Politecnico di Torino

A.A. 2017/2018

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio

IL DEGRADO DEI MARMI: L'EFFETTO DELLA FORMA E DIMENSIONE DELL'ABITO DEI CRISTALLI

Relatori:
Prof. Rossana Bellopede
Prof. Paola Marini

Candidato:
Alexandru Evsei

Sommario

Sommario 2
Introduzione 3
1. Il Marmo 5
1.1 Microstruttura 5
1.2 L'impiego del marmo 6
2. Fenomeni di degrado nei materiali lapidei 10
2.1 Fenomeni di degrado e alterazione 10
2.2 Le principali cause di degrado 12
2.3 Il fenomeno del bowing nel marmo 15
2.3.1 I casi di bowing in rivestimenti di facciata in marmo 16
3. Prove di laboratorio 21
3.1 Valutazioni riguardanti la porosità dei marmi analizzati 21
3.2 Misure di porosità 23
3.2.1 Total Open Porosity mediante analisi immagine 23
3.2.2 Assorbimento d'acqua con spugna di contatto 27
3.2.3 Assorbimento d'acqua 28
3.2.4 Porosità aperta 30
3.3 Prove di invecchiamento artificiale (Bowing) 32
3.4 Resistenza a flessione 34
3.5 Velocità di propagazione degli ultrasuoni 35
3.6 Adjiacent Grain Analysis 38
4. Materiale 41
4.1 Rosa Estremoz 41
4.2 Vigaria 42
4.3 Canaloni 43
5. Risultati 45
5.1 Porosità mediante il metodo TOP 45
5.2 Assorbimento d'acqua con spugna di contatto 50
5.3 Assorbimento acqua 55
5.4 Porosità aperta 59
5.5 Prove di invecchiamento artificiale (Bowing) 60
5.6 Resistenza a flessione 64
5.7 Velocità di propagazione degli ultrasuoni 67
6. Conclusioni 70

Introduzione

A partire dall'antica Roma il marmo venne ampiamente usato nei vari ambiti dalla edilizia alle espressioni artistiche. Faustino Corsi nel suo trattato "Pietre Antiche" del 1845 diede una delle prime definizione di marmo.

"Per pietre da decorazione comunemente s'intendono quelle che a cagione de' bei colori, delle belle forme delle macchie, e della lucentezza che prendono sono buone da ornare gli edificj, ma che peraltro si trovano in grandi massi, onde formare statue, colonne, tazze, vasche ed ornati di architettura... La parola Lapis pei latini era generica, com'è per noi la parola pietra, e con essa indicavano quei minerali solidi, impenetrabili dall'acqua, e che non appartengono ai bitumi, alle arene, ai metalli. Per ***marmora*** *poi intendevano tutte le pietre di decorazione e di ornato, che tagliate prendessero un bel pulimento, deducendo l'etimologia di tal nome dalla voce greca marmairon, che significa risplendere. Per tale principio confondevano tutte le sostanze, e indistintamente chiamavano marmi tanto le terre calcari, quanto le serpentine, i gessi, le basalti, i graniti, i porfidi, i diaspri e qualunque altra pietra: ma i mineralogi riconoscono per marmi quelle sole pietre che sono formate di carbonato di calce, che fanno effervescenza cogli acidi, che percosse dall'acciarino non danno scintille, e che sono capaci di prendere pulimento."*

Con il passare degli anni, grazie agli studi dei geologi, il marmo ebbe una definizione ben precisa, roccia calcarea metamorfica con struttura cristallina e tessitura granulare, ed anche il suo impiego è cambiato con l'avvento della trasformazione dei blocchi in lastre. Infatti nei giorni d'oggi, in edilizia, viene prevalentemente impiegato come rivestimento interno ed esterno. Con l'arrivo delle lastre di marmo arrivano anche nuove problematiche, una tra queste è il fenomeno di bowing.

Lo scopo specifico di questo lavoro di tesi è quello di studiare il degrado del marmo, soffermandoci sul fenomeno di bowing correlandolo alle caratteristiche petrografiche del marmo ei n particolare all'abito e alla dimensione dei cristalli. I campioni sono stati sottoposti a cicli termici e di umidità, in modo da simulare in laboratorio le condizioni alle quali sono esposte nel corso della loro messa in opera. Nei diversi step successivi sono state effettuate misure di parametri come porosità, assorbimento acqua, velocità di propagazione dei ultrasuoni, e sono stati correlati alo stato di degrado del marmo. Alla conclusione dei cicli prestabiliti sono state eseguite sui campioni prove distruttive per osservare la variazione delle proprietà fisico-meccaniche.

Analizzando i dati ottenuti si osserva che i provini alterati, rispetto a quelli non alterati, hanno subito un peggioramento delle proprietà meccaniche ed in oltre si è verificato un aumento di porosità con conseguente aumento di assorbimetro d'acqua. Inoltre si osserva il fatto che le lastre campione esposte per 10 anni all'esterno con lo scopo di determinare l'invecchiamento naturale hanno avuto un degrado maggiore rispetto ai campioni invecchiati artificialmente in laboratorio.

1. Il Marmo

Il termine marmo deriva dal greco antico e ha il significato di “pietra splendente”. Il marmo è una roccia che si forma attraverso un processo metamorfico delle rocce sedimentarie come la dolomia ed il calcare. Tale processo determina, al carbonato di calcio presente in tali rocce, una completa ricristallizzazione dando luogo ad un mosaico formato da cristalli di calcite e dolomite. Il marmo non ha tracce della struttura e tessitura delle rocce dalle quali deriva in quanto esse vengono completamente cancellate dall’azione combinata della temperatura e la pressione.

Il marmo calcareo, allo stato puro, dovrebbe essere formato solo da cristalli di calcite e avere una composizione chimica formata per il 56% di ossido di calcio e 44% di biossido di carbonio. Ciò è vero solamente da un punto di vista teorico in quanto nella realtà sono sempre presenti dei componenti estranei chiamati componenti accessori che sono coloro che influiscono sulla colorazione, le tonalità, il disegno, l'alterabilità, ecc. Tali fattori hanno un’importanza notevole nel determinare il valore artistico e commerciale del marmo. Alcuni dei componenti che si possono riscontrare sono quarzo, pirite, magnetite, grafite, feldspati, ossidi di ferro, miche.

I marmi dolomitici, generati da dolomie pure o calcaree, sono costituiti da dolomia ricristallizzata la quale ha un aspetto saccaroide ma solo a certe condizioni di temperatura. Se la temperatura è risulta essere relativamente bassa si ha un fenomeno di dedolomitizzazione con liberazione di calcite, ossido di magnesio e biossido di carbonio, e formazione di marmi a periclasio (MgO), o a brucite [$Mg(OH)_2$]. Se le rocce dolomitiche sono impure si formano, col crescere delle temperature, diversi silicati di magnesio o di calcio e magnesio come talco, diopside, forsterite, serpentino, ecc.

1.1 Microstruttura

La microstruttura è l’abito dei grani, osservabili al microscopio, che costituiscono il marmo (inter-relazioni geometriche, forme e caratteristiche interne). I marmi sono definiti tali se la percentuale di carbonato di calcio risulta essere superiore al 95% altrimenti vengono detti marmi impuri. La tessitura dei marmi è del tipo cristalloblastica e si forma attraverso la crescita contemporanea allo stato solido dei minerali. Tale tessitura e caratterizzata dal fatto che i minerali non hanno forma propria, le superfici di contatto tra i grani non coincidono con le facce cristallografiche e la relazione

tra i minerali non rispecchia una successione di cristallizzazione. Le informazioni sull'evoluzione del processo metamorfico si possono stimare dalla dimensione di cristalli, più sono grandi più è avanzato il processo (Cees W. Passchier, 1995). Se tutti i cristalli hanno all'incirca stessa dimensione la tessitura risulta essere omeoblastica ed i cristalli vengono chiamati idioblasti (presentano cristalli euedrali cioè il minerale è delimitato da superfici regolari) altrimenti se i cristalli presentano dimensioni variabili la tessitura risulta essere eteroblastica ed i cristalli vengono chiamati xenoblasti (il minerale è informe, privo di facce cristalline a causa di un accrescimento turbato da fattori esterni). Nel 1999 Royer-Carfagni, G pubblica sul "*International Journal of Rock Mechanics and Mining Science"* l'articolo "On the Thermal Degradation of Marble" nel quale afferma che le strutture xenoblastiche (allotriomorfo, cristallo che non ha avuto la possibilità di accrescersi liberamente e di conseguenza non ha un proprio abito cristallino) tendono a mostrare una maggiore resistenza al degrado rispetto alle strutture idioblastiche (idiomorfo, cristallo che acquisisce il proprio abito cristallino in quanto ha potuto accrescersi liberamente).

1.2 L'impiego del marmo

Sin dalle prime tappe dell'evoluzione civile l'uomo impiego la pietra per le proprie lavorazioni, infatti alcune scoperte archeologiche hanno portato alla luce le *amigdale,* armi ottenuti dalla lavorazione della selce, risalenti al Paleolitico. Le *amigdale* rappresentano i primi tentativi di lavorazione della pietra da parte del uomo. Con il Neolitico aumenta la tipologia di pietra utilizzata, non più solo selce ma anche l'ossidiana, ofioliti e marmi cristallini. La lavorazione comincia ad essere più elaborata impiegando la tecnica di levigazione. Il primo esempio di cavatura si ritrova in ambiente Egeo dove, a partire da schegge di marmo, furono realizzati idoli cicladici. Le cave vere e proprie vengono riscortate a partire dal V millennio a.C. e venivano impiegate per estrarre pietre per la realizzazione di monumenti legati al culto dei morti come ad esempio Dolmen (Figura 1.2.1) riscontrati in Irlanda oppure i Menhir (Figura 1.2.1) riscontrati in Franci. Le prime sculture sono risalenti a circa 4000 anni fa e furono ottenuti con l'impiego di marmi cristallini.

Figura 1.2.1*: Raffigurazione a sinistra di un Menhir e a destra di un Dolmen*

La grande disponibilità di marmi bianchi o colorati da parte della Grecia favoriscono il suo impiego per arti plastiche e figurative. Al inizio nella Grecia arcaica veniva impiegato il *Poros*, un calcare poroso affiancato da marmo cicladico. Con i marmi pregiati venivano realizzati le mani, piedi, teste e successivamente congiunti alle sculture di *Poros.* In seguito si intraprese un intenso estrazione ed impiego di *marmo imenio* e *marmo pentelico.* Esso veniva impiegato sia per la scultura che per l'architettura e venne largamente esportato ed impiegato a Roma. Un esempio ne è *l'Arco di Tito* (Figura 1.2.2).

Figura 1.2.2: Arco di Tito, Roma

Uno dei primi marmi che fu tagliato in lastre è il *Marmo Proconnesio* nel periodo V secolo a.C. estratto dalla cavatura nell'isola turca Proconnesos. Tali lastre vennero impiegate per il rivestimento del Mausoleo di Alicarnasso, la tomba fatta realizzare da Artemisia per il suo marito Mausolo intorno

al periodo 350 a.C. La sua imponenza fu tale da coniare il termine mausoleo per descrivere grandi tombe monumentali.

Nell'antica Roma le caratteristiche tecniche ed estetiche dei marmi furono molto apprezzati, infatti il marmo fu impiegato ampiamente estendendo il suo impiego per la realizzazione di ville, templi, basiliche, curie e sepolcri come possono testimoniare alcuni dei monumenti osservabili ai giorni d'oggi. Nella storia del marmo i Romani hanno avuto una rilevante importanza siccome il suo impiego divento sempre maggiore. Essi erano grandi importatori, infatti i marmi prelevati furono: il Portasanta (dall'isola di Chio, Grecia), il Numidico (da Simitthus, Tunisia), l'Africano (da Teos, Turchia) e Caristio (da Karystos, Grecia). Siccome l'impiego fu così tanto imponente i Romani decisero di cominciare a ricercare il marmo in zone più vicine portando alla scoperta del grande bacino marmifero di Luni, colonia romana nelle vicinanze della attuale città Carrara, e avviando l'importazione del marmo Lunense. Nel 71 d.C. l'uso de marmo divenne così sfrenato che, esaurite le cave, si cominciarono a rimuoverlo dai monumenti pubblici e ciò porto ad una legge del codice di Giustiniano che proibiva la demolizione dei edifici per estrarre il marmo e mercanteggiarlo. A seguito furono scoperte nuove cave di marmo e a causa della grande richiesta i schiavi i cristiani ed i responsabili di gravi delitti venivano condannati ai lavori forzati.

Con l'arrivo del Medioevo l'impiego dei lapidei ed in particolare dei marmi diminuì drasticamente. Fu impiegato molto nell'arte gotica come si può notare dalla testimonianza dell'Duomo di Milano nel quale fu impiegato il marmo di Candoglia per sviluppare statue, decorazioni interne ed esterne ed il rivestimento esterno. Dal Rinascimento al Neoclassicismo si riprese un impiego sostanzioso del marmo come fonte per le espressioni artistiche.

Ai giorni d'oggi il marmo grazie alla sua lucentezza, al colore, le screziature, la malleabilità nel impiego risulta essere molto utilizzato ed amato dai architetti, artisti e progettisti. Esso risulta essere molto affascinante grazie alla sua resistenza e la manifestazione della sua maestosità nel tempo, e nonostante il cambio delle epoche e delle mode il suo fascino non ne subisce le conseguenze venendo così considerato "senza tempo". Il marmo e da sempre stato nelle montagne ma ha cominciato ad assumere la sua importanza grazie alle opere dell'uomo.

La disponibilità del marmo con il passare del tempo è dovuta all'evoluzione delle tecniche di escavazione. Ai tempi dei Romani si escavava impiegando martelli e scalpelli metallici per formare un taglio a trincea i quali successivamente venivano allargati con l'impiego dei cunei. Con l'avvento

della polvere nera, nel XVIII secolo, e l'impiego delle nuove tecniche con l'impiego di esplosivo le operazioni di scavo furono velocizzati. La vera rivoluzione avviene grazie alle tecniche moderne di taglio con l'impiego di macchinari, che possono lavorare anche in condizioni avverse del terreno, che utilizzano il filo diamantato e lame a catena diamantate.

I marmi, come tipologia di roccia, sono presenti in varie zone del mondo, ma le caratteristiche estetiche, la colorazione e ornamentazione rende ogni tipologia di marmo unico e rappresentativo della zona dalla quale viene estratto.

Il marmo oltre ad essere molto lucente ed elegante è una roccia poco porosa, resistente alle abrasioni, resistente agli urti, poco assorbente e con elevata durata nel tempo. Per ciò risulta essere un materiale molto pregiato e viene impiegato per l'arredamento (piani di lavoro cucine, tavoli, piani per il bagno, vasi, camini, etc.) e nell'ambito edilizio può essere utilizzato per gli elementi strutturali di un edificio e per i rivestimenti sia interni (pavimenti, rivestimenti di pareti, scale) che esterni (facciate).

2. Fenomeni di degrado nei materiali lapidei

2.1 Fenomeni di degrado e alterazione

I fenomeni di degrado e alterazione vengono classificati secondo la normativa UNI 11182 la quale indica le diverse forme della loro manifestazione e permette così la determinazione dello stato di conservazione dei materiali lapidei. Tali fenomeni sono successivamente descritti:

Alveolizzazione (Figura 2.1.1a): processo di erosione che si manifesta tramite la formazione di cavità sulla superficie della pietra.

Colatura (Figura 2.1.1b): è un fenomeno di deposito trascinato e/o solubilizzato dall'acqua, e si manifesta come un insieme di tracce parallele con direzione verticale.

Crosta (Figura 2.1.1c): e un fenomeno di alterazione dello strato superficiale del materiale lapideo che si presenta come una pellicola sottile, uniforme e dura.

Deformazione (Figura 2.1.1d): è un degrado che interessa principalmente lastre lapidee di spessore limitato. Tale fenomeno riguarda l'intero spessore del materiale e si manifesta come variazione della sagoma o della forma.

Degradazione differenziale (Figura 2.1.1e): tale fenomeno si manifesta come perdita selettiva di materiale dalla superficie e si evince in materiale formati da una tessitura e composizione eterogenea

Deposito superficiale (Figura 2.1.1f): consiste in un accumulo, sulla superfice, di materiali estranei di varia natura come polvere, cera, cemento, resina di pinacee, nidi di insetti, guano, terriccio, ecc.

Distacco (Figura 2.1.1g): il termine distacco si sua per definire la soluzione di continuità tra strati di materiale

Efflorescenza (Figura 2.1.1h): e un fenomeno di deposizione dei Sali sulla superficie dei manufatti lapidei.

Erosione (Figura 2.1.1i): consiste nella asportazione di materiale dovuto a processi di natura diversa.

Fratturazione o fessurazione (Figura 2.1.1j): si manifesta con la formazione di soluzione di continuità nel materiale e che può implicare lo spostamento reciproco delle parti.

Graffito vandalico (Figura 2.1.1l): si intende qualsiasi apposizione di vernice colorata e incisioni che danneggiano la superficie dei materiali.

Incrostazione (Figura 2.1.1m): si definisce come deposito stratiforme compatto e generalmente aderente al substrato

Macchia (Figura 2.1.1n): e un fenomeno di alterazione che si manifesta con la pigmentazione localizzata sulla superficie del manufatto.

Mancanza (Figura 2.1.1o): caduta o perdita di elementi tridimensionali di un manufatto lapideo come per esempio angoli di lastre o di blocchi.

Patina (Figura 2.1.1p): e un'alterazione che si manifesta come variazione della colorazione originale della superficie lapidea.

Pellicola (Figura 2.1.1q): è uno strato superficiale trasparente o semitrasparente di sostanze coerenti fra loro ed estranee al materiale lapideo.

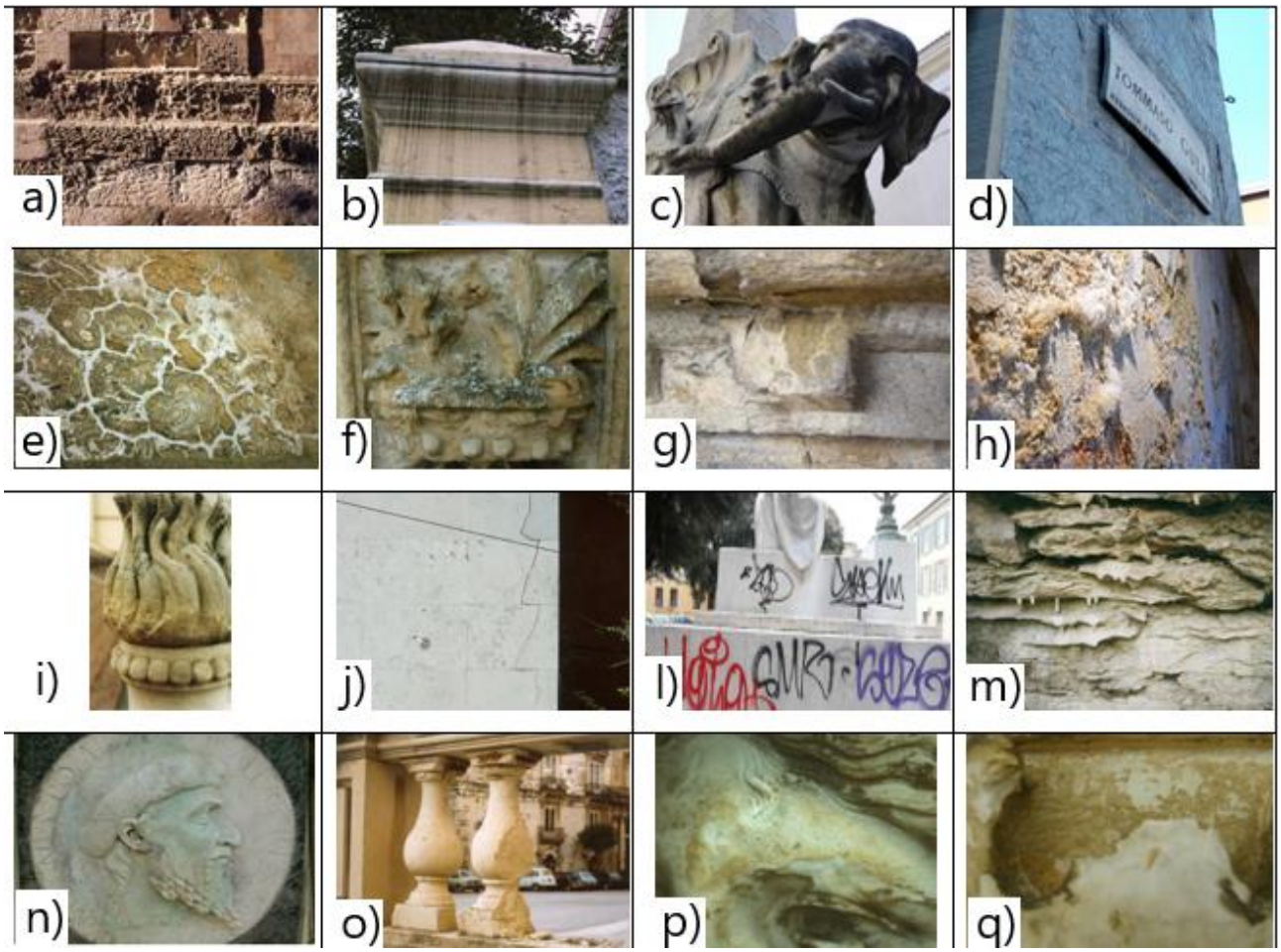


Figura 2.1.1 Rappresentazione dei fenomeni di degrado secondo la normativa UNI 11182

2.2 Le principali cause di degrado

Ogni materiale posto in un ambiente con condizioni di pressione e temperatura diverse da quelle alle quali si è formato subisce dei cambiamenti delle proprie caratteristiche per raggiungere le nuove condizioni di equilibrio.

Il degrado di un materiale è un mutamento dell'equilibrio il quale comporta un peggioramento delle sue caratteristiche sotto il profilo conservativo.

Degrado fisico

Il degrado fisico riduce la resistenza meccanica del materiale, portando alla de coesione, alla disgregazione al distacco dei singoli grani (AGI,1960; Whitten e Brooks, 1972). Tale degrado e da attribuire prevalentemente a quattro fattori:

Stress termico: l'escursione termica produce uno stato di tensione all'interfaccia fra i grani di calcite causando un progressivo danneggiamento nel materiale portando allo sviluppo di incrinature intergranulari. In presenza di carichi termici ciclici giornalieri, dovuti ad esempio ad escursioni giornaliere di temperatura, si sviluppano nel materiale valori oscillanti di tensione e di deformazione. L'accumulazione di deformazioni permanenti porta a una progressiva decoesione dei grani di calcite. Per di più, siccome ogni cristallo minerale è caratterizzato da una dilatazione termica specifica, le variazioni volumetriche differenziali dei singoli minerali componenti la roccia causano sollecitazioni meccaniche che comportano la disgregazione del materiale (Royer-Carfagni (1999); Siegesmund *et al.*, 2018).

Gelo – disgelo: Il degrado provocato da cicli gelo - disgelo si osserva nelle zone dove le temperature oscillano attorno allo zero gradi centigradi, ha inizio sulla superficie esterna dei lapidei e con il passare del tempo si propaga fino in profondità. Il fenomeno avviene in condizioni favorevoli di umidità e in presenza di pori aperti saturi d'acqua, la quale congelando aumenta il proprio volume del 9% dando origine a delle tensioni interne con le pareti dei pori comportando un indebolimento meccanico del materiale (P. Marini (1994); Winkler (1994)).

Pioggia e vento: La pioggia battente su una superficie esercita un'azione corrosiva sul carbonato di calcio costituente il materiale lapideo, dovuta alla presenza di acidi formatisi nelle atmosfere inquinanti tipiche dei centri urbani. L'azione del dilavamento da pioggia provoca l'erosione della

superficie. Il contributo principale dell'azione del vento alla penetrazione dell'acqua all'interno delle matrici lapidee e dato dalla sua capacità di spingere la medesima a contatto con la parete (Winkler (1994)).

Cristallizzazione Sali solubili: Il processo di cristallizzazione è un fenomeno di passaggio di fase: i sali passano da dalla fase disciolta in un solvente, nel nostro caso acqua, ad una fase solida formando delle strutture cristalline. La cristallizzazione di sali solubili porta ad un aumento del loro volume generando tensioni di tipo meccanico sulla struttura lapidea.

La cristallizzazione salina si può manifestare come:

- Efflorescenze, se la velocità di evaporazione risulta essere minore del tasso di migrazione delle soluzioni. In questo caso i sali cristallizzano sulla superficie esterna dando origine a dei aloni bianchi.
- Sub – efflorescenza se la velocità di evaporazione risulta essere maggiore del tasso di migrazione delle soluzioni. In questo secondo caso i sali cristallizzano nella parte interna e di conseguenza causano esfoliazione e distacco di materiale lapideo.

Degrado chimico

Coinvolge processi chimici, i quali dipendono dalla presenza di soluzioni e dalle sue caratteristiche, che provocano la formazione di minerali secondari a partire da minerai primari. I fenomeni che maggiormente influiscono sul degrado chimico sono successivamente descritti:

Inquinanti atmosferici: l'aggressione chimica, dovuta all'atmosfera inquinate, porta ad un cambiamento nella natura del materiale. L'inquinante atmosferico deriva per lo più da centrali termoelettriche e di riscaldamento, traffico veicolare e processi industriali i quali generano inquinanti aeriformi aggressivi per il marmo quali CO2, SO_2.

Dissoluzione: è un processo che porta alla formazione di una soluzione liquida, miscuglio omogeneo di due o più componenti, che avviene solitamente attraverso lo scioglimento di una sostanza allo stato solido ($Ca(HCO_3)_2$) in una sostanza liquida (H_2O).

Ossidazione: Reazione chimica che comporta la perdita di elettroni dagli orbitali esterni degli atomi. La reazione avviene tra l'ossigeno disciolto in acqua e il ferro rilasciato dall'attacco dei silicati dando origine a ematite o limonite.

Idratazione: È un caso particolare di solvatazione nella quale il solvente viene rappresentato dall'acqua. In tale processo gli anioni e i cationi sono circondati, indebolendo in tale modo le forze attrattive di Coulomb, e portati in soluzione dalle molecole dell'acqua formando ioni idrati. Il processo di idratazione comporta l'aumento di volume del 62% comportando tensioni e rottura del materiale lapideo.

Solfatazione: è un fenomeno degenerativo a seguito del contatto da parte dei litoidi con i sali derivanti dall'acido solforico. I solfati sono considerati pericolosi in quanto hanno la capacità cristallizzare con diverse quantità d'acqua, ciò comporta un aumento del proprio volume causando problemi di distacco e decoesione dei materiali lapidei. Inoltre, il solfato di calcio risulta essere facilmente dilavabile dall'acqua.

Idrolisi: si tratta di un processo di rottura del reticolo dei silicati con rilascio di cationi che vengono messi in soluzione. Il residuo rimasto (Al, Fe, Si) si unisce all'acqua per formare minerali argillosi e idrossidi di Fe e Al.

Croste nere: sono delle incrostazioni composte da agglomerati solidi e da particelle semisolide. La natura di tali particelle dipende dall'ambiente e dall'esposizione del manufatto. Lo spessore varia da 0,5 a 3 mm, e si materializzano sulle superfici esposte all'inquinamento atmosferico e sottoposta ad un intenso dilavamento delle acque piovane.

Degrado biologico

Per degrado biologico si intende un degrado che, seppur causato da fattori chimici o fisici, è innescato da organismi viventi (biodeteriogeni), presenti in tutti gli abitati inclusi i più ostili, che colonizzano le superfici dei materiali. I biodeteriogeni si dividono in due categorie:

Biodeteriogeni autogeni sono dei microorganismi animali o vegetali che traggono il carbonio di cui hanno bisogno sinterizzare le molecole organiche necessarie alle proprie funzioni vitali dall'atmosfera: batteri, alghe, muschi, licheni, piante superiori.

Biodeteriogeni eterotrofi sono dei microorganismi animali o vegetali che traggono il carbonio necessario per le loro funzioni vitali da altri composti organici: fughi, eumiceti, attinomiceti, uccelli.

Il degrado biofisico e biomeccanico è dovuto alle forze e alle pressioni esercitate da radici ed ife che si insediano nelle fessure e nei cretti delle pietre mentre il degrado biochimico e legato a processi nutritivi o metabolici di microorganismi capaci di produrre degli acidi di tipo organico o inorganico.

2.3 Il fenomeno del bowing nel marmo

Dal punto di vista del degrado la calcite, è caratterizzata da coefficienti di dilatazione differenti tra l'asse longitudinale e quello perpendicolare. Secondo gli studi pubblicati in "On the Thermal Degradation of Marble" (Royer-Carfagni (1999)) si dimostra che i marmi calcitici, sottoposti ad una temperatura compresa tra i 40° ed i 50° C, sono maggiormente soggetti alla decoesione intergranulare rispetto ai marmi dolomitici. Ciò è dovuto alla loro differente struttura dei pori e alle caratteristiche cristallografiche e mineralogiche. Tale anisotropia risulta essere la causa principale della manifestazione del fenomeno di bowing.

Il fenomeno bowing è spesso un problema per gli edifici di nuova costruzione, dove le lastre di marmo utilizzate nelle facciate sono solitamente molto sottili e presentano un elevato rapporto di snellezza. L'invecchiamento delle lastre di marmo impiegate nella costruzione è un fenomeno correlato alle proprietà intrinseche della pietra (composizione mineralogica, tessuto, struttura, ecc.) e alle condizioni di utilizzo (sistemi di ancoraggio, parametri climatici). Nel caso del marmo, esposto ad intemperie, il bowing risulta uno dei fenomeni più comuni di degrado ed è correlato alla perdita di resistenza meccanica del manufatto. Il fenomeno di bowing nel marmo è stato studiato sin dal 1800 quando Repetti ha confrontato la deformazione di lastre sottili di marmo con la deformazione di pannelli di legno delle stesse dimensioni, e nel 1892 quando Salmoiraghi ha svolto i primi studi sul fenomeno di bowing con riferimento ai materiali da costruzione. In seguito ci sonno state altre ricerche svolte da parte di Barsotelli et al. (1998), Cantisani et al. (2000), Molli et al. (2000); Akesson et al. (2006); Grelk et al. (2007); Siegesmund et al. (2008); Marini and Bellopede (2009); Shushakova et al. (2011); Andriani e Germinario (2014); Bellopede et al. (2015), le quali hanno mostrato una correlazione tra la microstruttura e il potenziale di rapido deterioramento. Negli ultimi anni, il problema del bowing del marmo è diventato sempre più un problema di sicurezza. Le lastre di marmo di facciata con un elevato rapporto di snellezza, dopo l'installazione, possono raggiungere rapidamente un elevato livello di degrado con una presunta tendenza esponenziale. Per affrontare tale problema all'inizio del 2000, fu avviato un progetto sulla durabilità del marmo per affrontare problematiche legate al rivestimento degli edifici con l'impiego di lastre di marmo sottili. Il progetto

Europeo, TEAM, è iniziato nel 2000 e ha proseguito per 5 anni includendo studi su oltre 100 tipi di marmo e 200 edifici. Nel progetto sono stati condotti studi su variazioni di temperatura e umidità, ed a conclusione del progetto team è stato proposto un metodo di prova che il metodo di prova mira a riprodurre in laboratorio il fenomeno del bowing su provini di marmo. La temperatura massima nella camera climatica è 80 ° C mentre la temperatura dei campioni sarà diversa a causa del colore (ad esempio un marmo bianco avrà una temperatura compresa tra 55 - 60° C). Al comitato di standardizzazione europeo che si occupa di pietre naturali: pietre naturali CEN TC 246. (EN 16306: 2013). La norma europea EN 16306 prevede anche la metodologia denominata AGA – Adjiacent Grain Analysis per dare una rapida descrizione della microstruttura del marmo indicativa correlata alla sua tendenza al piegamento.

Figura 2.3.1: Esempio del fenomeno di Bowing
Fonte: Siegesmund S. et al, 2008

2.3.1 I casi di bowing in rivestimenti di facciata in marmo

Negli ultimi anni, i criteri estetici sono predominanti rispetto ai criteri strutturali e alla conoscenza dei materiali lapidei impiegato, ciò ha comportato utilizzo di rocce per rivestimento di facciate esterne degli edifici che, dopo alcuni anni, hanno evidenziato problemi strutturali. Molti di questi edifici sono stati oggetti di studio, uno tra questi è il Teatro Statale di Darmstadt (*Menningen J. - Siegesmund S. et al (2017))* (Figura 2.3.1.1).

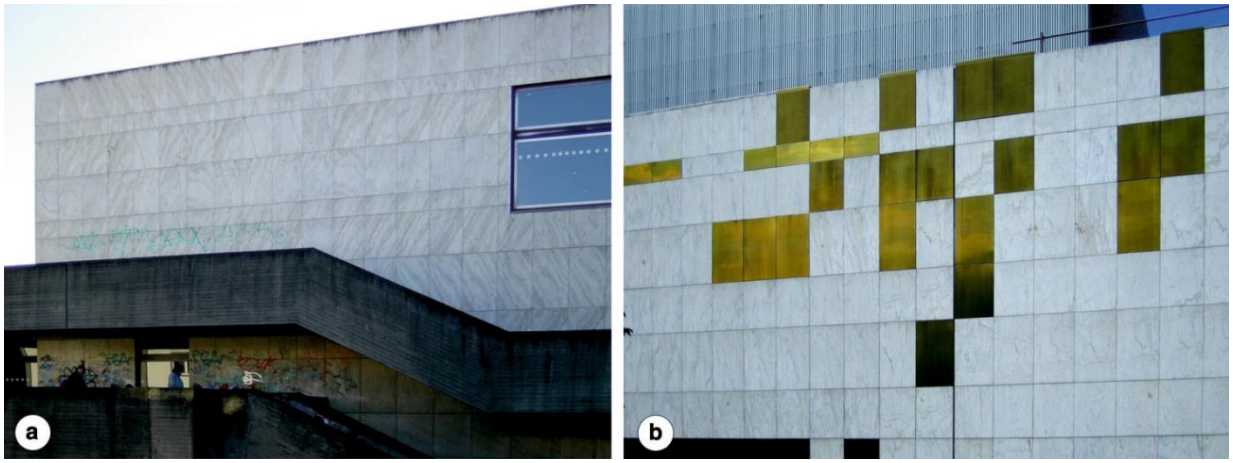


Figura 2.3.1.1: a) Facciata in marmo del Teatro di Stato di Darmstadt prima della ristrutturazione nel 2002. b) Vista dettagliata della facciata rivestita con marmo di Estremoz e rimpiazzi fatti di panello di ottone.
Fonte: Menningen J. - Siegesmund S. et al, 2017

L'edificio di otto piani, costruito nel 1972, ha una lunghezza di 180 m (direzione esto - ovest) e una larghezza di 95 m (direzione nord – sud). La facciata è ventilata e isolata termicamente. Il Teatro Darmstadt è rivestito con panelli di marmo di Estremoz con dimensioni variabili dei panelli ma dello stesso spessore di 3 cm. Il numero totale di lastre di marmo impiegate per il rivestimento sono all'incirca 2200. Il Rosa di Estremoz impiegato ha una grana media pari a 0,43 mm, con presenza di venature di colore grigio e marroncino le quali definiscono la foliazione. La foliazione gioca un ruolo importante in quanto risulta essere una debolezza dal punto di vista meccanico e ha importante influenza sulla proprietà della roccia. Per tutti i pannelli della facciata, la foliazione mostra un orientamento relativamente uguale, cioè verticale rispetto alle superfici del pannello, ma orientata parallelamente all'asse lungo di ogni panello. Le fessure che si formano (Figura 2.3.1.2) sono di dimensioni e direzioni variegate e spesso si riempiono di materiale che ha un diverso grado di alterazione termica.

Figura 2.3.1.2: Danni osservati nel rivestimento di marmo del Teatro di Stato: a) rottura in corrispondenza del sostegno, b) pannello deteriorato dagli agenti atmosferici, c) esempio di piegamento concavo e d) rottura di un angolo del panello
Fonte: Menningen J. - Siegesmund S. et al, 2017

Le lastre sottili che ricoprono il Teatro Darmstadt sono caratterizzate da un'incurvatura sia concava che convessa, anche se il fenomeno di bowing convesso è predominate. La curvatura ha valori bassi che si aggirano sui 3 mm/m per la maggioranza dei pannelli, soro raramente supera il valore di 5 mm/m (Figura 2.3.1.3).

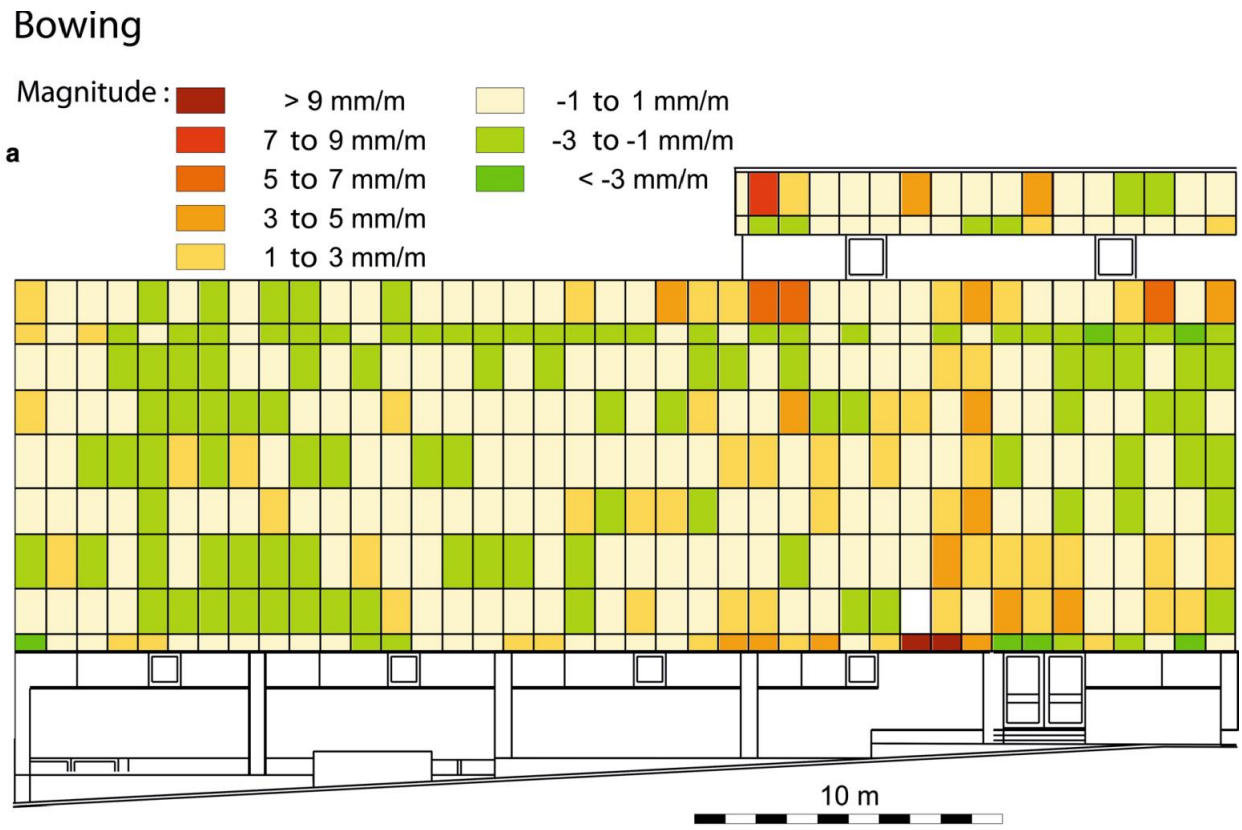


Figura 2.3.1.3: Mappatura del fenomeno di Bowing della facciata STD (sud)
Fonte: Menningen J. - Siegesmund S. et al, 2017

Un altro edificio molto studiato, sempre dalla Germania, è L'Oeconomicum (OEC) dell'Università di Goettingen (Siegesmund S. et al (2008)). L'edificio di 3 piani e forma rettangolare ha un'altezza 13 m, lunghezza di 83 m (direzione nord- sud) e una larghezza di 55 m (direzione est-ovest). Tutte le facciate sono state rivestite con lastre di marmo chiare o scure tutte della stesa dimensione (lunghezza 128 cm, larghezza 67 cm e spessore 3 cm). Il numero totale di lastre di marmo impiegate per il rivestimento stono state 1556.

Figura 2.3.1.4: Vista della facciata dell'Oeconomicum
Fonte: Siegesmund S. et al, 2008

Il marmo impiegato per il rivestimento dell'Oeconomicum è il marmo di Peccia proveniente dalla Svizzera. È un marmo a grana grossa ed è costituito principalmente da una matrice calcitica biancastra con presenza di venature brunastre o grigiastre. Le vene definiscono la foliazione. Si può notare una correlazione tra le fratturazioni e il livello di bowing. Maggiore è l'effetto del bowing più fratture si incontrano.

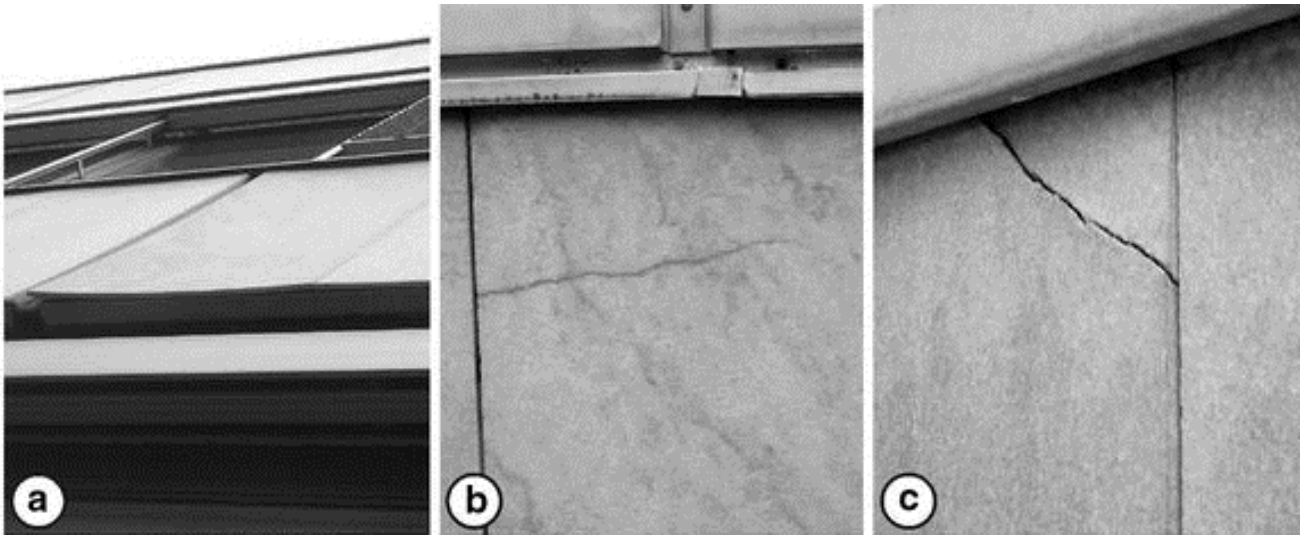


Figura 2.3.1.5: a) inarcamento concavo del marmo, b) formazione di fessure, c) frattura accentuata in corrispondenza dell'angolo.
Fonte: Siegesmund S. et al, 2008.

Le lastre ricoprenti l'edificio mostravano un'accentuata curvatura concava verso l'interno ad eccezione della facciata est dove la curvatura e risultata convessa. Il grado di bowing variava in funzione alla facciata, con valori più elevati riscontrati sulla facciata est (mediamente 6,8 mm/m) e valori decisamente più bassi sulle altre facciate (mediamente 1,5 mm/m).

3. Prove di laboratorio

3.1 Valutazioni riguardanti la porosità dei marmi analizzati

La porosità risulta essere uno dei parametri più rilevanti nel ambito del degrado del marmo in quanto rappresenta la quantità di microfratture presente al suo interno. Tale parametro viene definito come il rapporto fra il volume occupato dai vuoti e il volume totale di un certo campione di marmo.

$$n = \frac{V_{vuoti}}{V_{totale\ marmo}}$$

Il valore della porosità, solitamente rappresentata dalla lettera "n", può variare da 0 a 1. Il valore 0 corrisponde ad un campione privo di vuoti mentre il valore 1 rappresenta un campione ipotetico formato interamente da vuoti. Solitamente il valore di porosità viene espresso in forma percentuale con una variazione compresa tra 0% e 100%.

Un altro modo per rappresentare la porosità e attraverso l'indice dei vuoti "e" il quale viene definito come il rapporto fra il volume dei vuoti di un campione ed il volume della frazione solida del medesimo campione.

$$e = \frac{V_{vuoti}}{V_{solido}}$$

A differenza della porosità l'indice dei vuoti assume valori superiori ad 1. Ciò si verifica quando il volume dei vuoti e maggiore del volume della parte solida

Siccome sia "e" che "n" rappresentano lo stesso parametro attraverso i seguenti passaggi si dimostra la relazione fra di essi:

considerando che

$$V_{totale\ marmo} = V_{vuoti} + V_{parte\ solida}$$

dall'equazione

$$\frac{1}{n} = \frac{V_{totale\ marmo}}{V_{\ vuoti}} = \frac{V_{vuoti} + V_{parte\ solida}}{V_{vuoti}} = 1 + \frac{1}{e} = \frac{1+e}{e}$$

si ricavano le seguenti relazioni

$$n = \frac{e}{1+e} \qquad e = \frac{n}{1-n}$$

Riuscendo ad esprimere in tale modo la porosità in funzione del indice dei vuoti e viceversa. Essendo entrambi rapporti tra volumi sia l'indice dei vuoti che la porosità risultano essere adimensionali.

Gli spazi vuoti presenti al interno di un manufatto possono essere suddivisi in tre tipologie: spazi vuoti isolati che non comunicano tra di loro, spazi vuoti fra di loro comunicanti ma di dimensioni piccole da non poter di fatto essere attraversati dall'acqua ed in fine spazi vuoti intercomunicanti e di dimensioni tali da poter permettere la circolazione di acqua al loro interno. Questi ultimi hanno un ruolo importante in quanto l'acqua al loro interno e soggetta a fenomeni fisici e chimici. Siccome hanno un ruolo importante vengono rappresentati dal parametro n_e chiamato porosità efficace, e definito come il rapporto tra il volume dei vuoti intercomunicanti ed il volume totale del campione.

$$n_e = \frac{V_{vuoti\ comunicanti}}{V_{totale}}$$

La porosità può derivare dal processo che ha generato la roccia, ed in questo caso viene chiamata primaria, oppure può nascere a seguito di variazioni di tipo fisico, chimico o meccanico in seguito alla formazione della roccia, ed in tal caso viene chiamata secondaria.

I fattori che condizionano la porosità delle rocce sono:

- Granulometria ovvero la dimensione dei granuli costituenti la roccia, la porosità risulta maggiore se i granuli che costituiscono il sedimento sono all'incirca della stessa dimensione invece si riduce notevolmente se si ha una curva granulometrica più variegata.
- Impacchettatura dei grani ovvero la disposizione tridimensionale dei grani. L'esempio più classico risulta essere l'impiego delle sfere, che simulano le particelle, al interno di un contenitore rettangolare. Se la disposizione e di tipo cubica la porosità risulta essere del 48% invece se la distribuzione è romboedrica la porosità risulta avere un valore di 26%.

Nel caso delle rocce carbonatiche le trasformazioni chimiche, come dissoluzione e la successiva concrezione dei carbonati, avvenute a seguito alla deposizione dei sedimenti hanno una grande influenza sulla porosità.

Per quanto riguarda i processi di misura della porosità si distinguono in metodi diretti e indiretti.

I metodi diretti esprimono la porosità effettiva e i più frequenti sono quelli per saturazione e misurazione ottica. Nel primo viene misurato il peso del campione essiccato, viene immerso nell'acqua per un certo periodo di tempo e successivamente ripesato. La differenza tra i due pesi risulta essere il volume dei pori. Per quanto riguarda la misurazione ottica viene presa una sezione sottile del campione, viene esaminata al microscopio e, in maniera diretta, viene determinata la superfice porosa.

I metodi indiretti invece esprimono la porosità totale, cioè il volume dei pori comunicanti ed i pori non comunicanti, attraverso delle misure di proprietà fisiche del materiale che possono essere correlati ad essa. Uno dei metodi è quello ad ultrasuoni il quale sfrutta la velocita di propagazione delle onde nel solido per stimare la porosità totale.

3.2 Misure di porosità

3.2.1 Total Open Porosity mediante analisi immagine

Il metodo d'analisi d'immagine ha l'obiettivo di determinare la porosità ottica totale (Total Optical Porosity, TOP). Risulta essere un metodo efficace e abbastanza veloce e viene effettuato attraverso l'impiego del programma ImageJ ed in particolare con l'aiuto della estensione, realizzata da Grove and Jerram, chiamata jPOR. Per applicare tale metodo è necessario impiegare sezioni sottili impregnate con resina e blu di metilene. Il software ImageJ e l'estensione jPOR sono scaricabili gratuitamente dal internet ed inoltre sono intuitivi e di facile utilizzo.

Per quanto riguarda il campione non alterato si ricava una sola sezione sottile, siccome il marmo non alterato dovrebbe avere all'incirca la stessa distribuzione della porosità in tutto il suo volume. Per i campion degradati artificialmente e sottoposti all'invecchiamento naturale, si ricavano 5 sezioni ricavate secondo lo schema riportato in Figura 10. La parte "Alto" indica la superfice esposta al test e a partire da tale superfice vengono ricavale le sezioni parallele al piano di esposizione P1 parte superiore del provino, P2 parte intermedia del provino, P3 parte inferiore del provino. Le sezioni T1 e T2 sono ricavate lungo la direzione perpendicolare alla superfice di esposizione rispettivamente nella porzione laterale nella parte centrale del provino.

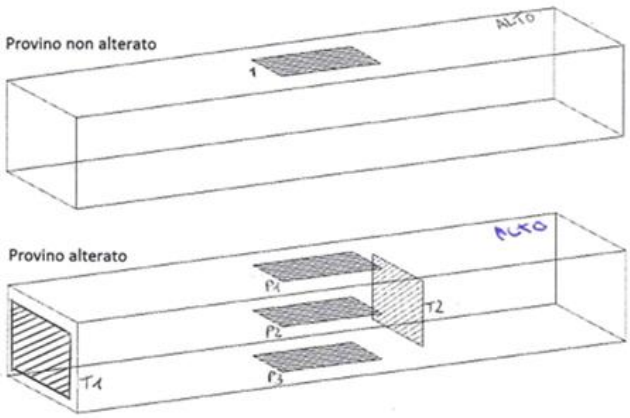


Figura 3.2.1.1: Schema del ricavo delle sezioni sottili dalle diverse porzioni del provino

Le sezioni sottili hanno tutte le stesse dimensioni pari a 21.5x35.5 mm e hanno un spessore di circa 30 µm.

Il processo per ricavarle è il seguente:

- aggiunta del 5 % di blu di metilene ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) in una dose sufficiente resina tale da consentire la completa immersione della faccia del campione da cui verrà ricavata la sezione sottile;
- immersione del campione di marmo alterato nel preparato e sottoposizione al vuoto (per forzarne l'impregnazione);
- l'operazione viene ripetuta almeno 3 volte effettuando degasaggio e nuovamente vuoto spinto;
- la lastrina sottile di marmo ricavata dopo questo trattamento subirà le normali operazioni di impregnazioni ripetute sotto vuoto con resina epossidica (sempre colorata con il blu) per riempire eventuali cavità di dimensioni "discrete" e successivo incollaggio al vetrino con un'altra resina epossidica specifica per questo scopo ed anch'essa colorata.

Una volta che si hanno le sezioni sottili si passa all'osservazione al macroscopico e successivamente si passa all'acquisizione delle immagini digitali che in seguito andranno analizzate. Viene impiegato il microscopio Leica MZ60 (Figura 3.2.1.2), con uno zoom 4x. Non viene impiegato il microscopio, siccome si è osservato che al microscopio non vengono evidenziate le informazioni date dalla colorazione blu della resina.

Figura 3.2.1.2: Microscopio ottico Leica

Le fotografie vengono scattate attraverso la combinazione del microscopio con una macchina fotografica Panasonic Lumix GF6. Per migliorare l'acquisizione delle immagini si impone una luminosità della macchina fotografica pari a +3 e sotto la sezione sottile si mette un foglio bianco. In questo caso è stato impiegato un foglio a quadretti di dimensione di 0,5mm. I quadretti sono stati numerati da uno a dieci e le acquisizioni vengono fatte nella posizione sottostante al numero. Questa scelta è stata fatta per migliorare la rappresentatività del campione acquisendo 10 foto in 10 punti (quadratini) diversi della sezione.

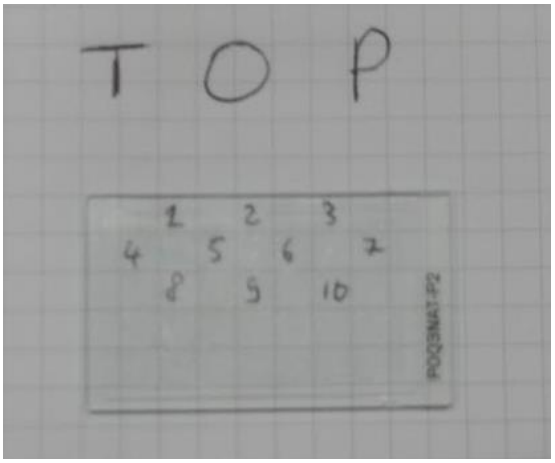


Figura 3.2.1.3: Disposizione delle acquisizioni effettuate per ogni campione

Nelle immagini digitali che si ottengono si osserva la resina blu che rappresenta le microfratture formate tra i grani a seguito dell'alterazione (Figura 3.2.1.4).

Figura 3.2.1.4: Esempio immagine acquisita con la macchina fotografica Lumix GF6

Tali immagini vengono successivamente pre-elaborate con l'utilizzo di software che permette di editare le immagini. Il procedimento serve per migliorare il contrasto e per trasformare l'immagine acquisita in 24 bit in un'immagine a 8 bit e separare il colore blu di metilene in un'unica classe. In questo caso viene impiegato il programma gratuito e facilmente scaricabile da internet IrfanView.

Dopo i vari passaggi le immagini convertite in 8 bit vengono analizzate con il programma ImageJ e in particolare con l'estensione jPOR. Caricando l'immagine in formato .bmp e seguendo alcune semplici istruzioni si selezionano tutte le porosità, rappresentate in rosso, e iene calcolata la porosità come percentuale di pixel colorata rispetto ai pixel totali caratterizzanti l'immagine.

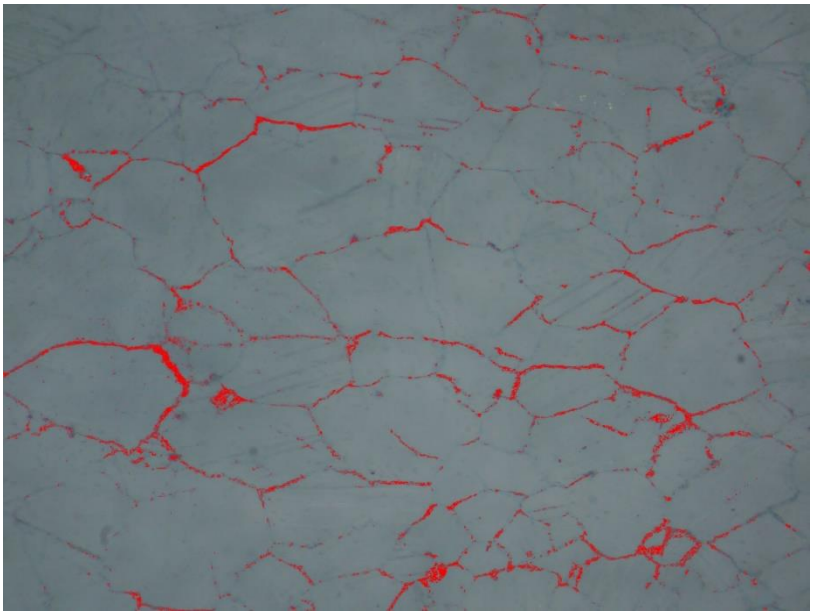


Figura 3.2.1.5: Esempio immagine elaborata con IrfanView evidenziando la porosità

3.2.2 Assorbimento d'acqua con spugna di contatto

La prova di assorbimento d'acqua con l'impiego della spugnetta di contatto può essere applicato sia sul campo che in laboratorio. Essa viene utilizzata per determinare la capacità di assorbire l'acqua da parte di una superficie lapidea in seguito al contatto con una spugnetta imbibita d'acqua per un tempo prestabilito che varia tra 1-3 minuti.

Il metodo è definito nella norma Italiana UNI 11432 del 2011 e prevede l'impiego di una Spugna "Spontex Calypso" in fibre naturali con diametro nominale di 55 mm, un contenitore "*Contact Plate" di forma* circolare in plastica, una bilancia con precisione di almeno 0,01g, una siringa e un cronometro.

Figura 3.2.2.1: Strumenti di misura impiegati nella prova di assorbimento d'acqua con l'ausilio spugna di contatto

Come prima cosa viene determinato il peso secco attraverso la pesatura della spugna assieme al contenitore. Successivamente viene imbibita d'acqua con l'impiego della siringa facendo attenzione a dosare la quantità d'acqua in maniera opportuna. Una volta imbibita, la spugnetta viene posta nel coperchio del contenitore e viene pesata assieme per determinarne il peso umido iniziale P_i. In seguito la spugnetta viene posata sulla superficie della lastra di campione e viene esercitata una

pressione costante sul coperchio per 60 secondi. Passati i 60 secondi la spugnetta assieme al coperchio viene ripesata e così si determina il peso umido finale P_f.

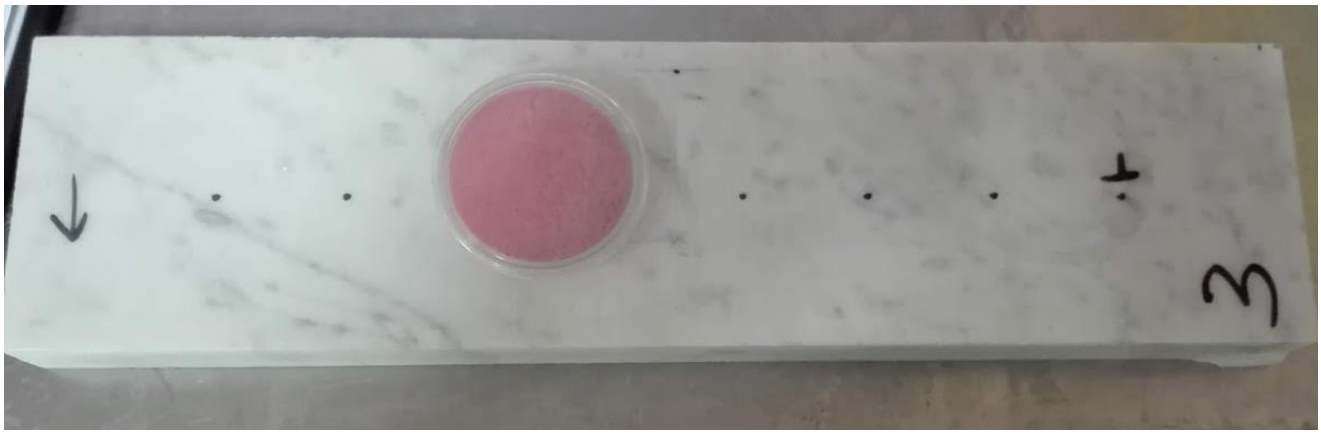


Figura 3.2.2.2: Applicazione della spugnetta sul campione di marmo per ottenere l'assorbimento superficilae

La quantità d'acqua assorbita (WA) viene determinata attraverso il seguente calcolo:

$$WA = \frac{P_i - P_f}{A * t}$$

Dove "P_i" e "P_f" sono rispettivamente peso umido iniziale e finale della spugnetta espressi in g, "A" è la superficie di contatto della spugna in cm^2 mentre "t" è il tempo di contatto della spugnetta con la lastra in secondi. Tale prova viene eseguita tre volte, in tre posizioni diverse, su ogni lastra. Per quanto riguarda l'assorbimento d'acqua viene espresso in $g/(cm^2*s)$.

3.2.3 Assorbimento d'acqua

Il metodo viene effettuato per determinare la capacita di assorbimento dell'acqua del campione di marmo studiato. L'esecuzione della prova viene effettuata secondo il procedimento dettato dalla normativa UNI EN 13755/2001.

L'assorbimento d'acqua (Ab), per ogni campione, viene espresso in percentuale e vien calcolato attraverso la seguente formula.

$$A_b = \frac{m_s - m_d}{m_d} * 100$$

Per determinato il peso secco m_d, i campioni vengono inseriti nel forno per l'essicamento ad una temperatura di 70° C. I campioni restano nel forno per 24h e successivamente viene fatta la prima pesata e viene segnata. Le pesate successive vengono fatte ogni 24h fino a quando non si raggiunge una massa costante. La massa viene considerata costante quando la variazione di peso, tra una pesata e l'altra non varia più del 0,1%. In seguito i provini vengono estratti dal forno, messi in un essiccatore in vetro (Figura 3.2.3.1) fino a quando non si raffreddano e successivamente pesati.

Figura 3.2.3.1: Essiccatore in vetro impiegato per assorbire l'umidita del provino prima della pesata

Una volta pesati i provini vengono messi all'interno di contenitori in plastica, lasciando una distanza tra un provino e l'astro di almeno 15 mm. Il riempimento d'acqua avviene in maniera regolare. Al inizio, cioè al tempo $t_0 = 0$, il recipiente viene riempita fino a metà dell'altezza dei provini. Trascorsi 60 minuti, cioè al tempo t1=t0+60 min, viene aggiunta altra acqua fino a raggiungere un'altezza dei provini pari a tre quarti. Infine, dopo altri 60 min, cioè al tempo t2= t0+120, viene aggiunta altra acqua fino a sommergere i provini con 25 mm d'acqua.

Figura 3.2.3.2: Immersione completa dei provini nella fase di saturazione per ottenere l'assorbimento d'acqua

I campioni vengono lasciati in acqua per 48h, dopo di che vengono estratti, asciugati velocemente con un panno, per togliere l'acqua di gocciolamento e pesati per determinare la massa. Anche in questo caso, come nel caso del essicamento, si fanno le misurazioni dei pesi ogni 24h fino al raggiungimento di una massa costante. Tale massa rappresenta la massa satura m_s del campione.

3.2.4 Porosità aperta

Per determinare la porosità aperta dei campioni viene eseguita la prova secondo le raccomandazioni della normativa EN 1936/2006. Prima di iniziare la prova i provini vengono messi nel forno ad una temperatura di 70° C fino al raggiungimento della massa costante che coincide con la massa secca del provino md. Il procedimento è analogo a quello adottato nella prova di assorbimento d'acqua. Una volta determinata la massa secca i provini vengono posto dentro un contenitore cilindrico, collocato a sua volta sotto una campana di vetro. Grazie ad una pompa a vuoto, al interno della campana viene eseguita la depressurizzazione fino ad arrivare a una depressione di circa 2kPa. Tale pressione viene mantenuta per circa due ore e serve per togliere l'aria presente nei pori dei campioni. Passate le due ore viene introdotta all'interno del contenitore dell'acqua demineralizzata ad una temperatura di 20°C in modo da sommergere completamente i campioni testati. La pressione viene mantenuta a 2kPa e la velocita di riempimento deve essere tale da impiegare almeno 15 minuti per immergere completamente i campioni. In seguito viene effettuato un procedimento di depressurizzazione alternata per togliere i restanti residui di aria presenti nei pori e viene riportata la pressione atmosferica all'interno della campana. I provini vengono lasciati immersi per 24 ore.

Figura 3.2.4.1: Campana, contenitore dei provini e pompa a vuoto per determinazione della porosità aperta.

Passate le 24 ore si prelevano i provini e per ciascuno di essi si determina il peso immerso ed il peso saturo. Per la determinazione del peso immerso viene utilizzata una bilancia Duroni Orma model bc la quale, nel piano sottostante, per pesata idrostatica; dotata dunque nella parte inferiore di dispositivo portaprovini per pesate in acqua. Il provino viene messo sul piano orizzontale e, una volta che si stabilizza, sulla bilancia si legge il valore del peso immerso m_h del provino. Subito dopo il provino viene estratto dall'acqua tamponato superficialmente con un panno e pesato sulla stessa bilancia per determinarne il peso saturo m_s.

Per determinare la porosità aperta p_o viene utilizzata la seguente formula:

$$p_o = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} * 100$$

dove:

- p_o – porosità aperta [%],
- m_s – peso saturo [g],
- m_d – peso secco [g],
- m_h – peso immerso [g].

3.3 Prove di invecchiamento artificiale (Bowing)

L' invecchiamento accelerato viene eseguito secondo la normativa EN 16306 e serve per ricreare le particolari condizioni ambientali, in modo da riprodurre l'effetto dell'aggressione di agenti atmosferici e chimici; si basa sul processo di evaporazione e condensazione dell'acqua a temperature controllate.

Figura 3.3.1: Impianto di invecchiamento artificiale,
interno della camera (in alto a destra), pannello di controllo (in basso a destra).

L'impianto permette di eseguire test di invecchiamento accelerato su provini in pietra naturale al fine di riprodurre l'azione indotta dall'irraggiamento solare e dall'umidità È stato progettato per avere una stima della diminuzione delle caratteristiche fisico - meccaniche che avviene naturalmente in mesi o anni di esposizione dei materiali lapidei all'esterno (in particolare per studiare il fenomeno del piegamento delle lastre di rivestimento in materiale lapideo - marmo - tramite il "Bowing test").

Per simulare l'invecchiamento dovuto agli agenti atmosferici esterni l'impianto sottopone i provini a cicli alternati a temperatura e umidità controllate. I campioni sono inseriti all'interno delle apposite vasche con acqua contenute nelle tre camere ed esposti alle lampade IR. Il livello dell'acqua nelle vasche è all'incirca tale da immergere un terzo del provino ed è mantenuto costante. Ciò viene fatto affinché una parte di campione resti sempre immersa mentre l'altra venga esposta ai raggi IR e all'umidità creatasi nella camera. I cicli di temperatura causano un elevato processo di

evaporazione dell'acqua all'interno delle camere. Il livello dell'acqua all'interno viene mantenuto costante da una pompa collegata alla vaschetta esterna di livello o ricircolo, che garantisce appunto un corretto apporto d'acqua. La vasca di compensazione pesca l'acqua necessaria e scarica l'acqua in eccesso da una vasca di carico. Le vasche sono localizzate nel retro dell'apparecchiatura.

Il numero di cicli varia in funzione della casistica e in base al tipo di roccia. Solitamente vengono effettuati 50 cicli secondo normativa ma per motivi di ricerca si effettuano fino a 90 cicli. Ogni ciclo ha una durata di 24 ore durante le quali la temperatura sale gradualmente, in un tempo compreso tra 3h e 4h, fino ad una temperatura di 80° C per poi scendere nuovamente fino ai 20° C (Figura 3.3.2). La temperatura all'interno delle camere viene letta dalla termocoppia, localizzata subito al di sopra della superficie dei provini.

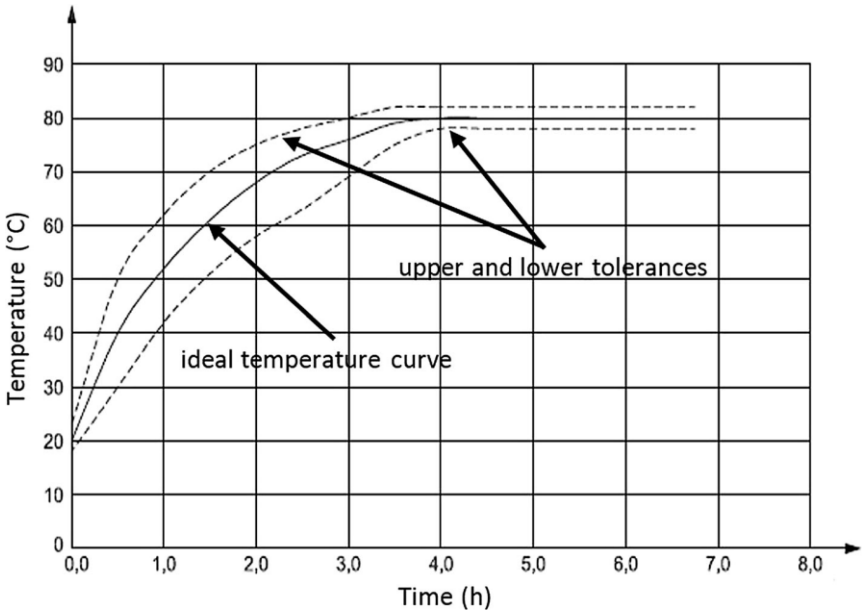


Figura 3.3.2 Aumento di temperatura ideale di ogni ciclo e la tolleranza accettata secondo le disposizioni della norma EN 16306
Fonte: R. Bellopede et al, 2016

Dopo una prefissata numero di cicli, ogni giorno per i primi 5 cicli e successivamente ogni 5 giorni, le lastre vengono prelevate dal impianto e vengono messe su un apposito dispositivo dove viene misurato l'altezza del campione attraverso un comparatore millesimale. Il valore di bowing invece viene determinato attraverso la differenza tra l'altezza misurata prima del inizio della prova e l'altezza misurata al n-esimo ciclo. La misura in seguito viene normalizzata dividendo la misura di bowing per la lunghezza del provino come mostrato nella seguente formula:

$$B = \frac{\Delta H}{L}$$

Dove B è la misura di bowing normalizzata in mm/m, ΔH è la misura non normalizzata in µm ed L è la lunghezza del provino in mm.

L'andamento viene successivamente riportato su un grafico dove in ascissa sono riportati i cicli mentre sull'ordinata vengono riportati i valori di bowing normalizzato.

3.4 Resistenza a flessione

La prova di resistenza a flessione sui materiali lapidei e descritta dalla normativa Europea UNI EN 12372: 2007.

La prima fase consiste nella preparazione dei provini. Per poter eseguire correttamente tale prova il provino deve avere uno spessore compreso fra 25 mm e 100 mm, la sua lunghezza totale deve essere uguale a sei volte lo spessore e la larghezza deve essere compresa tra i 50 mm e tre volte lo spessore. Per preparare i provini sui campioni iniziali sono stati segnati le dimensioni ed in seguito e stato eseguito il taglio utilizzando un disco circolare rotante (Figura 3.4.1) ottenendo campioni di dimensioni 180x50x30.

Figura 3.4.1: A destra i campioni preparati per l'esecuzione del tagli, a sinistra l'esecuzione del taglio per ottenere le dimensioni adatte per la prova di resistenza a flessione

Una volta ricavati i provini prima di iniziare la prova bisogna impostare la distanza fra i coltelli d'appoggio, la quale deve essere paria a cinque volte lo spessore. Successivamente per ogni campione, con l'utilizzo di un calibro, viene misurato lo spessore e larghezza in mezzeria di ogni provino. Dopo viene posizionato il provino sui coltelli di appoggio e lo si centra. Avviata la prova,

attraverso l'apposito (*software UTM II*) installato sul computer, il carico viene applicato sul provino, in mezzeria, tramite un terzo coltello attivato tramite un martinetto meccanico che a sua volta viene azionato tramite un motore (Figura 3.4.2).

Figura 3.4.2: Pressa Matest Unitronic S205 per prove di flessione a carico puntuale e a momento costante

Il carico ha un incremento costante di 0,25 kN al secondo e aumenta progressivamente fino alla rottura del provino. Attraverso tale procedimento viene determinato il carico di rottura. Per ottenere la resistenza a flessione in MPa viene applicata la seguente relazione:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

dove:

- F - carico di rottura [N],
- l - distanza tra i coltelli [mm],
- b – larghezza del provino misurata con il calibro [mm],
- h- spessore del provino misurata con il calibro [mm].

3.5 Velocità di propagazione degli ultrasuoni

Il metodo UPV (Ultrasonic Pulse Velocity) si basa sulla misura della velocità di propagazione degli ultrasuoni. È di tipo non distruttivo e viene ampiamente impiegato in quanto risulta essere molto veloce ed efficiente a definire le proprietà meccaniche dei materiali lapidei.

Il principio su cui si basa tale metodo è quello della propagazione di oscillazioni meccaniche (onde ultrasoniche) all'interno del materiale da testare. Per effettuare tale prova vengono utilizzati due trasduttori, uno trasmittente e l'astro ricevente, i quali vengono posizionati sulla superfice del materiale. Il trasduttore trasmittente manda un impulso che viene certo dal oscillatore ricevente dopo un certo tempo. Nota la distanza, tra i traduttori è possibile ricavare la velocità di propagazione delle onde. Tale velocità è correlata sia alla tipologia del materiale lapideo testato, sia alle sue caratteristiche fisiche petrografiche come porosità, struttura cristallina e coesione. Dato che con il degrado le caratteristiche meccaniche della roccia vengono modificati è possibile eseguire un confronto tra il materiale alterato ed il materiale non alterato. Solitamente, con l'avanzamento del degrado, le caratteristiche meccaniche del lapideo diminuiscono e di conseguenza anche la velocità di propagazione degli ultrasuoni diminuisce rispetto al materiale non alterato.

Per lo svolgimento della prova e la determinazione della velocità di propagazione si possono utilizzare 3 tipologie di metodi:

- metodo diretto (Figura 3.5.1(a)): i trasduttori vengono posizionate sulle facce opposte del campione
- metodo semidiretto (Figura 3.5.1(b)): i traduttori sono posizionati su facce adiacenti del provino
- metodo indiretto (Figura 3.5.1(c)): i trasduttori sono posizionati sulla stessa faccia del campione, questo metodo è anche chiamato trasmissione superficiale.

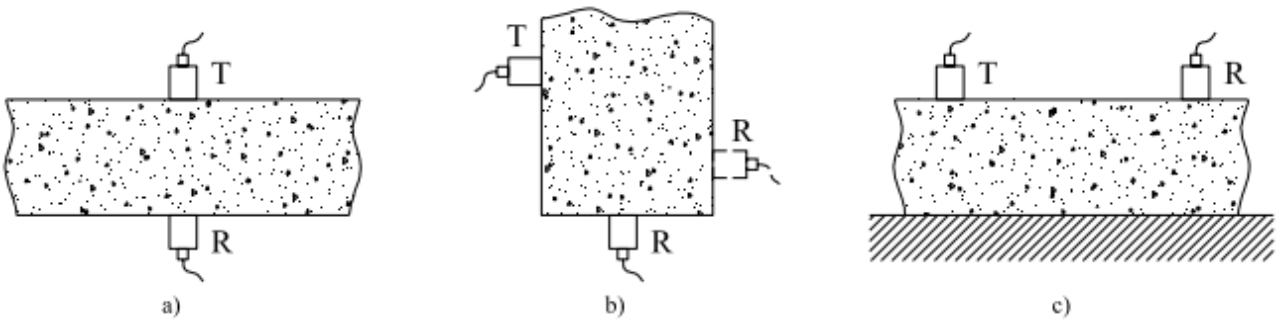


Figura 3.5.1: Posizioni trasduttori per il metodo diretto (a), metodo semidiretto (b), metodo indiretto (c).

Lo svolgimento della prova è stato eseguito secondo la Normativa EN 14579: 2005 e consiste nel posizionare il trasduttore trasmittente in un punto e mantenerlo fisso mentre il trasduttore ricevente viene spostato lungo la superfice del lapideo secondo uno stendimento prestabilito.

Man mano che il trasduttore ricevente viene spostato lungo lo stendimento, per ogni punto vengono misurati i tempi del primo arrivo. Tali tempi vengono riportati su un grafico in funzione dello spazio percorso e ottenendo così una relazione lineare (Figura 3.5.2).

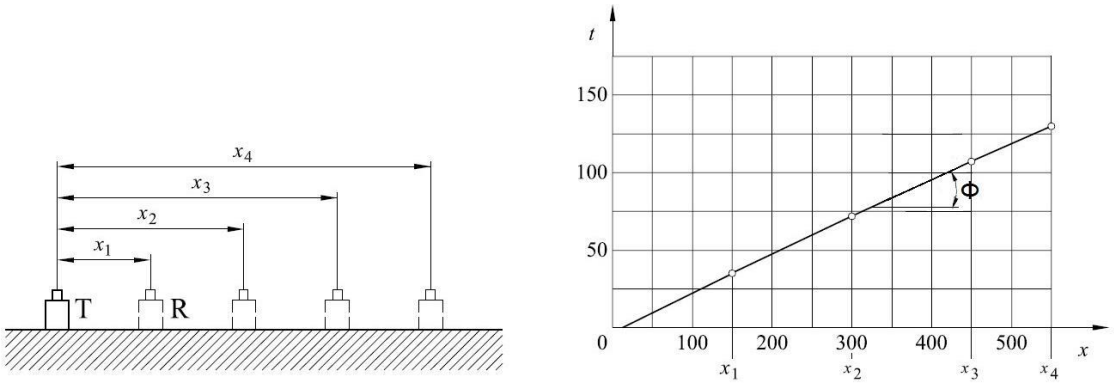


Figura 3.5.2: Svolgimento delle misure indirette e la loro rappresentazione grafica

Dal grafico si può ricavare la pendenza (tg Φ) della retta interpolatrice attraverso quale si ottiene la velocità di propagazione come:

$$v = \frac{1}{\tan \Phi}$$

A causa delle incertezze dovute ai traduttori e alle dimensioni del materiale testato, per ottenere misure più precise e rappresentative la prova e stata eseguita per 3 volte per ogni campione con l'impiego di specifico gel per migliorare il contatto superfice trasduttore.

La prova e stata eseguite secondo il metodo indiretto con l'impiego di trasduttori puntuali a frequenza di 33kHz. Le misure sono state eseguite secondo un stendimento composto da 8 punti, distanziati tra di loro di 40 mm mentre la distanza dal bordo è di 60 mm (Figura 3.5.3).

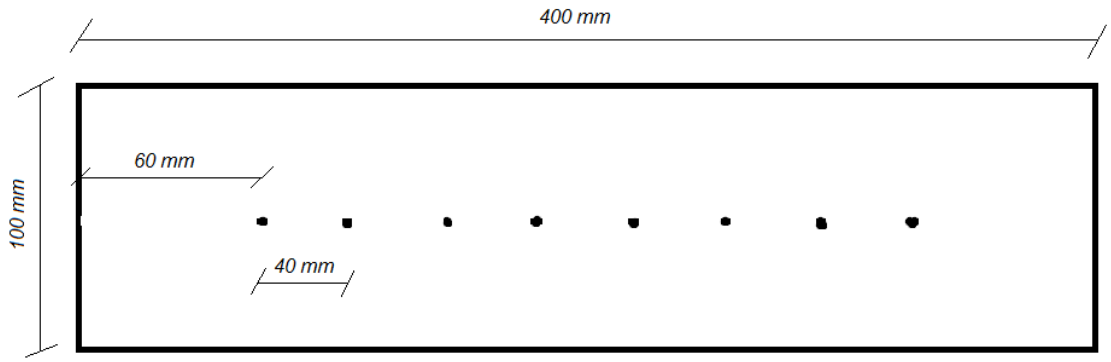


Figura 3.5.3: Disposizione del stendimento per ogni campione lungo il quale viene applicato il metodo indiretto per misurare la velocità di propagazione dei ultrasuoni

Tutti i campioni sono stati sottoposti a tale test prima dell'inizio della prova di invecchiamento artificiale ed in seguito ai vari cicli, in modo tale da confrontare i valori ottenuti e osservare correlazione del degrado con la velocità di propagazione.

3.6 Adjiacent Grain Analysis

L'Adjacent Grain Analysis (AGA), definita nell'allegato Anex C dell'EN 16306, un metodo il cui obiettivo è quello di dare una rapida descrizione della microstruttura del marmo e un'idea di massima riguardo alle sue proprietà fisico-meccaniche e la sua tendenza di piegare. L'AGA è basato sull'individuazione del numero di grani intorno ai grani che hanno un diametro pari all'incirca al diametro medio dei grani della sezione sottile.

L'analisi viene effettuata con l'utilizzo del microscopio OPTECH BM80 tramite il quale viene osservata la sezione sottile del campione non alterato. Successivamente vengono scattate più foto di varie porzioni della sezione e viene applicato il metodo per determinare la distribuzione della dimensione dei grani. Il metodo di determinazione consiste nel tracciamento di due linee rette parallele tra loro, con distanza tra le due retta uguale o maggiore del diametro massimo del grano presente nella foto.

Per ogni grano che viene intersecato dalle rette viene misurato il diametro di Feret (la dimensione più lunga di ogni grano), come mostrato in Figura 3.6.1. Tale diametro viene misurato per almeno una centinaia di grani ed in seguito viene calcolato il valore mediano del diametro dei grani.

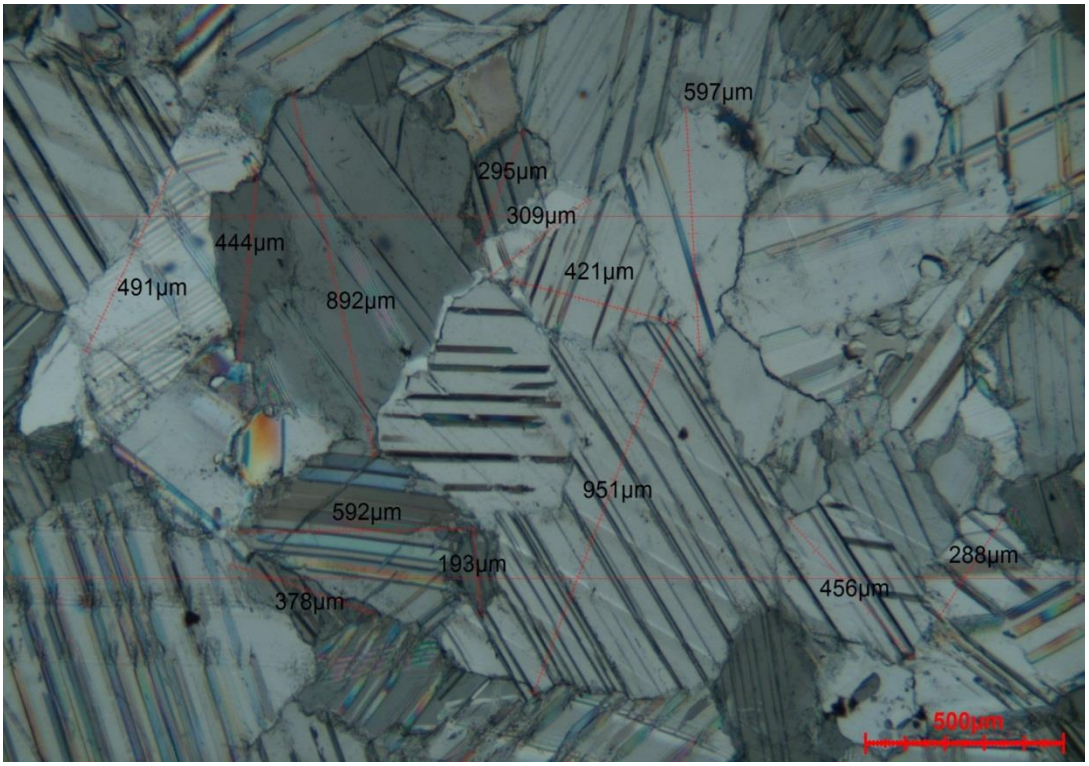


Figura 3.6.1: Modalità di misurazione dei grani per determinare l'indice AGA

Vengono quindi scelti 50 grani che hanno la dimensione pari al valore mediano con uno scarto equivalente alla deviazione standard. Per ognuno di essi si conta il numero di grani adiacenti e vengono chiamati Adjiacent Grain (AG). La media dei (AG) ottenuto per ogni grano ci fornisce l'indice AGA.

In Figura 3.6.2 sono rappresentati due tipologie di marmi, a sinistra e rappresentato un marmo con struttura granoblastica, e come si può ben osservare con un valore di AG piuttosto basso, mentre a destra si ha un marmo che presenta una struttura interlobata che ha un valore altissimo di AG. Considerando che anche gli altri grani abbiano approssimativamente lo stesso valore di AG si avrà un AGA altissimo per quanto riguarda la struttura interlobata con i bordi irregolari mentre si avrà un AGA relativamente basso per la struttura granoblastica a bordi regolari. Questo indice viene correlato alla tendenza del marmo a piegare infatti i marmi con valore di AGA uguale o minore di 6 sono considerati molto suscettibili al piegamento mentre i marmi con valori di AGA uguali o maggiori di 8 hanno un ottimo resistenza al piegamento.

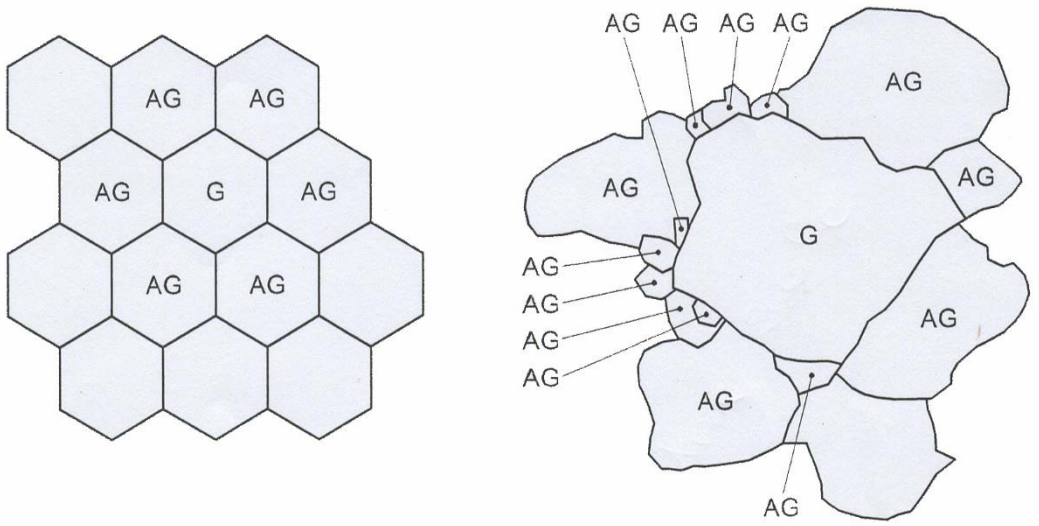


Figura 3.6.2: Rappresentazioni della struttura granoblastica, a sinistra, e della struttura interlobata, a destra.

4. Materiale

In questa tesi sono stati studiati 3 tipologie di marmi.

Tabella 4.1 *Tipologia di marmi impiegati e le prove alle quali sono stati sottoposti*

Sigla	Nome	Provenienza	Prove effettuate	Tipologia degrado studiate
RE	Rosa Estremoz	Portogallo	AGA TOP UPV Resistenza a flessione WA spugna WA Porosità aperta	Inalterato, invecchiato naturalmente, invecchiato in laboratorio
MK	Vigaria	Portogallo	UPV Resistenza a flessione WA spugna WA	Inalterato, invecchiato in laboratorio
CA	Canaloni	Italia	UPV Resistenza a flessione WA spugna WA	Inalterato, invecchiato naturalmente, invecchiato in laboratorio

4.1 Rosa Estremoz

Il marmo Rosa Estremoz viene estratto dalle cave che si trovano nell'omonima zona del Portogallo nella regione di Alentejo.

Si tratta di litotipo a grana grossa, presenta un colore rosato con venature rosa più accentuate.

Del punto di vista microscopico ha un AGA pari a 6,0 e presenta un litotipo metamorfico con una grana con dimensioni che variano tra 100 µm fino a 900 µm. Ha una struttura allotriomorfa debolmente interlobata irregolarmente con abbondante presenza di subgrani e geminazioni.

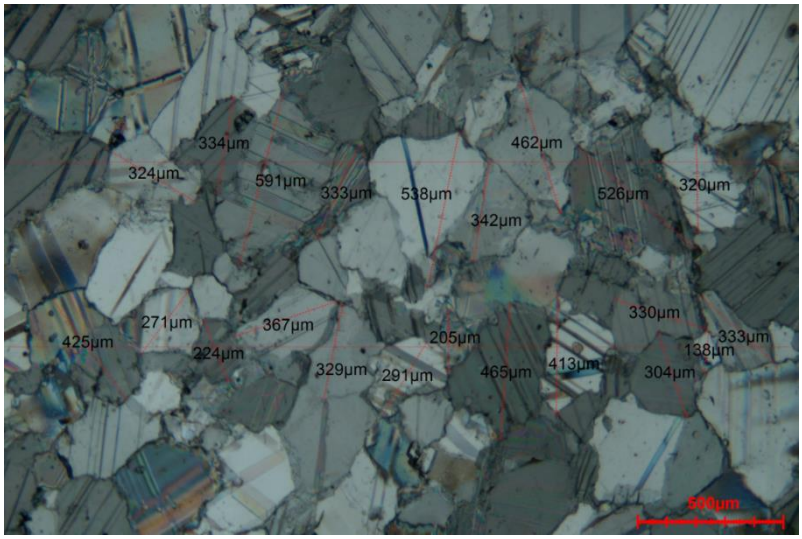


Figura 4.1.1: Struttura Rosa Estremoz osservata al microscopio con polarizzatori incrociati

Figura 4.1.2 Struttura macroscopica Rosa Estremoz

4.2 Vigaria

l Marmo di Vigaria viene estratto dalle cave marmifere che si trovano in Herdade de Vigaria, zona del Portogallo nella regione di Alentejo.

Dal punto di vista macroscopico ha un litotipo a grana grossa, presenta un colore bianco con venature giallognole.

Del punto di vista microscopico ha un AGA patri a 8,2 e presenta un litotipo metamorfico con una grana con dimensioni che variano tra 250µm fino a 1 mm. È costituito per il 93% da calcitee 3% di quarzo. Ha una struttura debolmente interlobata con abbondante presenza di subgrani e geminazioni.

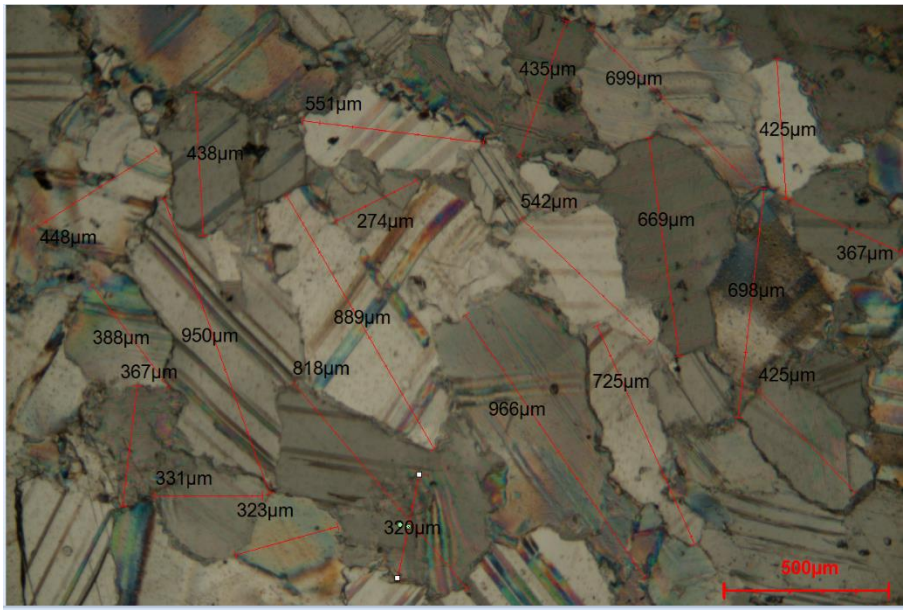


Figura 4.2.1: Struttura Vigaria osservata al microscopio con polarizzatori incrociati

Figura 4.2.2 Struttura macroscopica Vigaria

4.3 Canaloni

Il marmo Canaloni viene estratto dalle cave marmifere che si trovano in Colonnata Loc. Canaloni, zona del Italia nella regione di Massa-Carrara.

Dal punto di vista macroscopico è un litotipo a grana fine, caratterizzato da un colore bianco con venature grigie.

Del punto di vista microscopico ha un AGA patri a 9,4 presenta ha una grana con dimensioni che variano tra 10µm fino a 300 µm. È costituito per il 100% da calcite. Ha una struttura mista interlobata – lineare, eterogranulare e formata da cristalli piccoli e geminati.

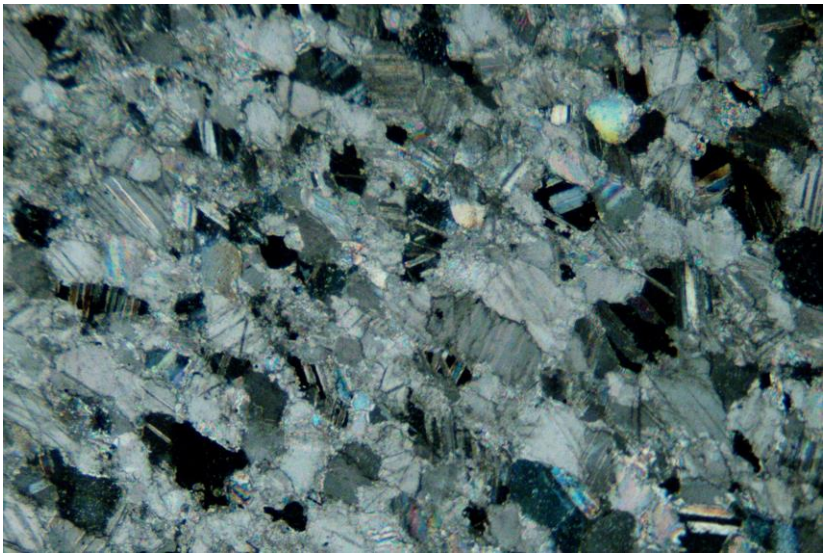


Figura 4.3.1: Struttura Canaloni osservata al microscopio con polarizzatori incrociati

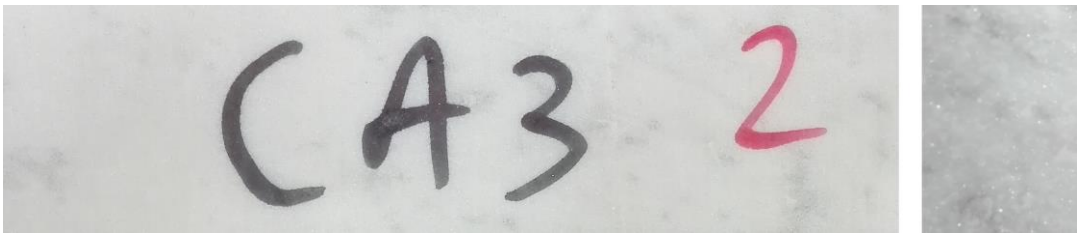


Figura 4.3.2 Struttura macroscopica Canaloni

5. Risultati

Con l'impiego dei metodi descritti sopra e con le successive analisi in seguito vengono riportati i risultati ottenuti per ogni metodo.

5.1 Porosità mediante il metodo TOP

Nelle successive tabelle sono stati riportati i risultati dell'analisi d'immagine delle sezioni sottili dei campioni di marmo. In base alle immagini acquisite per ogni sezione sottile ed in funzione della superfice totale di ogni immagine si sono determinati il valore medio "Media" e la deviazione standard "Dev.Std".

Tabella 5.1.1
Valori percentuali di porosità per la sezione sottile di Riferimento del marmo Rosa Estremoz

Immagine	Porosità [%]
1	0,073
2	0,374
3	0
4	0
5	0
6	0
7	0
8	0
9	0
10	0,133
Media	**0,058**
Dev.Std.	**0,12**

Come si può evincere dalla Tabella 5.1.1 solo nelle immagini 1, 2 e 10 si sono riscontrare delle porosità per quanto riguarda il campione di riferimento (inalterato). Il valore medio ottenuto è molto basso e con un alto valore di deviazione standard.

Tabella 5.1.2
Valori percentuali di porosità per la sezione sottile "P1"
per quanto riguarda il marmo Rosa Estremoz
sia invecchiato naturalmente che artificialmente dopo 90 cicli

Immagine	Porosità Nat [%]	Porosità Art [%]
1	1,696	0,417
2	1,391	1,274
3	2,540	0,794
4	2,040	0,232
5	1,225	0,934
6	1,892	0,654
7	1,962	0,933
8	1,190	0,654
9	0,843	1,01
10	2,283	0,613
Media	**1,706**	**0,752**
Dev.Std.	**0,536**	**0,303**

Nella Tabella 5.1.2 si osservano i valori di porosità della prima sezione sottile, la più superficiale, ottenuta parallelamente alla superfice di esposizione del campione. I valori di porosità della lastra esposta sul tetto del Politecnico al invecchiamento naturale "Nat" sono maggiori rispetto ai valori di porosità ottenuti dai campioni sottoposti al invecchiamento artificiale, eseguito in laboratori. Inoltre con un valore medio maggiore della campione "Nat" si ha anche un valore maggiore di Dev.Std.

Tabella 5.1.3
Valori percentuali di porosità per la sezione sottile "P2"
per quanto riguarda il marmo Rosa Estremoz
sia invecchiato naturalmente che artificialmente dopo i 90 cicli

Immagine	Porosità Nat [%]	Porosità Art [%]
1	2,461	0,236
2	0,942	0,225
3	1,729	0,813
4	1,200	0,098
5	0,603	0,219
6	1,066	0,682
7	1,384	0,696
8	0,738	0,071
9	0,949	0,142
10	1,567	0,087

Media	**1,264**	**0,327**
Dev.Std.	**0,549**	**0,286**

Nella Tabella 5.1.3 si osservano i valori di porosità della seconda sezione sottile, ricavata dalla mezzeria del provino, ottenuta parallelamente alla superfice di esposizione del campione. Il valor medio della porosità, per entrambi i campioni (Nat e Art), risulta inferiore al valore medio della prima sezione anche se la deviazione standard rimane all'incirca uguale.

Tabella 5.1.4
Valori percentuali di porosità per la sezione sottile "P3"
per quanto riguarda il marmo Rosa Estremoz
sia invecchiato naturalmente che artificialmente dopo i 90 cicli

Immagine	Porosità Nat [%]	Porosità Art [%]
1	0,180	0,462
2	0,218	0,186
3	0,421	0,424
4	0,422	0,303
5	0,549	0,213
6	0,327	0,93
7	0,379	0,167
8	0,484	0,325
9	0,758	0,497
10	0,770	0,338
Media	**0,451**	**0,385**
Dev.Std.	**0,199**	**0,223**

Rispetto ai risultati ottenuti nella sezione "P1" e "P2" nella sezione "P3", riportati nella Tabella 5.1.4 e ottenuta dal fondo del provino, si nota che i valori di porosità sono decisamente ridotti. Osservando invece i valori medi si evince che non ci sia nemmeno più tanta differenza tra il campione invecchiato naturalmente "Nat" e quello invecchiato artificialmente "Art".

Tabella 5.1.5
Valori percentuali di porosità per le due sezioni sottili trasversali "T1" e "T2" per quanto riguarda il marmo Rosa Estremoz sia invecchiato naturalmente che artificialmente dopo i 90 cicli

T1

Immagine	Porosità Nat [%]	Porosità Art [%]
1	0,986	0,517
2	0,912	0,568
3	0,606	0,24

T2

Immagine	Porosità Nat [%]	Porosità Art [%]
1	1,417	0,841
2	0,692	0,717
3	0,696	0,978

4	0,925	0,309
5	1,069	0,103
6	1,845	0,415
7	0,824	0,611
8	1,348	0,319
9	1,070	0,496
10	1,384	0,134
Media	**1,097**	**0,371**
Dev.Std.	**0,349**	**0,179**

4	0,736	1,259
5	0,659	0,845
6	0,842	0,632
7	0,920	0,597
8	1,111	0,722
9	0,642	0,919
10	1,457	0,338
Media	**0,917**	**0,785**
Dev.Std.	**0,309**	**0,248**

In Tabella 5.1.5 sono riportati i risultati ottenuti dalle due sezioni trasversali, “T1” che è stata ottenuta dalla parte esterna del campione “T2” la quel è stata ottenuta dalla parte centrale del campione. Osservando tali valori si nota come il valore medio delle due sezioni trasversali, per quanto riguarda il campione “Nat”, mentre nel campione “Art” si osserva una differenza più marcata. Inoltre nelle sezioni sottili trasversali si osserva un valore di deviazione standard minore rispetto alle sezioni parallele.

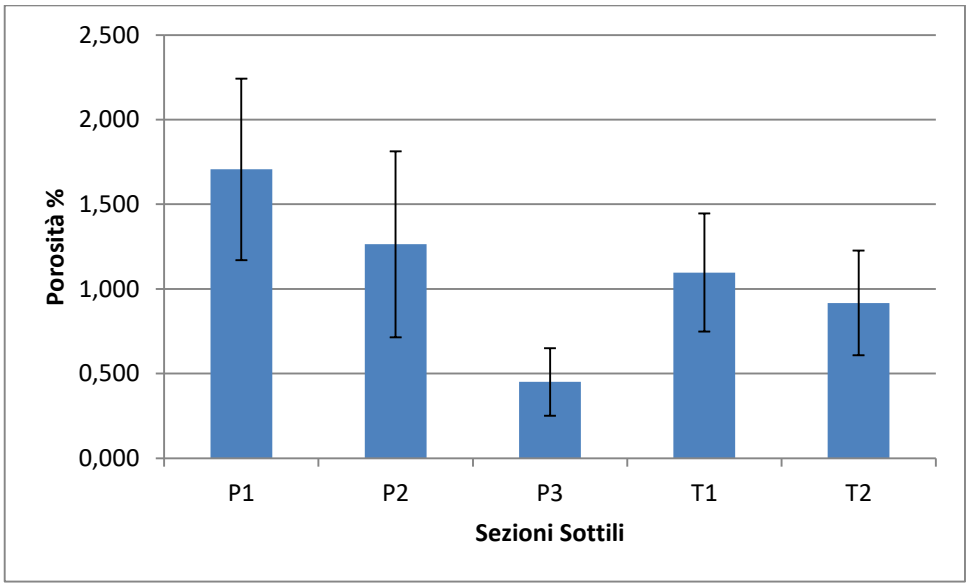


Figura 5.1.1 Porosità per varie sezioni sottili ottenuta per il marmo Rosa Estremoz invecchiato naturalmente e analizzate con il metodo TOP

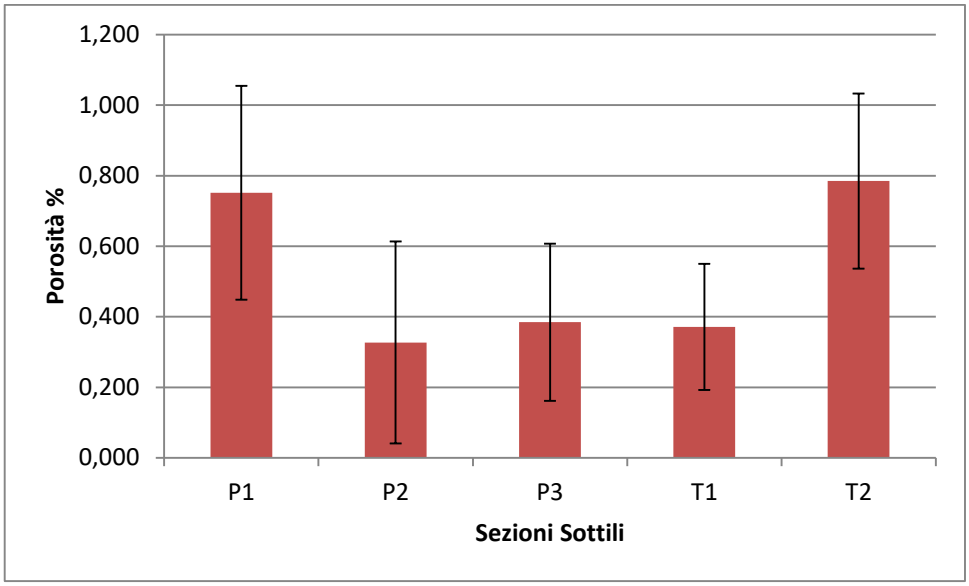


Figura 5.1.2 Porosità per varie sezioni sottili ottenuta per il marmo Rosa Estremoz Invecchiato in laboratorio e analizzate con il metodo TOP

In Figura 5.1.1 e Figura 5.1.2 sono stati riportati i valori di porosità ottenuta attraverso il metodo TOP, sia per il campione alterato in laboratorio sia per il campione alterato naturalmente, con le relative deviazioni standard. Si nota la presenza di valori di deviazione standard molto alti.

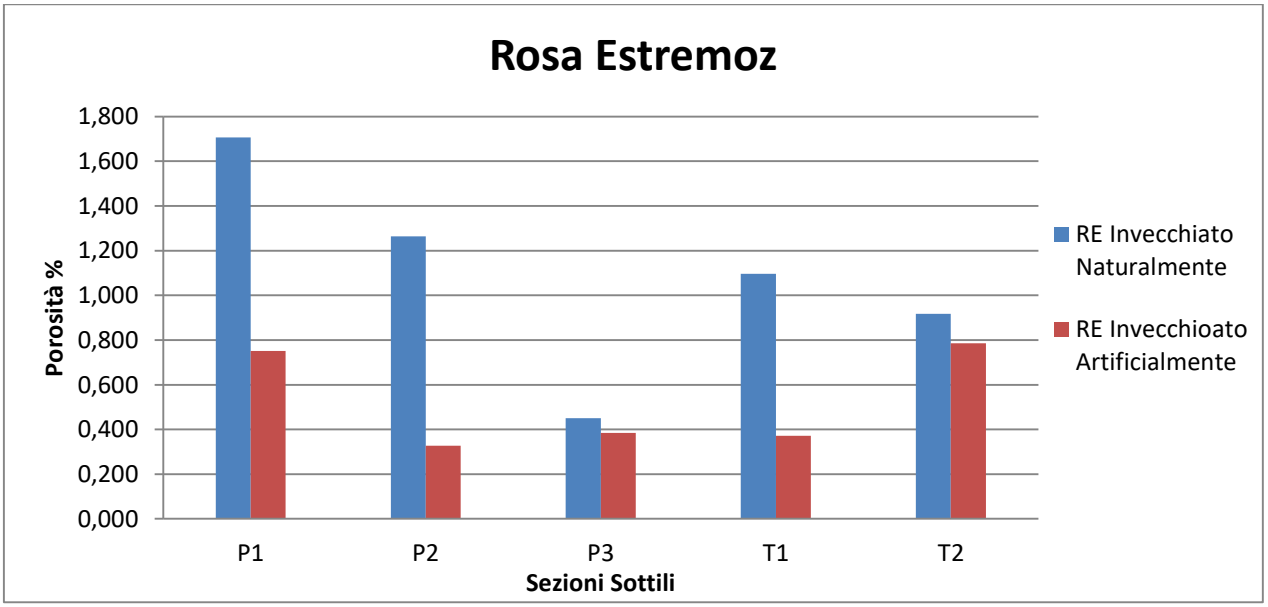


Figura 5.1.3 Variazione di porosità in funzione del campione e della sezione sottile calcolata con il metodo TOP

Osservando la Figura 5.1.3 si nota come il campione invecchiato naturalmente abbia una percentuale di porosità più elevata del campione invecchiato artificialmente per tutte le sezioni. Per entrambi i campioni si può notare come diminuisce la porosità con l'allontanarsi dalla superfice esposta.

5.2 Assorbimento d'acqua con spugna di contatto

In Tabella 5.2.1, Tabella 5.2.2 e Tabella 5.2.3 sono riportati i risultati ottenuti con la prova di assorbimento superficiale d'acqua con l'impiego di spugnetta di contatto.

Tabella 5.2.1 Valori di assorbimento superficiale ottenuti attraverso l'impiego della spugnetta di contatto per quanto riguarda il campione invecchiato naturalmente di Rosa Estremoz

Provini	Peso iniziale [g]	Peso finale [g]	Peso iniziale - peso finale [g]	Assorbimento superficiale [g/cm²*min]	Assorbimento superficiale medio [g/cm²*min]	Dev.Std
1	16,24	16,12	0,12	0,00494	0,00426	0,000629
	16,16	16,06	0,1	0,00412		
	16,17	16,08	0,09	0,00371		
2	16,17	16,08	0,09	0,00371	0,00426	0,000476
	16,19	16,08	0,11	0,00453		
	16,17	16,06	0,11	0,00453		
3	16,18	16,06	0,12	0,00494	0,00494	0,000412
	16,19	16,08	0,11	0,00453		
	16,26	16,13	0,13	0,00535		
				Media	**0,00448**	
				Dev. Std.	**0,000396**	

Per le determinazioni eseguite sulla lastra di marmo esposta sono state individuate 3 sezioni (1, 2, 3) e per ogni sezione sono state eseguite 3 misure secondo lo schema riportato in Figura 5.2.1. Lungo tutte e tre le sezioni si è ottenuto un valore all'incirca uguale di assorbimento superficiale.

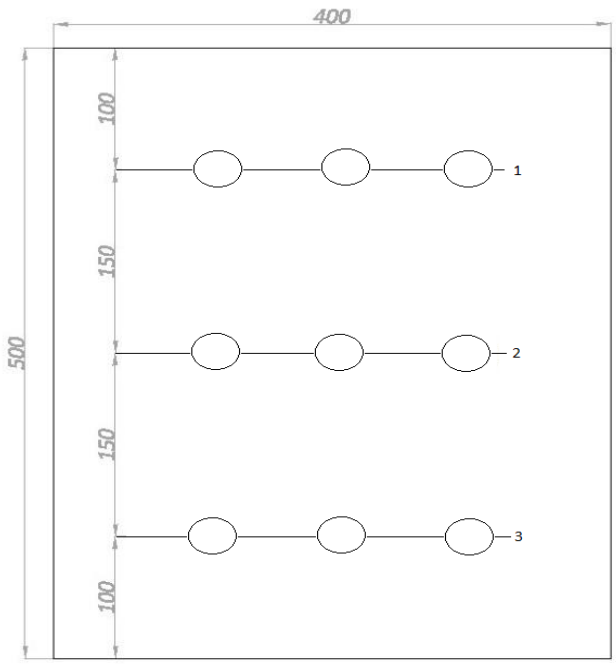


Figura 5.2.1 Schema stendimento secondo cui sono state effettuate le misture dell'assorbimento superficiale sulle lastre invecchiate naturalmente

Tabella 5.2.2 Valori di assorbimento superficiale ottenuti attraverso l'impiego della spugnetta di contatto per quanto riguarda il campione inalterato di Rosa Estremoz

Provini	Peso iniziale [g]	Peso finale [g]	Peso iniziale - peso finale [g]	Assorbimento superficiale [g/cm²*min]	Assorbimento superficiale medio [g/cm²*min]	Dev.Std
RE 1	16,13	16,02	0,11	0,00453	0,00343	0,001258
	16,15	16,1	0,05	0,00206		
	16,16	16,07	0,09	0,00371		
RE 2	16,22	16,19	0,03	0,00124	0,00165	0,000412
	16,19	16,14	0,05	0,00206		
	16,19	16,15	0,04	0,00165		
RE 3	16,15	16,07	0,08	0,00329	0,00288	0,000412
	16,14	16,08	0,06	0,00247		
	16,16	16,09	0,07	0,00288		
				Media	**0,002653**	
				Dev.Std	**0,000911**	

Tabella 5.2.3 Valori di assorbimento superficiale ottenuti attraverso l'impiego della spugnetta di contatto per quanto riguarda il campione a seguito i 90 cicli di invecchiamento artificiale di Rosa Estremoz

Provini	Peso iniziale [g]	Peso finale [g]	Peso iniziale - peso finale [g]	Assorbimento superficiale [g/cm²*min]	Assorbimento superficiale medio [g/cm²*min]	Dev.Std
RE 1	16,51	16,47	0,04	0,00165	0,00151	0,000238
	16,47	16,43	0,04	0,00165		
	16,43	16,4	0,03	0,00124		
RE 2	16,27	16,23	0,04	0,00165	0,0011	0,000476
	16,56	16,54	0,02	0,00082		
	16,54	16,52	0,02	0,00082		
RE 3	16,27	16,22	0,05	0,00206	0,00165	0,000412
	16,22	16,19	0,03	0,00124		
	16,41	16,37	0,04	0,00165		
				Media	**0,00142**	
				Dev.Std	**0,000286**	

In Tabella 5.2.2 e Tabella 5.2.3 vengono riportati rispettivamente i valori ottenuti dalla prova di assorbimento sui campioni di Rosa Estremoz prima della prova di invecchiamento e dopo 90 cicli. Osservando i valori medi delle due tabelle si nota che il valore del campione inalterato risulta superiore a quello del campione inalterato, ma si osserva anche che ha un grande valore di deviazione standard.

Tabella 5.2.4 Valori di assorbimento superficiale ottenuti attraverso l'impiego della spugnetta di contatto per quanto riguarda il campione inalterato di Canaloni

Provini	Peso iniziale [g]	Peso finale [g]	Peso iniziale - peso finale [g]	Assorbimento superficiale [g/cm²*min]	Assorbimento superficiale medio [g/cm²*min]	Dev.Std
CA 1	16,26	16,22	0,04	0,00165	0,00192	0,000476
	16,22	16,16	0,06	0,00247		
	16,13	16,09	0,04	0,00165		
CA 2	16,1	16,05	0,05	0,00206	0,00178	0,000238
	16,13	16,09	0,04	0,00165		
	16,12	16,08	0,04	0,00165		
CA 3	16,09	16,05	0,04	0,00165	0,00206	0,000713
	16,1	16,06	0,04	0,00165		
	16,13	16,06	0,07	0,00288		
CA 4	16,11	16,06	0,05	0,00206	0,00178	0,000238
	16,11	16,07	0,04	0,00165		
	16,1	16,06	0,04	0,00165		

CA 5	16,11	16,08	0,03	0,00124	0,00192	0,000629
	16,14	16,09	0,05	0,00206		
	16,09	16,03	0,06	0,00247		
				Media	**0,001922**	
				Dev.Std	**0,000137**	

Tabella 5.2.5 Valori di assorbimento superficiale ottenuti attraverso l'impiego della spugnetta di contatto per quanto riguarda il campione a seguito i 90 cicli di invecchiamento artificiale di Canaloni

Provini	Peso iniziale [g]	Peso finale [g]	Peso iniziale - peso finale [g]	Assorbimento superficiale [g/cm^2*min]	Assorbimento superficiale medio [g/cm^2*min]	Dev.Std
CA 1	16,34	16,3	0,04	0,00165	0,00151	0,000238
	16,3	16,27	0,03	0,00124		
	16,27	16,23	0,04	0,00165		
CA 2	16,28	16,24	0,04	0,00165	0,00165	0,000824
	16,24	16,22	0,02	0,00082		
	16,22	16,16	0,06	0,00247		
CA 3	16,41	16,35	0,06	0,00247	0,00220	0,000476
	16,35	16,29	0,06	0,00247		
	16,29	16,25	0,04	0,00165		
CA 4	16,39	16,35	0,04	0,00165	0,00165	8,44E-17
	16,35	16,31	0,04	0,00165		
	16,31	16,27	0,04	0,00165		
CA 5	16,32	16,26	0,06	0,00247	0,00192	0,000476
	16,26	16,22	0,04	0,00165		
	16,55	16,51	0,04	0,00165		
				Media	**0,001922**	
				Dev.Std	**0,000275**	

In Tabella 5.2.4 sono stati riportati i dati di assorbimento superficiale dei campioni del marmo Canaloni inalterati, mentre in Tabella 5.2.5 sono stati riportati i dati ottenuti sul campione invecchiato artificialmente a seguito i 90 cicli termici. I valori medi ottenuti sono uguali anche se il valore della deviazione standard e maggiore nel caso del campione invecchiato artificialmente.

Tabella 5.2.6 Valori di assorbimento superficiale ottenuti attraverso l'impiego della spugnetta di contatto per quanto riguarda il campione inalterato di Vigaria

Provini	Peso iniziale [g]	Peso finale [g]	Peso iniziale - peso finale [g]	Assorbimento superficiale [g/cm²*min]	Assorbimento superficiale medio [g/cm²*min]	Dev.Std
MK 14	16,13	16,06	0,07	0,00288	0,00220	0,000629
	16,16	16,12	0,04	0,00165		
	16,18	16,13	0,05	0,00206		
Mk 15	16,15	16,1	0,05	0,00206	0,00220	0,000629
	16,18	16,11	0,07	0,00288		
	16,16	16,12	0,04	0,00165		
MK 16	16,16	16,08	0,08	0,00329	0,00233	0,000857
	16,11	16,07	0,04	0,00165		
	16,14	16,09	0,05	0,00206		
				Media	**0,002242**	
				Dev.Std	**7,93E-05**	

Tabella 5.2.7 Valori di assorbimento superficiale ottenuti attraverso l'impiego della spugnetta di contatto per quanto riguarda il campione a seguito i 90 cicli di invecchiamento artificiale di Canaloni

Provini	Peso iniziale [g]	Peso finale [g]	Peso iniziale - peso finale [g]	Assorbimento superficiale [g/cm²*min]	Assorbimento superficiale medio [g/cm²*min]	Dev.Std
MK 14	16,45	16,41	0,04	0,00165	0,00151	0,000238
	16,41	16,38	0,03	0,00124		
	16,38	16,34	0,04	0,00165		
Mk 15	16,26	16,23	0,03	0,00124	0,00137	0,000629
	16,36	16,31	0,05	0,00206		
	16,31	16,29	0,02	0,00082		
MK 16	16,26	16,22	0,04	0,00165	0,00165	0,000412
	16,22	16,19	0,03	0,00124		
	16,46	16,41	0,05	0,00206		
				Media	**0,00151**	
				Dev.Std	**0,000137**	

In Tabella 5.2.6 e Tabella 5.2.7 sono riportati i valori relativi al assorbimento superficiale dei campioni prima e dopo la prova di invecchiamento naturale. In questo caso si il valore medio del provino inalterato risulta maggiore a quello inalterato mentre la deviazione standard è più piccola.

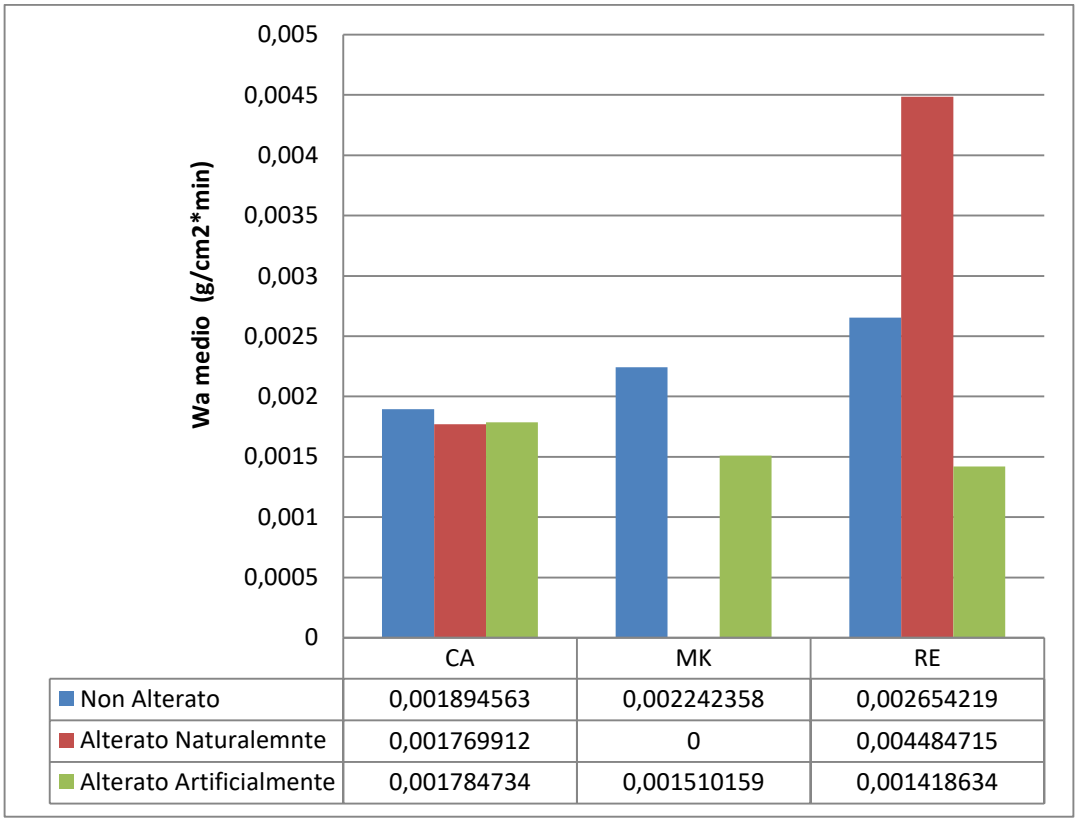


Figura 5.2.2 Rappresentazione dell'assorbimento d'acqua superficiale in funzione alla tipologia di marmo e allo stato di alterazione

Osservando la Figura 5.2.2 si nota come l'assorbimento superficiale del Canaloni e del Vigaria sono all'incirca uguali, mentre il Rosa Estremoz e più alto. Per quanto riguarda il Canaloni non si ha variazione di assorbimento rispetto alla sua alterazione. Non si può dire la stessa cosa di Rosa Estremoz in quanto si nota come il campione alterato naturalmente ha un assorbimento superiore. Per quanto riguarda il Vigaria purtroppo non si ha il valore di invecchiamento naturale in quanto non e stata esposta nessuna lastra.

5.3 Assorbimento acqua

I risultati delle prove di assorbimento dell'acqua a pressione atmosferica sono riportati in Tabella 5.3.1, Tabella 5.3.2 e Tabella 5.3.3. Rispetto alla prova con la spugnetta, con tale prova non si valuta solamente l'assorbimento superficiale ma anche l'assorbimento all'interno del materiale. La prova è stata eseguita sui provini ottenuti dalla lastra di marmo degradato naturalmente, sui campioni non alterati e sui campioni alterati artificialmente a seguito di 90 cicli termici.

Tabella 5.3.1 Valori di capacità di assorbimento d'acqua ottenuti a pressione atmosferica per quanto riguarda il campione invecchiato naturalmente di Rosa Estremoz

Provino	Peso secco [g]	Peso umido [g]	Assorbimento %
11	399,16	399,72	0,140
12	389,99	390,46	0,121
13	457,89	458,52	0,138
14	371,89	372,4	0,137
15	374,86	375,29	0,115
16	414,99	415,56	0,137
17	413,16	413,78	0,150
		Media	**0,134**
		Dev.Std	**0,012**

Tabella 5.3.2 Valori di capacità di assorbimento d'acqua ottenuti a pressione atmosferica per quanto riguarda il campione inalterato di Rosa Estremoz

Provino	Peso secco [g]	Peso umido [g]	Assorbimento %
11	350,32	350,8	0,137
12	400,56	401,03	0,117
13	376,57	377,1	0,141
14	352,09	352,5	0,116
15	352,37	352,78	0,116
16	381,06	381,53	0,123
17	378,23	378,66	0,114
		Media	**0,124**
		Dev.Std	**0,011**

Tabella 5.3.3 Valori di capacità di assorbimento d'acqua ottenuti a pressione atmosferica contatto per quanto riguarda il campione a seguito i 90 cicli di invecchiamento artificiale di Canaloni

Provino	Peso secco [g]	Peso umido [g]	Assorbimento %
Re1 1	760,12	761,34	0,161
Re1 2	735,86	736,89	0,140
Re1 3	735,95	736,95	0,136
Re2 1	716,04	717,02	0,137
Re2 2	753,35	754,32	0,129
Re2 3	724,33	725,29	0,133
Re2 4	760,85	761,97	0,147
Re3 1	746,75	747,73	0,131
Re3 2	732,51	733,25	0,101
Re3 3	734,8	735,59	0,108
Re3 4	737,84	738,7	0,117
		Media	**0,131**
		Dev.Std	**0,017**

Da tali risultati si osserva che il valore medio di assorbimento d'acqua per i provini alterati risulta superiore ai provini inalterati.

Tabella 5.3.4 *Valori di capacità di assorbimento d'acqua ottenuti a pressione atmosferica per quanto riguarda il campione inalterato di Canaloni (fonte Eleonora Castelletto)*

Provino	Peso secco [g]	Peso umido [g]	Assorbimento %
itq1-1 A	748,46	748,69	0,031
itq1-1 B	806,77	807,04	0,033
itq1-2 C	795,81	796,11	0,038
itq1-3 D	795,15	795,42	0,034
		Media	**0,034**
		Dev.Std	**0,003**

Tabella 5.3.5 Valori di capacità di assorbimento d'acqua ottenuti a pressione atmosferica contatto per quanto riguarda il campione a seguito i 90 cicli di invecchiamento artificiale di Canaloni

Provino	Peso secco [g]	Peso umido [g]	Assorbimento %
CA1 1	752,62	753,98	0,181
CA1 2	715,51	716,28	0,108
CA2 1	739,19	740,44	0,169
CA2 2	766,36	767,5	0,149
CA2 3	722,49	723,99	0,208
CA2 4	770,34	771,63	0,167
CA3 1	767,04	768,63	0,207
CA3 2	737,59	738,74	0,156
CA3 3	755,22	756,69	0,195
CA3 4	730,55	731,99	0,197
CA4 1	790,1	790,99	0,113
CA4 2	743,79	744,72	0,125
CA4 3	750,15	751,24	0,145
CA4 4	770,78	772,01	0,160
CA5 1	772,88	773,89	0,131
CA5 2	760,09	760,99	0,118
CA5 3	794,58	795,45	0,109
CA5 4	771,52	772,53	0,131
		Media	**0,154**
		Dev.Std	**0,034**

Tabella 5.3.6 *Valori di capacità di assorbimento d'acqua ottenuti a pressione atmosferica per quanto riguarda il campione inalterato di Vigaria (fonte Noemi Marcone)*

Provino	Peso secco [g]	Peso umido [g]	Assorbimento %
8-A	459,25	459,55	0,065
8-B	460,13	460,44	0,067
10-A	443,74	444,06	0,072
10-B	455,74	456,06	0,070
11-A	452,07	452,36	0,064
11-B	470,43	470,71	0,060
		Media	**0,066**
		Dev.Std	**0,006**

Tabella 5.3.7 Valori di capacità di assorbimento d'acqua ottenuti a pressione atmosferica contatto per quanto riguarda il campione a seguito i 90 cicli di invecchiamento artificiale di Vigaria

Provino	Peso secco [g]	Peso umido [g]	Assorbimento %
MK14 1	760,12	761,34	0,161
MK14 2	735,86	736,89	0,140
MK14 3	735,95	736,95	0,136
MK14 4	716,04	717,02	0,137
MK15 1	753,35	754,32	0,129
MK15 2	724,33	725,29	0,133
MK15 3	760,85	761,97	0,147
MK15 4	746,75	747,73	0,131
MK16 1	732,51	733,25	0,101
MK16 2	734,8	735,59	0,108
MK16 3	737,84	738,7	0,117
MK16 4	740,88	741,81	0,126
		Media	**0,130**
		Dev.Std	**0,016**

Nelle Tabella 5.3.4 e Tabella 5.3.5 sono stati riportati i valori di assorbimento d'acqua dei campioni di Canaloni alterati e non alterati. Si osserva che il valore medio d'assorbimento da parte dei campioni non alterati risulta inferiore rispetto a quelli che hanno subito un processo di invecchiamento artificiale. Stesso discorso può essere fatto anche per i risultati dei campioni di Vigaria, riportati nelle Tabella 5.3.6 e Tabella 5.3.7.

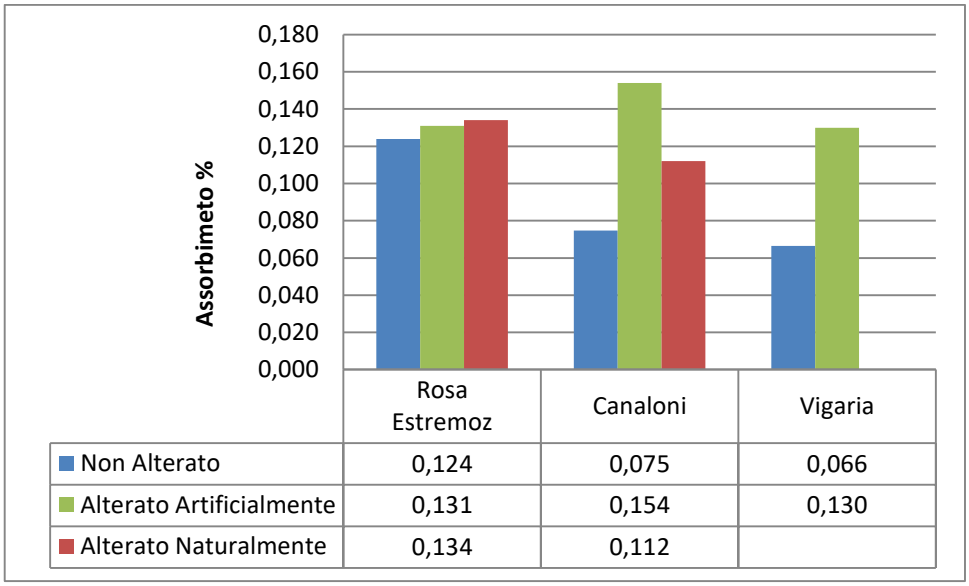


Figura 5.3.1 Rappresentazione grafica dei valori di capacità d'assorbimento d'acqua a pressione atmosferica In funzione alla tipologia di marmo e allo stato di degrado

In Figura 5.3.1 si nota che la differenza dell'assorbimento d'acqua di Rosa Estremoz e all'incirca uguale prima e dopo l'alterazione mentre per quanto riguarda il Canaloni e Vigaria si evince una netta differenza. In seguito al degrado i campioni Rosa Estremoz e Vigaria (entrambi portoghesi) hanno un valore di assorbimento all'incirca uguale e più basso rispetto ai campioni di Canaloni.

5.4 Porosità aperta

La prova di porosità aperta è stata eseguita solamente sui campioni di Rosa Estremoz in quanto sul marmo Canaloni e Vigaria tali prove erano già state eseguite in ricerche precedenti. Per i provini di riferimento ed i provini invecchiati naturalmente sono stati utilizzati 7 campioni mentre per i provini invecchiati artificialmente ne sono stati impiegati 6.

Tabella 5.4.1 Valori di porosità aperta e densità apparente ottenuti attraverso la prova di porosità aperta per il campione non alterato di Rosa Estremoz

Provino	Peso secco [g]	Peso immerso [g]	Peso umido [g]	Volume [cm³]	Densità apparente [kg/m³]	Porosità aperte %
11	350,32	221,62	350,8	129,18	2,712	0,372
12	400,56	253,44	401,03	147,59	2,714	0,318
13	376,57	238,22	377,1	138,88	2,711	0,382
14	352,09	222,74	352,5	129,76	2,713	0,316
15	352,37	222,96	352,78	129,82	2,714	0,316
16	381,06	241,08	381,53	140,45	2,713	0,335
17	378,23	239,32	378,66	139,34	2,714	0,309
				Medi	**2,713**	**0,335**
				Dev.Std	**0,001**	**0,029**

Tabella 5.4.2 Valori di porosità aperta e densità apparente ottenuti attraverso la prova di porosità aperta per il campione alterato naturalmente di Rosa Estremoz

Provino	Peso secco [g]	Peso immerso [g]	Peso umido [g]	Volume [cm³]	Densità apparente [kg/m³]	Porosità aperte %
11	399,16	252,46	399,72	147,26	2,711	0,380
12	389,99	246,61	390,46	143,85	2,711	0,327
13	457,89	289,61	458,52	168,91	2,711	0,373
14	371,89	235,22	372,4	137,18	2,711	0,372
15	374,86	237,08	375,29	138,21	2,712	0,311
16	414,99	262,46	415,56	153,1	2,711	0,372
17	413,16	261,31	413,78	152,47	2,710	0,407
				Media	**2,711**	**0,363**
				Dev.Std	**0,001**	**0,033**

Tabella 5.4.3 Valori di porosità aperta e densità apparente ottenuti attraverso la prova di porosità aperta per il campione alterato artificialmente a seguito i 90 cicli di Rosa Estremoz

Provino	Peso secco [g]	Peso immerso [g]	Peso umido [g]	Volume [cm3]	Densità apparente [kg/m3]	Porosità aperte %
RE1 2	735,86	465,7	736,81	271,11	2,714	0,350
RE1 3	735,95	465,82	736,82	271	2,716	0,321
RE2 1	716,04	452,95	717,01	264,06	2,712	0,367
RE2 2	753,35	476,56	754,56	278	2,710	0,435
RE2 3	724,33	458,29	725,48	267,19	2,711	0,430
RE3 1	746,75	472,9	747,66	274,76	2,718	0,331
				Media	**2,713**	**0,373**
				Dev.Std	**0,003**	**0,049**

In Tabella 5.4.1, Tabella 5.4.2 e Tabella 5.4.3 sono riportati i valori ottenuti attraverso la prova per la determinazione della porosità aperta. Si osserva che il valore medio dei campioni non alterati è minore rispetto agli altri due. Il valore medio del provino alterato artificialmente e più lato ma anche il valore di deviazione standard e maggiore.

5.5 Prove di invecchiamento artificiale (Bowing)

In Tabella 5.5.1, Tabella 5.5.2, Tabella 5.5.3 vengono riportati i risultati del test di invecchiamento accelerato, indicando il valore di bowing per ogni misura. Nello svolgimento delle misure sono state riscontrate delle problematiche con lo strumento e per tele motivo per alcuni campioni non si ha il

valore delle prime misurazioni. I valori sono stati rappresentati tramite grafici per una migliore interpretazione.

Tabella 5.5.1 Valori di bowing ottenuti dalla prova di invecchiamento artificiale accelerato dei campioni di Vigaria ed espressi come deformazione normalizzata in mm/m

Provini	0 gg	5 gg	20 gg	35 gg	45 gg	50 gg	60 gg	70 gg	80 gg	90 gg
Mk14	0	0,0193	0,0497	0,115	0,1375	0,13	0,1325	0,13	0,1525	0,1375
MK15	0	0,0207	0,0479	0,1125	0,125	0,1225	0,1275	0,12	0,1275	0,1275
MK16	0	0,0175	0,0475	0,035	0,0075	0,01	0,0175	0,02	0,0125	0,0375

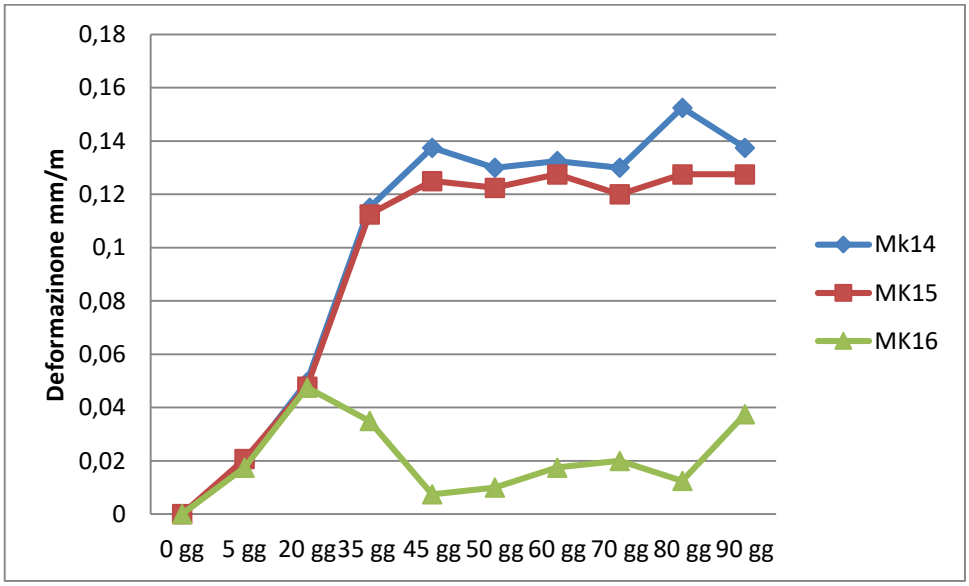


Figura 5.5.1 *Rappresentazione grafica dell'andamento del bowing con il progredire dei giorni (coincidenti con i cicli) a seguito del processo di invecchiamento artificiale accelerato sui campioni di Vigaria*

Dalla Tabella 5.5.1 riportata nella Figura 5.5.1 si osserva che due dei tre campioni hanno avuto un andamento simile raggiungendo un valore di bowing pari circa a 0,13 mm/m, mentre il campione MK16 ha mostrato un valore relativamente inferiore pari a circa 0,04 mm/m.

Tabella 5.5.2 Valori di bowing ottenuti dalla prova di invecchiamento artificiale accelerato dei campioni di Canaloni ed espressi come deformazione normalizzata in mm/m

Provini	0 gg	5 gg	20 gg	35 gg	45 gg	50 gg	60 gg	70 gg	80 gg	90 gg
CA1	0	0	0,075	0,12	0,11	0,115	0,1125	0,0875	0,105	0,16
CA2	0	0,0425	0,1125	0,165	0,1525	0,1725	0,165	0,1475	0,165	0,1575
CA3	0	1,39E-15	0,06	0,1025	0,085	0,0725	0,0625	0,0325	0,0525	0,0575
CA4	0	0,0225	0,0825	0,165	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,155
CA5	0	0,0575	0,1275	0,175	0,1725	0,185	0,185	0,18	0,18	0,18

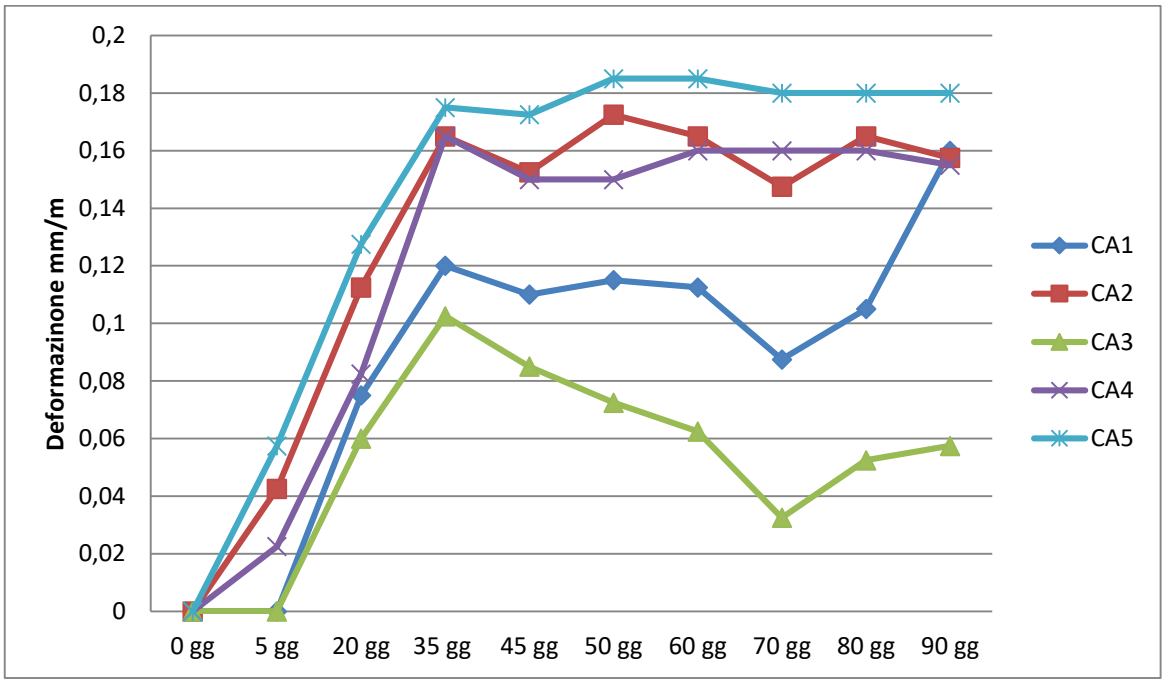


Figura 5.5.2 *Rappresentazione grafica dell'andamento del bowing con il progredire dei giorni (coincidenti con i cicli) a seguito del processo di invecchiamento artificiale accelerato sui campioni di Canaloni*

Nella Tabella 5.5.2 sono stati riportati i valori relativi alle misure di bowing dei campioni di Canaloni e sono stati visualizzati in Figura 5.5.2, dal quale si evince che i campioni CA1, CA2, CA4 raggiungono un valore finale di piegamento paria a circa 0,16 mm/m. Il campione CA 3 ha un andamento anomalo raggiungendo un valore finale pari a circa 0,05 mm/m. Riguardo il campione CA 5 si nota che nei primi 20 gg subisce la maggior parte di deformazione e successivamente resta all'incirca costante raggiungendo un valore finale pari a 0,18 mm/m.

Tabella 5.5.3 Valori di bowing ottenuti dalla prova di invecchiamento artificiale accelerato dei campioni di Rosa Estremoz ed espressi come deformazione normalizzata in mm/m

Provini	0 gg	5 gg	20 gg	35 gg	45 gg	50 gg	60 gg	70 gg	80 gg	90 gg
RE1	0	0	0,04	0,0625	0,02	0,03	0,03	0,0275	0,0275	0,0375
RE2	0	0	0,0275	0,075	0,0375	0,0425	0,0425	0,0275	0,0325	0,04
RE3	0	0	0,0625	0,07	0,045	0,0725	0,08	0,07	0,0775	0,08

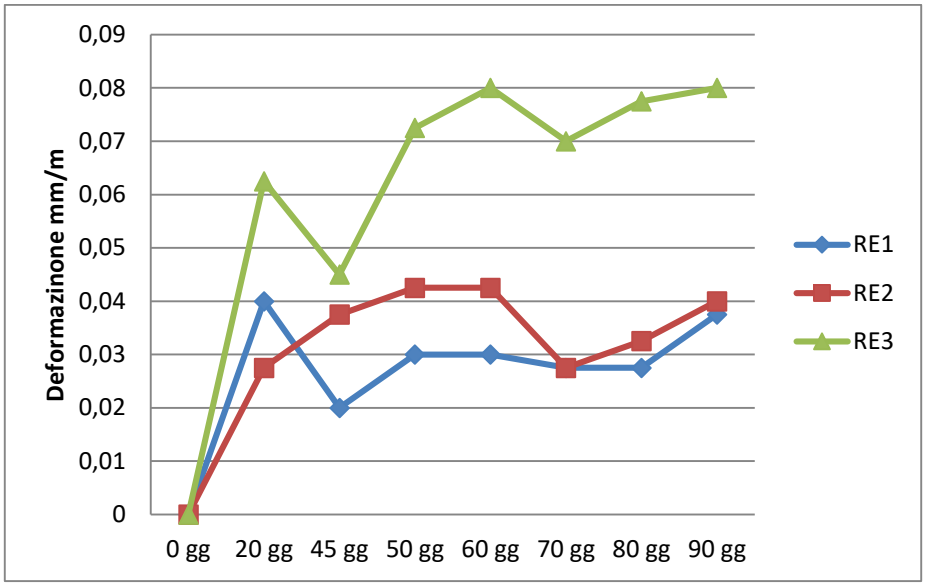
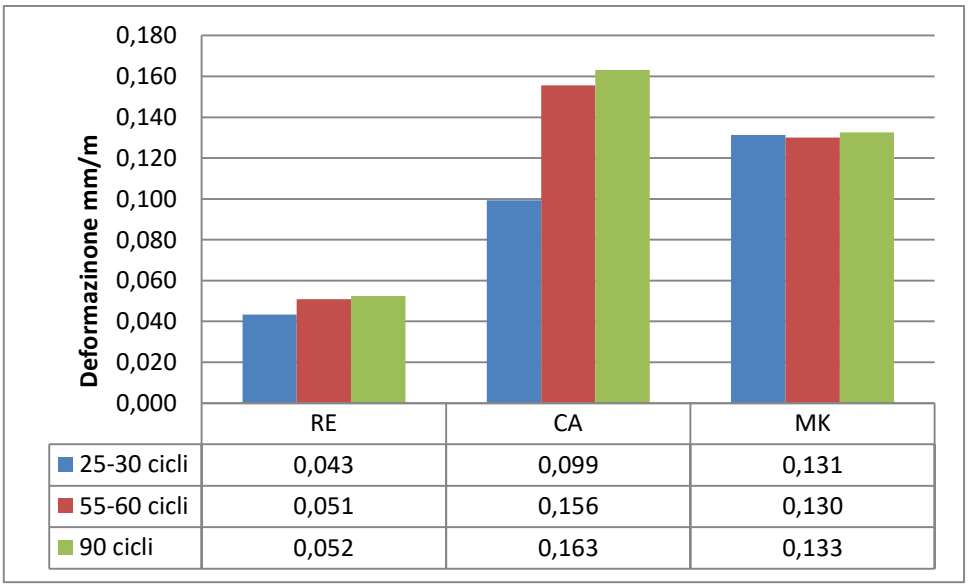


Figura 5.5.3 ***Rappresentazione grafica dell'andamento del bowing con il progredire dei giorni (coincidenti con i cicli) a seguito del processo di invecchiamento artificiale accelerato sui campioni di Rosa Estremoz***

I valori ottenuti dalle misurazioni di bowing dei campioni di Rosa Estremoz sono stati riportati nella Tabella 5.5.3 e rappresentati con il grafico in Figura 5.5.3. Si evince che il campione RE1 abbia una rapida crescita nei giorni iniziali e successivamente comincia ad oscillare fino a raggiungere il valore finale pari a circa 0,04 mm/m, stesso valore raggiunto anche dal campione RE2. Il campione RE3 anche esso subisce la maggior deformazione nei primi 20 giorni ma a differenza del campione RE1 continua a deformarsi fino a raggiungere un valore finale di 0,08 mm/m.



	RE	CA	MK
25-30 cicli	0,043	0,099	0,131
55-60 cicli	0,051	0,156	0,130
90 cicli	0,052	0,163	0,133

Figura 5.5.4 Rappresentazione del f*enomeno di bowing nelle varie tipologie di marmo RE – Rosa Estremoz; CA – Canaloni; MK – Vigaria a seguito ad un certo numero di cicli*

In Figura 5.5.4 è stata rappresentata la deformazione raggiunta a seguito un determinato di cicli per ogni tipologia di marmo. Da tale rappresentazione si evince che il marmo Rosa Estremoz raggiunge valori minori di deformazione rispetto al Canaloni e Vigaria. Canaloni e il marmo che presenta il maggiore valore di deformazione. Per quanto riguarda il Vigaria si osserva che già a seguito i primi 25 - 30 cicli subisce la massima deformazione con piccolissime variazioni in seguito.

5.6 Resistenza a flessione

Di seguito vengono riportati i dati ottenuti dalla prova di resistenza a flessione. Le dimensioni nominali dei provini erano 180x50x30 mm. Per ogni tipologia di marmo sono state eseguite un numero di prove pari ai campioni disponibili. La lastra di marmo sottoposto al degrado naturale è stata suddivisa come riportato in Figura 5.6.1.

Figura 5.6.1 Suddivisione della latra di marmo invecchiata naturalmente in provini di dimensioni (180x50x30) affinché si possa eseguire la prova di resistenza a flessione

Tabella 5.6.1 Valori di resistenza a flessione ottenuti dai campioni invecchiati naturalmente di Rosa Estremoz

Provino	Spessore [mm]	Larghezza [mm]	Carico di rottura [kN]	Distanza tra coltelli [mm]	σ [MPa]
1	32,7	50,6	3,792	150	15,77
2	32,6	51,4	3,056	150	12,59
3	32,9	51,7	3,382	150	13,60
4	32,7	51,9	2,727	150	11,06
5	33,0	51,1	3,143	150	12,71
6	32,8	50,7	2,717	150	11,21
7	33,1	51,7	2,853	150	11,33
8	32,9	51,8	3,417	150	13,71
9	33,1	48,9	2,507	150	10,53

10	33,1	48,9	2,669	150	11,21
11	33,1	51,4	3,475	150	13,88
12	33,0	51,5	2,978	150	11,95
13	33,3	52,4	3,282	150	12,71
14	33,2	52,7	2,723	150	10,55
15	33,0	49,0	2,798	150	11,80
16	33,0	49,2	2,469	150	10,37
17	32,8	50,1	2,894	150	12,08
18	32,5	51,1	2,746	150	11,45
				Media	**12,14**
				Dev.Std	**1,42**

Tabella 5.6.2 Valori di resistenza a flessione ottenuti dai campioni invecchiati artificialmente a seguito i 90 cicli di Rosa Estremoz

Provino	Spessore [mm]	Larghezza [mm]	Carico di rottura [kN]	Distanza tra coltelli [mm]	σ [MPa]
RE1 1	28,8	49,3	2,433	150	13,39
RE1 2	28,8	48,2	2,453	150	13,81
RE1 3	28,8	48,4	2,176	150	12,20
RE2 1	28,8	46,8	2,446	150	14,18
RE2 2	28,9	49,2	2,465	150	13,50
RE2 3	28,9	47,2	2,388	150	13,63
RE2 4	28,9	49,2	2,452	150	13,43
RE3 1	28,9	48,5	2,685	150	14,91
RE3 2	28,8	47,5	3,027	150	17,29
RE3 3	28,9	47,9	3,459	150	19,45
RE3 4	28,9	48,0	2,932	150	16,45
				Media	**14,75**
				Dev.Std	**2,14**

Nelle Tabella 5.6.1 e Tabella 5.6.2 sono riportati i risultati dei campioni del Rosa Estremoz sottoposti al invecchiamento naturale e artificiale. Il valore medio dei provini degradati naturalmente risulta minore rispetto a quello dei provini degradati artificialmente.

Tabella 5.6.3 Valori di resistenza a flessione ottenuti dai campioni invecchiati artificialmente a seguito i 90 cicli di Canaloni

Provino	Spessore [mm]	Larghezza [mm]	Carico di rottura [kN]	Distanza tra coltelli [mm]	σ [MPa]
CA1 1	29,2	48,9	3,566	150	19,26
CA1 2	29,4	46,5	3,346	150	18,73
CA2 1	29,2	47,6	3,546	150	19,66
CA2 2	29,0	49,5	3,688	150	19,93
CA2 3	29,0	46,6	3,120	150	17,91
CA2 4	29,3	49,2	3,272	150	17,43
CA3 1	29,4	48,9	2,995	150	15,94
CA3 2	29,3	47,1	3,285	150	18,28
CA3 3	29,0	48,8	2,917	150	15,67
CA3 4	29,1	47,3	3,311	150	18,73
CA4 1	29,4	50,3	2,762	150	14,59
CA4 2	29,4	47,7	3,417	150	18,65
CA4 3	29,3	48,2	3,153	150	17,03
CA4 4	29,1	49,5	3,614	150	19,13
CA5 1	30,3	47,9	3,237	150	17,96
CA5 2	30,2	46,8	3,608	150	18,89
CA5 3	30,2	48,6	3,775	150	19,16
CA5 4	30,3	48,0	3,482	150	17,90
				Media	**18,05**
				Dev.Std	**1,45**

Tabella 5.6.4 Valori di resistenza a flessione ottenuti dai campioni invecchiati artificialmente a seguito i 90 cicli di Vigaria

Provino	Spessore [mm]	Larghezza [mm]	Carico di rottura [kN]	Distanza tra coltelli [mm]	σ [MPa]
MK14 1	28,8	46,4	2,540	150	14,85
MK14 2	28,8	50,1	2,559	150	13,86
MK14 3	28,9	48,0	2,953	150	16,57
MK14 4	28,9	48,5	2,640	150	14,66
MK15 1	28,0	47,0	2,372	150	14,48
MK15 2	28,0	49,4	2,136	150	12,41
MK15 3	28,0	47,8	2,469	150	14,82
MK15 4	28,0	48,7	2,452	150	14,45
MK16 2	29,7	50,1	2,772	150	14,11
MK16 4	29,4	45,3	2,517	150	14,46
				Media	**14,47**
				Dev.Std	**1,03**

Dalle Tabella 5.6.3 e Tabella 5.6.4 sono stati riportati i risultati della resistenza a flessione rispettivamente dei campioni del Canaloni e del Vigaria. Il valore medio della resistenza a flessione di Vigaria risulta inferiore a quello del Canaloni.

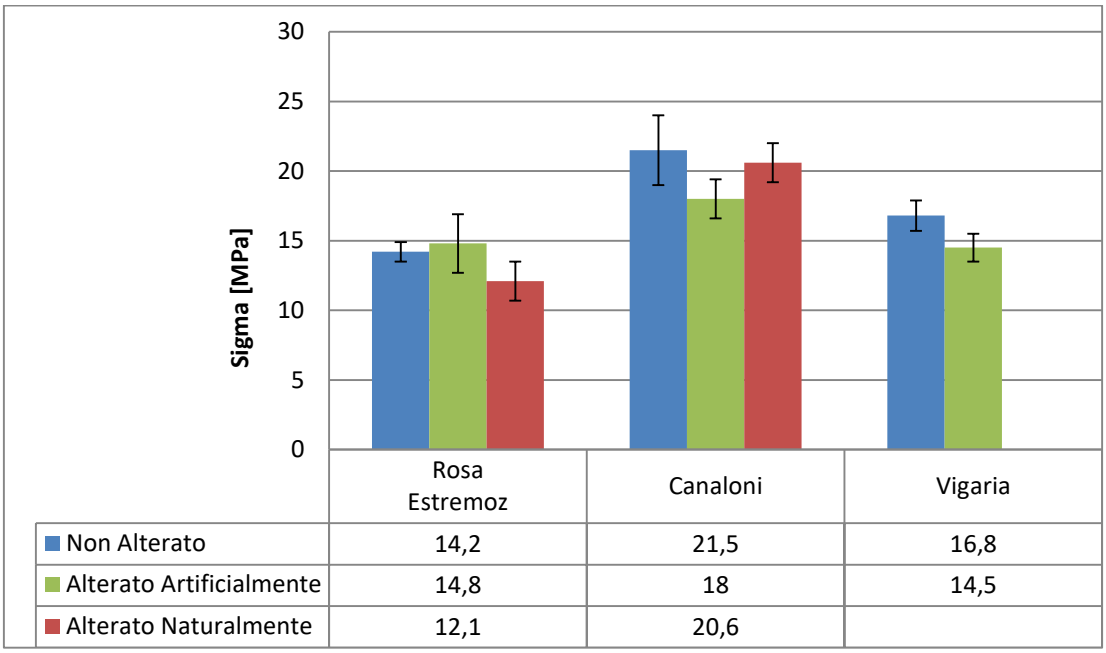


Figura 5.6.2 Rappresentazione dei valori medi di resistenza a flessioni in funzione alla tipologia di marmo e lo stato di degrado

In Figura 5.6.2 si può osservare che il Canaloni ha una resistenza maggiore rispetto al Vigaria e Rosa Estremoz. Si nota anche che il Rosa Estremoz e Vigaria (entrambi marmi portoghesi) hanno un valore all'incirca uguale per l'alterazione artificiale. Non è presente il valore del Vigaria alterato naturalmente siccome non e stata esposta nessuna lastra.

5.7 Velocità di propagazione degli ultrasuoni

Nelle Tabelle successive vengono riportate i risultati ottenuti dalle misure della velocità di propagazione dei ultrasuoni. Sono stati impiegati trasduttori a 33 kHz mantenendo costante il guadagno a 200 e una tensione di 50V.

Tabella 5.7.1 Valori di velocita i propagazione degli ultrasuoni ottenuti con la prova UPV nei campioni di Rosa Estremoz a) non alterati, b) alterati artificialmente a seguito i 90 cicli

Provini a)	UPV [m/s]	Media	Dev.Std
RE1	3195	**3213**	**172**
RE2	3393		
RE3	3051		

Provini b)	UPV [m/s]	Media	Dev.Std
RE1	2178	**2282**	**119**
RE2	2256		
RE3	2412		

Tabella 5.7.2 *Valori di velocita i propagazione degli ultrasuoni ottenuti con la prova UPV nei campioni di Canaloni a) non alterati, b) alterati artificialmente a seguito i 90 cicli*

Provini a)	UPV [m/s]	Media	Dev.Std
CA1	3060	**2984**	**138**
CA2	3072		
CA3	2820		
CA4	3119		
CA5	2851		

Provini b)	UPV [m/s]	Media	Dev.Std
CA1	2238	**2274**	**82**
CA2	2240		
CA3	2224		
CA4	2420		
CA5	2249		

Tabella 5.7.3 Valori di velocita i propagazione degli ultrasuoni ottenuti con la prova UPV nei campioni di Vigaria a) non alterati, b) alterati artificialmente a seguito i 90 cicli

Provini a)	UPV [m/s]	Media	Dev.Std
MK14	3117	**3046**	**115**
MK15	3108		
MK16	2913		

Provini b)	UPV [m/s]	Media	Dev.Std
MK14	2098	**2162**	**81**
MK15	2253		
MK16	2136		

Osservando le Tabella 5.7.1, Tabella 5.7.2 e Tabella 5.7.3 si nota che il valore medio della velocità di propagazione degli ultrasuoni è maggiore nei provini inalterati rispetto ai provini alterati. Tale fenomeno si verifica in tutti i tre tipi di marmo e lo si può vedere meglio nel grafico di Tabella 5.7.1. Inoltre con la diminuzione dei valori di velocita si osserva anche una diminuzione della deviazione standard.

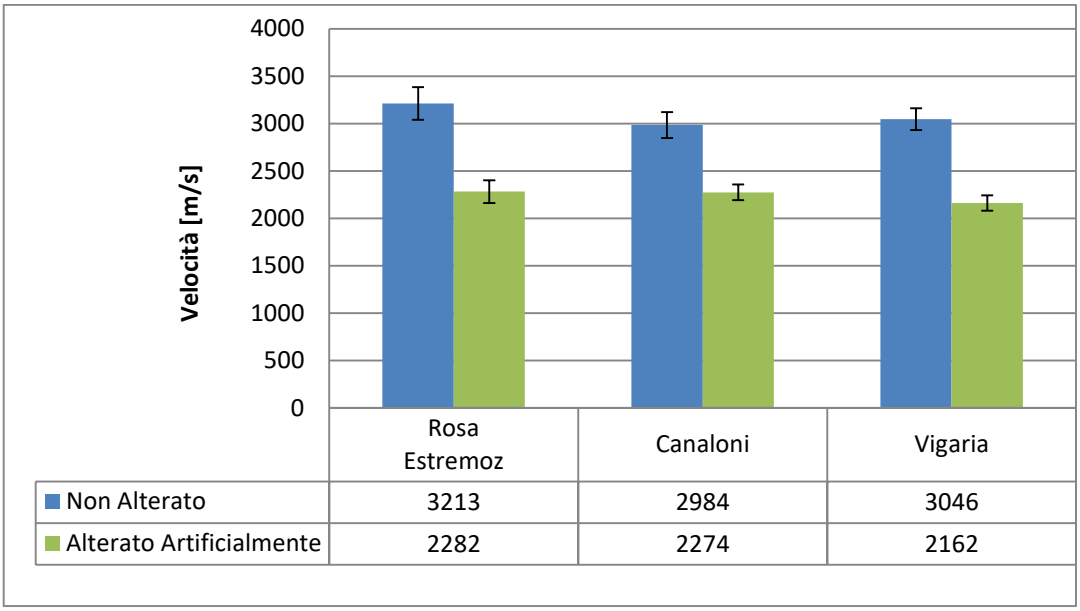


Figura 5.7.1 Rappresentazione della variazione di velocita di propagazione degli ultrasuoni nelle diverse tipologie di marmi sottoposti all'invecchiamento artificiale per 90 cicli

Inoltre in Figura 5.7.1 si osserva che la velocità di propagazione nei campioni non alterati ed è maggiore per quanto riguarda il Rosa Estremoz e all'incirca uguale per quanto riguarda i campioni di Canaloni e Vigaria. Per quanto riguarda i campioni alterati artificialmente si nota un cambio di tendenza, dato che il Rosa Estremoz ha all'incirca lo stesso valore del Canaloni mentre per Vigaria è lievemente più basso.

6. Conclusioni

Sulla base dei risultati ottenuti e dal confronto dei dati presenti in letteratura è possibile trarre conclusioni riguardanti caratteristiche petrografiche e comportamenti dei marmi analizzati.

Tabella 6.1 Valori medi riassuntivi ottenuti da ogni prova eseguita per ciascuno delle tre tipologie di marmi

Campione			Rosa Estremoz	Canaloni	Vigaria
AGA			6	9,4	8,2
Grano Medio			402	87	548
Resistenza a Flessione [Mpa]	Inalterato	Media	14,2	21,5	16,8
		Dev.Std	0,7	2,5	1,1
	Alterato Artificialmente	Media	14,8	18,0	14,5
		Dev.Std	2,1	1,4	1,0
	Alterato Naturalmente	Media	12,1	20,6	
		Dev.Std	1,4	1,4	
UPV [m/s]	Inalterato	Media	3213	2984	3046
		Dev.Std	172	138	115
	Alterato Artificialmente	Media	2282	2274	2162
		Dev.Std	119	82	81
	Alterato Naturalmente	Media	2407		
		Dev.Std	53		
Spugna [g/cm2·min]	Inalterato	Media	2,65E-03	1,89E-03	2,24E-03
		Dev.Std	9,14E-04	1,00E-04	7,93E-05
	Alterato Artificialmente	Media	1,42E-03	1,78E-03	1,51E-03
		Dev.Std	2,86E-04	1,42E-03	1,37E-04
	Alterato Naturalmente	Media	4,48E-03	1,77E-03	
		Dev.Std	3,96E-04	2,40E-04	
Assorbimento Acqua [%]	Inalterato	Media	0,124	0,075	0,066
		Dev.Std	0,011	0,007	0,005
	Alterato Artificialmente	Media	0,131	0,154	0,130
		Dev.Std	0,017	0,034	0,016
	Alterato Naturalmente	Media	0,134	0,112	
		Dev.Std	0,012	0,004	
Bowing [mm/m]	Inalterato	Media	0	0	0
	Alterato Artificialmente	Media	0,05	0,163	0,13
	Alterato Naturalmente	Media	0,17	0,18	

Nella Tabella 6.1 sono riportati i valori ottenuti per ogni tipologia di marmo di: AGA, dimensione media dei grani, resistenza a flessione, UPV, assorbimento d'acqua mediante spugna di contatto, assorbimento d'acqua e bowing. I dati dimostrano come, a seguito dell'esposizione al degrado artificiale e naturale, si verifica diminuzione delle prestazioni meccaniche, diverse a seconda della tipologia del marmo.

Tabella 6.2 Variazioni delle proprietà fisiche e meccaniche, rispetto ai provini non alterati, espresse in percentuale

Marmi					
	Rosa Estremoz (AGA 6.0)		**Vigaria (8.2)**	**Canaloni (9.4)**	
Caratteristiche	Alterato Artificialmente	Alterato Naturalmente	Alterato Artificialmente	Alterato Artificialmente	Alterato Naturalmente
Resistenza a flessione [%]	4,48	-14,23	-13,88	-15,96	-3,98
UPV [%]	-28,98	-25,09	-29,02	-23,79 %	
Spugna [%]	46,42	-69,06	32,59	-5,82	-6,35
Assorbimento Acqua [%]	5,65	8,06	95,64	106,25	33,33

Le tre tipologie di marmo (Rosa Estremoz, Canaloni e Vigaria) sono caratterizzate da un valore di AGA molto differente. Siccome l'indice AGA dovrebbe rappresentare la tendenza di un materiale a piegarsi si nota subito che ciò non è molto rappresentativo per i marmi a grana grossa. Ad esempio il Rosa Estremoz ha un valore di AGA molto basso (6) ciononostante ha anche un bassissimo valore di bowing (0,05 mm/m). Attualmente, nel ambito normativo, CEN TC (Comitato di normazione europea sulle pietre naturali) intende rivedere la metodologia di calcolo del AGA, portando il numero di misurazioni da 50 a 100, in quanto si e costatato che 50 misurazioni non sono sufficienti ad ottenere dati affidabili. Osservando i valori di bowing di tutte e tre le tipologie di marmo si nota che il massimo è di 0,18 mm/m, decisamente inferiore rispetto al valore soglia di 0,4 mm/m considerato dalla normativa EN 16306:2013 per definire un marmo adatto al impiego nella costruzione. Tutti i marmi studiati dunque, in teoria sono idonei per l'impiego in facciata.

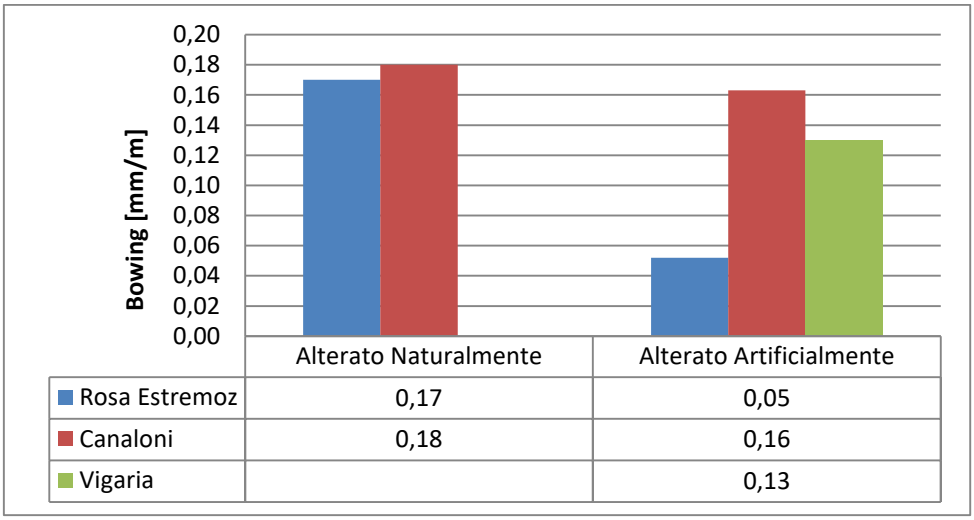


Figura 6.1 Rappresentazione grafica dei valori di bowing ottenuti per ciascuno dei tre tipi di marmo sia alterati naturalmente che alterati in laboratorio

In Figura 6.1 sono stati riportati i valori di bowing dei vari campioni alterati sia naturalmente che artificialmente. Se osserviamo solamente il degrado ottenuto artificialmente possiamo dire che il Rosa Estremoz ha il valore minore di incurvatura ma se osserviamo anche la lastra esposta al degrado naturale si osserva che il valore è all'incirca paria quello dei Canaloni. Per quanto riguarda il campione ha mostrato una deformazione al test di invecchiamento artificiale simile alla deformazione che ha subito naturalmente. Sfortunatamente non si dispone di un campione di Vigaria alterato naturalmente.

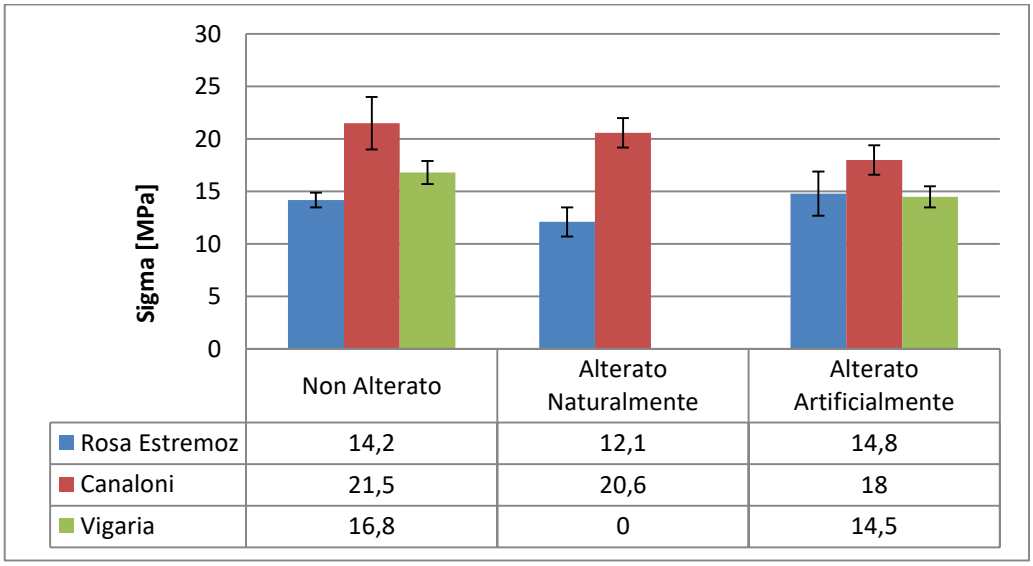
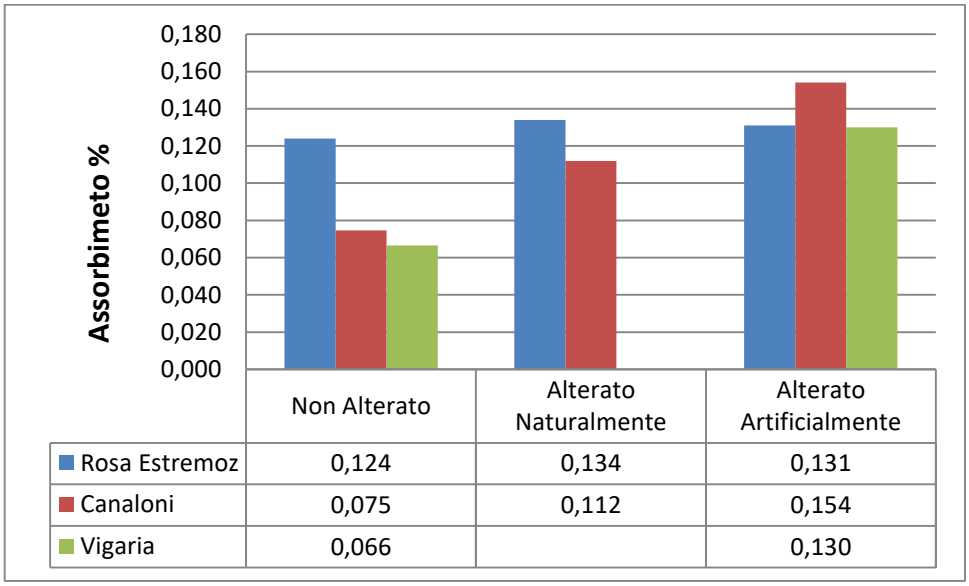


Figura 6.2 Rappresentazione della resistenza a flessione ottenuti per ogni tipologia di marmo in funzione al diverso stato di alterazione

Per quanto riguarda la resistenza a flessione si nota che il Rosa Estremoz ha il valore minore rispetto agli altri due ma ciononostante con l'avanzamento del degrado il suo valore non cambia. Lo stesso si può affermare per la variazione di resistenza a flessione del Rosa Estremoz, dopo degrado

artificialmente indotto, che risulta essere trascurabile, considerando il valore elevato di deviazione standard (Figura 6.2). A differenza del campione di Rosa Estremoz, Canaloni ha subito una diminuzione di resistenza a flessione maggiore, dopo la prova di invecchiamento artificiale rispetto all' invecchiamento naturale.

La prova di assorbimento d'acqua superficiale con l'impiego della spugnetta di contatto, essendo affetta da lati valori di incertezza, non può essere considerata utile per trarre delle informazioni aggiuntive sul processo di degrado dei tre marmi studiati.



	Non Alterato	Alterato Naturalmente	Alterato Artificialmente
Rosa Estremoz	0,124	0,134	0,131
Canaloni	0,075	0,112	0,154
Vigaria	0,066		0,130

Figura 6.3 Rappresentazione dei valori d'assorbimento d'acqua con il variare dello stato di alterazione

Per quanto riguarda i risultati della prova di assorbimento d'acqua, con l'avanzamento del invecchiamento aumenta la quantità d'acqua assorbita dai provini di Canaloni e Vigaria. Per i provini di Rosa Estremoz si nota che una variazione minima di assorbimento, sebbene il valore iniziale di assorbimento sia il più alto tra i tre marmi. L'aumento di assorbimento d'acqua è dovuto all'aumento del numero di pori interconnessi in seguito al invecchiamento. Ciò lo si può notare anche dalla diminuzione della velocità di propagazione dei ultrasuoni (Figura 6.3).

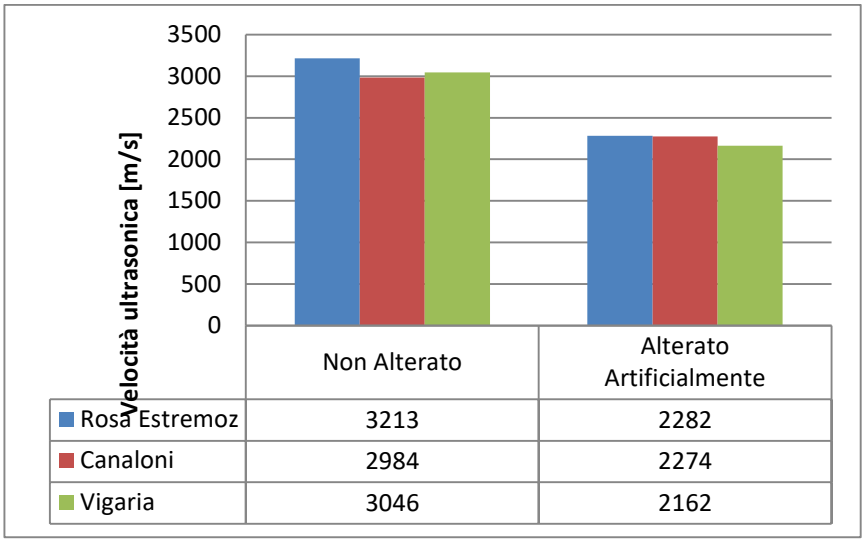


Figura 6.4 ***Rappresentazione della velocità di propagazione degli ultrasuoni per le tre tipologie di marmo studiati***

Tutti i tre campioni hanno mostrato una decisa diminuzione della velocità di propagazione la quale rispecchia la diminuzione delle loro caratteristiche meccaniche (Figura 6.4).

Sulla base dei risultati ottenuti i provini hanno dimostrato un decadimento delle caratteristiche meccaniche durante le prove di invecchiamento sia artificiale che naturale. Inoltre il decadimento dovuto al invecchiamento artificiale risulta inferiore a quello naturale. Per quanto riguarda il fenomeno di bowing nessuno dei tre tipi di marmo ha mostrato una tendenza al piegamento.

Bibliografia

Åkesson U., Lindqvist J.E., Görasson M., Stigh. J., *Relationship between texture and mechanical of granites, central Sweden, by use of image-analysing techniques*, Springer-Verlag, Maggio 2001

Bellopede, R. . Natural stone diagnosis with the means of non-destructive tests: case studies, 17.

Bellopede, Rossana, Castelletto, E., & Marini, P. (2016). Ten years of natural ageing of calcareous stones. *Engineering Geology*, *211*, 19–26.

Bellopede, Rossana, Castelletto, E., Schouenborg, B., & Marini, P. (2016). Assessment of the European Standard for the determination of resistance of marble to thermal and moisture cycles: recommendations for improvements. *Environmental Earth Sciences*, *75*(11).

Corsi, F. (1845). *Delle Pietre Antiche*. Tipografia di Gaetano Puccinelli.

Ferrero, A. M., & Marini, P. (2001). Experimental Studies on the Mechanical Behaviour of two Thermal Cracked Marbles. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, *34*(1), 57–66.

Koch, A., & Siegesmund, S. (2004). The combined effect of moisture and temperature on the anomalous expansion behaviour of marble. *Environmental Geology*, *46*(3–4).

Logan, J. (2004). Laboratory and case studies of thermal cycling and stored strain on the stability of selected marbles. *Environmental Geology*, *46*(3–4).

Mahmutoğlu, Y. (2017). Prediction of weathering by thermal degradation of a coarse-grained marble using ultrasonic pulse velocity. *Environmental Earth Sciences*, *76*(12).

Marini, P., & Bellopede, R. (2009). Bowing of marble slabs: Evolution and correlation with mechanical decay. *Construction and Building Materials*, *23*(7), 2599–2605.

Marini, Paola, & Bellopede, R. (2007). The Influence of the Climatic Factors on the Decay of Marbles: an Experimental Study. *American Journal of Environmental Sciences*, *3*(3), 143–150.

Menningen, J., Siegesmund, S., Lopes, L., Martins, R., & Sousa, L. (2018). The Estremoz marbles:

an updated summary on the geological, mineralogical and rock physical characteristics. *Environmental Earth Sciences*, *77*(5).

Menningen, J., Siegesmund, S., Tweeton, D., & Träupmann, M. (2018). Ultrasonic tomography: non-destructive evaluation of the weathering state on a marble obelisk, considering the effects of structural properties. *Environmental Earth Sciences*, *77*(17).

Royer-Carfagni, G. F. (1999). On the thermal degradation of marble. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, *36*(1), 119–126.

UNI 11432:2011, *Materiali lapidei ed artificiali: misura della capacità di assorbimento di acqua mediante spugna di contatto.*

UNI EN 16306:2013*, Natural stone test methods – Determination of resistance of marble to thermal and moisture cycles.*

UNI EN 13755:2001, *Natural stone test methods – Determination of water absorption at atmospheric pressure.*

UNI EN 1936:2006, *Natural stone test methods – Determination of real density and apparent density, and total and open porosity.*

UNI 11182:2006*, Materiali lapidei naturali ed artificiali - Descrizione della forma di alterazione: Termini e definizioni*.

UNI EN 12504-4:2005, *Prove di calcestruzzo nelle strutture – Parte 4: Determinazione della velocità di propagazione degli impulsi ultrasonici.*

UNI EN 13161:2003, *Metodi di prova per pietre naturali – Determinazione della resistenza a flessione sotto momento costante.*

UNI EN 12372:2007, *Metodi di prova per pietre naturali – Determinazione della resistenza a flessione sotto carico concentrato.*

Winkler, E.M., 1994. *Stone in Architecture: Properties, Durability*. 1st Edn., Springer, Berlin, ISBN-10: 3540576266, pp: 313.

http://it.wikipedia.org/

Rringraziamenti

Ego possum

Premessa: nono sono molto bravo con i ringraziamenti ma ci proverò.

Ringrazio in primis i miei genitori per avermi dato la possibilità di studiare e vivere questa bellissima esperienza di vita, avermi sopportato e supportato durante tutti questi anni. Grazie Ma per aver tollerato tutte le volte che venivo stressato, per i pranzi che mi preparavi ogni giorno con tato amore (il dolce non mancava mai). Grazie Antonio per avermi sostenuto sia economicamente che moralmente e pur parlandone poco hai mostrato sempre fiducia in me e nelle mie capacità, ha significato tantissimo per me.

Ringrazio anche i miei nonni che mi hanno cresciuto e che mi hanno, come si suo dire, inculato l'educazione primordiale, e anche se non avranno mai capito il motivo della mia scelta per ogni traguardo che raggiungevo erano felicissimi per me.

Ringrazio la prof.ssa Paola Marini e alla dott.ssa Rossana Bellopede per avermi dato l'opportunità per svolgere tale lavoro e per essere stati sempre presenti e disponibili per qualsiasi problema io abbia avuto. Inoltre ringrazio tutti gli altri che ho conosciuto durante il periodo della tesi che mi hanno sempre dato una mano e consigliato quando ne ho avuto bisogno.

Grazie anche ai miei zii che ogni volta che io avessi bisogno mi ospitavano mi facevano sentire come a casa da loro e mi incoraggiavano ad arrivare a questo grandissimo traguardo.

Grazie a tutti i miei amici che hanno goduto della mia presenza durate questo lungo periodo universitario. In particolare ringrazio Alessio che c'è stato sempre sia durante i corsi di ingegneria applicata alla briscologia, nella sala stadio, si durante i fine settimana passati a studiare intensivamente nelle svariate sale studio. Ringrazio Serena e Mattia, la prima perché ha sempre creduto in me e mi ha sempre incoraggiato e sostenuto il secondo perché lui è il grande Orso. Ringrazio anche Marco il quale e sempre stato disponibile a dare una mano anche se sempre un po' troppo serio (e fattelo un sorriso ogni tanto). Ringrazio anche tutti gli altri amici che ho incontrato durante l'università e con i quali ho passato un sacco di momenti divertenti (almeno per me).

In fine ma non per importanza ringrazio Alessia, la mia sorellina che io Adora. Anche se mi fa disperare e discutiamo spesso Ti Voglio Tantissimisiimo Bene.