più bassa rispetto alla sezione C₂. Ciò che contraddistingue questa sezione è l'alta percentuale attribuita ai pori di dimensioni comprese fra i 4100 e gli 8100 μm che è pari al 28.5 % della porosità totale, sintomo di un aumento delle estensioni dei pori in questa particolare zona.

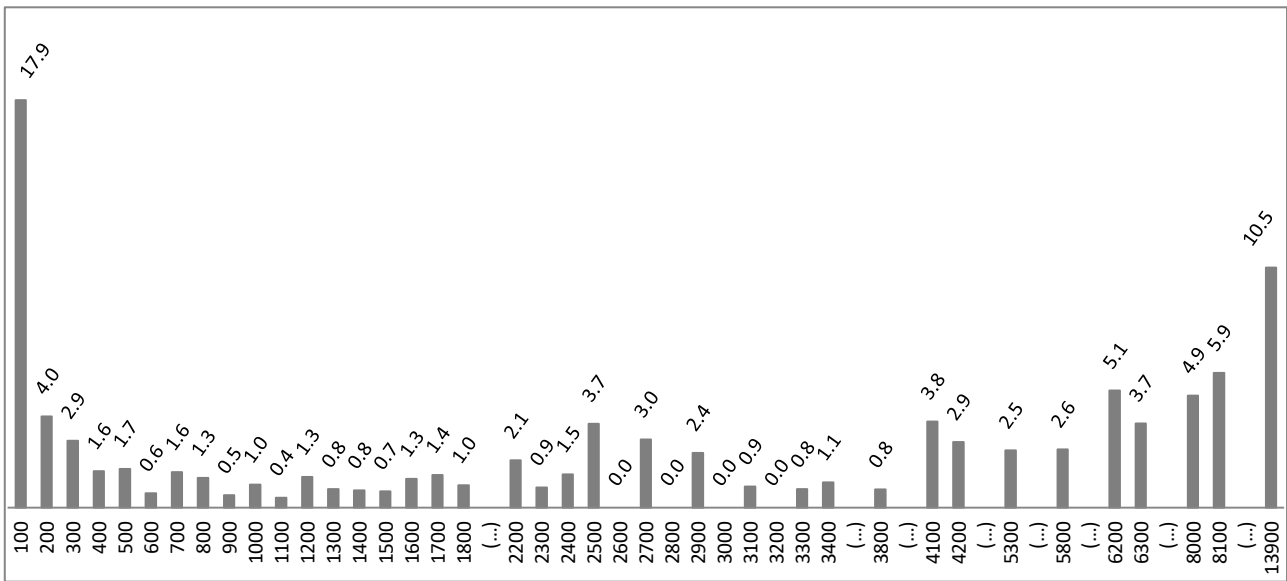


Figura 2.31 Distribuzione della frequenza relativa alla porosità osservata nella sezione C3.

Confrontando le distribuzioni delle dimensioni dei pori ottenute dalle sezioni sopra indicate, emergono immediatamente i valori massimi di diametro raggiunti dalle sezioni: la sezione C₁ (// a X, Z) raggiunge un valore massimo di 6700 µm, la sezione C₂ (// a Y, Z) raggiunge un minimo di feret pari a 9600 µm; la sezione C₃ (// a X, Y) raggiunge l'eccezionale valore di 13900 µm. Questi valori mostrano che in base all'orientazione del materiale da cui si ottiene la sezione sottile, la microtessitura cambia notevolmente comprendendo anche pori di dimensioni sull'ordine del centimetro.

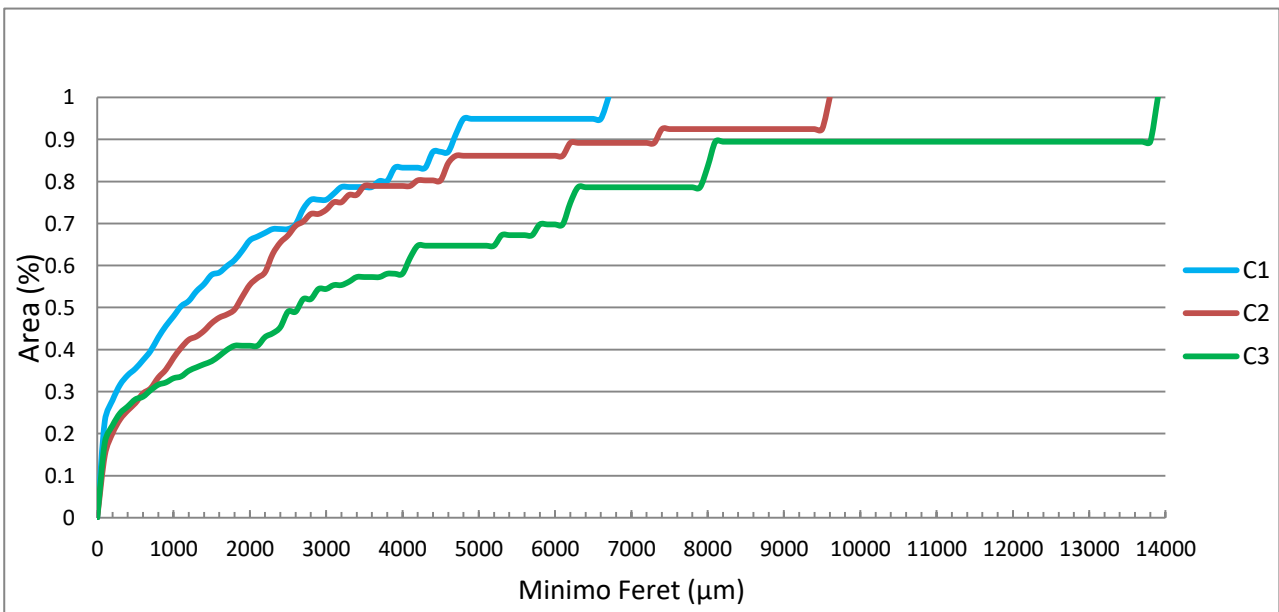


Grafico 2.32 Distribuzioni cumulative delle dimensioni dei pori delle sezioni C1, C2, C3 ottenute dall'analisi d'immagine SEM-BSE.

Anche la porosità totale cambia in base alle sezioni: C₁ ha il 22.8 % di porosità all'interno; C₂ ha il 26.1%; e C₃ ha il 26.3 %.

Tuttavia se si considera la porosità al di sotto dei 1000 μm, la sezione C₁ presenta la percentuale più alta, sintomo di una porosità di piccole dimensioni. Le altre due sezioni invece sono caratterizzate da pori molto grandi a spese della microporosità (tabella 2.14).

Tabella 2.14 Percentuali assolute (totale) e relative a specifici intervalli dimensionali della porosità espressa ottenuta dall'analisi d'immagine in elettroni retrodiffusi per le sezioni orientate C₁, C₂ e C₃.

POROSITÀ (%)	SEZIONI		
	C ₁	C ₂	C ₃
Totale	22.80	26.10	26.30
0-1000 μm	47.91	38.03	33.18
>1000 μm	52.09	61.97	66.82

Considerando l'aspect ratio, si nota che nelle sezioni C₁ e C₂ i pori compresi nell'intervallo da 100 a 1300 μm hanno una forma simile (AR= ±0.6) come riporta la figura 2.33. Per quanto riguarda i pori di diametro superiore ai 2000 μm di queste due sezioni, il valore AR diminuisce più volte indicando un aumento di pori con una morfologia allungata.

Tuttavia la sezione C₃ presenta un andamento diverso rispetto a quello visto precedentemente. Infatti non è possibile suddividere il grafico in due parti visto che molti pori al di sotto dei 1300 μm hanno un aspetto allungato. Questa diversificazione fra la sezione C₃ e le sezioni C₁ e C₂ può essere collegata all'utilizzo delle graspe come additivo le quale tendono ad orientarsi parallelamente agli assi X e Y durante la formatura del laterizio. Inoltre la differente morfologia fra i pori di piccole e grandi dimensioni chiarisce le percentuali di porosità riportate nella tabella 2.14.

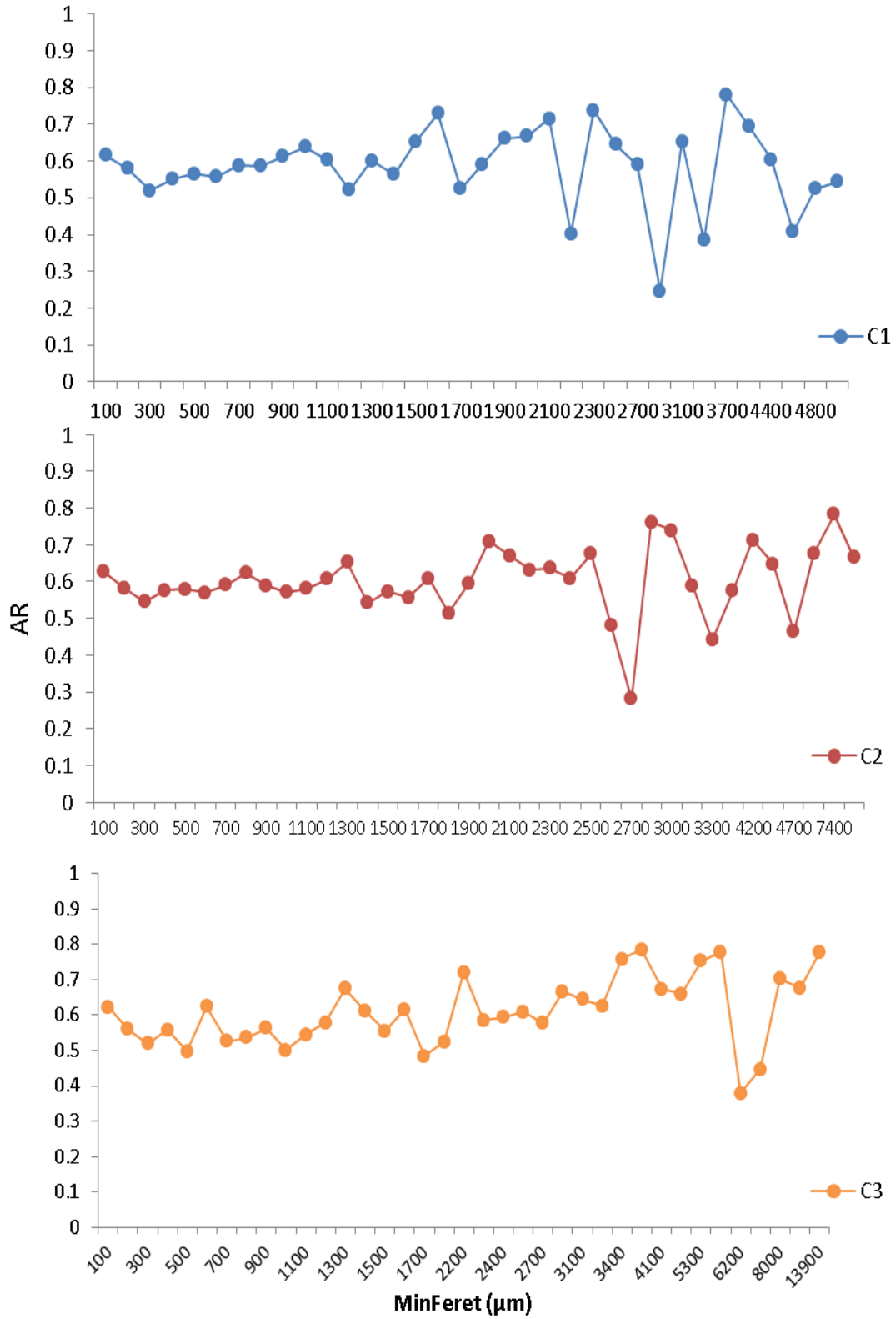


Figura 2.33 Distribuzione delle dimensioni dei pori in funzione dell'Aspect Ratio (AR).

Per quanto riguarda il laterizio D, prodotto dall'argilla LRSS e l'additivo CR100, è caratterizzato da un andamento molto simile a quello analizzato per il campione A, come indicato dalla curva di distribuzione dei pori (figura 2.34) e dalla porosità rispetto al campione totale (17.1%). Anche in questo caso la porosità totale del campione si concentra negli intervalli dei 50 e i 100 μm e relativamente bassa per dimensioni maggiori dei 300 μm (figura 2.35).

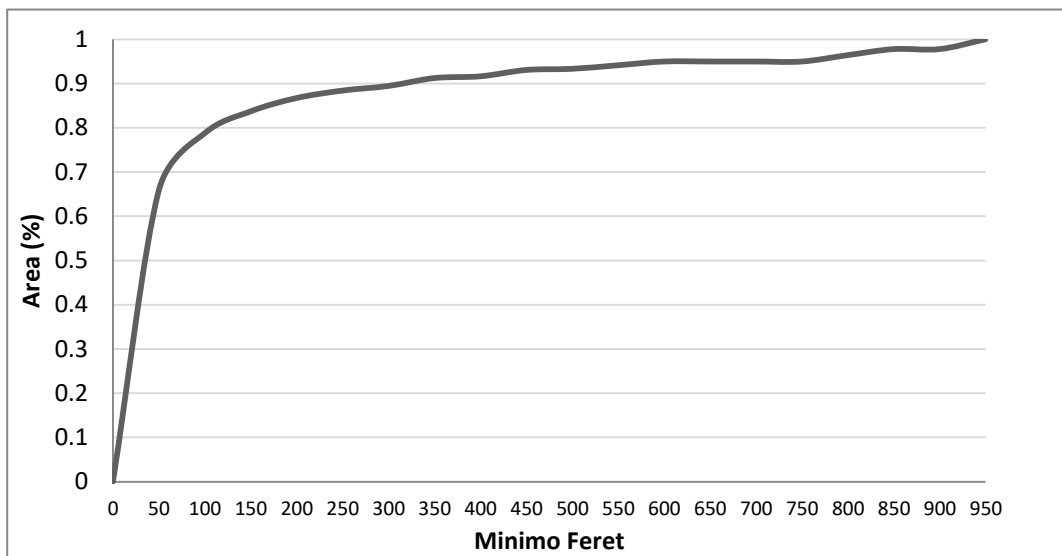


Figura 2.34. Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione D ottenuta dall'analisi d'immagine SEM-BSE.

Tutto ciò è confermato dalle percentuali visibile nella figura 2.34 a: solo nell'intervallo da 0-50 μm si ha il 64.2 % (considerando anche l'intervallo dei 100 μm si arriva fino al 76 %) della porosità totale. Perciò la porosità di questo campione è molto piccola.

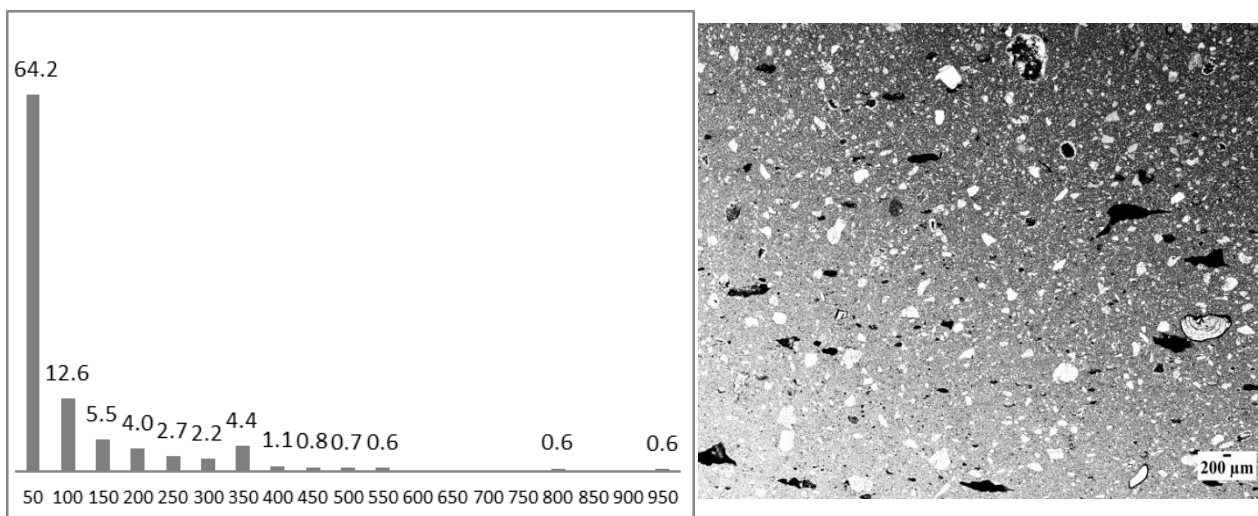


Figura 2.35 a) Distribuzione della frequenza relativa alla porosità del campione D; b) Immagine binaria con i pori rappresentati in nero del campione D.

Passando al laterizio E, prodotto dall'argilla LRSS e raspi a grana 0.8-0.513 μm , si nota una rilevante discrepanza con i dati ricavati dai campioni studiati in precedenza. La porosità occupa il 27.1 % sul totale e la curva granulometrica mostra un forte aumento in prossimità dei 50 μm ; mostrando poi una ripartizione proporzionata fra i successivi intervalli fino ai 700 μm (figura 2.36).

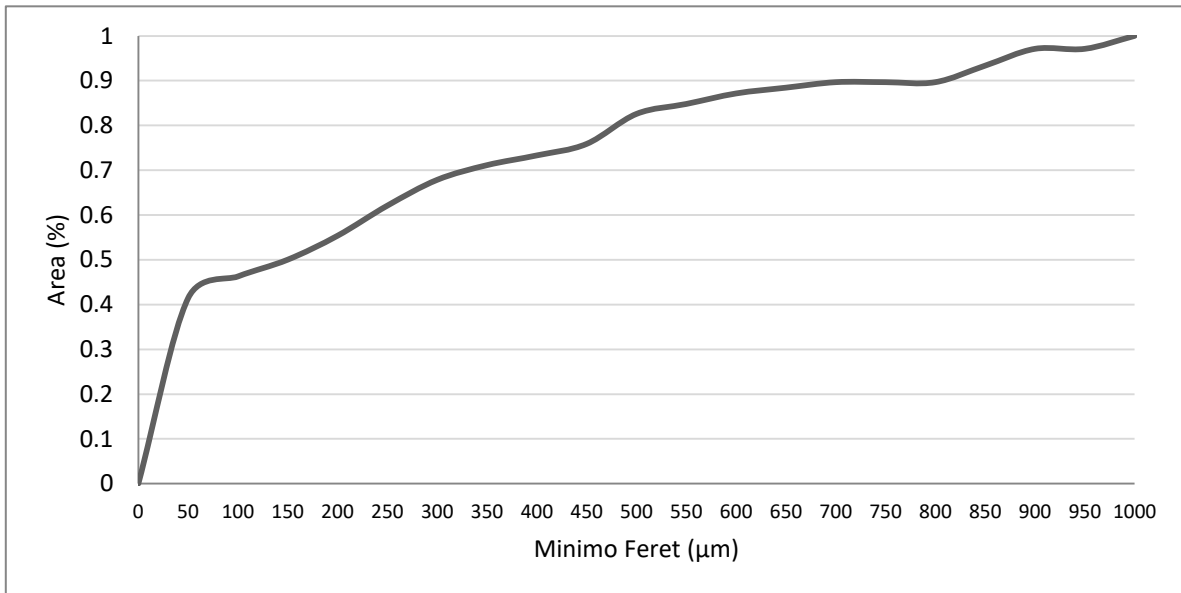


Figura 2.36 Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione E ottenuta dall'analisi d'immagine SEM-BSE.

Le frequenze associate a questo campione, esplicano quanto detto precedentemente: da 0 a 50 μm si ha una porosità del 41.4 % della porosità totale; gli intervalli seguenti presentano valori molto simili che, se sommati fra loro, formano il 48.2 % della porosità totale, superiore dell'intervallo precedente. Ciò indica che la porosità in questo campione comprenda quasi tutti gli intervalli

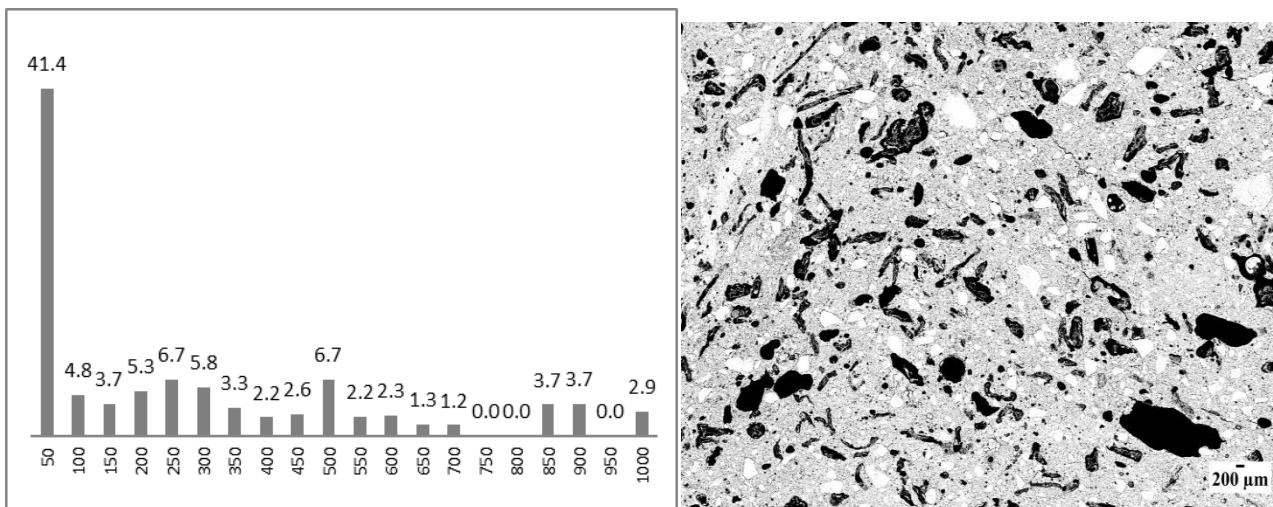


Figura 2.37 a) Distribuzione della frequenza relativa alla porosità del campione E; b) Immagine binaria con i pori rappresentati in nero del campione E.

studiati con valori non irrilevanti, mostrando un solo valore alto associato alle piccole dimensioni (0-50 μm). Questo è in linea con quanto osservato anche nel laterizio C, sebbene qui i pori siano di dimensioni massime più piccole, visto l'uso di un intervallo granulometrico più piccolo di raspi addizionate

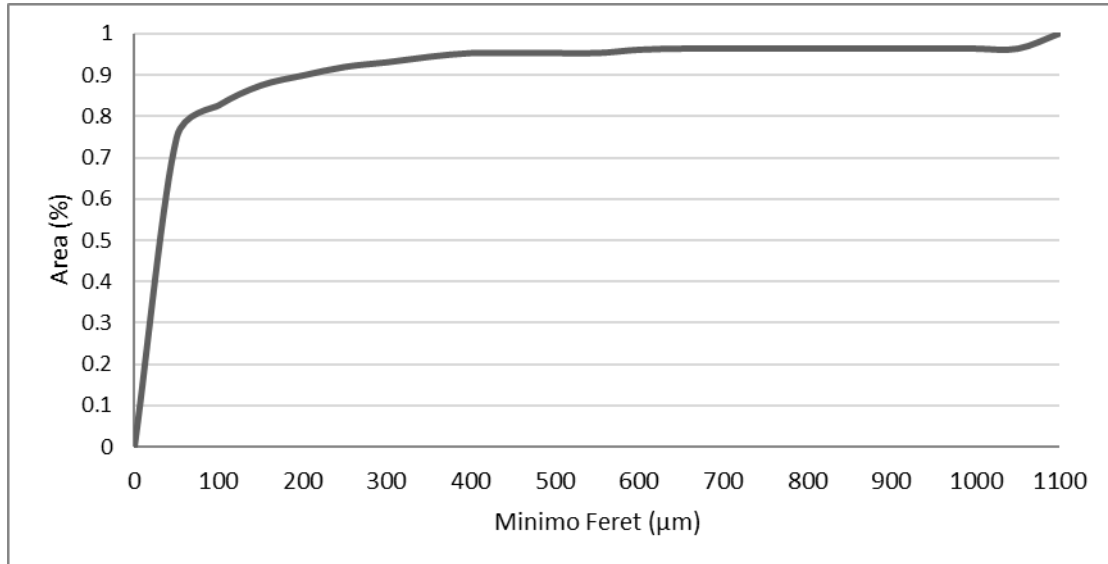


Figura 2.38 Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione F ottenuta dall'analisi d'immagine SEM-BSE.

Il laterizio F, prodotto dall'argilla LRSS e la trachite a grana 0.5-0.25mm presenta una porosità del 19% sul totale, molto più bassa rispetto al campione E. La sua distribuzione dei pori è caratterizzata da un forte aumento da 0 a 50 μm , creando una curva con una alta pendenza nella parte iniziale. Dopo questo intervallo la curva si mantiene a bassa pendenza, quasi nulla, dovuta alla mancanza di pori appartenenti agli alti intervalli (figura 2.38).

Ciò è confermato anche dalla distribuzione delle percentuali in figura 2.37a. L'intervallo 0-50 μm

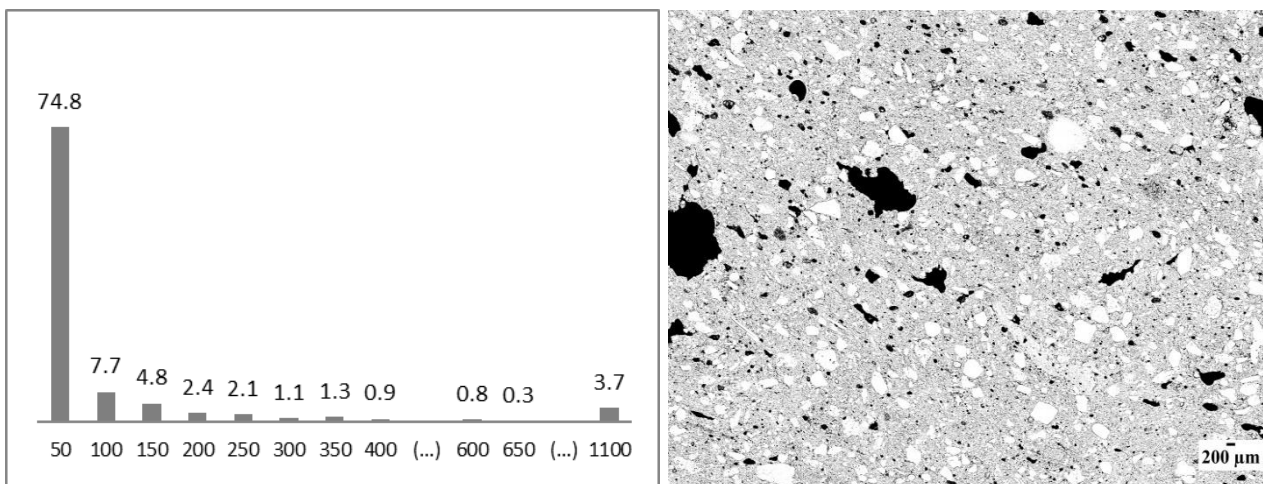


Figura 2.39 a) Distribuzione della frequenza relativa alla porosità del campione F; b) Immagine binaria con i pori rappresentati in nero del campione F.

contiene circa tre quarti della porosità totale del campione (74.8 %), valore che supera tutti i campioni visti finora. Oltre a ciò, si nota che ci sono valori prossimi allo zero per gli intervalli medio alti (400-1000 μm) e una piccola percentuale viene attribuita all'intervallo dei 1100 μm (3.7 %).

Il campione G, prodotto dall'argilla LRSS e la trachite più fine (grana < 0.063 mm), non si discosta molto dal campione F, tranne che per il valore della porosità sull'intero campione pari al 26.3%. Infatti la curva cumulativa dei pori, riportata nella figura 2.40, ha una alta pendenza nel tratto iniziale seguita da una pendenza prossima allo zero per gli intervalli successivi.

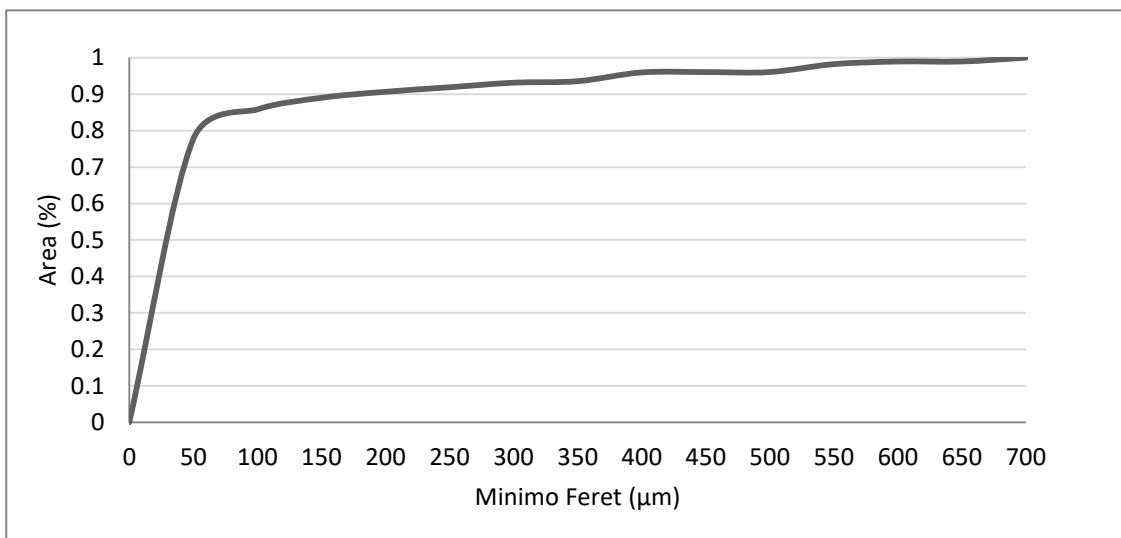


Figura 2.40 Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione G ottenuta dall'analisi d'immagine SEM-BSE

In questo caso il passaggio da 0 a 50 μm sembra essere molto più ripido e il valore raggiunto in questo *range* sia più alto rispetto al precedente campione. Da notare anche che il valore massimo associato al minimo di Feret sia di 700 μm , minore rispetto ai campioni visti finora. Aspetto che

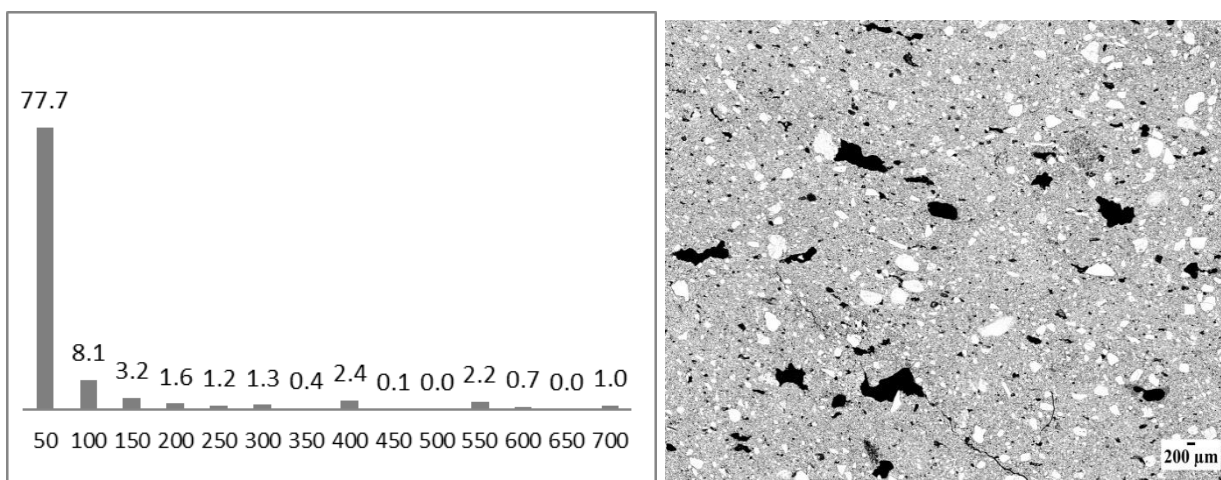


Figura 2.41 a) Distribuzione della frequenza relativa alla porosità del campione G; b) Immagine binaria con i pori rappresentati in nero del campione G.

viene confermato anche dalle frequenze relative della porosità: l'intervallo 0-50 μm racchiude il 77.7 % della porosità totale (valore che supera quanto visto per il campione F), seguito dall'intervallo dei 100 μm con l'8.1 % e da valori molto bassi dei restanti intervalli.

Il campione H, prodotto dall'argilla LG con l'aggiunta di raspi a grana 0.8-0.513 mm, ha una porosità del 44.6 % sull'area totale. Esso presenta una curva cumulativa analoga a quella ricavata dal campione E: forte pendenza nel tratto da 0 ai 50 μm ed un graduale abbassamento dell'inclinazione fino a stabilizzarsi in prossimità dell'intervallo più alto (1800 μm).

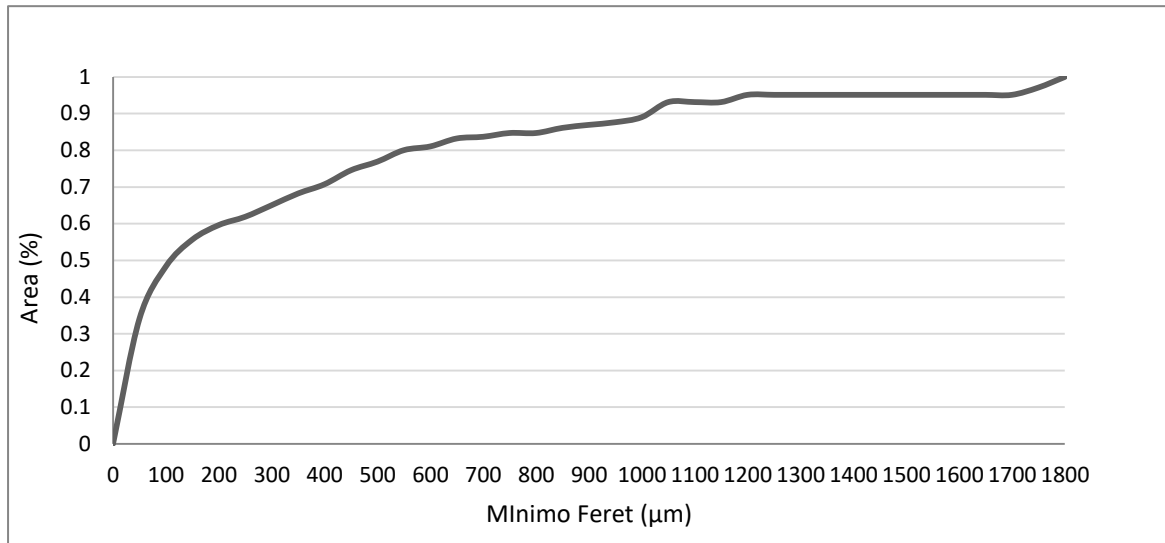


Figura 2.42 Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione H ottenuta dall'analisi d'immagine SEM-BSE

Le percentuali relative alla porosità convalidano quanto detto precedentemente: ai 50 μm si calcola il 34.1 % della porosità totale; ai 100 μm il 14.3 %; ai 150 μm il 7.3; dai 200 fino ai 1050 μm la percentuali si mantiene più o meno uguale; dai 1100 fino ai 1750 μm i valori sono prossimi allo zero (tranne che per l'intervallo dei 1200 μm con il 2 %), ed infine una discreta percentuale negli intervalli 1750-1800 μm ($\pm 5\%$).

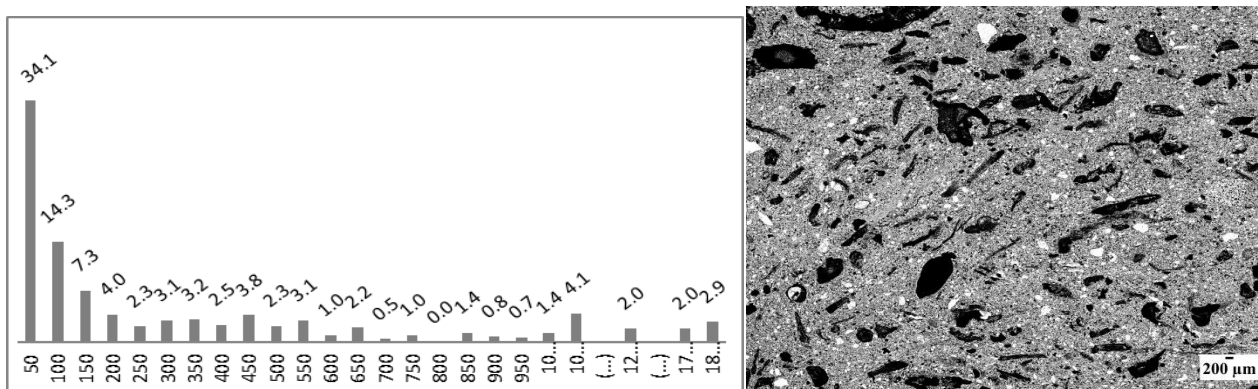


Figura 2.43 a) Distribuzione della frequenza relativa alla porosità del campione H; b) Immagine binaria con i pori rappresentati in nero del campione H.

Per quanto riguarda il campione I, prodotto dall'argilla LG e dalla trachite a grana < 0.063 mm, la percentuale della porosità in rapporto all'intero campione è di 40.3%. La distribuzione delle dimensioni dei pori presenta un comportamento caratterizzato da un graduale cambiamento di pendenza (da alta fino a nulla in prossimità dell'intervallo massimo) e riportato nella figura 2.44.

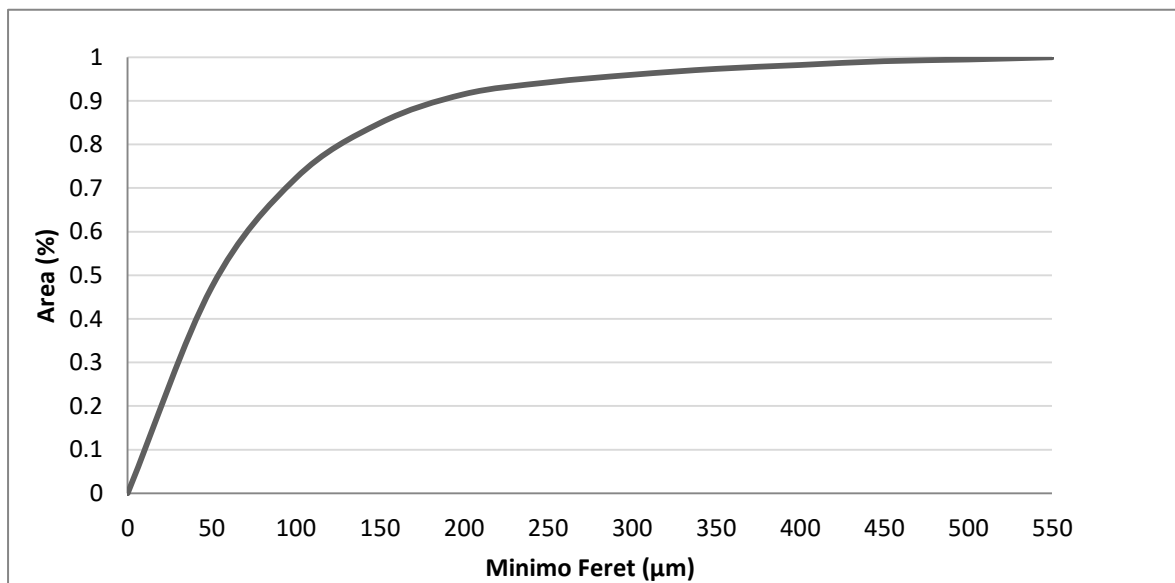


Figura 2.44 Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione I ottenuta dall'analisi d'immagine SEM-BSE.

Anche le percentuali delle frequenza mostrano il medesimo andamento (figura 2.45): l'intervallo dei 50 µm rimane quello che racchiude buona parte della porosità del campione (47.3 %); l'intervallo dei 100 µm possiede il 25 %; seguito dall'intervallo dei 150 µm (12.6 %); dei 200 µm (6.6 %). Con l'aumentare delle dimensioni dei pori le percentuali diminuiscono fino a giungere quasi a zero nei pori con diametro di 550 µm.

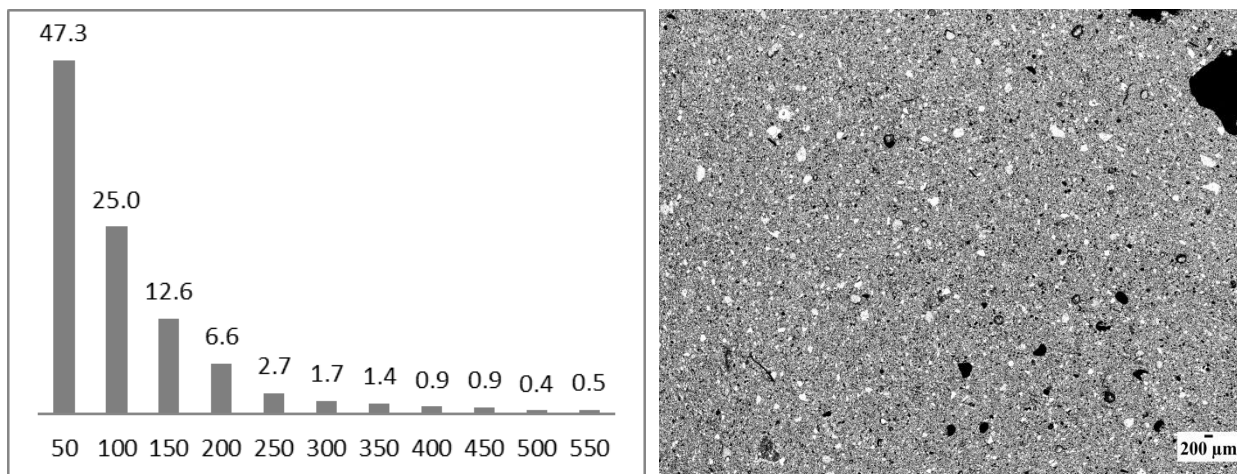


Figura 2.45 a) Distribuzione della frequenza relativa alla porosità del campione I; b) Immagine binaria con i pori rappresentati in nero del campione I.

La distribuzione associata al campione L, prodotto dall'argilla LG con l'aggiunta di trachite a grana 0.5-0.25 mm, ha un andamento molto diverso rispetto al campione precedente. La curva si estende da 0 fino ai 1900 μm ; si rileva un aumento iniziale simile a quello riscontrato nella curva del campione I ma un differente sviluppo nella parte finale, caratterizzato da variazioni di pendenza riconducibili agli intervalli dei 1600 e dei 1850 μm .

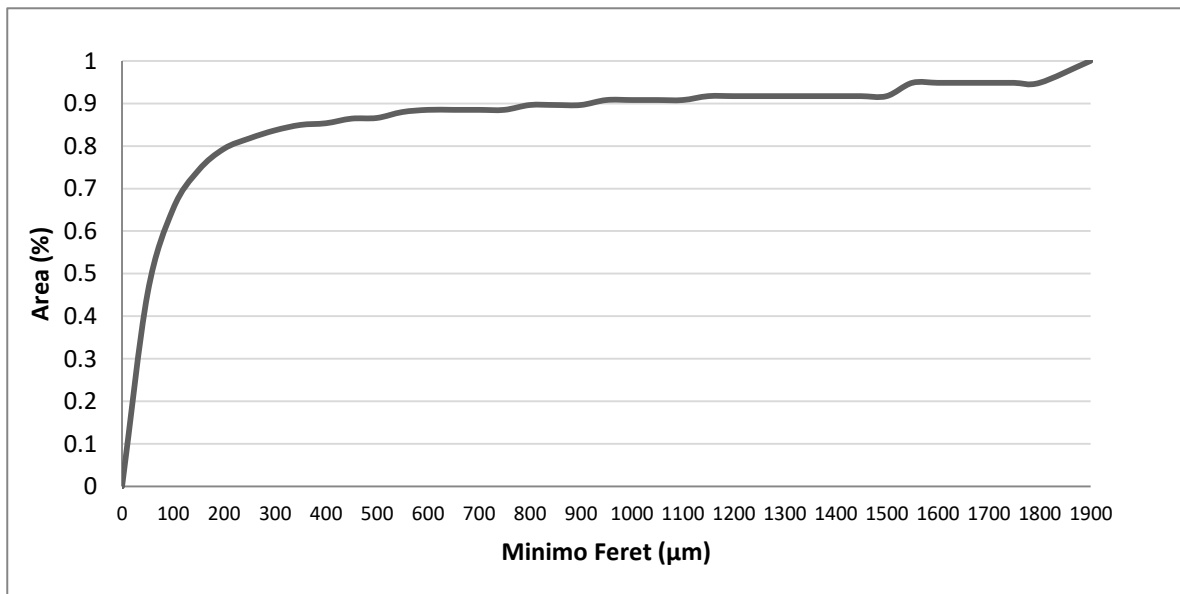


Figura 2.46 Distribuzione cumulativa delle dimensioni dei pori del campione L ottenuta dall'analisi d'immagine SEM-BSE.

Il grafico in figura 2.47 riporta la distribuzione della frequenza relativa della porosità del laterizio L: l'intervallo 0-50 μm ha la percentuale più alta (45.3 %) come riscontrato in tutti i campioni analizzati e l'intervallo 50-100 μm contiene il 19.8 % della porosità totale. Con l'aumentare delle dimensioni diminuisce la percentuale, come si è visto nel campione I; tuttavia nel *range* 1550-1850 μm si ha una discreta percentuale di pori che raggiunge quasi il 9 %.

Qui la porosità sull'area totale del campione è di 42.4 %.

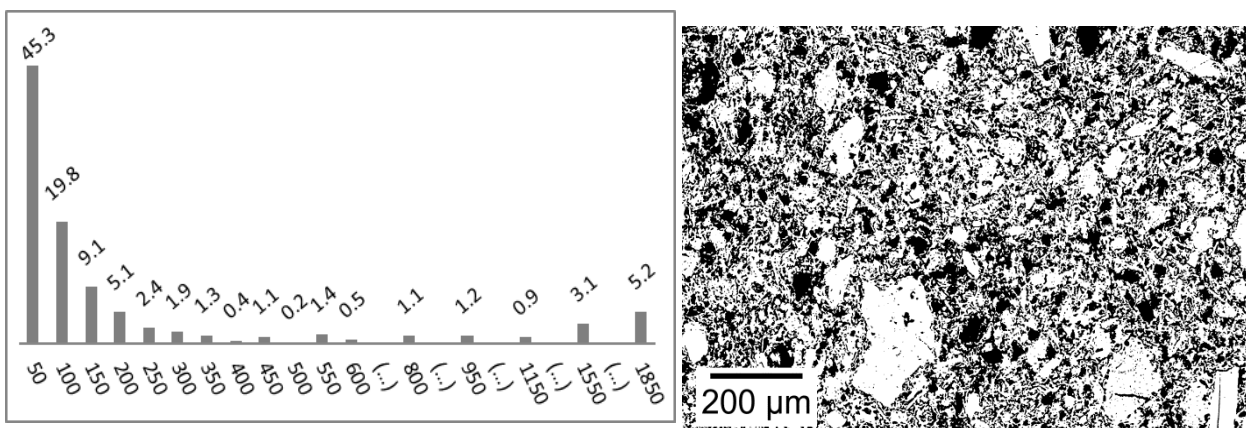


Figura 2.47 a) Distribuzione della frequenza relativa alla porosità del campione L; b) Dettaglio immagine binaria con i pori rappresentati in nero del campione L.

Valutando i risultati ottenuti con l'analisi d'immagini (DIA) in elettroni retrodiffusi (SEM-BSE), i valori di porosità totale più alti si registrano per i laterizi aventi come argilla base la LG (*laminato giallo*) e per quelli aventi le raspi come additivo.

La porosità si distribuisce principalmente all'interno di due *range*: uno che comprende i pori < 100 μm di diametro, e uno con i pori > 100 μm . Questa suddivisione permette confrontare le percentuali dei pori più piccoli rispetto a quelle dei pori più grandi (tabella 2.15).

La maggior parte dei pori si concentra nell'intervallo 0-100 μm , come si intuisce guardando le distribuzioni analizzate precedentemente.

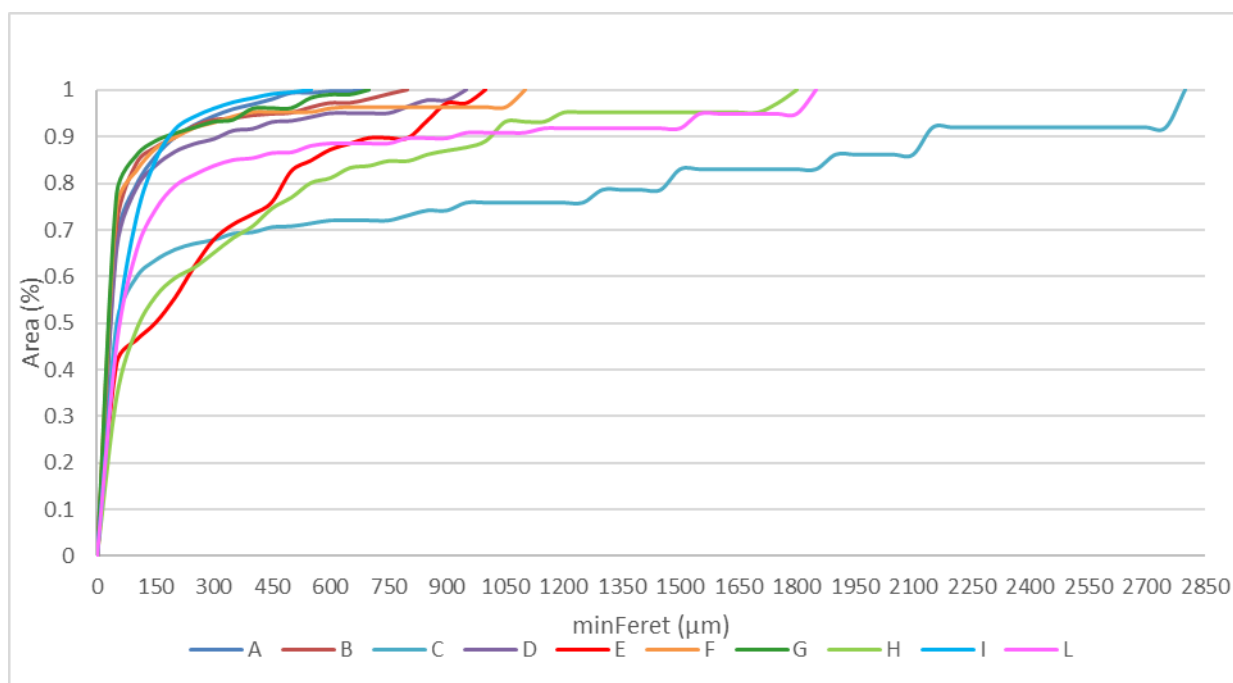


Figura 2.48 Distribuzioni cumulative delle dimensioni dei pori ottenute dall'analisi d'immagine SEM-BSE dei laterizi analizzati.

Eccezione sono i laterizi C, E ed H, aventi i raspi come additivo: presentano una porosità più alta in pori con dimensioni maggiori di 100 μm , cosa che potrebbe influire notevolmente la durabilità del materiale. Invece i campioni con la trachite e il CR100 presentano simili percentuali di porosità all'interno dei due gruppi. Considerando la granulometria dell'additivo con cui sono composti i laterizi F, G, I ed L si nota che la trachite a grana 0.5-0.25 mm favorisce la formazione di pori con diametro > 100 μm , abbassando leggermente la microporosità (tabella 2.15).

Tabella 2.15 Porosità espressa in percentuale ottenuta dalla DIA per i campioni suddivisi in tipologia di argilla (LRSS = laminato rosso; LG = laminato giallo) e i vari additivi (tr = trachite; std = standard; gr = raspi).

	CAMPIONI									
	LRSS							LG		
	tr 0.5-0.25+0.25-0.125 mm	std	gr<2 mm	CR100	gr 0.5-0.318mm	tr 0.5-0.25mm	tr<0.063mm	gr 0.5-0.318mm	tr<0.063mm	tr 0.5-0.25mm
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	L
0-100 μm	79.4	84	60	76.8	46.3	82.6	85.8	48.4	72.2	65.2
>100 μm	20.6	16	40	23.2	53.7	17.4	14.2	51.6	27.8	34.8

2.2.3. Analisi porosimetria ad intrusione di mercurio (MIP)

L'analisi MIP è stata effettuata sui campioni A, B e D per studiare la distribuzione delle dimensioni dei pori aventi diametro compreso tra 0.1 e 100 micron. Grazie a questa tecnica è possibile determinare la porosità totale, la densità apparente sotto determinate condizioni di pressione relative al campione in esame.

La curva rappresentata nella figura 2.49, mostra una distribuzione dei pori attorno a di diametri di 1 μm (massimo = 1.79 μm), in riferimento al laterizio A.

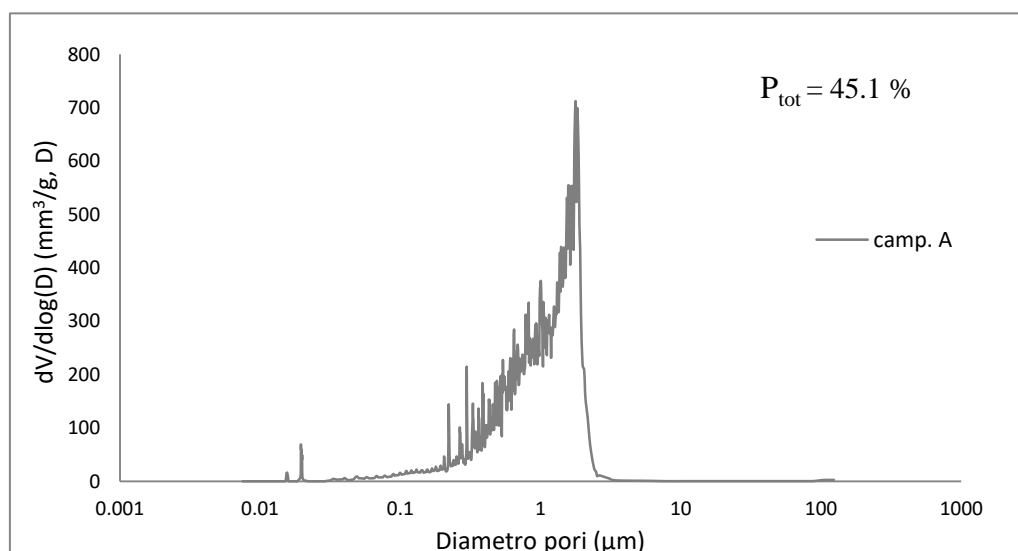


Figura 2.49 Distribuzione delle dimensioni dei pori ottenuti dall'analisi MIP del campione A.

La porosità totale stimata dall'analisi è di 45.1% , inferiore rispetto a quella calcolata sia dall'analisi d'immagine sia dai test idrici a cui il materiale è stato sottoposto.

È doveroso sottolineare che questa tecnica non considera i pori aventi diametri superiori ai 3 μm , in questo caso, e cataloga i grandi pori, connessi con la superficie esterna attraverso pori più piccoli (pori a “collo di bottiglia”), come vuoti di piccole dimensioni (Cultrone *et al.*, 2004; Diamond, 2000; Coletti *et al.*, 2016).

Il campione B presenta una curva simile a quella del laterizio A (figura 2.50). Anche in questo caso, la distribuzione dei pori si concentra su dimensioni del diametro attorno a 1 μm . Dall’analisi MIP, la porosità totale è del 46.3 %, molto più alta di quanto si è stimato attraverso le due tecniche sopra analizzate. La densità apparente, calcolata a pressione ambiente, è di 1.86 mm^3/g ; invece la densità apparente, calcolata a 200 MPa di pressione, è di 3.77 mm^3/g .

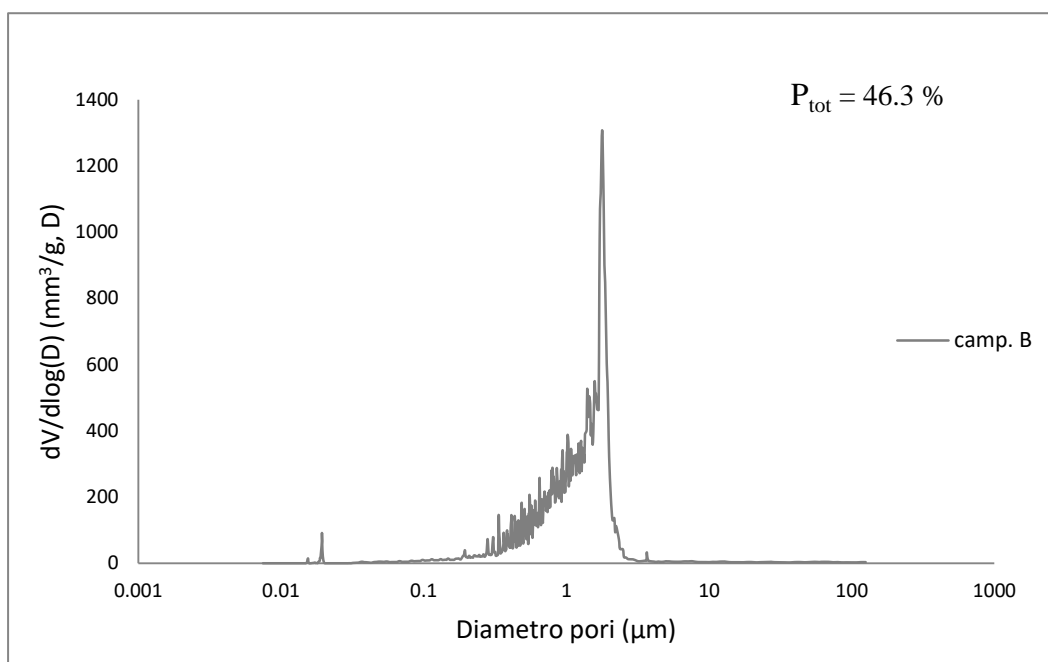


Figura 2.50 Distribuzione delle dimensioni dei pori ottenuti dall’analisi MIP del campione B.

L’ultimo campione analizzato con la porosimetria ad intrusione di mercurio è il D, prodotto dall’argilla LRSS e l’additivo CR100. La distribuzione delle dimensioni dei pori di questo materiale ha un andamento analogo a quanto visto negli altri campioni, tuttavia si notano due picchi in corrispondenza dei valori di 1.44 μm e 1.55 μm di diametro i quali raggiungono il valore di volume intruso massimo (figura 2.51). Qui la porosità totale calcolata è di 48.4 % e la densità apparente è di 1.94 mm^3/g , a pressione ambiente, e di 3.77 mm^3/g , a 200 MPa di pressione: la porosità ottenuta dalla MIP ha valori superiori a quelli ottenuti dall’analisi DIA e dalle prove idriche che confermano una sovrastima dei dati ricavabili da questa tecnica.

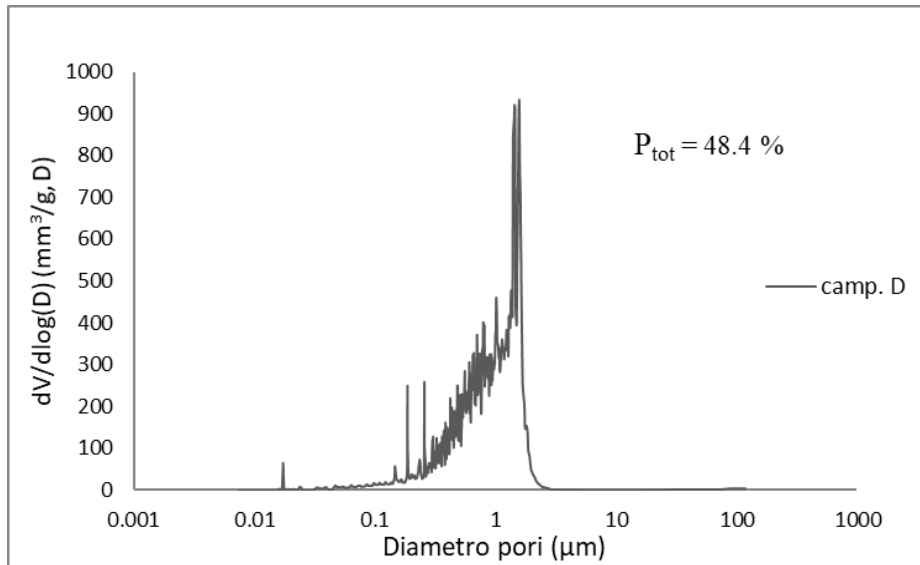


Figura 2. 51 Distribuzione delle dimensioni dei pori ottenuti dall'analisi MIP del campione D.

Mettendo a confronto i dati ottenuti da questa analisi, le curve di distribuzione dei pori ottenute da questa tecnica indicano una dimensione di poro critico compreso fra 1 e 2 µm.

La porosità si concentra nell'intervallo 0.1-1 µm di diametro come si può osservare anche dai dati riportati in tabella 2.16. Più del 60 % della porosità totale si trova all'interno di questo intervallo, ad eccezione del campione B, il quale presenta circa il 93% della porosità totale tra 0.1 e 1 µm. Dunque l'utilizzo di additivi come la trachite e il CR100 favoriscono la formazione di pori di dimensioni maggiori, ossia fungono da fondenti avanzando il processo di sinterizzazione. Questa maggiore maturità nel processo trasformazione micro-strutturale conferma quanto già visto nelle analisi a diffrazione, con l'aumento ad esempio della presenza di fase amorfe.

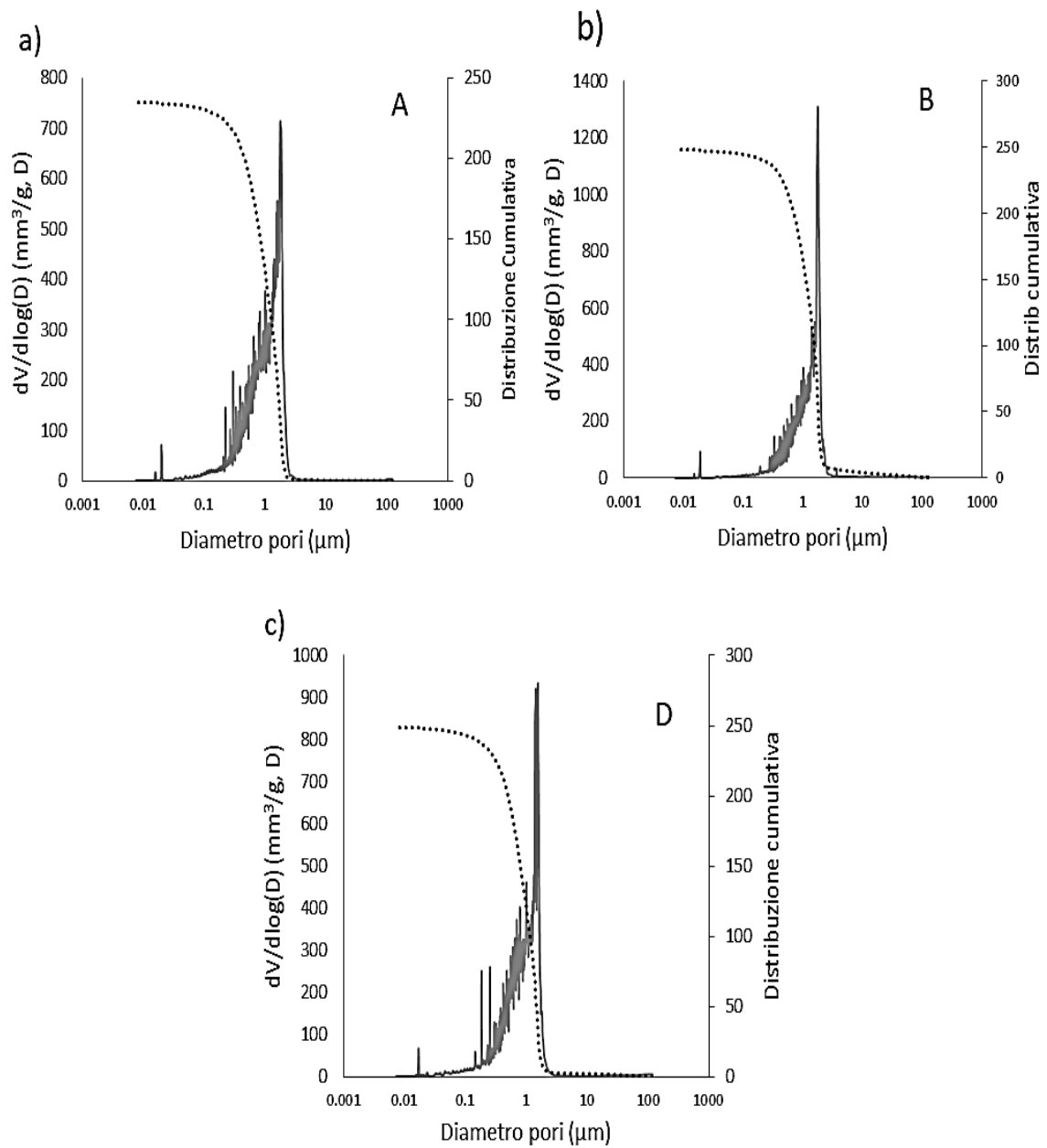


Figura 2.52 Curva di distribuzione delle dimensioni dei pori e la relativa curva cumulativa ottenuti dall'analisi MIP. a) campione A (LRSS + trachite 0.5-0.25 e 0.25-0.125 mm di grana); b) standard di riferimento; c) campione D (LRSS + CR100).

Tabella 2.16 Porosità espressa in percentuale calcolata dall'analisi MIP per i campioni: A (argilla LRSS + trachite 0.5-0.25 e 0.25-0.125 mm di grana); B (argilla LRSS); D (argilla LRSS + CR100).

INTERVALLI	CAMPIONI		
	A	B	D
0-0.1 μm	1.28	0.52	1.06
0.1-1 μm	61.41	93.13	65.52
1-2 μm	35.79	2.80	33.10
>2 μm	1.52	3.56	0.32
TOTALE	45.1	46.3	48.4

2.2.4. Analisi microtomografia computerizzata a raggi X (micro-CT)

I risultati ottenuti dall'analisi micro-CT sono stati ricavati su un totale di circa 1800 immagini all'interno del volume d'interesse (VOI). Per quanto riguarda il laterizio A, prodotto dall'argilla LRSS e dalla trachite a grana 0.5-0.25 mm, la porosità totale è di 21.8 % concentrata principalmente nell'intervallo da 5 a 25 μm . Si nota la presenza di alcuni pori aventi dimensioni sui 55-65 μm (5.1 %).

Il campione B invece, prodotto solamente dall'argilla LRSS, ha una porosità totale del 17.3 % concentrata all'interno dei pori compresi fra 5 e 25 μm , come per il campione A. In questo caso la distribuzione è leggermente diversa, in quanto sono presenti diversi pori compresi fra i 45 e 65 μm (14.4 % del totale).

Infine, il laterizio D, prodotto dall'argilla LRSS con l'aggiunta dell'additivo CR100, presenta la porosità più alta in confronto agli altri due campioni, raggiungendo il 22.3 % di porosità sul VOI. Anche qui la porosità si concentra nei primi due intervalli (5-15 e 15-25 μm) tuttavia i pori con dimensioni comprese fra 55 e 65 μm di diametro sono i meno abbondanti (tabella 2.17).

intervalli(μm)	Campioni		
	A	B	D
5.0-15.0	47.9	53.6	49.4
15-25	33.4	22.7	33.1
25-35	2.7	3.7	2.8
35-45	2.6	4.1	2.8
45-55	3.9	7.7	4.5
55-65	5.1	5.7	4.8
65-75	3.5	2.2	2.1
75-85	0.8	0.4	0.4
85-95	0.1	0.0	0.0
95-105	0.0	-	-
Porosità TOTALE (%)	21.3	17.3	22.3

Tabella 2.17 Porosità espressa in percentuale calcolata dall'analisi micro-CT per i campioni e relativa (espressa in %) nei vari intervalli di dimensione dei pori: A (argilla LRSS + trachite 0.5-0.25 e 0.25-0.125 mm di grana); B (argilla LRSS); D (argilla LRSS + CR100).

2.2.5. Curva Cumulativa totale

Il confronto dei risultati, ottenuti dalle differenti analisi impiegate, ha permesso la costruzione di una curva cumulativa totale della porosità, in modo da unire le tecniche utilizzate in questo lavoro di tesi. Per poter realizzare la curva cumulativa si è seguita la procedura descritta da *Coletti et al., 2016*, la quale impiega il metodo di *overlapping range* (OR) per comparare i dati. In questo caso gli intervalli di *overlap* sono: 1) i pori tra 1 e 5 μm di diametro, descritti dall'analisi MIP e dall'analisi DIA; 2) i pori tra 5 e 100 μm , descritti dall'analisi MIP, dalla DIA e dalla micro-CT; 3) i pori tra i 100 μm e il valore massimo di diametro raggiunto descritti solamente dall'analisi DIA (tabella 2.18).

Tutte le tecniche impiegate mostrano valori diversi all'interno dello stesso intervallo (tabella 2.18). Considerando l'intervallo più piccolo (1-5 μm) l'analisi MIP riporta una porosità (in rapporto alla porosità sul totale) più alta per i laterizi A e D. Questa differenza di valori può essere conseguenza della sovrastima di porosità da parte dell'analisi MIP, per effetto dei pori a "collo di bottiglia" spiegato precedentemente, e della sottostima dei pori da parte dell'analisi d'immagine.

L'intervallo di pori tra i 5 e 100 μm mette in relazione le tre tecniche impiegate evidenziando le grandi differenze tra i singoli metodi d'indagine. Le porosità riportate dall'analisi MIP sono le più basse, dovute alla mancanza di dati accurati e dunque l'inapplicabilità della tecnica su pori di grandi dimensioni. L'analisi d'immagine riporta percentuali più basse rispetto all'analisi micro-CT per i campioni A e D; ad eccezione del laterizio B che presenta una porosità più alta nell'analisi DIA rispetto alla micro-CT.

La tabella 2.18 evidenzia come l'analisi di immagini in elettroni retrodiffusi sia un'ottima tecnica per investigare sia pori di grandi dimensioni sia la microporosità, producendo risultati affidabili.

		Campioni			
	Intervallo pori	Tecniche	A	B	D
OR 1	1-5 (μm)	MIP	16.78	2.89	16.14
		DIA	2.31	3.45	1.76
OR 2	5-100 (μm)	MIP	0.01	0.06	0.02
		DIA	13.41	25.14	11.34
		micro-CT	21.70	17.30	22.30
OR 3	100-diam massimo (μm)	DIA	4.08	5.50	4.00

Tabella 2.18 Porosità riferita ai specifici “overlapping ranges” (OR) ottenuta dai metodi d'indagine impiegati. MIP = porosimetria ad intrusione di mercurio; DIA = analisi di immagini in elettroni retrodiffusi; micro-CT = microtomografia a raggi X

Terminata la scelta degli intervalli per ogni tecnica, si è ricostruita una curva cumulativa di distribuzione delle dimensioni dei pori rappresentata nella figura 2.53. Il primo tratto corrisponde ai risultati ottenuti dall'analisi MIP, seguito dai risultati ricavati dall'analisi d'immagine DIA. Si è scelto di posizionare il limite fra le due tecniche a 1 μm per limitare la distorsione sulla distribuzione dei pori causata dall'effetto “a collo di bottiglia” della MIP (Coletti et al. 2016). In seguito i dati relativi all'analisi micro-CT vengono integrati dopo il limite dei 5 μm , formando una curva diversa da quella ottenuta dalla DIA e riportando valori di porosità totale differenti.

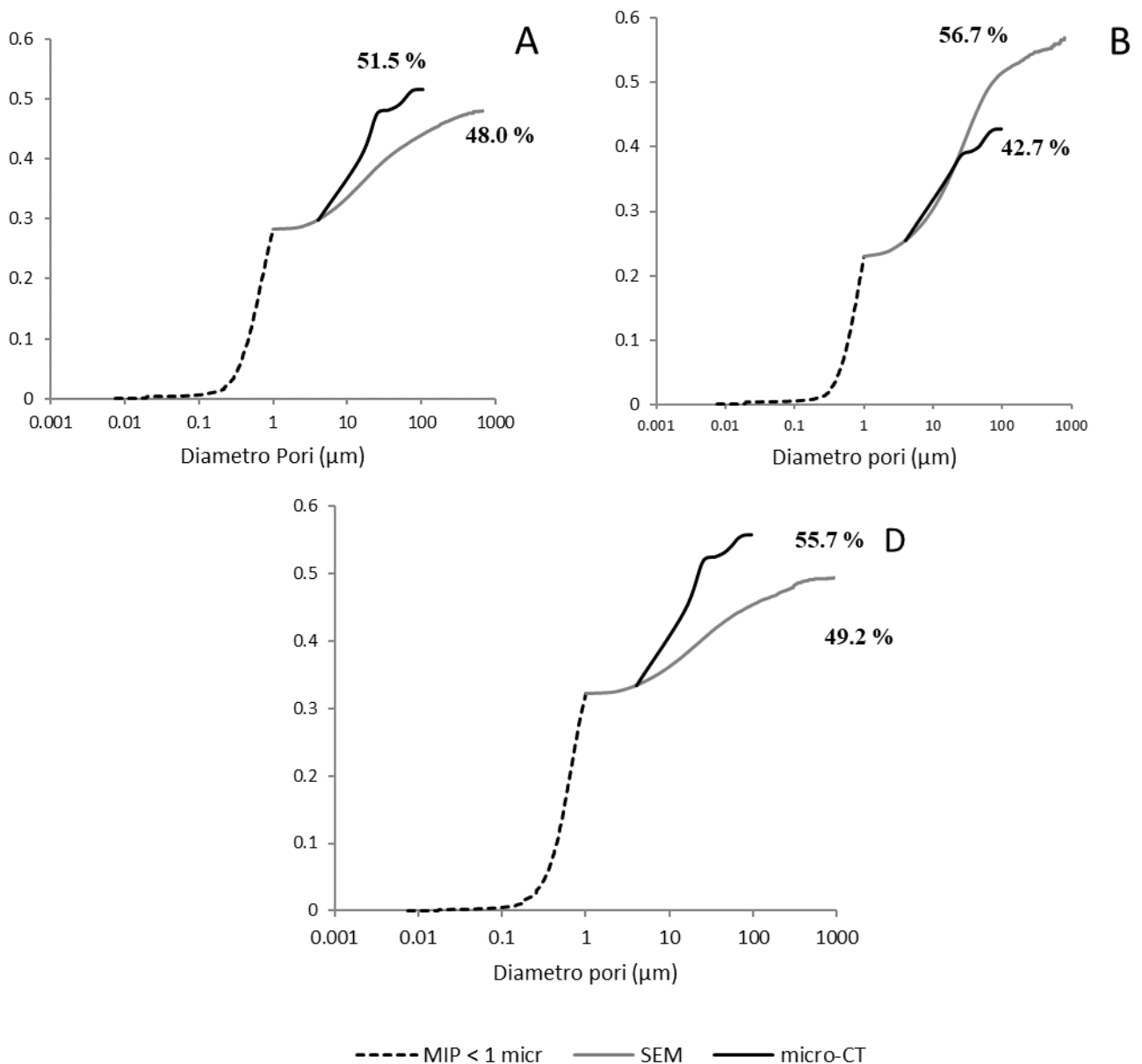


Figura 2.53 Curva cumulativa delle dimensioni dei pori basata sulla porosimetria ad intrusione di mercurio (MIP) nell'intervallo 0-1 μm , analisi d'immagine a elettroni retrodiffusi (SEM) nell'intervallo 1-5 μm , analisi di immagini in elettroni retrodiffusi (SEM-BSE) e microtomografia a raggi X (micro-CT) nell'intervallo > 5 μm .

Confrontando le porosità ricavate dalle prove idriche, dall'analisi MIP e dalla combinazione delle varie tecniche, si riscontrano valori differenti (tabella 2.17). Le percentuali di porosità totale ottenute singolarmente dalle prove idriche e dalla MIP, relativi ai campioni A e D, sono inferiori rispetto alla curva cumulativa "totale". Qui la porosità supera il 50 % per entrambi i campioni, valori presumibilmente sovrastimato poiché un tale livello di porosità implicherebbe un sistema di pori ben sviluppato che contrasta con quanto visto nell'analisi d'immagine e nelle prove idriche (paragrafo § 2.3.). Se si considera la curva cumulativa composta da MIP e DIA le porosità totali ottenute sono simili a quelle delle prove idriche. Ciò potrebbe essere giustificato dal fatto che la

combinazione fra l'analisi MIP e la micro-CT possano riportare una porosità sovrastimata per sopperire ai loro limiti. Scegliendo di integrare l'analisi MIP con l'analisi d'immagine potrebbe aiutare a minimizzare i possibili errori.

Questo però non viene riscontrato nel campione B, il quale presenta una porosità totale molto più alta se si sceglie di integrare solamente i dati MIP con quelli dell'analisi DIA.

Perciò la combinazione di più tecniche per ottenere una distribuzione più realistica della porosità di un materiale, in questo caso un mattone, è il metodo più efficace.

Tabella 2.17 Porosità totale (%) ottenuta dalla somma dei contributi delle tecniche (MIP + DIA), delle tecniche MIP + DIA + micro-CT, e porosità delle singole tecniche elencate.

Tecnica	CAMPIONI		
	A	B	D
Idriche (%)	35.5	36.2	36.0
DIA (%)	19.8	34.1	17.1
MIP (%)	45.1	46.3	48.4
MIP + DIA (%)	48.0	57.0	49.3
MIP + DIA + micro-CT	51.5	42.7	55.7

2.3. Prove Idriche

I dati ricavati dalle prove idriche hanno l'obiettivo di valutare il comportamento dell'acqua all'interno del campione e il suo sistema poroso.

Come spiegato nel paragrafo § 1.2.4 le proprietà idriche analizzate sono l'assorbimento idrico libero

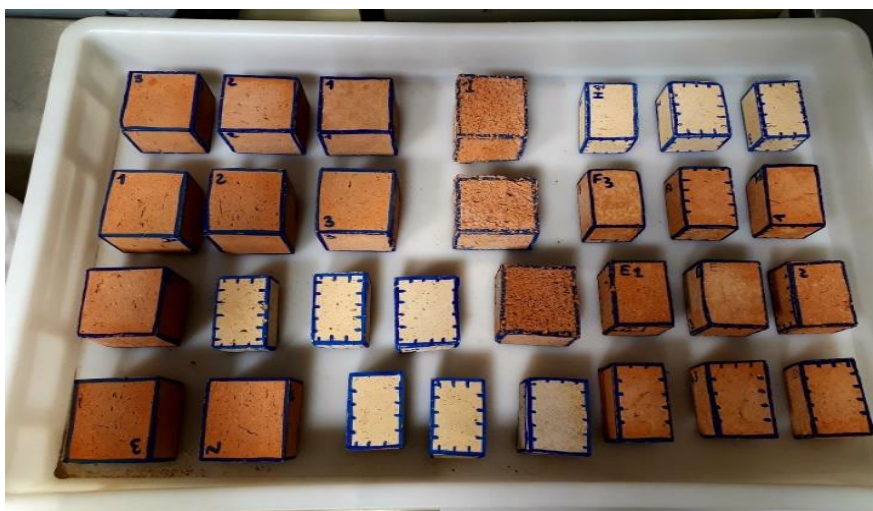


Figura 2.54 Foto dei campioni prima del test d'assorbimento

e forzato, l'interconnessione dei pori, la densità reale ed apparente, e il valore d'essiccazione. Partendo dall'assorbimento idrico e dall'essiccazione, la figura 2.55 riporta le curve d'assorbimento e d'essiccazione dei campioni. La curva è stata ottenuta rapportando la variazione di peso dei campioni al tempo espresso in ore. I campioni A, B e D presentano lo stesso andamento durante l'assorbimento libero e forzato (tratto 1 e punto 2 della figura 2.55); cosa che non si ripete durante la fase di essiccazione che mostra alcune leggere differenze (zona 3 della figura 2.55). I campioni che si differenziano (p che presentano un comportamento idrico più favorevole) sono: C, ottenuto dall'argilla LRSS e i raspi a grana < 2 mm; E, prodotto dall'argilla LRSS e i raspi a grana 0.8-0.315 mm; e H, prodotto dall'argilla LG e raspi a grana 0.8-0.315. Essi presentano una curva caratterizzata da un forte assorbimento iniziale, raggiungendo in pochi giorni la saturazione a pressioni atmosferiche, seguito da un brusco aumento di pendenza della curva in prossimità dell'assorbimento forzato legato alle condizioni di sotto vuoto a cui il campione è stato sottoposto.

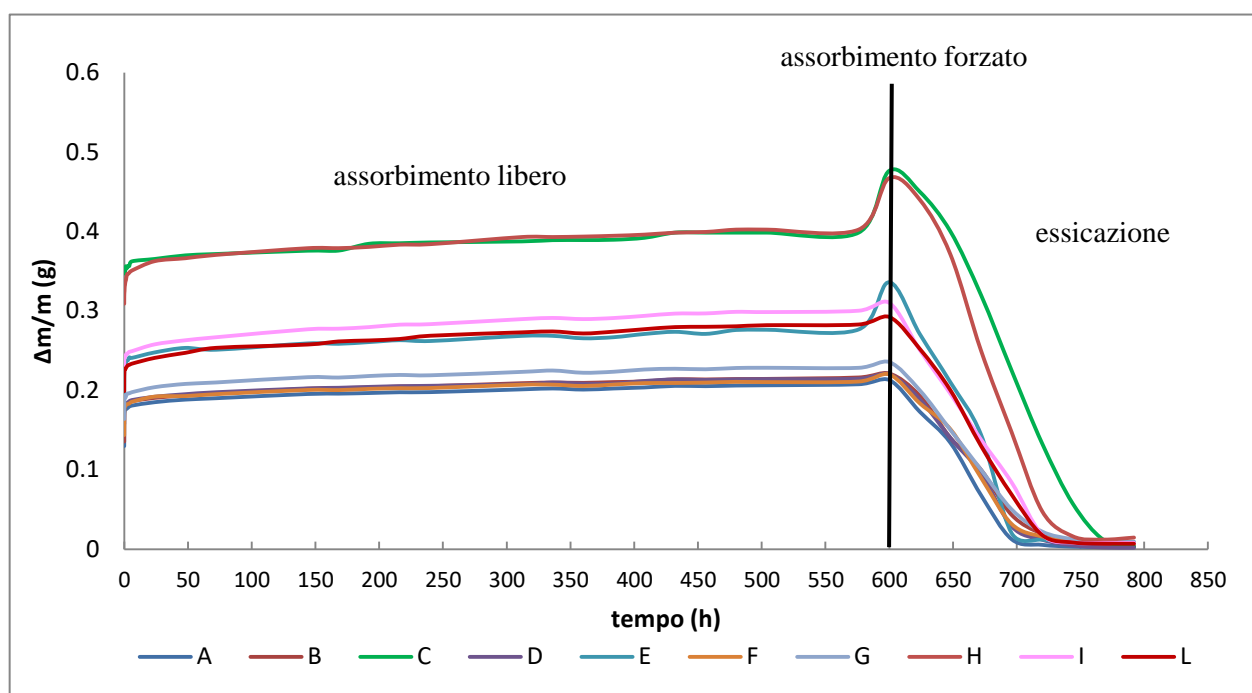


Figura 2.55 Curva D'assorbimento ed essiccazione dei campioni in funzione di variazione di peso ($\Delta M/M$ in g) e tempo (H = ore).

Ciò è sicuramente vincolato all'additivo utilizzato, il quale favorisce la formazione di un prodotto con pori di grandi dimensioni che però non perde a livello di integrità (durante la prova ha solamente perso una quantità di materiale irrisorio dovuto allo sgretolamento). Anche l'uso di una differente argilla può provocare una variazione del comportamento dell'acqua: i campioni prodotti dall'argilla LG hanno valori molti più alti rispetto agli analoghi ottenuti dall' argilla LRSS, visibile in particolar modo nel campione H (LG + raspi a grana 0.8-0.513 mm) rispetto al suo simile E (LRSS + raspi a grana 0.8-0.513). Considerando la fase d'essiccazione non si riscontrano notevoli

differenze fra i vari campioni. Tuttavia l'indice d'essiccazione mostra alcune differenze, difficili da intuire dalla curva d'essiccazione.

Il grafico in figura 2.56 mostra che i campioni A, B, D, F, e G sono quelli con i valori più alti

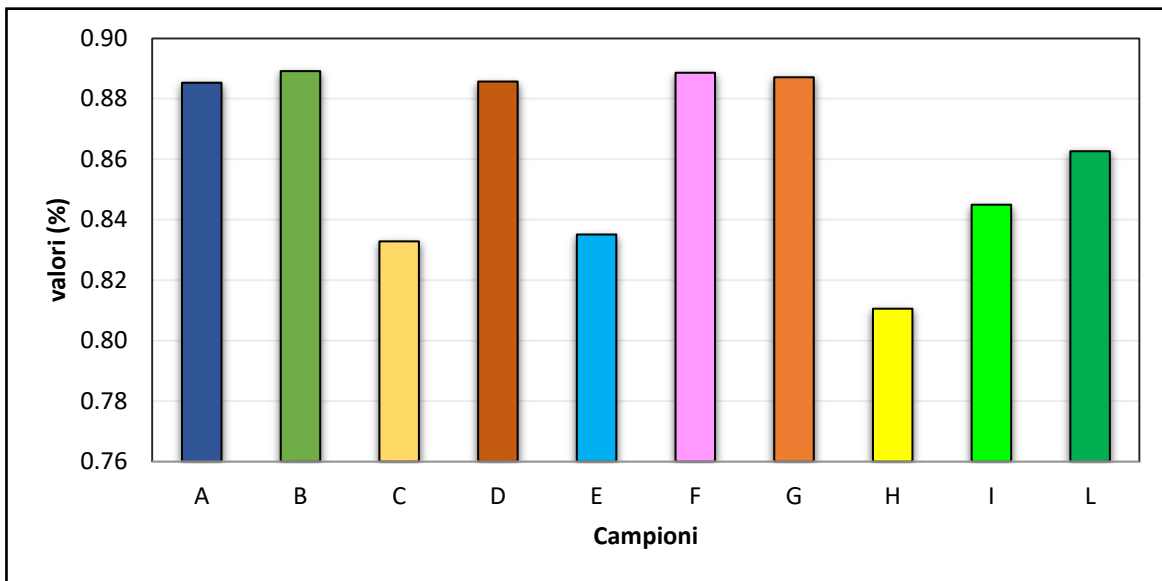


Figura 2.56 Indice di essiccazione Di (drying index).

(attorno al 90 %); poco più bassi sono i valori associati ai campioni I ed L, i quali si aggirano sull'85%; ed infine i campioni C, E, ed H con i valori più bassi (± 80 %). Ciò indicherebbe che i campioni prodotti dai raspi impiegano più tempo durante l'essiccazione, conseguenza di un sistema, caratterizzato da pori anche di elevate dimensioni, che non permette l'acqua di fuoriuscire con facilità.

La seconda proprietà ricavata dai dati ottenuti riguarda l'interconnessione dei pori, vincolata ai parametri d'assorbimento in pressione atmosferica e in vuoto forzato. L'assorbimento in pressione atmosferica si evince che i campioni ottenuti con l'aggiunta di raspi hanno le percentuali più alte: il campione H possiede il più alto valore di Al (40.14 %), seguita dal campione C (39.42 %) e il campione E (27.66 %). Gli altri campioni non mostrano nette differenze, tranne che per i campioni I ed L probabilmente perché composti dall'argilla LG al posto di quella LRSS.

Anche l'assorbimento in vuoto forzato mostra andamenti molto simili (figura 2.54). I campioni C e H sono quelli con la percentuale più alta ($\pm 45\%$), seguiti dal campione E con circa il 34%. I campioni ottenuti dall'argilla LG + trachite (campioni I ed L) hanno percentuali attorno al 30%, e infine i laterizi A, D, F, G con percentuali di poco superiori al 20% assieme allo standard di riferimento (B) (figura 2.57).

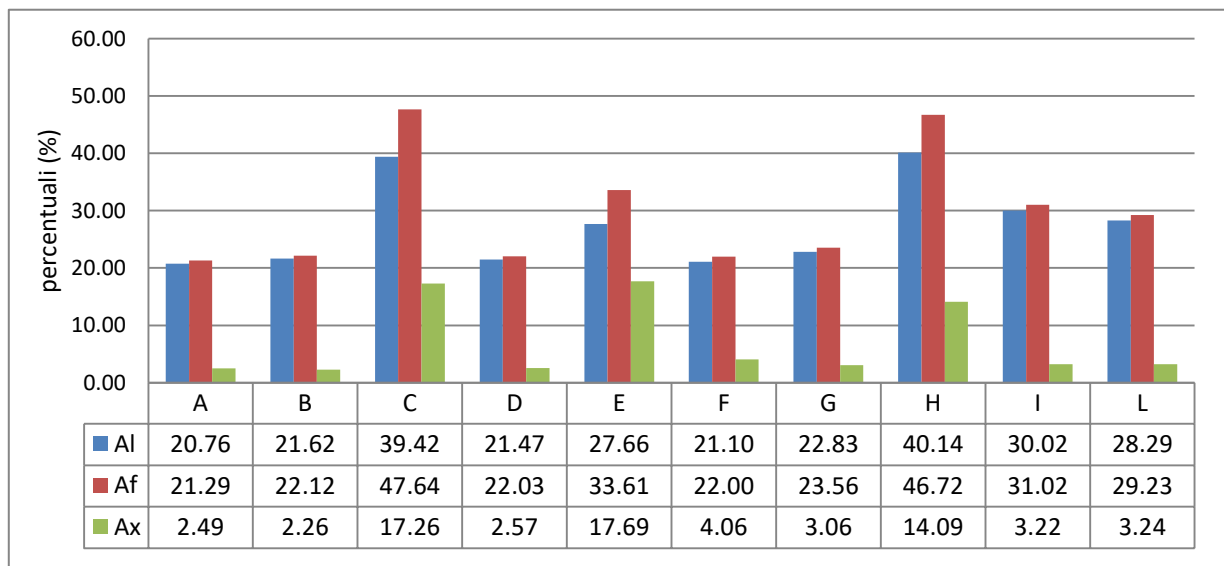


Figura 2. 57 Parametri Idrici: Al =assorbimento libero (%); Af = assorbimento forzato (%); Ax = grado di interconnessione dei pori (%).

In funzione di Af e Al, si potrà indicare quali, fra le miscele analizzate, produce un materiale con una buona o cattiva interconnessione dei pori, determinata dal parametro Ax.

Come mostra la tabella in figura 2.57, il valore Ax più alto appartiene al campione E (17.69%). Lo segue il laterizio C con Ax pari al 17.26%, il campione H con il 14.09% ed infine i restanti campioni hanno valori molto simili fra loro e non superiori al 5%. Dunque le miscele con l'additivo organico presentano una pessima interconnessione dei pori, giustificata dalla presenza di congiunzioni molto piccole e da pori molto grandi. Ciò implica la necessità di esercitare una forza maggiore per permettere all'acqua di raggiungere anche i punti più difficile da saturare, aspetto che giustifica la pendenza della curva nella figura 2.55.

Dopo aver analizzato l'interconnessione dei pori e l'assorbimento idrico in funzione del tempo, il coefficiente di saturazione indica se il materiale possiede un buon comportamento ad assorbire l'acqua. I valori riportati nella tabella 2.18, mostrano che i campioni aventi come additivo i raspi hanno la percentuale più alta, seguiti dai campioni ottenuti dall'argilla LG, più ricca in carbonato, ed infine i laterizi prodotti dall'argilla LRSS e trachite e dal CR100, nel caso del campione D.

	LRSS						LG			
	tr 0.5-0.25/ 0.25-0.125 mm	Gr <2 mm	CR1 00	gr 0.8- 0.513 mm	tr 0.5- 0.25mm	tr<0.06 3mm	gr 0.8- 0.513 mm	tr 0.5- 0.25mm	tr<0.06 3mm	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	L
S	54.9	56. 7	143.2	56.2	90.0	57.4	61.8	133.5	83.2	76.8

Tabella 2.18 Coefficiente di Saturazione (S) espresso in percentuale (%) per i campioni suddivisi in tipologia di argilla (LRSS = laminato rosso; LG = laminato giallo) e i vari additivi (tr = trachite; gr = raspi).

Pertanto i campioni con il coefficiente d'assorbimento superiore al 90 % avranno un buon comportamento nell'assorbimento dell'acqua, al contrario se il valore si trova al di sotto di questo valore, vorrà dire che il materiale non ha un buon comportamento durante l'assorbimento dell'acqua.

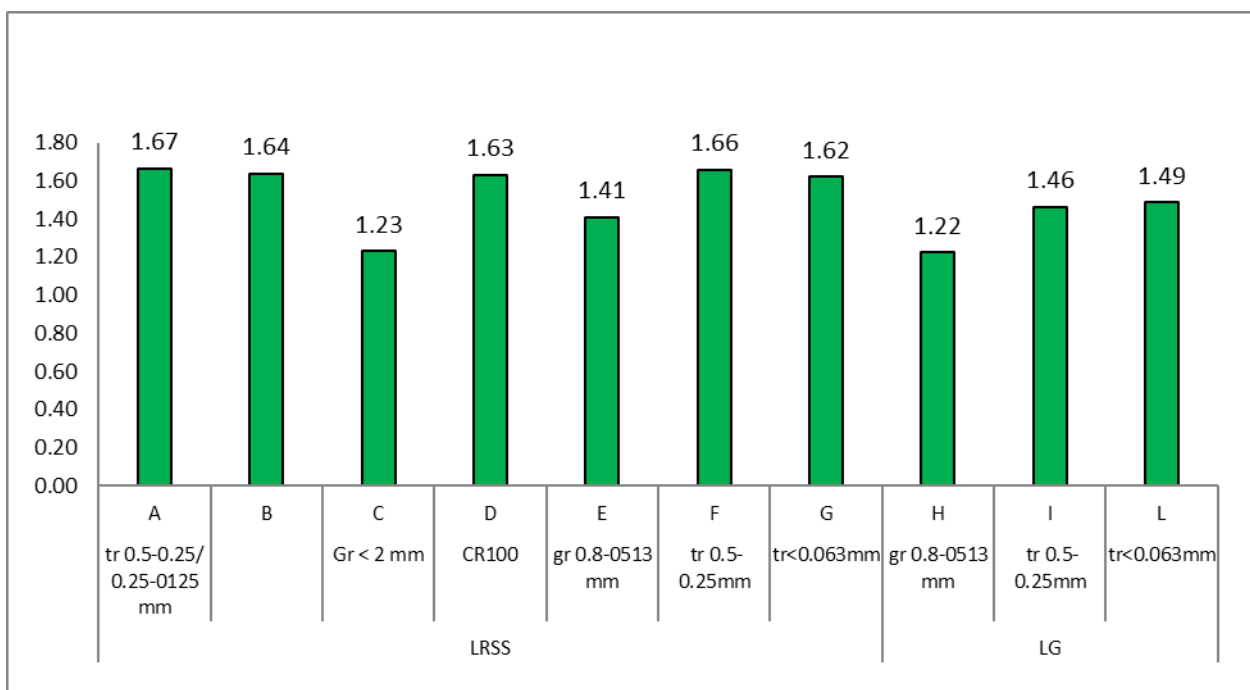


Figura 2.58 Densità apparente (g/cm³) per i campioni suddivisi in base alla tipologia di argilla (LRSS = laminato rosso; LG = laminato giallo) e al tipo di additivo (tr = trachite; gr = raspe).

Ultimo parametro esaminato è la densità, apparente e reale, indicata dai parametri ρ_a e ρ_r (g/cm³) (figura 2.58).

I campioni C, E e H hanno una bassa densità apparente rispetto ai campioni prodotti con gli additivi inorganici (trachite e CR100). Ciò è dovuto al tipo di additivo utilizzato, che favorisce la formazione di pori di grandi dimensioni aumentando così la percentuale di vuoto rispetto alla massa

solida. Andando a valutare la densità reale, si nota che il campione C presenta la densità più alta al contrario di quanto si è visto nella densità apparente (figura 2.59).

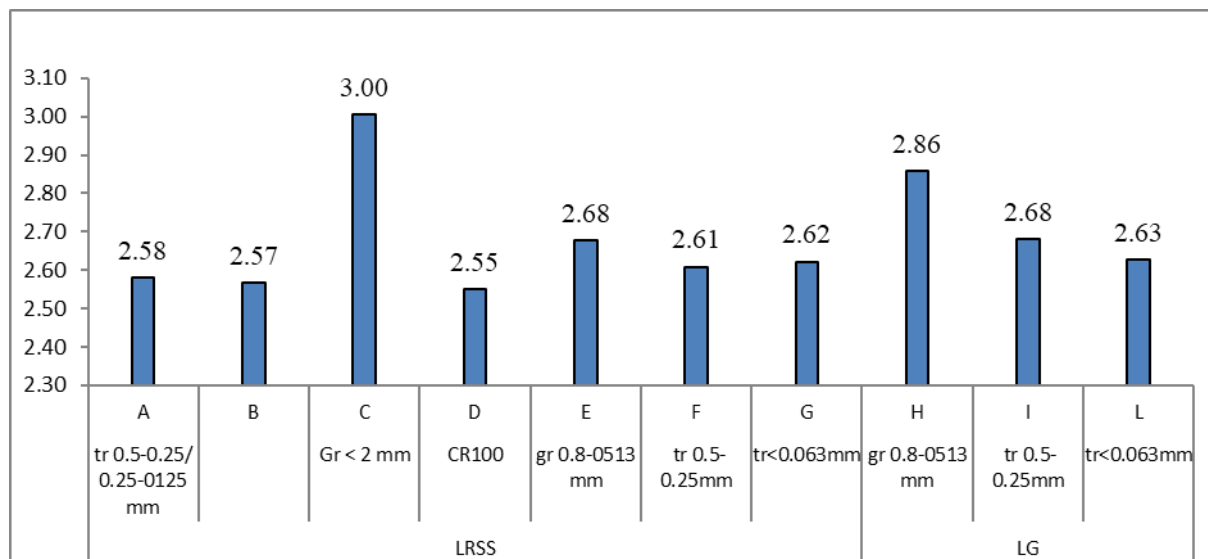


Figura 2.59 Densità reale (g/cm³) per i campioni suddivisi in tipologia di argilla (LRSS = laminato rosso; LG = laminato giallo) e i vari additivi (tr = trachite; gr = raspi).

Stessa cosa vale per il campione H, il quale presenta la seconda densità più alta (2.86 g/cm³). I restanti campioni mostrano valori simili non superiori ai 2.68 g/cm³ indicando perciò nessuna differenza di densità apprezzabile fra le varie miscele.

Dunque, l'utilizzo di raspi come additivo produce un laterizio apparentemente meno denso, probabilmente dovuto al alto valore di porosità che ha al suo interno, ma con una densità reale più alta rispetto ai laterizi ottenuti con l'aggiunta di trachite e del CR100. Interessante è notare come i laterizi ottenuti con l'aggiunta di raspi abbiano densità reale superiore anche a quella del laterizio B ottenuto utilizzando solamente l'argilla LRSS. Sembra che l'aggiunta di raspi determini un aumento della densità reale, forse causato da una maggior sintetizzazione in cottura (maggior percentuale di amorfo nella matrice ceramica). Questa è stata probabilmente determinata dal calore liberato durante la cottura dalla combustione dei raspi (processo fortemente esotermico).

Perciò considerando i risultati ottenuti dalle prove idriche, si evince che l'aggiunta di un additivo di natura organica, come i raspi influisce notevolmente le proprietà idriche del prodotto finale, aumentandone l'assorbimento e la porosità e diminuendo al tempo stesso la densità apparente (Demir, 2007).

2.4. Capillarità

I test relativi alla risalita di acqua capillare sono necessari per capire la durabilità dei materiali. Considerando le variazioni di peso per i tutti i campioni prodotti, la figura 2.60 mostra 3 diversi andamenti: i campioni E, C ed H, con in comune l'uso di raspi come additivo; i laterizi I ed L, formati da LG da trachite; ed infine i restanti laterizi (A, B, D, F e G).

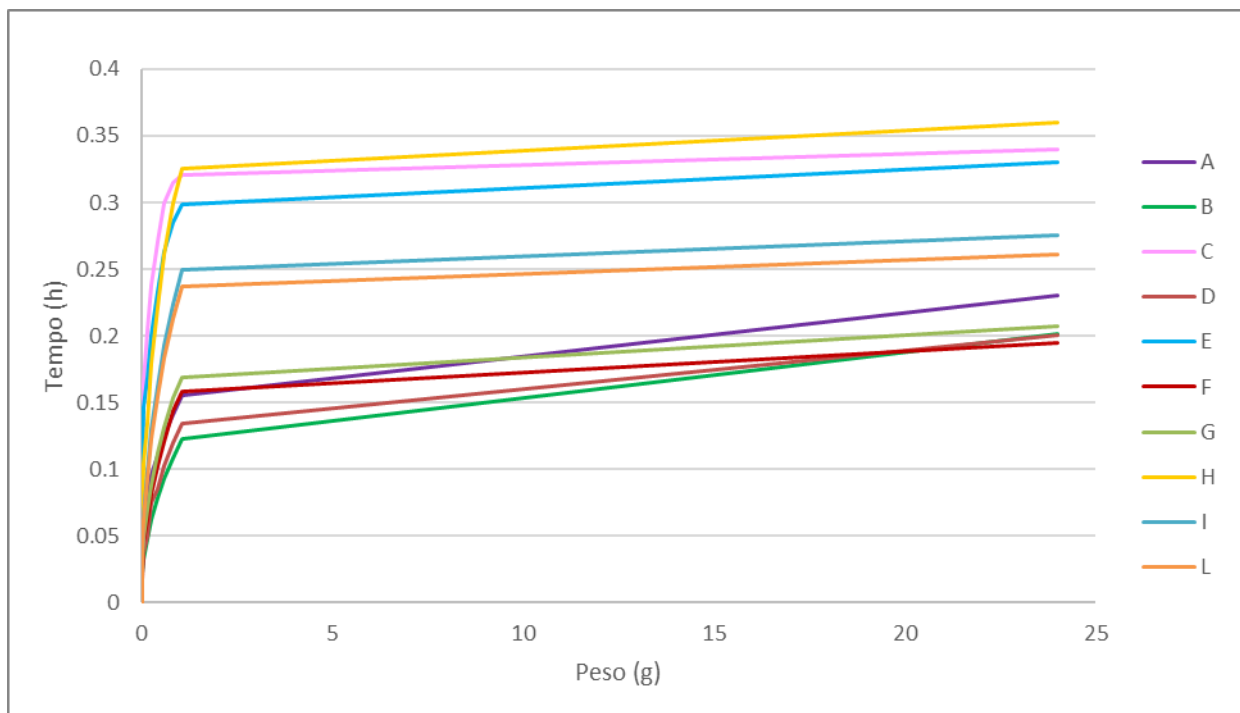


Figura 2.60 Capillarità in funzione del tempo (h = ore) e del peso (g) per i campioni A, B, C e D.

I campioni composti da raspi sono quelli che raggiungo l'assorbimento massimo in minor tempo, probabilmente in funzione della distribuzione e morfologia dei pori. Esaminando i campioni contenenti trachite, si nota che l'uso dell'argilla base crea un campione più o meno assorbente: i campioni realizzati dall'argilla LG sono i più permeabili rispetto a quelli prodotti con l'argilla LRSS. Ciò è dovuto al fatto che l'argilla LG è un materiale con alta percentuale di carbonato (tabella. 1.1.), la quale, durante la cottura, facilita la formazione di pori soprattutto di piccole dimensioni che aiutano l'assorbimento idrico (Cultrone et al. 2004) quando viene cotta a temperature superiori alla decomposizione della calcite.

Dal punto di vista della risalita capillare, il comportamento dei campioni è simile a quello analizzato tenendo conto dell'assorbimento capillare. Il grafico in figura 2.61, mostra che il campione C e i

campioni H, I ed L sono i più veloci nella risalita capillare (da notare come la combinazione tra l'argilla LG e raspi produca un campione con un'ottima risalita capillare).

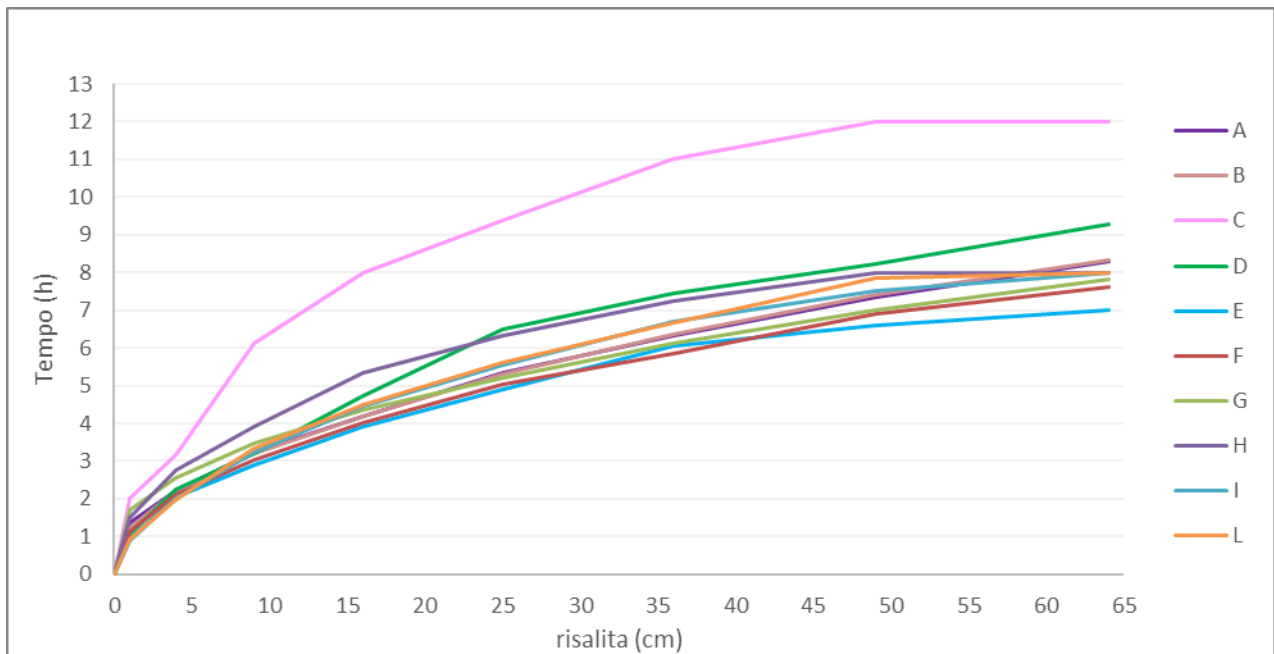


Figura 2.61 Risalita capillare in funzione del tempo (h = ore).

I laterizi E, F e G sono quelli che hanno la risalita capillare più lenta all'interno del loro gruppo. Per quanto riguarda il campione E è da sottolineare che la prova è stata eseguita su tre campioni della miscela E, di cui uno era alto 5 cm rispetto ai 7 cm di tutti gli altri campioni a causa di rottura durante l'asciugatura in forno prima di iniziare la prova.

2.4.1 Ks e B

Il coefficiente di capillarità (K_s) e la risalita capillare (B) sono parametri che esprimono rispettivamente l'assorbimento dell'acqua considerando il peso del campione al 25esimo minuto della prova e il livello dell'acqua raggiunto nei campioni, sempre al 25esimo minuto della prova.

Il campione C mostra i valori più alti sia per il coefficiente che per la risalita capillare (figura 2.62), a conferma delle curve riportate precedentemente, seguito dal campione H. Anche i restanti campioni presentano valori riconducibili alle curve analizzate e molto simili fra loro, ad eccezione di alcuni casi se ci si focalizza sui parametri separatamente. Infatti il campione E, ottenuto dall'argilla LRSS addizionata ai raspi, ha lo stesso K_s dei campioni I ed L; cosa che non si ripete se si considera la risalita capillare dove il campione G è il secondo valore più alto seguito dagli altri campioni (figura 2.62).

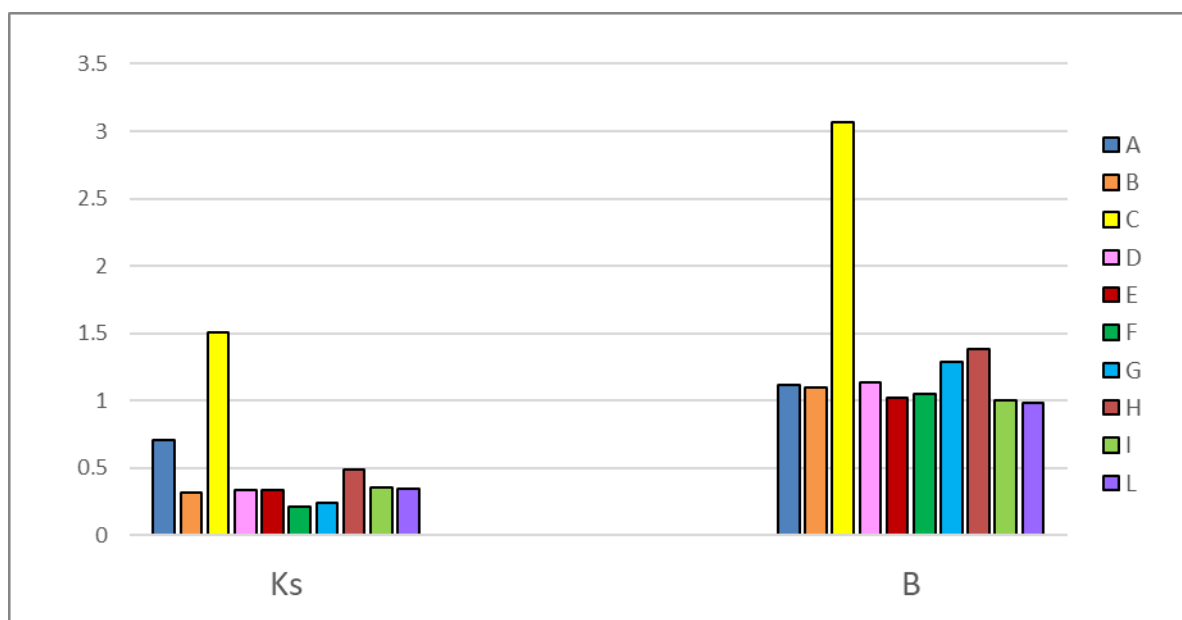


Figura 2.62 Valori di coefficiente di capillarità (K_s) e risalita capillare (B).

Pertanto i materiali prodotti con l'aggiunta di un additivo di origine organico hanno l'assorbimento più veloce e la maggior variazione di peso rispetto a quelli prodotti con l'aggiunta di un additivo inorganico. Inoltre variando la tipologia di argilla di base, si ottiene un materiale più o meno soggetto alla risalita capillare: infatti i laterizi prodotti con l'argilla LG assorbono più velocemente rispetto a quelli prodotti con l'argilla LRSS. Perciò, se si combina l'argilla LG con un additivo organico, in questo caso i raspi, avremo un materiale che possiede valori K_s e B elevati.

2.5. Conducibilità termica

La prova è stata eseguita su due provini dei laterizi A, B e D relativi a due zone del mattone: una perpendicolare all'asse Z e una perpendicolare all'asse X. Per quanto riguarda il laterizio C si è valutata la conducibilità termica su campioni orientati lungo gli assi X, Y, e Z (figura 2.63).

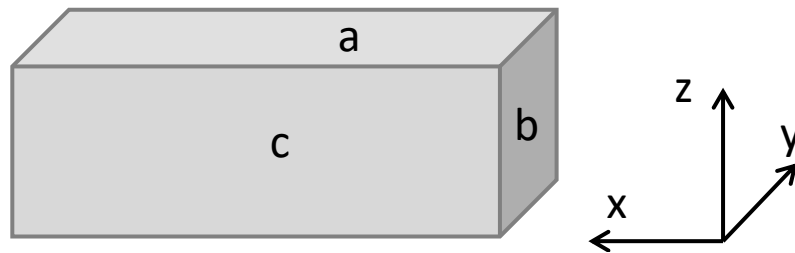


Figura 2.63 Schema dei provini usate per l'analisi termica in riferimento agli assi X, Y e Z.

I dati riportati in tabella 2.19 indicano i valori di conducibilità termica (k) per le temperature investigate. A primo impatto si nota che il laterizio C, prodotto dall'argilla LRSS con l'aggiunta di raspi a grana $< 2\text{mm}$, presenta i valori più bassi rispetto agli altri campioni. Ciò indica che il materiale non è un buon conduttore di calore, conseguenza dell'additivo utilizzato che favorisce la formazione di una porosità spinta. Il campione che si dimostra essere un buon conduttore di calore è il D, prodotto dall'argilla LRSS e l'additivo CR100. I campioni A e B non presentano alcuna differenza rilevante, sintomo che la trachite, aggiunta come additivo in A, non modifica la conducibilità termica del materiale di base (B).

Campioni									
T	A		B		C			D	
	a	b	a	b	a	b	c	a	b
100(°C)	0.96	0.96	0.91	0.96	0.55	0.64	0.58	0.89	1.04
200(°C)	0.87	0.89	0.84	0.89	0.57	0.6	0.59	0.79	0.96
300(°C)	0.85	0.87	0.8	0.9	0.58	0.6	0.59	0.79	0.94

Tabella 2.19 Valori di conducibilità termica (k) espressa in $\text{W}/(\text{m}^*\text{K})$.

Confrontando i dati ottenuti con le analisi eseguite su questi materiali, l'alta conducibilità termica del laterizio D è dovuta alla presenza di mullite al suo interno. Questa fase, formatasi grazie alla

presenza di caolino all'interno dell'additivo CR100, contribuisce all'aumento di k (Allegretta et al. 2017) rendendo il materiale un ottimo conduttore. Un'altra spiegazione può essere legata alla bassa porosità del materiale, poiché influenza la conducibilità termica diminuendola. Pertanto meno poroso sarà il materiale e più esso conduce calore (Eliche-Quesada et al. 2011). Tale aspetto lo si nota considerando i grafici in figura 2.64 i quali correlano la porosità con la conducibilità termica.

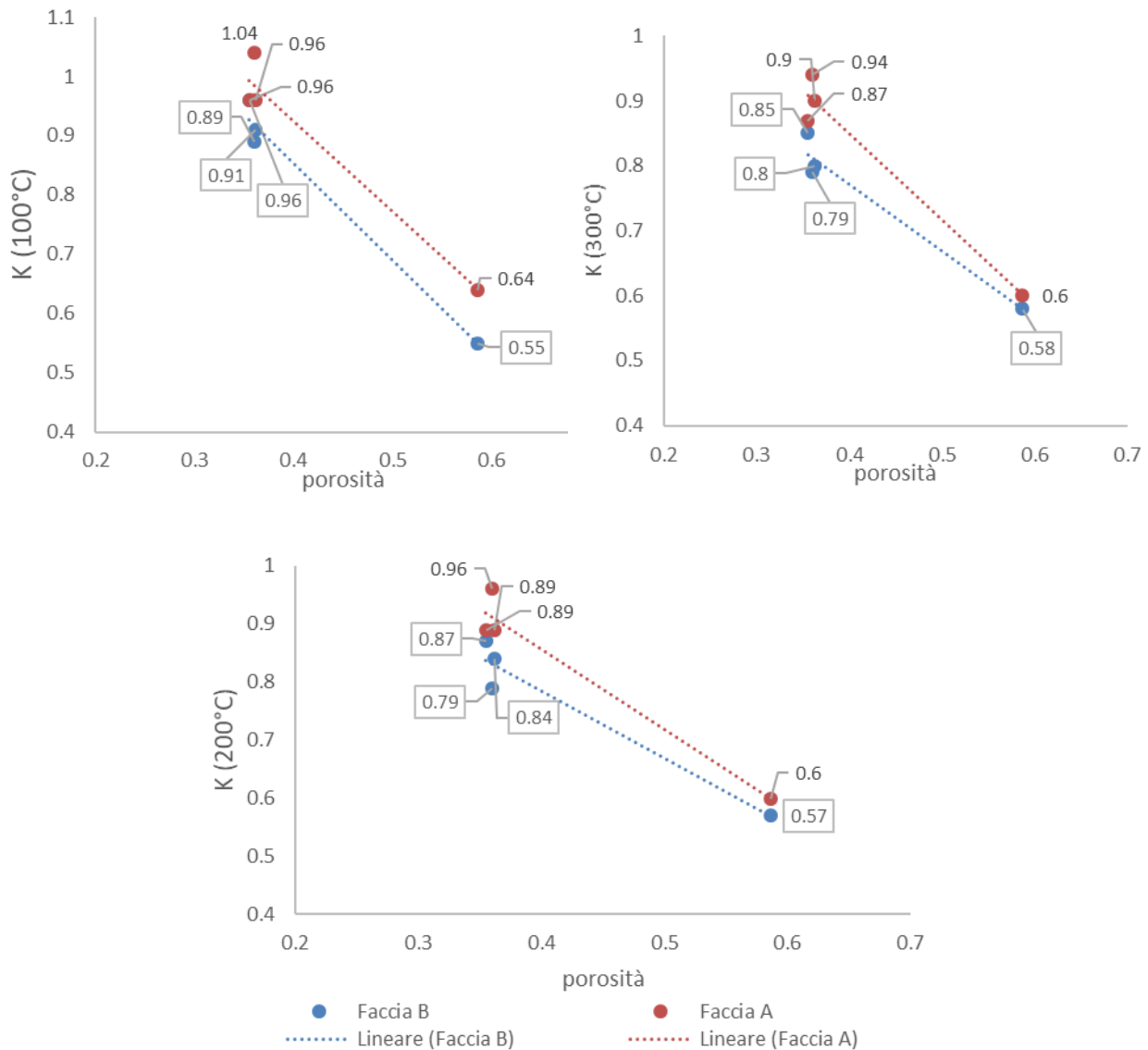


Figura 2.64 Correlazione tra la conducibilità termica e la porosità ricavata dalle prove idriche con le corrispondenti linee di frequenza (Lineare). Faccia A = campioni perpendicolari all'asse Z; Faccia B = campioni perpendicolari all'asse X;

Tali grafici evidenziano che la porosità e la conducibilità hanno trend opposti analogamente a quanto osservato da Allegretta et al., (2017). Inoltre i valori di conducibilità termica (k) relativi ai campioni perpendicolari all'asse Z (a nella figura 2.63) sono più bassi rispetto a quelli rilevati dai campioni perpendicolari all'asse X (b in figura 2.63), evidenziati nella figura 2.64. Questo

suggerisce che la porosità sia maggiore lungo gli assi X e Y, come conseguenza dell'isorientamento dei pori nel laterizio durante la sua formatura.

Ciò viene confermato dal campione C: essendo un materiale prodotto con l'aggiunta di un additivo di tipo organico, la sua porosità è caratterizzata da pori di grandi dimensioni che incidono positivamente sull'isolamento termico del materiale. Confrontando i dati delle prove termiche con le porosità ottenute dall'analisi d'immagine (DIA) delle sezioni orientate C₁, C₂ e C₃, si riscontra che la zona perpendicolare all'asse Z possiede la percentuale più alta di porosità e il valore più basso *k* rispetto alle altre sezioni (tabella 2.20). Questo avvalorava quanto detto precedentemente: i pori si estendono lungo gli assi X e Y, probabilmente dovuto al fatto che durante la preparazione dei laterizi, essi vengono pressati verticalmente favorendo così la disposizione dei raspi (di forma allungata) lungo gli assi X e Y. Ciò spiega anche le grandezze dei pori, visto nel paragrafo § 2.2.2., per la sezione C₃ che raggiungono dimensioni anche centimetriche.

	C		
	C1	C2	C3
porosità (%)	22.8	26.1	26.3
k 100	0.58	0.64	0.55
k 200	0.59	0.6	0.57
k 300	0.59	0.6	0.58

Tabella 2.20 Valori di porosità (%) e conducibilità termica relativa alle sezioni orientate del campione C, prodotto dall'argilla LRSS e raspi a grana < 2 mm. C1 perpendicolare all'asse Y, C2 perpendicolare all'asse X, C3 perpendicolare all'asse Z.

2.6. Invecchiamento Forzato

I dati ottenuti dall'invecchiamento forzato si dividono in base alla tecnica utilizzata (redatti nel paragrafo § 1.2.6.). Dunque, sono stati valutati i campioni A, B, C e D in condizioni di gelo e disgelo e di cristallizzazione del sale (Na₂SO₄ decaidrato).

2.6.1. Gelo e Disgelo

Per quanto riguarda il test di gelo e disgelo, i dati sono stati ottenuti pesando i provini dopo il ciclo di immersione in acqua di 8 ore. Esternamente i campioni non mostrano significative differenze fra loro. Essi presentano lo stesso comportamento iniziale; il laterizio C, caratterizzato dall'additivo di tipo organico, ha la maggiore variazione di peso seguito da B, D e A. Dal grafico in figura 2.65 si nota come il comportamento del materiale C non sia lineare, contrassegnato da un crollo del peso al settimo ciclo e dalla perdita di pulviscolo depositatosi sul fondo del recipiente d'acqua. I restanti campioni non mostrano alcuna anomalia e aumentano il peso lentamente ma costante. A occhio nudo si può osservare un aumento della porosità superficiale dovuta al ghiaccio. Inoltre uno dei provini del laterizio D (D2), presenta una frattura, comparsa al 25esimo ciclo, che lo divide a metà.

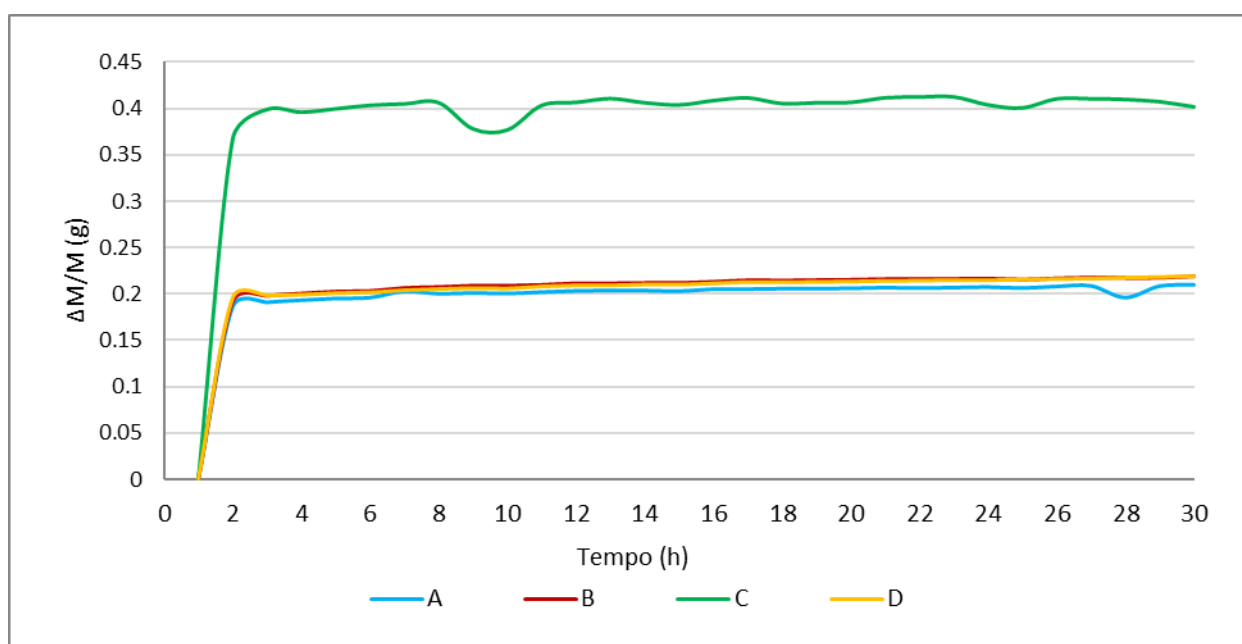


Figura 2.65 Variazione di peso ($\Delta M/Mg$) in funzione del tempo (h = ore) dei campioni A, B, C e D soggetti a 30 cicli di gelo e disgelo dopo l'immersione in acqua.

Al termine del test i campioni sono stati asciugati in forno per 24 ore per valutare la perdita di materiale a causa della prova. I dati mostrano che non c'è stata una rilevante perdita in nessuno dei campioni dimostrando una resistenza al gelo e disgelo.

2.6.2. Cristallizzazione di Sali

A livello visivo i campioni A, B, C e D inizialmente non hanno presentato alcun tipo di frattura e un lieve cristallizzazione del sale nei pori più piccoli, a differenza del campione C che ha sviluppato una vistosa su quasi tutte le facce dei provini (figura 2.66).

Con il proseguire dei cicli i campioni hanno iniziato a presentare distacchi con una perdita di



Figura 2.66 Foto dei provini al 9 °ciclo della prova di cristallizzazione di sali.

materiale in prossimità degli angoli e spigoli, particolarmente evidente nei laterizi A, B e D. Negli ultimi cicli della prova la perdita di materiale è stata notevole per i campioni A, B e D dovuta all'elevato numero di fratture dovute alla cristallizzazione del sale all'interno dei campioni. Infatti durante l'ultimo ciclo uno dei provini della miscela D (D1) ha perso una grande quantità di materiale a causa della formazione di una frattura.

Al contrario, il materiale C ha presentato solamente una piccola perdita di materiale mantenendo la migliore integrità durante la prova.

Considerando la variazione di peso dopo l'immersione in soluzione (figura 2.67) il campione C presenta un immediato aumento di peso, dovuto al suo alto assorbimento idrico (paragrafi § 2.3.), e nessuna variazione di peso rilevante. I restanti campioni presentano un comportamento iniziale molto simile: il campione A presenta una perdita di peso nell'ultima fase del test, il campione B non mostra alcuna variazione di peso e una curva costante; il campione D ha una piccola perdita di peso iniziale ma un andamento tutto sommato lineare.

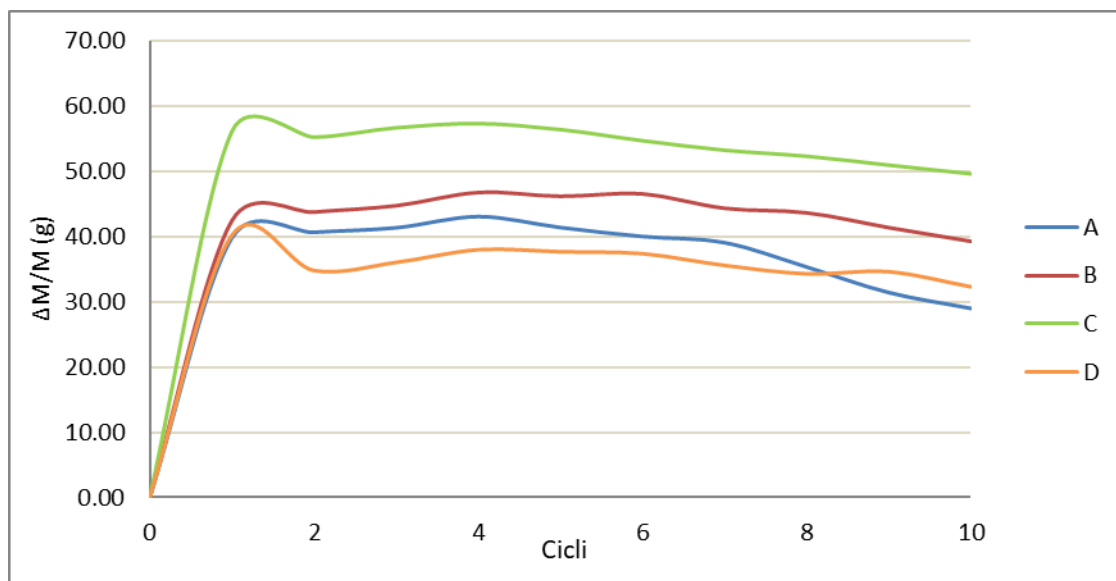


Figura 2.67 Variazione di peso ($\Delta M/Mg$) in funzione del tempo (h = ore) dei campioni A, B, C e D soggetti a 10 cicli di cristallizzazione di sali dopo l'immersione in soluzione salina.

Il grafico ottenuto con i dati acquisiti dopo l'asciugatura in forno (figura 2.68) mostra un comportamento completamente diverso da quanto visto precedentemente. Infatti i campioni A e D mostrano un iniziale aumento di peso, dovuto alla cristallizzazione del sale, seguito da un improvviso crollo della curva dovuto alla perdita di materiale (legata alla disgregazione causata dalla pressione che il sale ha esercitato durante la cristallizzazione).

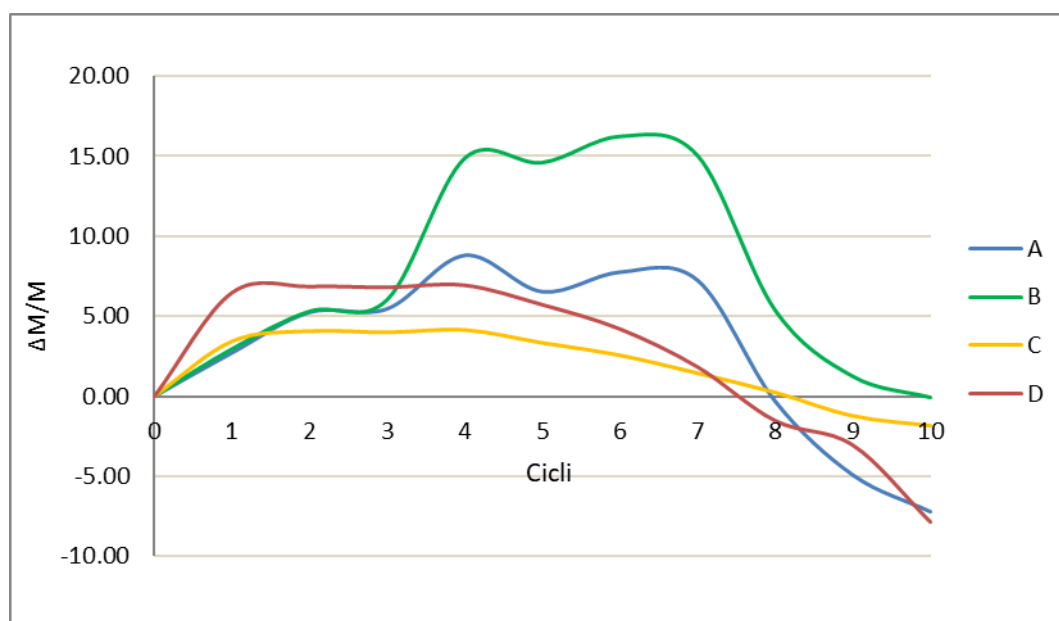


Figura 2.68 Variazione di peso ($\Delta M/Mg$) in funzione del tempo (h = ore) dei campioni A, B, C e D soggetti a 10 cicli di cristallizzazione di sali dopo l'asciugatura in forno.

Anche i campioni B e C hanno un iniziale aumento di peso, tuttavia il campione B continua ad avere un aumento di peso notevole fino a ritornare quasi al peso iniziale della prova. Il campione C non ha alcun aumento di peso dopo quello iniziale e mostra una perdita di peso graduale visibile solamente dal grafico (a livello visivo non presentava alcuna perdita di materiale evidente).

Confrontando i dati ottenuti dalle prove d'invecchiamento forzato, il laterizio C è quello che presenta la migliore durabilità in entrambe le prove, specialmente nella cristallizzazione di sali. Probabilmente la porosità di grandi dimensioni ha permesso al ghiaccio e al sale di cristallizzarsi senza influire fisicamente, limitando così la formazione di fratture con la minima perdita di materiale. Ciò spiega il comportamento dei campioni D e A, caratterizzati da una porosità molto più piccola che ha permesso al ghiaccio e al sale di creare una pressione interna fratture e disgregazione del materiale.

Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi è stato quello di analizzare nuove miscele di laterizi e valutarne il possibile impiego commerciale. L'impiego di numerose analisi in ambito petrografico e fisico-meccanico, ha consentito uno studio dei materiali ceramici in esame sotto molti punti di vista, concentrandosi in particolar modo sulla porosità grazie alla combinazione di più tecniche, come l'analisi d'immagine, la porosimetria a intrusione di mercurio e la microtomografia.

Inserendo differenti additivi all'interno della miscela e variando il tipo di argilla base sono emerse grandi differenze e la forte relazione tra mineralogia, porosità e proprietà fisiche dei prodotti finali.

Un'argilla base più ricca in carbonato di calcio (argilla LG) ha contribuito alla formazione di fasi mineralogiche come la wollastonite e ha favorito la formazione di un materiale con un'alta porosità e un alto assorbimento idrico, evidenziato dalle prove idriche e dall'analisi d'immagine, rispetto ad un'argilla più ricca in silice (argilla LRSS).

Le maggiori differenze e relazioni si evidenziano cambiando l'additivo inserito nell'impasto.

L'uso di un additivo inorganico, come la trachite e il materiale di scarto legato alla produzione di ceramiche sanitarie (CR100), facilita la produzione di un materiale con buone proprietà fisico-meccaniche, anche a temperature non troppo elevate. Poter realizzare un buon materiale a temperature più basse rispetto a quelle utilizzate oggi, è molto vantaggioso sia dal punto di vista economico sia dal punto di vista ambientale, aspetto già individuato nel lavoro di *Coletti et al.*, (2018). Non solo l'additivo in sé, ma anche la sua granulometria influisce sul prodotto finale, soprattutto a livello petrografico. L'utilizzo di diverse granulometrie, nel caso della trachite, ha determinato la presenza o meno di alcune fasi mineralogiche come nel caso della biotite, assente nella parte fine dell'additivo. Per di più, l'aggiunta dell'additivo a grana $< 63 \mu\text{m}$ aiuta ad abbassare il punto di fusione delle miscele, favorendo così la cottura a basse temperature.

Invece, un additivo di origine organica, in questo caso i raspi, aiuta a formare una porosità di grandi dimensioni che incide anche positivamente. Basti pensare ai risultati ottenuti nelle prove di invecchiamento forzato che hanno mostrato come la porosità ottenuta dalla combustione dei raspi sia una possibile soluzione ai problemi di disintegrazione e di formazione di fratture sacrificando una minima parte di materiale rispetto al totale. Inoltre l'aggiunta di questo additivo ha generato un prodotto finale molto leggero e con un buon isolamento termico.

In conclusione, la miscela avente come argilla base la LRSS e come additivo i raspi presenta le migliori prestazioni dal punto di vista minero-petrografico e fisico-meccanico, determinando un

materiale leggero con una ottima durabilità ed esteticamente accattivante. Naturalmente per avere uno studio completo su questa miscela e valutare la sua effettiva commerciabilità, è necessario eseguire ulteriori analisi nell'ambito meccanico, ad esempio le prove di compressione e trazione. In ogni caso le analisi eseguite in questo lavoro di tesi danno un contributo allo sviluppo di nuove miscele avendo come traguardo finale un materiale che possa essere definito vantaggioso sia per la produzione industriale sia per l'ambiente.

Appendice

Tabella 1 Codici di riferimento delle fasi mineralogiche utilizzate per gli XRPD.

Fase Mineralogica	Cod. Riferimento
Quarzo	ICSD 98-001-.2483
Diopside	ICSD 98-002-2047
Sanidino (Kfs)	ICSD 98-004-8778
Ortoclasio (Kfs)	ICSD 98-000-5926
Anortite Sodica(Plg)	ICSD 98-004-5651
Ghelenite	ICSD 98-005-0416
Ematite	ICSD 98-001-2747
Biotite	ICSD 98-007-8158
Wollastonite	ICSD 98-004-6238
Calcite	ICSD 98-002-1939
Illite	ICSD 98-005-7001
Cordierite	ICSD 98-008-1054
Mullite	ICSD 98-004-5720
Zincite	ICSD 98-000-9346

Bibliografía

- Allegretta I., Eramo G., Pinto D., Hein A., 2017.** The effect of mineralogy, microstructure and firing temperature on the effective thermal conductivity of traditional hot processing ceramics. *Appl. Clay Sci.* 135, 260-270.
- Coletti C., Maritan L., Cultrone G., Dalconi M. C., Hein A., Molina E., Mazzoli C., 2018.** Recycling trachyte waste from the quarry to the brick industry: Effects on physical and mechanical properties, and durability of new bricks. *Constr. Build. Mater* 166, 792-814.
- Coletti C., Cultrone G., Maritan L., Mazzoli C., 2016.** Combined multi-analytical approach for study of pore system in bricks: How much porosity is there?. *Materials Characterization* 121, 82-92.
- Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastián E.M., Cazalla O., de la Torre M.J., 2001.** Carbonate and silicate phase reactions during ceramics firing *Eur. J. Mineral.* 13, 621-634
- Cultrone G., Sebastián E., Elert K., de la Torre M.J., Cazalla O. Rodrigues-Navarro C., 2004.** Influence of mineralogy and firing temperature in the porosity of bricks. *J. Eur. Ceram. Soc.* 35,547-564
- Cultrone G., Sebastián E., de la Torre M.J., 2005.** Mineralogical and physical behaviours of solid bricks with additives. *Constr. Build. Mater.* 19,39-48.
- Cultrone G., Sebastián E., 2009.** Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks. *Constr. Build. Mater* 23, 1178-1184.
- Demir I., 2007.** Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks. *Waste Man.* 28, 622-627.
- Duminico P., Messiga B., Riccardi M.P., 1998.** Firing process of natural clays. Some microtextures and relative phase compositions. *Termodinamica Acta* 321, 185-190.
- Dondi M., Ercolani G., fabbri B., Marsigli M., 1998.** An approach to the chemistry of pyroxenes formed during the firing of Ca-rich silicate ceramics. *Clay Miner.* 33, 443-452.
- Eliche-Quesada D., Martínez-García C., Martínez-Cartas M.L., Cotes-Palomino M.T., Pérez-Villarejo L., Cruz-Pérez N., Copras-Inglesias F.A. 2011.** The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. *Appl. Clay Sci.* 52,270-276.
- Gualtieri A.F., 1999.** Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld–RIR method, *J. Appl. Cryst.* 33 267–278.
- Guimarães A.S., de Freitas V.P., Delgado J.M.P.Q., Rego T., 2015.** The Interface Effect in the Water Absorption in Ceramic Brick. *En. Proc.* 78,1395-1400
- Hein A., Müller N.S., Day P.M., Kilikoglou V., 2008.** Thermal conductivity of archaeological ceramics: The effect of inclusion, porosity and firing temperature. *Termochimica Acta.* 480, 35-42.

Maritan L., Nodari L., Mazzoli C., Russo U.,2006. Influence of firing conditions in ceramics products. Experimental study on clay rich in organic matter. Appl. Caly Sci. 31, 1-15.

Normal 29/88, 1988. Misura dell'indice di asciugamento (drying index). CNR-ICR, Rome.

Riccardi M.P., Messiga B., Duminico P., 1999. An approach to the dynamics of clay firing. Appl. Caly. Sci. 15, 393-409.

UNI EN 12370, 2001. Natural stone test methods – Determination of resistance to salt cristallization. CNR-ICR, Rome

UNI EN 12371, 2010. Natural stone test methods – Determination of frost resistance. CNR-ICR, Rome

UNI EN 13755, 2008. Natural stone test methods – Determination of water absotion at amosferic pressure. CNR-ICR, Rome.

UNI EN 1925, 2000. Natural stone test methods – Determination of water absotion coefficient by capillarity. CNR-ICR, Rome.