

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
BERGAMO
FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

Dottorato di Ricerca in Meccatronica, Informazione, Tecnologie Innovative
e Metodi Matematici
– XXV ciclo –



TESI DI DOTTORATO DI RICERCA

**LA PIEZORESISTIVITÀ DEI COMPOSITI
CEMENTIZI RINFORZATI CON NANOTUBI
IN CARBONIO**

Relatore:
Prof. LUIGI COPPOLA

Tesi di dottorato di
BUOSO ALESSANDRA Matricola:1013684

Anno Accademico 2011-12

*Il presente lavoro di ricerca è stato sostenuto economicamente da ITALCEMENTI S.p.A.
Tale lavoro è stato svolto con la supervisione del prof. Luigi Coppola presso il Laboratorio
prove Materiali del Dipartimento di Tecnologia e Progettazione dell'Università di Bergamo,
Facoltà di Ingegneria e presso il Laboratorio Dynamat della SUPSI (Lugano), grazie all'aiuto
e alla collaborazione con il prof. Ezio cadoni.*

Alla mia mamma e al mio papà

*Non considerate mai lo studio come un dovere,
ma come un' invidiabile occasione di imparare
a conoscere la bellezza spirituale, non solo per
un vostro godimento, ma anche per il bene
dell' umanità a cui voi appartendete.*

Albert Einstein

RINGRAZIAMENTI

Affrontare una ricerca così ambiziosa ed innovativa è stato per me innanzitutto motivo di crescita professionale, ma soprattutto mi ha incentivato a non arrendermi mai. Durante i tre anni molte volte i risultati non erano soddisfacenti, evidenziando che qualcosa non andava e allora si doveva tornare indietro, riflettere e ricominciare nuovamente. Oggi riesco finalmente a chiudere questa tesi con degli ottimi risultati principalmente grazie alla presenza di una persona che, oltre ad essere il mio tutor, considero anche un amico che nei momenti più bui mi ha sempre detto “*non preoccuparti, ripartiamo*”, il Prof. Luigi Coppola.

Un ringraziamento al Prof. Pastore e la Prof.ssa Cabrini che oltre ad avermi autorizzato ad accedere ai laboratori di corrosione, mi hanno dato sempre utili consigli sia su come far ricerca sia nell’elaborazione e comprensione dei dati ottenuti.

A Sergio, mio collega e amico, che dal primo giorno in cui sono arrivata mi ha sempre fatto sentire a “casa”, che mi ha istruito nell’uso di tutte (o quasi) le apparecchiature del laboratorio, che ascolta i miei sfoghi, che mi sgrida quando sbaglio e che non vedeva l’ora che rientrassi in servizio. Alla zia Miky di Dalmine un semplice grazie perché c’è e so che se mi capitasse di aver bisogno, basterebbe chiamarla.

Alla mia mamma Lorenza e al mio papà Giuseppe, cui ho voluto dedicare questa tesi come piccolo segno di ringraziamento rispetto a tutto quello che hanno fatto e che stanno facendo per me, per consentirmi di raggiungere anche questo nuovo traguardo. A Roberto, mio marito, che dopo essersi “*laureato*” con me, ora si è anche “*dottorato*”: ormai sono diciotto anni che condividiamo tutto e da dieci mesi si è aggiunta anche la gioia immensa di diventare genitori delle nostre meravigliose gemelline. Ed infine ad Anna e Carlotta, che quando diventerete grandi possiate leggere con amore queste poche righe che la mamma vi ha dedicato: a voi bambine mie, che siete e sarete per sempre la cosa più importante della mia vita.

A tutti quelli che mi hanno aiutato, a tutti coloro che mi sono stati vicino, un grazie di cuore.

Alessandra

Indice

INTRODUZIONE	7
Capitolo 1 I NANOTUBI IN CARBONIO	11
1.1 LA SCOPERTA DEI NANOTUBI (CNTs)	11
1.1.1 I fullereni	13
1.1.2 Nanofibre, nanofilamenti o nanotubi in carbonio.....	14
1.2 NANOTUBI A PARETE SINGOLA (SWNT)	15
1.3 NANOTUBI A PARETE MULTIPLA (MWNT)	16
1.4 METODI DI SINTESI	18
1.4.1 Scarica ad arco	19
1.4.2 Ablazione laser.....	22
1.4.3 Sublimazione da luce solare.....	25
1.4.1 Chemical Vapor Deposition (CVD)	26
1.4.2 Altri metodi di sintesi	28
1.5 MECCANISMI DI CRESCITA	29
1.5.1 Crescita dei SWNT.....	30
1.5.2 Crescita dei MWNT	30
1.6 TECNICHE DI PURIFICAZIONE	31
1.6.1 Eliminazione di forme di carbonio indesiderate.....	31
1.6.2 Eliminazione delle particelle di catalizzatore.....	32
1.6.3 Eliminazione delle particelle del supporto.....	33
1.7 PROPRIETÀ DEI NANOTUBI	33
1.7.1 Proprietà meccaniche.....	33
1.7.2 Proprietà elettroniche e termiche.....	35
1.8 LE APPLICAZIONI DEI NANOTUBI IN CARBONIO	36
1.8.1 Resistenza meccanica	37
1.8.2 Sensibilità ai campi elettrici	37
1.8.3 Conduttività	39
1.8.4 Adsorbimento di gas e capillarità	41

1.8.5	Sensori chimici.....	42
	BIBLIOGRAFIA.....	42
	Capitolo 2 STATO DELL'ARTE: COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON NANOTUBI IN CARBONIO.....	47
2.1	INTRODUZIONE.....	47
2.2	CONFEZIONAMENTO DEI MATERIALI CEMENTIZI RINFORZATI CON NANOTUBI IN CARBONIO.....	51
2.2.1	Struttura e dispersione dei CNTs.....	51
2.2.2	Analisi e discussione dei vari metodi di dispersione	52
2.3	PROPRIETÀ MECCANICHE DEI COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON ANOTUBI IN CARBONIO.....	57
2.3.1	Proprietà meccaniche dei CNTs.....	57
2.3.2	Proprietà meccaniche dei nanocompositi.....	58
2.4	MECCANISMI DI RINFORZO	63
2.5	PROPRIETÀ ELETTRICHE E PIEZORESISTIVE DEI COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON CNTs	66
2.5.1	Proprietà fisiche e piezoresistività dei CNTs	66
2.5.2	Proprietà fisiche e piezoresistività dei nanocompositi	70
2.5.3	Meccanismi conduttivi e piezoresistivi dei materiali cementizi rinforzati con CNTs.....	82
2.6	CONDUCIBILITÀ TERMICA E PROPRIETÀ DI SMORZAMENTO DEI COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON CNTs	87
2.6.1	Conducibilità termica dei nanocompositi.....	87
2.6.2	Proprietà di smorzamento dei nanocompositi	87
2.7	POTENZIALI APPLICAZIONI STRUTTURALI DEI COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON NANOTUBI IN CARBONIO.....	88
2.8	SFIDE PER LO SVILUPPO E L'APPLICAZIONE DI COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON NANOTUBI IN CARBONIO INTELLIGENTI E MULTIFUNZIONALI.....	91
2.9	CONCLUSIONI.....	94
	BIBLIOGRAFIA.....	95

Capitolo 3	<i>METODOLOGIA SPERIMENTALE</i>	101
3.1	INTRODUZIONE	101
3.2	MATERIALI	101
3.2.1	Cemento	101
3.2.2	Sabbia Standard	102
3.2.3	Nanotubi in Carbonio	103
3.2.4	Altri rinforzi fibrosi	104
3.2.5	Additivo superfluidificante	105
3.3	METODI DI DISPERSIONE	106
3.3.1	Dispersione mediante ultrasuoni	106
3.3.2	Dispersione mediante carbossilazione	106
3.3.3	Dispersione mediante tensioattivo	107
3.4	DOSAGGIO DI NANOTUBI IN CARBONIO	110
3.5	DOSAGGIO DI ADDITIVO SUPERFLUIDIFICANTE	112
3.6	MIX DESIGN	113
3.6.1	Mix design paste cementizie rinforzate con nanotubi in carbonio	114
3.6.2	Mix design malte cementizie rinforzate con nanotubi in carbonio	114
3.6.3	Mix design malte cementizie rinforzate con un sistema complesso di fibre	115
3.7	CONFEZIONAMENTO E MATURAZIONE DEI PROVINI	115
3.7.1	Confezionamento provini	115
3.7.2	Elettrodi inseriti nella matrice per le prove di resistività	117
3.7.1	Maturazione dei provini	119
3.8	PROVE ALLO STATO FRESCO	122
3.8.1	Massa Volumica	122
3.8.2	Spandimento	122
3.9	PROVE MECCANICHE	124
3.9.1	Resistenza a Flessione	124
3.9.2	Resistenza a Compressione	124
3.9.3	Resistenza a trazione diretta	125
3.9.4	Prove dinamiche con le barre di Hopkinson Modificate	125
3.10	PROVE ELETTRICHE	130
3.10.1	Misura della Resistività Elettrica mediante Conduttimetro	131
3.10.2	Misura della Resistività Elettrica in Corrente Continua	133

3.10.3	Misura della Resistenza Elettrica mediante Multimetro	133
3.10.4	Misura della Resistività Elettrica mediante Impedenza ad Elettrodo.....	134
BIBLIOGRAFIA.....		135
Capitolo 4 PROVE ALLO STATO FRESCO E MECCANICHE		138
4.1	INTRODUZIONE.....	138
4.2	PROVE ALLO STATO FRESCO	138
4.2.1	Spandimento	138
4.2.2	Massa volumica.....	141
4.3	PROVE MECCANICHE.....	144
4.3.1	Prova di flessione	144
4.3.2	Prova di compressione.....	150
4.3.3	Prova di trazione diretta.....	155
4.3.4	Prove dinamiche (MHB).....	156
4.4	CONCLUSIONI.....	160
4.4.1	Paste cementizie rinforzate con nanotubi.....	160
4.4.2	Malte cementizie rinforzate con nanotubi.....	161
4.4.3	Malte cementizie fibrorinforzate	161
BIBLIOGRAFIA.....		162
Capitolo 5 PROVE FISICHE.....		164
5.1	INTRODUZIONE.....	164
5.2	RESISTENZA ELETTRICA DEI COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON I NANOTUBI	164
	<i>FINESTRA n.1 - EFFETTO TUNNEL</i>	167
5.3	CONTENUTO DI ACQUA	168
5.4	TEMPO DI STAGIONATURA.....	170
5.5	METODO DI DISPERSIONE	172
5.6	DOSAGGIO DI NANOTUBI E TIPO DI MISCELA	179
5.7	CONFIGURAZIONE DEGLI ELETTRODI: LA POLARIZZAZIONE	188

5.8 STRUMENTI DI MISURA 202

5.9 CONCLUSIONI..... 206

BIBLIOGRAFIA..... 207

INTRODUZIONE

I temi e le problematiche relative alla durabilità e al monitoraggio delle costruzioni rivestono un ruolo di primo piano nel campo dell'ingegneria civile contemporanea. In quest'ottica è di assoluto interesse valutare la possibilità di poter far affidamento su strutture, in particolare quelle realizzate in calcestruzzo armato, che posseggano delle intrinseche capacità di valutazione delle proprie deficienze funzionali ed estetiche, oppure in grado di rilevare alterazioni negative del loro stato tenso-deformativo (*smart materials*).

Da circa vent'anni è stato scoperto un nuovo materiale: i nanotubi in carbonio che hanno dimostrato di avere delle potenzialità assolutamente eccellenti. Nel Capitolo 1 sono descritti in dettaglio questi nanofilamenti elencandone le tipologie, i metodi di produzione e purificazione, le principali caratteristiche meccaniche, elettroniche e termiche nonché le possibili applicazioni nei più svariati campi dalle nanoscienze alla meccanica, al settore dei sensori elettrici e/o termici, etc.

Proprio alla luce delle eccellenti proprietà, nel corso degli ultimi anni, sono stati pubblicati numerosi lavori di ricerca che riportano l'impiego dei nanotubi in carbonio. Focalizzando l'attenzione sugli obiettivi della presente tesi, nel Capitolo 2 si riporta il risultato di tre anni di continua e costante ricerca bibliografica su quanto veniva pubblicato sull'utilizzo dei nanotubi in carbonio come rinforzo nei compositi cementizi in generale e sulle proprietà piezoresistive che questi materiali potevano loro conferire. In questo settore la ricerca è estremamente attiva e la lista delle pubblicazioni si allunga giorno per giorno. Infatti, i conglomerati cementizi rinforzati con nanotubi in carbonio hanno dimostrato di avere potenzialmente le caratteristiche ideali per svolgere simultaneamente la funzione di materiale da costruzione e di sensore, grazie alla facoltà di incrementare la propria conduttività elettrica se sottoposti a sforzo crescente (piezoresistività). Di conseguenza anomali incrementi degli sforzi negli elementi strutturali, dovuti alle cause più diverse (sovraccarichi statici o dinamici oppure degrado ambientale), vengono rivelati dal materiale stesso con l'ausilio di appositi sensori elettrici posti a contatto con la struttura.

Con lo scopo di realizzare un materiale con le potenzialità suddette e tenendo conto di tutte le criticità sottolineate da precedenti ricerche, è stato messo a punto un programma sperimentale che via via nel tempo si è sempre più ampliato grazie anche a nuove scoperte del settore. Nel capitolo 3 sono elencati tutti i materiali utilizzati, le procedure sperimentali e le prove eseguite. Lo scopo principale di questa tesi di dottorato è volto allo studio della piezoresistività dei compositi cementizi rinforzati con i nanotubi, ma viste le eccellenti proprietà meccaniche dei nanotubi, parallelamente sono state condotte delle prove sulla resistenza dei compositi cementizi rinforzati con i nanotubi ad alte velocità di deformazione. Infatti, sapendo che i materiali cementizi sottoposti a carichi dinamici impulsivi presentano un quadro fessurativo esteso che molto spesso attraversa anche gli aggregati, l'aggiunta di nanotubi, oltre che a fibre di vetro e vetroresina può creare un sistema di rinforzo fibroso dalle dimensioni centimetriche fino alle nanometriche in grado di "cucire" le fessure di ogni dimensione.

Nel Capitolo 4 si riportano i risultati delle prove meccaniche sia in condizioni statiche che dinamiche, al variare del dosaggio di nanotubi, del tipo e della durata della stagionatura, del metodo di dispersione utilizzato. Tutte le prove statiche sono state condotte presso il Laboratorio MaSTeR (Material Science and Technology Research Center) della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Bergamo, mentre le prove dinamiche con le Barre di Hopkinson modificate sono state eseguite presso il laboratorio DynaMat della SUPSI (Scuola universitaria professionale della Svizzera italiana) a Lugano.

Infine il Capitolo 5 riporta una sintesi di tutti i risultati ottenuti dopo tre anni di ricerca suddivisi per variabili. Infatti, essendo lo scopo primario della sperimentazione quello di valutare se l'aggiunta di nanotubi in carbonio conferisce effettivamente delle proprietà piezoresistive ai compositi cementizi il capitolo sarà suddiviso in funzione delle variabili considerate nella misura della resistività elettrica e della piezoresistività dei compositi cementizi rinforzati con i CNTs. Saranno considerati i modi e tempi di stagionatura dei provini, i metodi di dispersione dei nanotubi, gli strumenti e le configurazioni adottate per prove, il dosaggio dei nanotubi ed il tipo di miscele (paste o malte cementizie) utilizzate cercando di arrivare alla definizione di un sistema in grado di conseguire gli obiettivi prefissati.

Questa ricerca quindi ha perseguito contemporaneamente diversi obiettivi: verificare se l'aggiunta di nanotubi influenzi le proprietà reologiche, migliori le proprietà meccaniche dei materiali cementizi sia in condizioni statiche che dinamiche, ma soprattutto se conferisca una sensibilità alle variazioni di sforzo cui possono essere assoggettate gli elementi confezionati con questi *smart-materials*.

Capitolo 1 I NANOTUBI IN CARBONIO

1.1 LA SCOPERTA DEI NANOTUBI (CNTs)

Parlando di scoperta di nanotubi in carbonio¹, è necessario fare una distinzione tra nanotubi a parete singola (SWNT) e quelli a parete multipla (MWCN). I primi articoli scientifici relativi alla scoperta dei nanotubi a parete singola sono stati pubblicati nella rivista NATURE il 17 Giugno del 1993; uno fu scritto da Iijima e Ichihashi, dipendenti della NEC, e l'altro da Bethune e altri, dipendenti dell'IBM. Per poter affermare chi tra i due team abbia scoperto prima i nanotubi si dovrebbe far riferimento alle date di presentazione degli articoli alla rivista; in questo caso allora l'articolo di Iijima fu inviato il 23 Aprile mentre quello di Bethune solo, si fa per dire, il 24 Maggio. Tuttavia, è risaputo che le ricerche sperimentali non sono cose che si fanno in un giorno e, quindi, per attribuire chi tra i due gruppi abbia effettivamente fatto per primo la scoperta dei nanotubi a parete singola bisognerebbe conoscere in dettaglio tutte le attività di laboratorio e le relative date di svolgimento delle varie fasi della ricerca al fine di determinare il momento esatto della prima scoperta dei nanotubi. Inoltre, sapendo che, la maggior parte delle volte, le scoperte vengono fatte in maniera del tutto fortuita e casuale, non sempre ci si accorge immediatamente di quanto stia avvenendo.

Tutt'altro discorso invece si deve fare per i nanotubi a parete multipla. Non c'è alcun dubbio che lo studio e lo sviluppo dei MWCN siano iniziati dopo che Iijima nel 1991 ha pubblicato un articolo in cui si descriveva come tali nanomateriali si depositassero durante gli esperimenti che stavano svolgendo con l'arco elettrico per la produzione dei fullereni², ma per quanto riguarda la scoperta di filamenti di carbonio il primo articolo fu pubblicato nel 1889 da Edyson e presentato all'Esposizione Universale di Parigi.

¹ Fogli di grafite arrotolati su se stessi e rappresentano una nuova forma allotropica del carbonio.

² Forma allotropica del carbonio simile alla grafite da cui si differenzia per la presenza di alcuni anelli di forma pentagonale (o a volte ettagonale) che ne impediscono una struttura planare

Purtroppo però, questo documento difficilmente può essere considerato come la prima scoperta dei nanotubi in carbonio in quanto la risoluzione degli strumenti di microscopia disponibili all'epoca era a mala pena in grado di garantire la visibilità di filamenti aventi diametro non più piccolo di qualche micrometro. Solo grazie allo sviluppo della microscopia ed in particolare all'invenzione del TEM (microscopio a trasmissione elettronica) nel 1952 due scienziati russi (*Radushkevich e Lukyanovich*) pubblicarono sul *Journal of Physical Chemistry of Russia* delle immagini del TEM relative a dei filamenti tubolari di carbonio nanometrici. Purtroppo, a causa della guerra fredda, l'accesso alle pubblicazioni russe non era assolutamente libero per la comunità scientifica mondiale; inoltre, per la difficile comprensione della lingua russa, tale articolo rimase sconosciuto ai più. Molte altre pubblicazioni sulla scoperta di questi filamenti di carbonio si susseguirono negli anni, ma solo quella di Iijima su *NATURE* nel 1991 ricevette la meritata attenzione da parte della comunità scientifica. Vi sono diverse ragioni che possono spiegare l'interesse suscitato dai lavori di Iijima. Innanzitutto, occorre tener presente che i filamenti e i nanotubi in carbonio sono sempre stati studiati da scienziati dei materiali con l'obiettivo di capire i meccanismi di crescita ed evitare la loro formazione nelle lavorazioni dell'acciaio, del carbone o nei canali di refrigerazione dei reattori nucleari. Questi scienziati pubblicavano solo su riviste di materiali o di chimica, quindi non di ampia diffusione. Inoltre, la comunità scientifica, prima del 1991, si era dimostrata immatura, incapace di pensare "nano" probabilmente per la mancanza di strumentazioni, di menti scientifiche, di materiali disponibili. Quindi, si può affermare che Iijima, reduce dal precedente successo della sua ricerca sui fullereni, si è trovato al posto giusto nel momento giusto a pubblicare una memoria di altissima qualità in una delle più antiche ed importanti riviste scientifiche esistenti, forse in assoluto quella considerata di maggior prestigio nell'ambito della comunità scientifica internazionale che ormai era pronta a pensare "nano". Si ritiene pertanto che iniziare la tesi, come avviene in moltissime pubblicazioni scientifiche, con la frase "*I nanotubi in carbonio sono stati scoperti nel 1991 da Iijima.....*", non fosse corretto soprattutto per tutti gli scienziati che già in tempi non sospetti hanno dedicato le loro ricerche alla comprensione dei materiali in carbonio.

Per meglio comprendere la natura e le caratteristiche dei nanotubi in carbonio è necessario chiarire cosa si intenda per "fullereni" e "nanofilamenti" di carbonio.

1.1.1 I fullereni

Il fullerene è una nuova forma di carbonio cristallino. Fino al 1985 erano conosciute solo due forme di carbonio cristallino: quella tridimensionale del diamante (sp^3) e quella planare della grafite (sp^2). La scoperta del fullerene è indissolubilmente legata al nome di Harry Kroto, che con Robert Curl (uno spettroscopista che lavorava alla Rice University di Houston) e Richard Smalley (un chimico della Rice che lavorava sui *cluster*) nel 1985 studiarono gli spettri di massa di vapori di carbonio ottenuti da cristalli di grafite con laser ad alta energia. Con sorpresa furono osservati picchi di massa da attribuirsi a varie specie di carbonio in fase vapore; la più abbondante tra queste specie era un cluster costituito da 60 atomi di carbonio. I fullereni sono strutturalmente simili alla grafite, la quale si costituisce di anelli esagonali collegati tra loro su un piano, ma si differenziano per alcuni anelli di forma pentagonale (o a volte ettagonale) che impediscono di ottenere una struttura planare. Le molecole di fullerene, costituite interamente di carbonio, assumono una forma simile a una sfera cava, ad un ellissoide o a un tubolare. I fullereni di forma simile a una sfera o a un ellissoide sono chiamati *buckyball*, mentre quelli di forma tubolare sono chiamati *buckytube* (o nanotubi di carbonio). In generale, questa famiglia di composti ha preso il nome di "*fullereni*" in onore del famoso architetto americano Richard Buckminster-Fuller, le cui creazioni chiamate "cupole geodesiche" ricordano la struttura dei fullereni (Figura 1-1).



Figura 1-1 – Alcuni esempi di cupole geodesiche di Fuller (da sx. Buckminster Fuller's Fly's Eye Dome, Climatron Dome in St. Louis e Materials Park Dome-Ohio).

I fullereni vengono prodotti artificialmente con un sistema di vaporizzazione del carbonio ad alta temperatura, ma sono stati ritrovati in minime percentuali anche in una miniera di carbone di Yinpinglang, in Cina.

1.1.2 Nanofibre, nanofilamenti o nanotubi in carbonio

Le nanofibre, o nanofilamenti, sono strutture fibrose il cui diametro è compreso tra qualche decina e qualche centinaio di nanometri. Queste fibre possono avere strutture molto differenti, spaziando dai "graphite whiskers", costituiti da uno strato di grafite arrotolato più volte su se stesso, fino alle fibre "platelet", costituite da strati di grafite perpendicolari all'asse della fibra. In generale è possibile dividere i nanofilamenti in tre grandi famiglie, a seconda dell'angolo esistente tra l'asse del filamento e il piano degli strati di grafite (Figura 1-2).

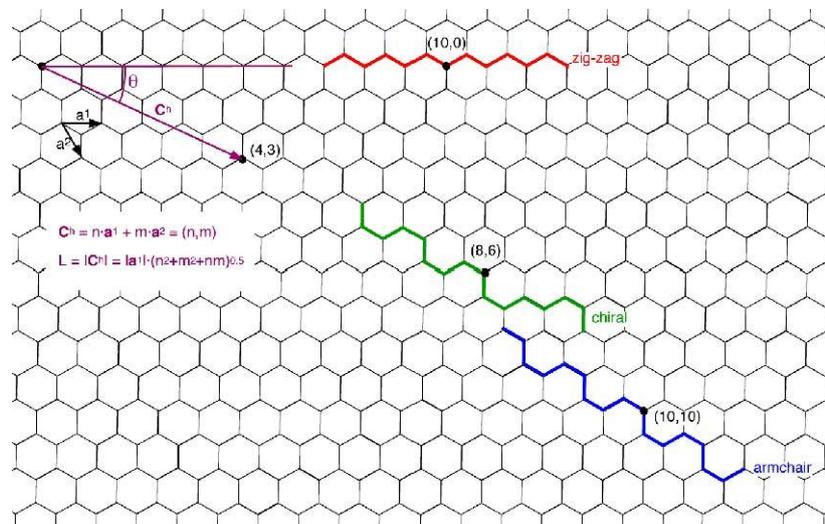


Figura 1-2 - Abaco di de Heer per l'individuazione della geometria del nanotubo.

Si possono quindi distinguere le fibre "platelet" (angolo = 0°, grafite perpendicolare all'asse), "herringbone" o a "spina di pesce" (0° < angolo < 90°) oppure tubolari (angolo = 90°) (Figura 1-3). Bisogna comunque segnalare che non esiste una denominazione "standard" dei nanofilamenti, e che i termini e le definizioni utilizzate nelle pubblicazioni dipendono esclusivamente dalle scelte personali degli autori.

I Nanotubi di Carbonio (CNTs) sono formati da un foglio di grafite (che è una rete esagonale di atomi di carbonio), arrotolato a forma di tubo le cui estremità possono essere chiuse da calotte emisferiche. Il diametro è generalmente sull'ordine di qualche nm, corrispondente ad un anello composto di una trentina di esagoni di atomi di carbonio.

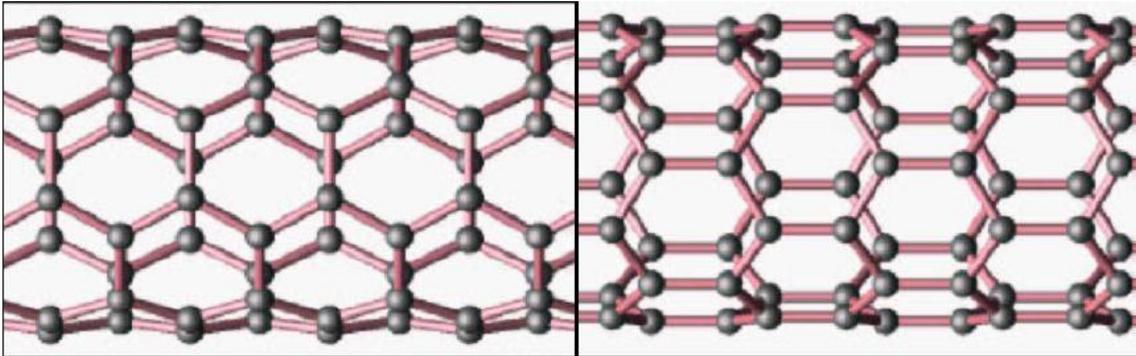


Figura 1-3 - Nanotubo (10,10) "armchair" (sx) e nanotubo (9,0) "zig-zag" (dx).

I nanotubi di carbonio possono essere suddivisi in due categorie (Figura 1-4): i nanotubi di carbonio a parete singola (*SWNTs* – *Single Wall NanoTubes*), se essi sono costituiti da un solo foglio di grafite, e i nanotubi di carbonio a parete multipla (*MWNTs* – *Multi Wall NanoTubes*) se formati da più fogli di grafite posizionati come cilindri concentrici inseriti uno dentro l'altro.

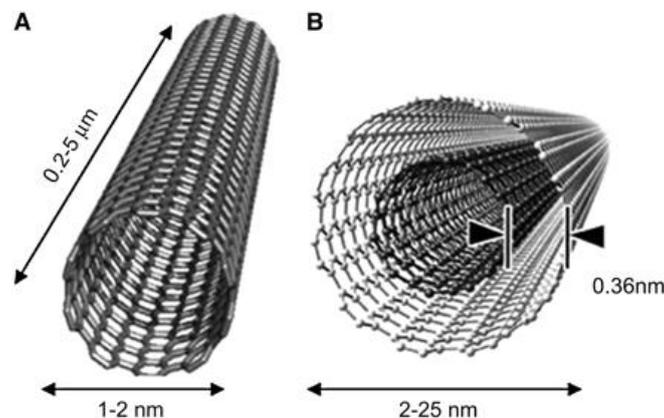


Figura 1-4 - (sinistra) SWNTs; (destra) MWNTs

1.2 NANOTUBI A PARETE SINGOLA (SWNT)

I nanotubi a parete singola (Single Wall NanoTubes – SWNTs) sono stati prodotti per la prima volta nel 1993 con un sistema ad arco elettrico con elettrodi composti di una miscela carbonio-cobalto. Un SWNT ideale può essere descritto come un tubo di carbonio formato da un foglio di grafite arrotolato su se stesso in modo da formare un

cilindro. Le due estremità sono chiuse da due calotte semi-sferiche formate da esagoni e pentagoni, come i fullereni (Figura 1-5).

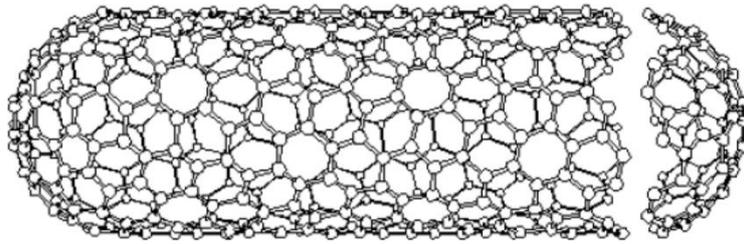


Figura 1-5 – SWNTs ideale.

Nella realtà i nanotubi presentano spesso dei difetti strutturali o delle imperfezioni nella struttura geometrica (ad esempio la presenza di strutture pentagonali o ettagonali nel corpo del tubo) che deformano il cilindro.

Il diametro dei SWNT può essere compreso tra 0.7 e 10nm, anche se nella maggior parte dei casi è all'incirca 2nm, ed il rapporto lunghezza/diametro è compreso tra 10^4 - 10^5 tale cioè da poterli considerare come delle nanostrutture virtualmente monodimensionali. Ogni SWNT è caratterizzato dal suo diametro e dal suo "**vettore chirale**" (n,n) o "**elicità**", cioè dalla direzione di arrotolamento della grafite in rapporto all'asse del tubo (Figura 1-6). I SWNT (10,10) e (9,0) prendono il nome rispettivamente di "**armchair**" e "**zig-zag**" (Figura 1-6).

1.3 NANOTUBI A PARETE MULTIPLA (MWNT)

I nanotubi a parete multipla (MWNT) sono formati da più nanotubi a parete singola concentrici (Figura 1-7). Il diametro dei MWNTs è ovviamente maggiore di quello dei SWNTs ed aumenta all'aumentare del numero di pareti, raggiungendo anche alcune decine di nanometri. Inoltre, a differenza dei nanotubi a parete singola, i MWNT, a causa delle loro innumerevoli imperfezioni, mostrano un'estrema varietà nella zona terminale.

Nei MWNTs, i legami tra le varie pareti possono non essere presenti oppure essere presenti tra ciascuna parete (interazioni *lip-lip*), il che sembra stabilizzare la crescita di questi CNTs (Figura 1-8).

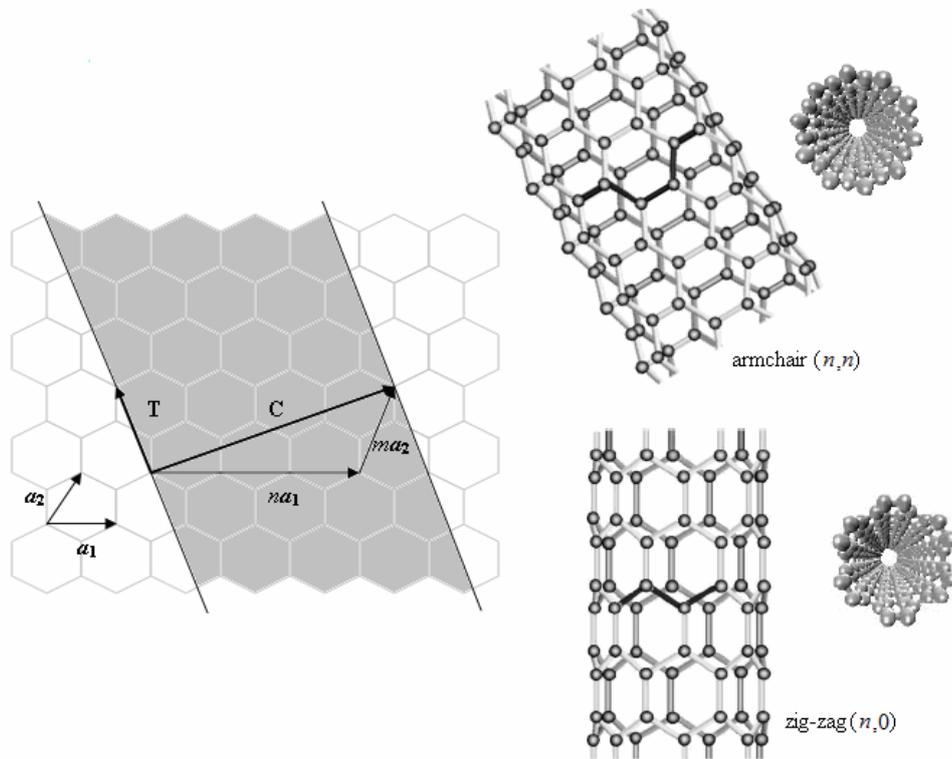


Figura 1-6 – Formazione di un SWNT ideale da un foglio di grafite.

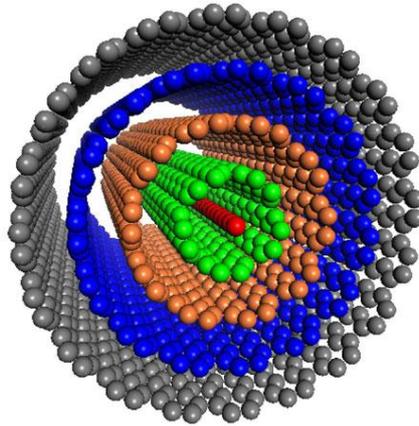


Figura 1-7 – Nanotubo a parete multipla ideale (MWNT).

Le distanze tra le pareti dei tubi concentrici sono uguali alla separazione dei piani di grafite e pari a circa 0.34nm. I MWNT, dunque, non possono essere costituiti da soli tubi zig-zag, perché la distanza tra ciascuna coppia di tubi zig-zag coassiali vicini non è mai 0.34 nm.

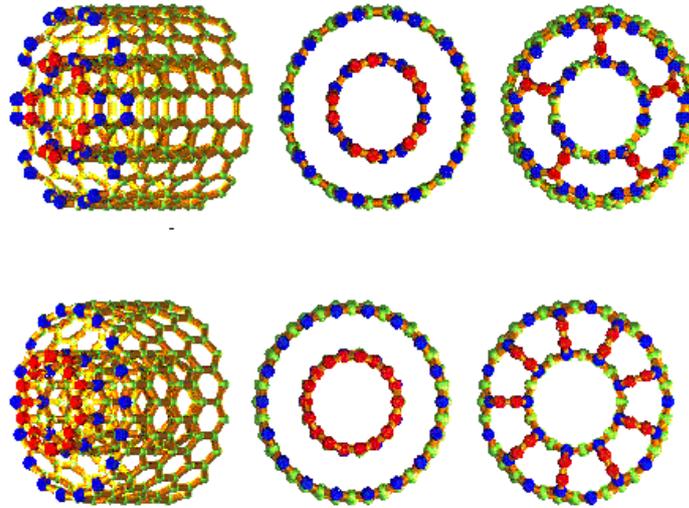


Figura 1-8 – Simulazione di un DWNT (Double-Walled Nanotube) con e senza legami tra pareti..

La differenza tra MWNTs e nanofilamenti non è molto ben definita. Infatti, un MWNT di grandi dimensioni può essere considerato come un caso particolare di fibra tubolare. Inoltre, la presenza di svariati difetti strutturali o di interazioni tra pareti all'interno del tubo rende ancora più difficile la distinzione tra le due strutture del materiale.

1.4 METODI DI SINTESI

Le tecniche per la crescita dei nanotubi possono essere suddivise in due categorie:

- ✓ Ad alta temperatura
- ✓ A media temperatura.

Le tecniche ad alta temperatura concettualmente derivano dal metodo inventato da Krätschmer e Huffman per la sintesi dei fullereni e implicano la sublimazione della grafite ($T > 3200^{\circ}\text{C}$) in atmosfera riducente o inerte ed una sua successiva condensazione sotto un forte gradiente termico. Essenzialmente i vari sistemi ad alta temperatura differiscono solo per il metodo adottato per il riscaldamento e possono essere:

- Scarica di un arco elettrico;
- Ablazione data da un laser pulsato;
- Luce solare concentrata o un laser continuo.

Per quanto riguarda la produzione su larga scala, il metodo ad arco elettrico è già una realtà industriale ed è il più diffuso, presenta una buona qualità dei nanotubi, anche se sono prodotti assieme ad altre nanostrutture, rendendo di fatto necessaria una successiva purificazione. Per quanto riguarda l'ablazione laser, essa ha il vantaggio di produrre nanotubi "puliti" anche se di contro richiede alte potenze. Infine, la produzione per mezzo di forno solare sicuramente rappresenta il metodo più promettente poiché è energeticamente favorevole. Infatti, è oggetto di studio la costruzione di un impianto sperimentale da 1MW di potenza.

Per quanto riguarda i metodi a media temperatura, essi sono tutti basati sulla CCVD (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*) che è una tecnica di deposizione chimica da fase vapore. Pertanto, non essendo necessario far sublimare la grafite, la temperatura non supera i 1100°C. La maggior parte degli studi sulle tecniche di CCVD sono stati condotti sulla sintesi di filamenti di carbonio, che possono essere considerati gli "antenati" dei nanotubi ed è stato osservato che per ottenere una crescita di materiali a base di carbonio senza l'utilizzo di un catalizzatore le reazioni sono estremamente lente o non avvengono neppure. Quindi, è possibile affermare che tutti questi metodi, comunque, richiedono la contemporanea presenza di una sorgente di carbonio e un catalizzatore metallico. Nei paragrafi a seguire si darà una breve descrizione sugli altri metodi per la produzione dei nanotubi in carbonio

1.4.1 Scarica ad arco

L'arco elettrico fu il primo metodo utilizzato per sintetizzare nanotubi in carbonio ed è molto simile a quello utilizzato per la produzione dei fullereni. Infatti, fu proprio durante lo studio del fullerene, utilizzando una scarica elettrica ad arco tra due elettrodi di grafite, che Iijima nel 1991 osservò i nanotubi a parete multipla. Solo successivamente, nel 1993, lo scienziato riuscì a riprodurre la sintesi dei SWNT con la tecnica della scarica ad arco, mediante l'utilizzo di metalli come catalizzatori. Egli realizzò una camera di reazione con all'interno un anodo e un catodo, quest'ultimo possedeva un foro per contenere un piccolo pezzo di ferro, riempita con una miscela di metano a 10 Torr e argon a 40 Torr. La scarica ad arco venne generata applicando tra gli elettrodi un potenziale di 20 V, tale da produrre una corrente continua di 200 A. Bethune, quasi contemporaneamente a Iijima, realizzò la sintesi di SWNT usando un

anodo con dei buchi contenenti una miscela di metalli puri (Ferro, Nichel, Cobalto) che fungevano da catalizzatori, e grafite. Gli elettrodi vennero vaporizzati con una corrente di 95-105A in atmosfera di elio tra 100 e 500 Torr. Anche Journet sintetizzò un gran numero di nanotubi SWNT con una tecnica simile, ossia generando una scintilla tra due elettrodi di grafite in un reattore sotto atmosfera di elio (600 mbar). L'anodo presentava buchi riempiti con miscele di metalli catalizzatori (Ni-Co, Co-Y o Ni-Y) e grafite; l'applicazione di un potenziale di 30 V generò una corrente di 100 A.

Attualmente, il metodo della scarica ad arco è senza dubbio quello più comune per produrre nanotubi al carbonio. In una camera di reazione raffreddata ad acqua, si genera una scarica elettrica tra due elettrodi di grafite in atmosfera inerte di elio o argon (circa 500 torr) oppure, da recenti ricerche, si è visto che la reazione avviene anche in azoto liquido. Il catodo, fissato in una ben determinata posizione, ha un diametro maggiore rispetto a quello dell'anodo (rispettivamente 8-12 mm e 6-8 mm) che invece può essere traslato grazie ad un opportuno meccanismo (Figura 1-9).

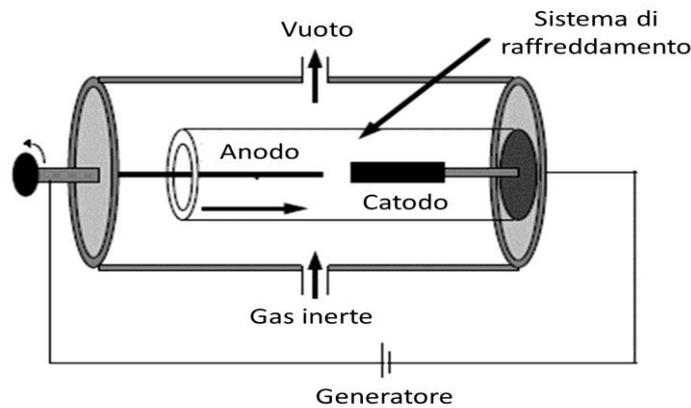


Figura 1-9 – Schematizzazione del processo di sintesi mediante la scarica ad arco

Il carbonio sublima grazie all'alta temperatura che si raggiunge nel sistema. L'anodo viene avvicinato al catodo finché la distanza tra i due sia tale (< 1 mm) che una corrente di almeno 100 A passi attraverso gli elettrodi, generando un plasma. La temperatura media nella regione compresa tra anodo e catodo è estremamente elevata, dell'ordine dei 4000K (3727°C), perciò il carbonio sublima e l'elettrodo positivo si consuma. Per mantenere l'arco, l'anodo viene traslato continuamente, in modo tale che la distanza tra

gli elettrodi sia sempre costante, minimizzando, di fatto, le fluttuazioni del plasma. Cambiando le condizioni di reazione (quantità e tipo di catalizzatore, intensità di corrente, presenza di gas inerte, etc.), mediante la scarica ad arco è possibile produrre sia SWNT che MWNT. In particolare esistono due tipi di sintesi basati sulla tecnica della scarica ad arco:

1. l'evaporazione di grafite pura;
2. la co-evaporazione di grafite e di un metallo.

Utilizzando l'arco elettrico per l'evaporazione di grafite pura si possono ottenere nanotubi di carbonio a parete multipla. Durante il processo, nel reattore, si forma un deposito sulla superficie del catodo e della fuliggine sulle pareti del reattore stesso. Il deposito è caratterizzato da un guscio esterno grigio e duro, formato da nanoparticelle di MWNT, e da un cuore nero e fibroso più soffice costituito per un terzo da nanoparticelle poliedriche di grafite e per due terzi da MWNT. Questi ultimi sono formati da una decina di fogli grafiteici avvolti concentricamente l'uno dentro l'altro, con una separazione costante circa uguale a quella che si riscontra tra i piani della grafite (0.34 nm) e alle estremità presentano delle cupole di tipo fullerenico. Il diametro interno dei nanotubi varia da 1 nm a 3 nm, mentre quello esterno da 2 nm a 25 nm, a seconda del numero di strati concentrici e la loro lunghezza generalmente non supera il μm . Per quanto riguarda la fuliggine, essa contiene fullereni, carbonio amorfo e fogli grafiteici, ma non presenta MWNT.

Per la co-evaporazione, invece, la parte centrale dell'anodo viene perforata e riempita con una miscela costituita da un catalizzatore metallico e polveri grafiteiche, in modo che, durante il processo di scarica ad arco, insieme al carbonio co-evapori anche un altro elemento, ottenendo così diversi tipi di prodotti sia a livello micro che macroscopico. Con la maggior parte degli elementi utilizzati, ovvero Co, Co/Ni, Co/Fe, Ni, Ni/Y, Ni/Lu, Ni/B, Fe, Cu, Mn, Li, B, Si, Cr, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Y e Lu, sulla superficie del catodo si forma un deposito contenente MWNT, nanoparticelle di grafite, particelle metalliche sferiche e, in alcuni casi, i MWNT osservati sono riempiti con Sn, Te, Bi, Ge, Sb, Pb, Al, In, S, Se, Cd, Gd o Hf. In determinate condizioni, quando si utilizzano Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Ni/Y, Ni/Lu, intorno al guscio del deposito si forma una "cintura" soffice contenente carbonio amorfo, nano particelle sferiche metalliche, pochi

fogli grafitici e un'alta densità di SWNT. Questi possono essere isolati oppure organizzati in fasci di una decina di tubi singoli, legati insieme in un reticolo triangolare e ricoperti di fuliggine e fullereni. La maggioranza dei tubi ha un diametro compreso tra 1.2 e 1.4 nm e una lunghezza che raggiunge alcuni μm . I tubi sono in genere chiusi e non presentano alcuna traccia dei catalizzatori. La fuliggine contiene, a seconda dell'elemento che co-evapora, SWNT o MWNT corti che crescono radialmente dalle particelle del catalizzatore sviluppandosi a "riccio di mare", oppure MWNT con buona parte della loro lunghezza riempita con un metallo (in genere Mn).

Nel processo di scarica ad arco la velocità di sintesi è abbastanza elevata: tipicamente i depositi vengono generati ad una velocità di 20-100 mg/min, sebbene siano state riportate velocità di 1.2 g/min. Sfortunatamente, dopo periodi di pochi minuti (10-20) il consumo dell'anodo e la crescita di materiale sul catodo (fenomeni che non vanno di pari passo) causano instabilità dell'arco e costringono a terminare l'esperimento. Comunque la porzione dei depositi ricca di nanotubi rappresenta il 30-50% del prodotto totale.

1.4.2 Ablazione laser

Il metodo dell'ablazione laser è stato il primo metodo usato nella sintesi dei fullereni tanto che i primi esperimenti erano, infatti, volti allo studio di un metodo di sintesi di metallo-fullerene. Dal punto di vista dei prodotti è un metodo equivalente a quello ad arco elettrico. Sostanzialmente un pezzo di grafite viene vaporizzato in seguito a irraggiamento laser che può essere sia pulsato che continuo, in atmosfera inerte per produrre nanotubi a base di carbonio. Più precisamente il carbonio viene vaporizzato dalla superficie di un disco solido di grafite in un flusso ad alta densità di He (o Ar), utilizzando un laser pulsato. Il pezzo di grafite è posizionato al centro di un lungo tubo di quarzo, montato in un fornetto a temperatura controllata (Figura 1-10).

Una volta evacuato il tubo, la temperatura del forno viene portata a 1200°C, è fatto passare un flusso di gas inerte all'interno del tubo e contemporaneamente un raggio laser è puntato sul pezzo di grafite grazie ad una lente circolare che poi viene fatto scorrere su di essa per garantire una vaporizzazione omogenea ed uniforme. La vaporizzazione laser produce specie al carbonio che vengono poi trasportate, dal flusso di gas inerte, dalla zona ad elevata temperatura ad un collettore conico in rame raffreddato ad acqua.

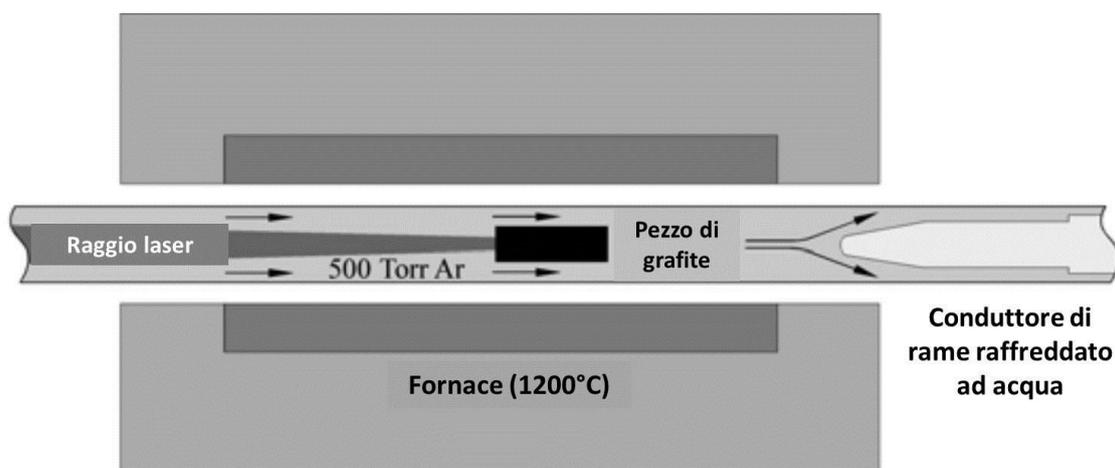


Figura 1-10 – Schema di un sistema a vaporizzazione laser per la produzione di nanotubi in carbonio.

Ci sono diversi tipi di depositi generati durante il processo di vaporizzazione laser, a seconda della geometria del reattore e del punto all'interno dell'apparato in cui si formano. Il deposito principale è un materiale denso, spesso descritto come gommoso, che aderisce al collettore raffreddato ad acqua e alle pareti del tubo di quarzo immediatamente adiacenti. Questo materiale è normalmente costituito da una frazione molto elevata di SWNT. Il secondo tipo di materiale è spesso descritto come un deposito a "ragnatela" che si estende tra il pezzo di grafite e le pareti; questo materiale è ricco di SWNT ma non è presente in grandi quantità.

Per migliorare questo metodo, *Thess et al.* proposero che l'impulso laser iniziale fosse seguito da un secondo impulso al fine di ottenere una vaporizzazione del pezzo più uniforme. L'uso di due impulsi successivi, infatti, minimizza la quantità di carbonio depositata come fuliggine, giacché il secondo impulso rompe le particelle più grandi vaporizzate dal primo, favorendo la crescita dei tubi. La fuliggine contenente nanotubi è infine raccolta dal supporto raffreddato ad acqua, dalle pareti del tubo di quarzo e dalla superficie del disco di grafite.

Così come nel metodo della scarica ad arco, con la tecnica della vaporizzazione laser è possibile ottenere due tipi di prodotto:

- (a) Nanotubi a parete multipla (MWNT) utilizzando dischi di grafite pura. Questi nanotubi sono formati da un numero di strati grafitici che va da 2 a 4 e le loro lunghezze raggiungono i 300nm. La loro quantità e qualità dipendono dalla

temperatura del fornello: a 1200°C tutti i nanotubi osservati non presentano difetti e sono chiusi alle estremità; se la temperatura del fornello viene abbassata a 900°C, il numero di difetti aumenta e sotto i 200°C non sono stati rinvenuti nanotubi.

- (b) Nanotubi a parete singola (SWNT) aggiungendo una piccola quantità di metalli di transizione al disco di carbonio anche se in questo la superficie del target diviene ricca di metallo e la quantità di nanotubi prodotta diminuisce. Per ovviare al problema *Yudasaka et al.* iniziarono ad utilizzare due target, uno costituito solo da polvere di grafite e l'altro da una lega di metalli di transizione posizionati l'uno di fronte all'altro e irradiati simultaneamente. I recuperi di SWNT aumentano all'aumentare della temperatura. I SWNT prodotti hanno diametri uniformi e si auto-organizzano in cristalliti a filamento con un diametro di 5-20 nm, una lunghezza che va dalle decina alle centinaia di nm e contenenti dai 100 ai 500 nanotubi a parete singola.

A seconda del metallo catalizzatore utilizzato, la quantità di nanotubi può variare drasticamente: un elevato rendimento di SWNT viene ottenuto con Ni e Co e con una miscela basata su questi; infatti, la miscela Ni/Co fornisce quantità 10-100 volte superiori rispetto a quelle ottenute con metalli singoli. Anche le leghe Co/Pt e Ni/Pt danno rese elevate di SWNT, mentre il Pt da solo ne fornisce un numero molto basso, così come una miscela di Co e Cu (utilizzando soltanto il rame non si osservano affatto nanotubi).

I catalizzatori che producono le quantità minori favoriscono la formazione di tubi singoli piuttosto che di fasci. Inoltre le estremità dei SWNT sembrano essere perfettamente chiuse con cupole emisferiche e non presentano particelle di catalizzatore. Un'altra caratteristica dei nanotubi a parete singola ottenuti con questa tecnica è che essi sono "puliti", ovvero non ricoperti da alcuno strato di carbonio amorfo.

Recentemente, *Liu et al.* hanno osservato la formazione di filamenti di SWNT: tra i 10 e i 100 nanotubi allineati sono impacchettati in un reticolo cristallino bidimensionale formando tori perfetti. La percentuale di tali filamenti è compresa tra lo 0.01 e l'1%. Sull'onda del successo del metodo di vaporizzazione laser introdotto da *Thess* e collaboratori, vengono esplorate nuove vie di sintesi basate sul laser. *Dillon et al.*

dimostrarono che è possibile produrre SWNT di elevata purezza senza ricorrere al fornello ad alta temperatura; i loro esperimenti a temperatura ambiente sono stati condotti utilizzando un laser continuo e un target altamente poroso. In questo modo riuscirono ad ottenere prodotti puri per il 78%, ma non hanno riportato le velocità di produzione. Maser et al. riuscirono ad effettuare a temperatura ambiente, prodotti di elevata purezza ad una velocità di 130 mg/h. Questo metodo ricorre ad un laser CO₂ per vaporizzare un target montato verticalmente. Tuttavia, nonostante la relativa semplicità dell'apparato e l'elevata velocità di produzione, il metodo non ha raggiunto la diffusione di quello a doppio impulso. Irraggiamenti mediante laser pulsati di CO₂ si sono dimostrati efficaci per la produzione di SWNT a temperatura ambiente ma le rese sono troppo basse (circa 3%). Aumentando la temperatura a 1200°C si ottengono prodotti molto puri (> 60%).

Recentemente, *Eklund et al.* hanno prodotto SWNT a velocità di 1.5 g/h utilizzando il FEL (free electron laser): questo viene focalizzato su un lato di un target rotante montato al centro di un fornello ad elevata temperatura. In questo modo si raggiungono le velocità di produzione più elevate, che si prevede potranno raggiungere valori compresi tra i 4.5 e i 45 g/h.

In conclusione, nel caso di laser pulsato, sono necessarie alte intensità (100 kW/cm²) per far avvenire la sublimazione e gli impulsi devono essere brevi (10 ns) non permettendo, di fatto, lo studio del processo di sintesi senza che ci siano altre perturbazioni. Recentemente sono stati compiuti vari studi applicando tecniche spettroscopiche (imaging e assorbimenti), misurazioni a sonda ionica, ecc. per capire e regolare come evolve la crescita nel tempo. Nel caso di laser continuo l'intensità necessaria per la sublimazione della grafite è più bassa (12 kW/cm²) e il processo avviene con una continua eccitazione, non è permettendo neanche stavolta lo studio della crescita indisturbata dei nanotubi. Si usano quindi tecniche quali: fluorescenza laser-indotta (LIF), incandescenza laser-indotta (LII), *Scattering Raman anti-Stokes coherent* (CARS) e spettroscopia di emissione.

1.4.3 Sublimazione da luce solare

Questo sistema è ancora in fase di sviluppo e utilizza lo stesso principio dell'ablazione con laser continuo. Sfruttando la luce solare concentrata da uno specchio parabolico, è

stato dimostrato che si possono sintetizzare fullereni e nanotubi partendo da grafite pura o miscelata con metalli (Ni-Co). A Odeillo, in Francia, in condizioni meteo favorevoli, mediante questa tecnica è stato possibile ottenere fino a 100 mg di sostanza all'ora per un impianto da 2 kW. Attraverso una serie di specchi solare è possibile trasmettere energia ad un reattore in cui vi è inserito un blocco di grafite da vaporizzare. Il carbonio vaporizzato viene poi trasportato dai gas inerti fino alla zona raffreddata con acqua, dove è raccolto sotto forma di nanotubi (Figura 1-11).

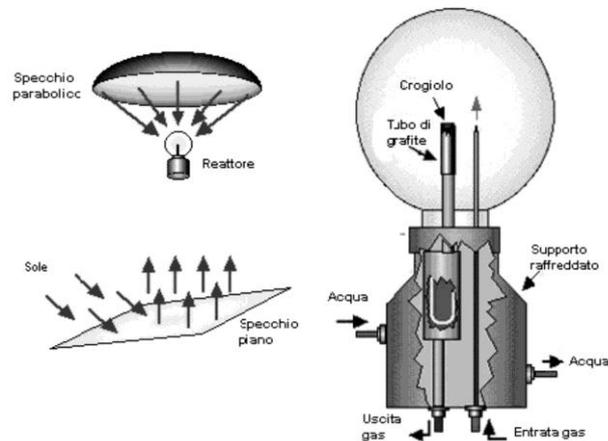


Figura 1-11 – Schema di produzione nanotubi in carbonio per mezzo di un forno solare.

1.4.1 Chemical Vapor Deposition (CVD)

Il processo di sintesi denominato *Chemical Vapor Deposition* (CVD) è il più promettente per quanto riguarda la produzione su larga scala di nanotubi a base di carbonio di elevata purezza. Esso consiste nell'espore ad alte temperature una gocciolina di metallo liquido ad una fonte di carbonio. Il carbonio si discioglie su una faccia della gocciolina e precipita sull'altra faccia, dando luogo a un tubo circolare di grafite il cui diametro è determinato dalla dimensione della goccia di metallo. Un sistema relativamente semplice (Figura 1-12), realizzato mediante un tubo di quarzo contenente un fornello all'interno del quale viene fatta passare una miscela di xilene e ferrocene mediante un flusso di gas inerte. Durante la decomposizione della miscela, che avviene a pressione atmosferica e in un intervallo di temperatura che va dai 625°C ai 775°C, sulle nanoparticelle di un metallo allo stato liquido, in genere ferro, si

deposita il carbonio proveniente dallo xilene e dal ferrocene, dando luogo ad allineamenti di MWNT puri sulle pareti del reattore in quarzo.

Una volta iniziata la crescita dei MWNT, in seguito alla deposizione di ferro sulla superficie in quarzo, la velocità di produzione è direttamente proporzionale all'area superficiale disponibile per gli idrocarburi che vengono decomposti. In ogni caso la crescita dei MWNT è istantanea e questi crescono rapidamente fino a raggiungere la massima lunghezza (tipicamente 50 mm). Oltre al ferro come catalizzatori sono utilizzati altri metalli quali il nichel e il cobalto. La capacità di questi metalli di dar luogo a nanotubi di carbonio ordinati è dovuta a diversi fattori:

- attività catalitica nella decomposizione di composti volatili di carbonio;
- capacità di formare carburi metastabili;
- capacità del carbonio di diffondere attraverso e sopra i metalli molto rapidamente che permette di produrre nanotubi ordinati attraverso un meccanismo di diffusione e precipitazione.

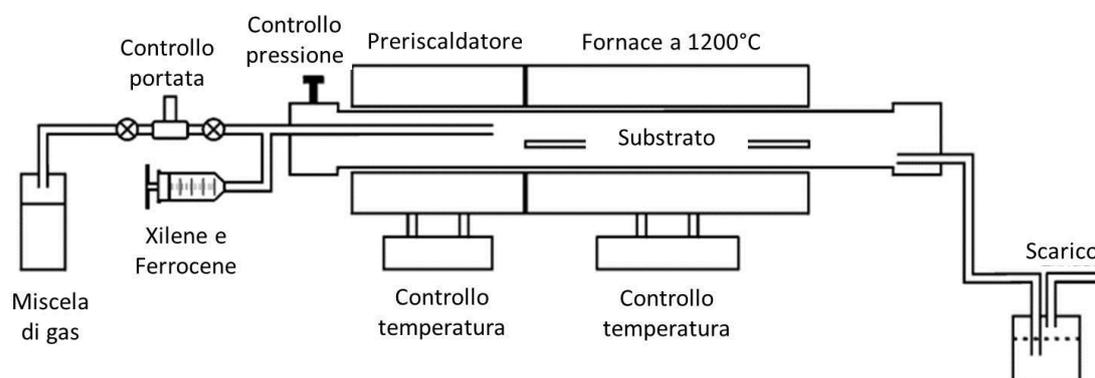


Figura 1-12 – Schematizzazione del processo di sintesi CVD.

In questo modo, le strutture grafite si formano soltanto in prossimità della superficie metallica e nel caso in cui si conducano delle reazioni lontano dal metallo, saranno coprodotte altre forme indesiderate di carbonio, come ad esempio nanoparticelle di carbonio amorfo.

La sintesi attraverso CVD presenta molti vantaggi, primo fra tutti l'elevata purezza dei prodotti che si ottengono, anche se le temperature più basse, rispetto a quelle raggiunte

in altri metodi di sintesi (laser e scarica ad arco), tendono a produrre nanotubi con strutture di grafene meno ben definite. Per evitare ciò è possibile sottoporre i nanotubi a un processo di grafitizzazione, un trattamento termico in atmosfera inerte e a temperature comprese tra i 1800°C e i 2600°C, rimuovendo così molti difetti strutturali ed eliminando ogni residuo del catalizzatore.

1.4.2 Altri metodi di sintesi

1.4.2.1 Elettrolisi

Con questo metodo i nanotubi a base di carbonio vengono prodotti facendo passare una corrente elettrica in un sale ionico fuso tra elettrodi di grafite. Durante la reazione il catodo si consuma e si forma un'ampia gamma di nanomateriali. Un crogiuolo di carbonio, creato forando il centro di un cilindro di grafite ad elevata purezza, agisce da anodo del sistema di elettrolisi, mentre il catodo è costituito da una bacchetta di carbonio ad elevata purezza. Il crogiuolo è riempito con LiCl e scaldato fino al suo punto di fusione (604°C) all'aria o in atmosfera inerte di Argon. Il catodo viene poi immerso nel fuso mentre è fatta passare una corrente compresa tra 1 e 30 A per un minuto (Figura 1-13).

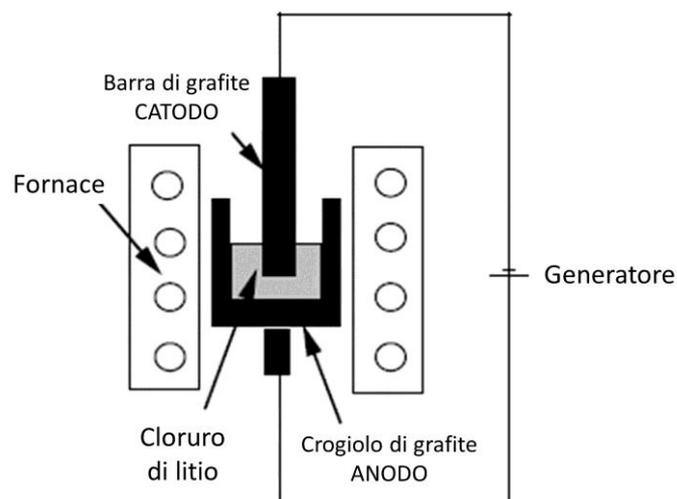


Figura 1-13 – Schematizzazione del processo di sintesi mediante elettrolisi.

Durante il processo la superficie immersa del catodo viene erosa e compaiono piccole cavità. Residui consistenti di piccole particelle sono trovati dispersi nel fuso. Dopo il

riscaldamento questi residui vengono lavati con acqua al fine di dissolvere il LiCl e produrre una reazione con il Li rimanente. La miscela è addizionata di toluene e sottoposta ad agitazione per alcuni minuti; la fase organica e acquosa vengono separate per decantazione. I nanotubi ottenuti con questo metodo possiedono diverse morfologie, incluse conformazioni a spirale e ad anello; sono MWNT con diametri che vanno dai 2 ai 20 nm a seconda delle condizioni sperimentali e contengono dai cinque ai venti strati concentrici.

1.4.2.2 Sintesi da soluzioni polimeriche

Nanotubi a base di carbonio possono essere sintetizzati utilizzando polimeri formati principalmente da carbonio in quanto i legami tra il carbonio e gli altri elementi possono essere rimossi mediante semplice trattamento termico. Il polimero utilizzato è ottenuto in seguito a poliesterificazione tra acido citrico e glicole etilenico; la miscela è sottoposta ad agitazione per due ore a 50°C finché non diviene trasparente. La soluzione è poi riscaldata a 135°C per cinque ore per promuovere la polimerizzazione e rimuovere l'eccesso di solvente. Durante il trattamento termico la soluzione diventa più viscosa e si forma un gel che appare come una resina e che viene arrostito a 300°C per due ore in un fornello elettrico. La massa solida nera che si ottiene è polverizzata e riscaldata a 400°C per otto ore in presenza di Al₂O₃; la temperatura viene portata poi a temperatura ambiente. I campioni ottenuti con questo metodo contengono MWNT con diametri compresi tra i 5 e i 20 nm e lunghezze di circa 1mm, simili ai nanotubi ottenuti con i metodi convenzionali.

1.5 MECCANISMI DI CRESCITA

I meccanismi di crescita dei nanotubi non sono ancora del tutto chiari, anche se le differenze tra la formazione dei SWNT e quella dei MWNT sono molteplici, così come i nanotubi prodotti con le diverse tecniche e in diverse condizioni sono assolutamente differenti. L'unico dato che pare essere sicuro è che la formazione dei nanotubi sia strettamente legato alla presenza di particelle metalliche di taglia nanometrica, avente la funzione di promotori del processo di crescita, di catalizzatori. Inoltre si evidenzia come la formazione sia di SWNT che di MWNT dipende strettamente dalla tappa del processo di crescita che risulta essere più lenta a livello cinetico: se la tappa determinante (cioè la più lenta) è quella della diffusione del carbonio all'interno della

particella, si avrà crescita preferenziale di MWNT, mentre se la tappa più lenta è l'alimentazione di carbonio alla particella di catalizzatore, si ha formazione preferenziale di SWNT.

1.5.1 Crescita dei SWNT

Nei processi di crescita dei SWNT ad alte temperature (laser o arco elettrico), l'estremità del tubo resta aperta e il processo sarà terminato solo quando la calotta si chiuderà. Nella produzione di nanotubi SWNT con il metodo CVD, la prima tappa del processo è la formazione di uno strato emisferico di carbonio sulla superficie del catalizzatore che adsorbito, diffonde nel volume della particella, la attraversa, e una volta arrivato dall'altro lato "spinge" la calotta ad allontanarsi dalla particella metallica, formando le pareti del nanotubo. Nel caso in cui le condizioni siano sfavorevoli alla crescita del tubo, la particella è coperta da una serie di strati concentrici di carbonio che danno luogo alla tipica struttura "a cipolla" che viene spesso ritrovata mescolata ai nanotubi.

È stato possibile però distinguere due casi differenti cui sono stati associati dei modelli di crescita:

- crescita tangenziale: si ha quando il nanotubo ha lo stesso diametro della nanoparticella di catalizzatore.
- crescita perpendicolare: i nanotubi sono generalmente aggregati in fasci e la particella ha un diametro maggiore rispetto al diametro dei nanotubi.

1.5.2 Crescita dei MWNT

Anche per quanto concerne il meccanismo di crescita dei MWNT, come per i SWNT, non è ancora del tutto chiaro. Tutte le teorie sono comunque concordi sull'aspetto di base del meccanismo: il carbonio è adsorbito sulla superficie libera del catalizzatore e diffonde all'interno della particella per alimentare la crescita del tubo. Da questo schema vi sono innumerevoli possibili varianti (Figura 1-14), tra cui le più accreditate sono:

1. la particella può restare al suo posto ed avere la funzione di "base" per la crescita del tubo (meccanismo "base-growth") ottenendo così un tubo chiuso da una calotta in carbonio;

2. la particella può allontanarsi dal supporto, al quale resta collegata tramite il tubo (meccanismo "tip-growth") ottenendo così un tubo chiuso dalla particella di catalizzatore (lei stessa spesso ricoperta di carbonio).

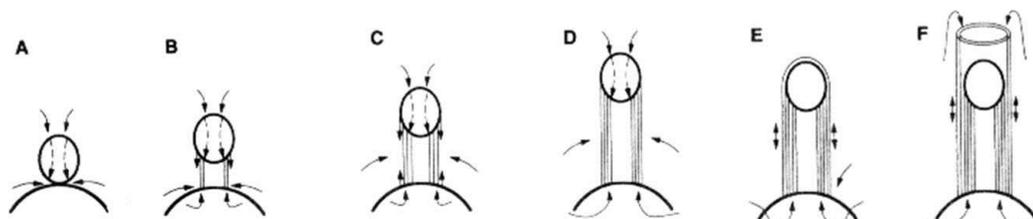


Figura 1-14 –Schema di uno dei possibili meccanismi di crescita di un MWNT a partire da una piccola particella di catalizzatore e una più grande, che svolge anche la funzione di supporto (immagini A,B,C e D). Il carbonio che costituisce il tubo può giungere sia dalla particella più piccola (meccanismo "tip growth") sia da quella più grande ("base growth"). L'eventuale formazione di una calotta di carbone sulla superficie della particella più piccola (E) causa la sua disattivazione e la crescita può continuare solamente mediante il meccanismo "base growth"(F).

1.6 TECNICHE DI PURIFICAZIONE

I nanotubi prodotti sono sempre contaminati da numerosi elementi indesiderati, tra i quali altre forme di carbonio (filamenti, fullereni, carbonio amorfo), particelle metalliche provenienti dal catalizzatore o, nel caso dei nanotubi prodotti col metodo CVD supportato, granuli di supporto. Nell'ultimo periodo sono stati messi a punto diversi metodi di purificazione, ma tutti presentano il problema di non essere in grado di purificare i tubi senza danneggiarli; si pensi che una purificazione spinta può comportare una perdita di più del 90% dei nanotubi prodotti e possono danneggiare seriamente la loro morfologia iniziale. I risultati ottenuti sono comunque differenti a seconda della tipologia di deposito da purificare.

1.6.1 Eliminazione di forme di carbonio indesiderate

Per separare i nanotubi dalle altre forme di carbone presenti nel deposito è possibile utilizzare differenti metodi fisici o chimici:

- Filtrazione;
- centrifugazione o microfiltrazione di soluzioni trattate agli ultrasuoni;
- cromatografia;
- ossidazione;

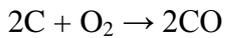
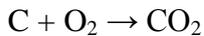
- riduzione selettiva.

L'ossidazione può essere eseguita con soluzioni ossidanti (ad esempio una miscela acido solforico-permanganato di potassio) o per ossidazione in presenza di ossigeno ad alta temperatura secondo le reazioni seguenti:

OSSIDAZIONE CON PERMANGANATO



OSSIDAZIONE ALL'ARIA



La riduzione è effettuata con idrogeno ad alta temperatura (900°C per 4.5h). Sia l'ossidazione sia la riduzione sfruttano la maggiore reattività chimica del carbone amorfo e dei fullereni rispetto a quella dei nanotubi. A causa della presenza di strutture pentagonali (meno stabili di quelle esagonali) le parti terminali dei tubi sono più reattive di quelle centrali e sono spesso distrutte dai trattamenti di purificazione per ossidazione e riduzione, dando così origine a dei nanotubi aperti.

Essendo molto difficile ossidare (o ridurre) le forme di carbonio indesiderate senza distruggere allo stesso tempo una gran parte dei tubi, occorre trovare un compromesso tra quantità e purezza dei nanotubi prodotti. I nanotubi prodotti mediante arco elettrico sembrano essere più resistenti ai trattamenti di purificazione chimica rispetto a quelli prodotti mediante CVD, probabilmente perché l'alta temperatura alla quale sono sottoposti provoca una migliore grafitizzazione delle pareti. I trattamenti fisici sono meno distruttivi, ma sono molto complessi e danno risultati meno soddisfacenti.

1.6.2 Eliminazione delle particelle di catalizzatore

A causa del loro stesso meccanismo di formazione, i nanotubi hanno molto spesso una particella di catalizzatore metallico ad una delle estremità. Tale particella deve essere necessariamente eliminata per ottenere un prodotto finale puro. Per ottenere questo risultato si possono utilizzare metodi chimici come l'ossidazione e il trattamento con acidi, oppure fisici come la sublimazione sotto vuoto ad alta temperatura. Tutte le tecniche utilizzate in letteratura presentano il grave difetto di non essere

sufficientemente selettive nella loro azione: i procedimenti di ossidazione e di riduzione distruggono anche i nanotubi ed occorre distruggere fino al 99% del materiale presente all'inizio del procedimento per avere dei campioni finali sufficientemente puri.

1.6.3 Eliminazione delle particelle del supporto

Nel caso in cui i nanotubi siano stati preparati mediante CVD su catalizzatore supportato, occorre separare il supporto inerte dai nanotubi prodotti. La separazione può essere effettuata per via chimica, mediante un trattamento con soluzioni acide (HNO_3 , HF) che dissolvono il supporto, seguito da filtrazione e essiccazione. L'attacco del deposito con soluzioni acide può contribuire positivamente all'eliminazione di una parte delle particelle metalliche attaccate alle estremità dei tubi.

1.7 PROPRIETÀ DEI NANOTUBI

Dalla loro scoperta, sono stati condotti numerosi studi per determinare le proprietà dei nanotubi in carbonio, sia per sperimentazione diretta sui campioni quando è stato possibile, sia utilizzando delle simulazioni al computer. Di seguito si riportano le caratteristiche peculiari e di maggior interesse per la ricerca successivamente condotta.

1.7.1 Proprietà meccaniche

La resistenza meccanica di un materiale dipende da numerosi fattori, tra i quali i più importanti sono la forza dei legami atomo-atomo e l'assenza di difetti strutturali nel reticolo cristallino. Infatti, la presenza di difetti gioca un ruolo fondamentale nei processi di rottura per trazione, dato che per rompere un provino completamente privo di difetti sarebbe necessario vincere nello stesso istante le forze di coesione di tutta la superficie perpendicolare alla direzione di trazione. Nella realtà la presenza di difetti diminuisce enormemente la forza necessaria a rompere il provino. Per portare a rottura un nanotubo privo di difetti occorre quindi spezzare tutti i legami covalenti carbonio-carbonio che lo compongono. In pratica, la forza e la rigidità dei nanotubi a base di carbonio sono il risultato dell'ibridazione sp^2 del legame carbonio-carbonio. Noto che questi legami sono i più forti conosciuti in natura, ne consegue che i nanotubi dovrebbero avere una resistenza meccanica elevatissima. Evidenze sperimentali dimostrano che con i nanotubi si possono realizzare delle bacchette rigide elastiche di

densità molto bassa, con proprietà meccaniche, come forza di trazione e modulo di Young, uniche.

I MWNT prodotti mediante il metodo della scarica ad arco, in grado di fornire strutture pressoché perfette costituite da cilindri di grafene, presentano migliori proprietà meccaniche rispetto ai SWNT. Infatti, sui fogli grafiteici possono essere presenti difetti puntuali che facilmente possono essere rimossi mediante trattamento ad elevata temperatura e pertanto fornire un prodotto “puro”. Tuttavia, i difetti possono ammassarsi e ciò può ridurre il modulo elastico e la forza tensile anche di ordini di grandezza. A dimostrazione di questo, in vari esperimenti su nanotubi sintetizzati con metodi diversi dalla scarica ad arco, si sono ottenuti valori di conduttività elettrica di circa due ordini di grandezza inferiori a quelli della grafite cristallina a temperatura ambiente.

Per effettuare la caratterizzazione delle proprietà meccaniche generalmente è necessario controllare la crescita dei nanotubi, sia SWNT sia MWNT, in particolare la loro lunghezza, il diametro e l'allineamento. Il modulo di Young e la forza di trazione sono misurati direttamente sottoponendo a uno stiramento di alcuni millimetri fasci contenenti migliaia di nanotubi: in pratica dopo aver fissato il fascio alle estremità, si misura la deformazione in funzione della forza assiale applicata. La prova sperimentale viene eseguita depositando una goccia della sospensione contenente i nanotubi su una membrana: i nanotubi diffondono sui pori e l'interazione attrattiva che si stabilisce fissa i tubi al substrato. La curva sforzo-deformazione si ottiene tramite osservazioni TEM, SEM e AFM dei profili delle sezioni trasversali dei tubi, da cui poi si determinano il diametro, la lunghezza e la deformazione. Inoltre, al fine di verificare il numero di tubi rotti, contemporaneamente si ricorre alla misura della conduttività elettrica.

La deformazione d di un fascio è data dall'equazione:

$$d = \frac{F \cdot L^3}{E \cdot I}$$

dove:

- F = forza applicata;
- L = lunghezza;

- E = modulo elastico;
- I = momento di inerzia;

La pendenza della curva fornisce direttamente il modulo elastico dei MWNT, una volta noti lunghezza e raggio.

E' bene evidenziare che per un fascio il modulo di Young può essere calcolato come semplice media dei valori relativi ad ogni singolo tubo, mentre ciò non è possibile per la forza di trazione. Infatti, in seguito a una sollecitazione meccanica il tubo più debole del fascio si romperà per primo; di conseguenza la redistribuzione del carico aumenta la deformazione dei tubi rimanenti fino alla rottura del secondo tubo più debole, e così via. Ovviamente questo processo abbasserà il valore della forza tensile del fascio e conseguentemente il valore che se ne deriva per i singoli tubi.

Vari esperimenti dimostrano che non vi è una correlazione significativa tra il modulo elastico e il diametro del tubo. Molti studi sul comportamento elastico di MWNT isolati sono stati condotti da Treacy facendo ricorso alla microscopia a trasmissione elettronica. I valori ottenuti per il modulo di Young ricadono all'interno di un intervallo piuttosto ampio, a causa delle inevitabili incertezze sperimentali, quali, ad esempio, la stima della lunghezza e della sezione trasversale del nanotubo. Tuttavia, i valori medi del modulo di Young per i MWNT si aggirano intorno a 1-2 TPa; se le strutture sono totalmente prive di difetti, si raggiungono valori delle decine di TPa, in contrasto con i valori ottenuti per MWNT sintetizzati con metodi diversi dalla scarica ad arco e quindi con la presenza di maggiori difetti (0.5 TPa). La diminuzione del modulo elastico per questo tipo di nanotubi sembra essere dovuta principalmente al non-allineamento dei piani grafittici con l'asse del tubo.

Per quanto riguarda i SWNT vari studi hanno fornito come risultato valori del modulo di Young circa pari a 1 TPa, paragonabile a quello della grafite e del diamante. Diversi esperimenti hanno inoltre dimostrato che il modulo elastico è indipendente dalle dimensioni e dall'elicità del nanotubo.

1.7.2 Proprietà elettroniche e termiche

Nonostante l'affinità strutturale a un foglio di grafite, che è un semiconduttore, i SWNT possono assumere comportamento metallico o semiconduttore a seconda del modo in

cui il foglio di grafite è arrotolato a formare il cilindro del nanotubo. Il senso di arrotolamento e il diametro del nanotubo possono essere ottenuti dalla coppia di interi $[n_1, n_2]$, che denotano il tipo di tubo. Tutti i SWNT *armchair* hanno comportamento metallico; quelli con $n_1 - n_2 = 3k$, dove $k \neq 0$, sono semiconduttori con un *band gap*³ piccolo; tutti gli altri sono semiconduttori con un *band gap* inversamente proporzionale al diametro del nanotubo. Le proprietà elettroniche dei MWNT privi di difetti sono simili a quelle dei SWNT in quanto i cilindri concentrici dei MWNT sono praticamente isolati l'uno dall'altro.

Per la loro struttura, il trasporto elettronico nei SWNT e nei MWNT metallici ha luogo nel senso della lunghezza del tubo, per cui sono in grado di trasportare correnti elevate senza surriscaldarsi (fenomeno chiamato *conduzione balistica*).

Le proprietà termiche sono rappresentate dal calore specifico e dalla conduttività termica, entrambe determinate attraverso fononi, che si propagano facilmente lungo il tubo; per questo i nanotubi sono dei buoni conduttori termici e dei buoni isolanti trasversalmente all'asse del tubo. Le misure del calore specifico di MWNT, nell'intervallo di temperatura che va da 10 a 300 K, ne rivelano una dipendenza lineare dalla temperatura, così come avviene per la grafite; invece misure effettuate su fasci di SWNT mostrano che il calore specifico dipende in modo lineare dalla temperatura ma, questa dipendenza, aumenta alle basse temperature. La conduttività termica misurata per MWNT e per fasci di SWNT, tra 10 e 300 K, è proporzionale a T^2 , comportamento simile a quello della grafite, diminuisce al diminuire della temperatura e mostra una dipendenza lineare sotto i 30 K. Generalmente a temperatura ambiente per un MWNT isolato la conduttività termica (>3000 W/m·K) è più grande di quella del diamante naturale e della grafite (2000 W/m·K).

1.8 LE APPLICAZIONI DEI NANOTUBI IN CARBONIO

Dalla scoperta dei nanotubi, agli innumerevoli studi effettuati per determinare le proprietà fisiche e chimiche molte sono le potenziali applicazioni per questo tipo di materiale di cui si riporta una breve sintesi nel seguito in funzione delle caratteristiche peculiari da sfruttare.

³ Differenza di energia tra la banda di valenza più alta e quella di conduzione più bassa.

1.8.1 Resistenza meccanica

Alla luce dei risultati ottenuti da cui si desume che il modulo di Young teorico possa arrivare sino a 4 TPa e la resistenza a trazione dovrebbe essere di circa 220 GPa (100 volte più grande di quella dell'acciaio, ma a fronte di un peso 6 volte minore) che associate alla loro flessibilità, rendono i nanotubi in carbonio ideali per l'uso come fibre di rinforzo nei materiali compositi ad alte prestazioni, in sostituzione delle normali fibre in carbonio, del kevlar o delle fibre di vetro. Purtroppo però, allo stato attuale, non sono ancora state sviluppate delle fibre macroscopiche "a base" di nanotubi.

L'inserimento di nanotubi in un materiale, per esempio polimerico potrebbe potenzialmente esaltarne la sua resistenza. Il raggiungimento di tale risultato dipende dalla possibilità di disperdere uniformemente i nanotubi nella matrice, generare una buona adesione nanotubo-matrice in modo da trasmettere in maniera efficace lo sforzo, evitare lo scorrimento dei tubi concentrici negli MWNT e dei fasci di SWNT. A tale proposito sono stati riportati alcuni promettenti risultati; per esempio, Biercuk ed altri hanno osservato un aumento monotono di resistenza alla penetrazione (durezza di Vickers) fino a 3.5 volte per una carica al 2% di SWNT e un raddoppio della conducibilità termica con 1% di SWNT. Inoltre, 1% di MWNT nel polistirolo aumenta la sollecitazione di rottura del 25%.

Un'altra applicazione, alla luce dei risultati ottenuti e viste le loro piccole dimensioni, i nanotubi in carbonio potrebbero essere utilizzati per applicazioni speciali di alto livello, come per esempio quella di sonda per i microscopi a effetto tunnel (*Scanning tunnelling*). Infine, un gruppo di fisici dell'università di Berkeley è riuscito ad utilizzare un nanotubo a parete multipla come un tubo telescopico facendo uscire e rientrare più volte le pareti più interne in quelle esterne (Figura 1-15), che in un futuro potrebbe essere usato come "nano-molla" o "nanoammortizzatore" in una macchina di dimensioni nanometriche, anche se allo stato attuale sembra ancora un'applicazione fantascientifica.

1.8.2 Sensibilità ai campi elettrici

Alla presenza di cariche elettriche nello spazio e, quindi, di campi elettrici ad alto voltaggio, i nanotubi di carbonio si piegano fino a 90°, per poi ritornare alla forma originale non appena il campo elettrico viene interrotto. Pertanto, sottoponendo i

nanotubi ad un campo elettrico oscillante, essi vibrano e, controllando attentamente la frequenza di oscillazione, è possibile portarli a risonanza.



Figura 1-15 – Nanotubo in carbonio MWNT “telecopico”.

A seguito di varie ricerche nel settore, si è dimostrato che ogni nanotubo ha una sua frequenza di risonanza che dipende dalla lunghezza, dal diametro e dalla morfologia. Per i ricercatori della *California Institute of Technology*, questa interessante proprietà potrebbe essere sfruttata per creare delle “nano-bilance”, uno strumento piccolissimo, in grado di misurare in tempo reale la massa di singole molecole, che potrebbe permettere di studiare le funzioni di singole proteine nelle cellule, capire come agiscono i virus e monitorare le sostanze inquinanti contenute nell’aria (Figura 1-16).

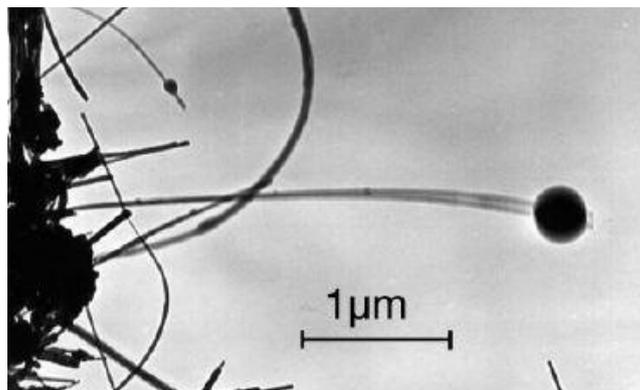


Figura 1-16 – Un’immagine della “nanobilancia” creata alla Georgia Institute of Technology. La particella all’estremità del nanotubo ha una massa di 22 milionesimi di miliardesimo di grammo.

Oltre agli utili impieghi, i nanotubi potrebbero anche essere utilizzati per “costruire” una nanochitarra. Degli scienziati si sono divertiti a costruire la chitarra più piccola del mondo, costruita sul modello della mitica Fender Stratocaster (Figura 1-17).

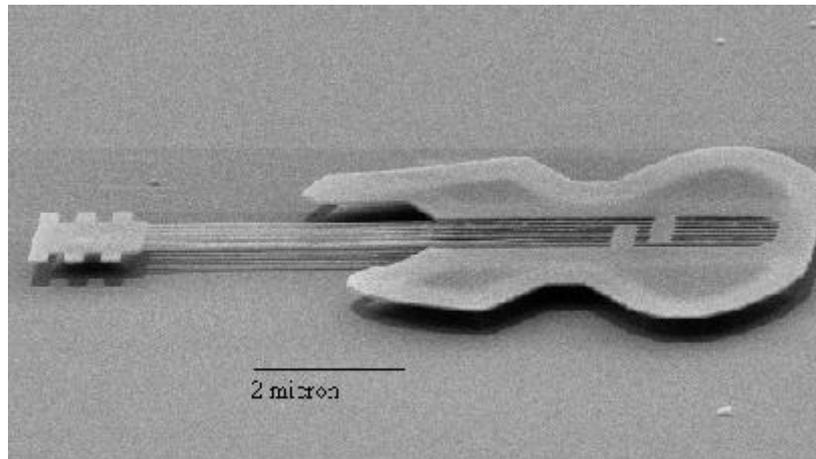


Figura 1-17 – La nanochitarra più piccola al mondo.

È lunga un centesimo di millimetro: ci starebbe all'interno di un globulo rosso. Per coprire il diametro di un capello umano ne servono venti, messe in fila. Le sue corde hanno lo spessore di appena 100 atomi. Se qualcuno le pizzicasse, produrrebbero un suono acutissimo, che nessun orecchio umano - e nemmeno di un insetto - potrebbe percepire.

1.8.3 Conduttività

Si definisce conducibilità elettrica l'attitudine di un conduttore ad essere percorso da corrente elettrica. La struttura elettronica dei nanotubi è molto simile a quella della grafite; essendo quest'ultima dotata di buone capacità di conduzione in direzione planare, ci si aspetterebbe un comportamento simile anche per i nanotubi. Invece, i nanotubi, in funzione della geometria, hanno evidenziato delle sorprendenti proprietà di conduttività. I SWNT "armchair" mostrano un comportamento metallico, gli altri un comportamento da metallo o da semiconduttore a seconda dei casi. È stato anche notato che, in determinate condizioni, gli elettroni possono passare all'interno di un nanotubo senza scaldarlo (fenomeno chiamato "conduzione balistica"). Queste proprietà rendono i nanotubi molto interessanti per lo sviluppo di "nanocavi" o "cavi quantici", che potrebbero sostituire il silicio nel campo dei materiali per l'elettronica, e consentire il

passaggio dalla microelettronica alla nanoelettronica. Per fare ciò occorrerebbe però sviluppare una tecnica di produzione di nanotubi di forme e dimensioni diverse e strettamente controllabile, cosa che al momento è ancora impossibile. La proprietà di conduzione dei nanotubi può essere variata "drogandoli", ovvero inserendo nella loro struttura degli atomi di azoto e di boro (Figura 1-18).

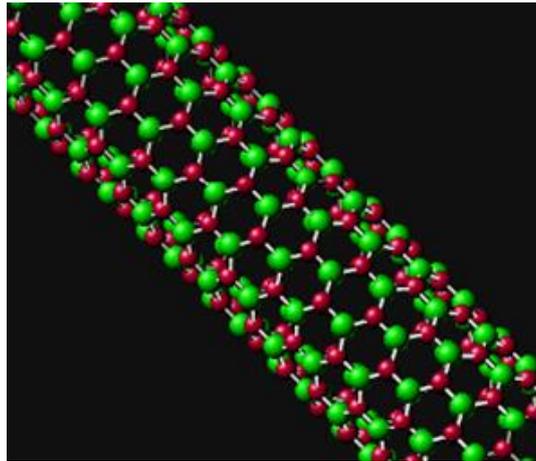


Figura 1-18 – Immagine realizzata al computer di un nanotubo “drogato” con atomi di azoto e boro.

Tra i risultati più interessanti in questo campo c'è un nanodiodo formato da due nanotubi (di cui un conduttore e un semiconduttore) fusi tra loro, che agisce come un normale diodo, facendo passare la corrente in un senso e non nell'altro. Un'altra possibile applicazione della proprietà di conduzione dei nanotubi è il loro uso come cannoni elettronici per la produzione di schermi al plasma ad altissima definizione.

La dispersione di basse concentrazioni di MWNT in matrici polimeriche genera una sostanziale diminuzione della resistività elettrica superficiale e un aumento della conducibilità. Ciò è molto utile se si considera che i polimeri usati nella produzione di componenti elettronici sono isolanti e in essi la carica può accumularsi con possibili danni dovuti alla scarica elettrostatica. L'aggiunta di nanotubi di carbonio permette di ottenere polimeri ad elevata conduttività senza modificare le altre proprietà, ma addirittura preserva dalla degradazione caratteristica come le proprietà meccaniche e la bassa viscosità del polimero allo stato fuso. In base alla matrice polimerica, si può ottenere una conducibilità compresa tra 0.01 e 0.1 S/cm con una carica del 5% di nanotubi, valore superiore al minimo necessario per dissipare la carica elettrostatica.

Le buone proprietà elettriche e la forma allungata fanno dei nanotubi degli emettitori di elettroni quasi ideali. È noto che è possibile estrarre elettroni da un conduttore sottoponendolo ad una differenza di potenziale sufficientemente elevata: questo fenomeno è detto emissione per effetto di campo. Il processo di emissione è favorito anche dalla forma del materiale: in particolare oggetti appuntiti o rugosi emettono più facilmente a causa dell'intensificazione locale del campo elettrico di estrazione nelle vicinanze di una punta. Le applicazioni di materiali emettitori per effetto di campo sono vastissime e spaziano dalla realizzazione di schermi piatti (soppiantando i tubi catodici) a quella di componenti elettronici, interruttori, lampade a fluorescenza, microscopi elettronici.

Infine, un gruppo di ricercatori della *Rice University* è riuscito a realizzare cavi basati su nanotubi al carbonio capaci di trasportare una quantità di energia simile a quella dei fili in rame. I professori Pulickel Ajayan e Enrique Barrera della *Rice* hanno costruito dei "nanocavi", meccanicamente resistenti e flessibili da essere annodati e intrecciati insieme, in grado di trasportare circa 100.000 ampere di corrente per centimetro quadrato di materiale, circa lo stesso quantitativo dei fili in rame, ma con un peso pari a un sesto. Inoltre, hanno mostrato una densità di corrente superiore a quella del rame, il che significa che dovrebbero essere in grado di trasportare più energia su lunghe distanze senza disperderla in calore. Infine, poiché sono fatti di carbonio e non di metallo, non si corrodono.

1.8.4 Adsorbimento di gas e capillarità

A causa della loro forma tubolare, i nanotubi mostrano delle forti proprietà di capillarità e il loro grande rapporto superficie/peso li rende teoricamente ideali per l'adsorbimento dei gas. In entrambi i casi è necessario aprire le estremità dei tubi per permettere al liquido o al gas di entrare. Questa apertura può essere effettuata mediante ossidazione con ossigeno, CO oppure acidi ossidanti come HNO_3 o H_2SO_4 . Le proprietà di adsorbimento dei nanotubi in carbonio sono state studiate soprattutto nel caso dell'adsorbimento dell'idrogeno, in particolare in vista di un suo possibile uso nelle "celle a combustibile", dato che tutti i sistemi fino ad oggi utilizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno (bombole, idruri, carboni attivi) richiedono di lavorare ad alta pressione e bassa temperatura per immagazzinare una sufficiente quantità di idrogeno. Gli studi

sulla capacità di adsorbimento di idrogeno da parte di nanotubi e nanofibre hanno dato risultati diversi e talvolta addirittura contraddittori: anche le simulazioni al computer danno risultati differenti a seconda dei modelli e delle approssimazioni usate. Un articolo sull'adsorbimento di idrogeno su nanofilamenti, che darebbe risultati straordinari (adsorbimento di una quantità di idrogeno pari al 20-30% del peso del carbonio adsorbente), non ha avuto in seguito conferme, ed è stato fortemente criticato da tutta la comunità scientifica. Grande interesse hanno suscitato invece alcuni esperimenti di adsorbimento di idrogeno su nanotubi "drogati" con litio o potassio.

I nanotubi trovano anche applicazioni all'interno dei supercondensatori, accumulatori in grado di immagazzinare grandi quantità di energia, fornirla e ricaricarsi molto velocemente. Queste caratteristiche sono dovute ai loro elettrodi composti di materiali di carbonio nanostrutturato ad alta porosità e quindi alta superficie efficace. Essi sono quindi in grado di fornire capacità elevatissime mediante dispositivi di ridotte dimensioni e peso.

1.8.5 Sensori chimici

Dato che la conducibilità dei nanotubi dipende fortemente dalla struttura atomica, drogaggio chimico e condizioni ambientali, è possibile utilizzare i nanotubi come sensori chimici. Infatti, essi sono in grado di rilevare piccole concentrazioni di molecole di gas come diossido di azoto (NO_2) e ammoniaca (NH_3) a temperatura ambiente. Si è rilevato che per un SWNT semiconduttore esposto a 200 ppm di NO_2 la conducibilità elettrica può aumentare di tre ordini di grandezza in pochi secondi. Al contrario l'esposizione a concentrazioni di NH_3 dell'ordine del 2% provoca una diminuzione della conducibilità di circa due ordini di grandezza. Il meccanismo di funzionamento si basa sul fatto che le molecole di NO_2 si legano al nanotubo con trasferimento di carica dall'atomo di C alla molecola di NO_2 : questo corrisponde ad un drogaggio di tipo p del nanotubo semiconduttore; l'aumento delle lacune nel SWNT è responsabile dell'incremento della conduttanza. Per un sistema a SWNT e NH_3 , il trasferimento di carica è da NH_3 al nanotubo e corrisponde ad un drogaggio di tipo n.

BIBLIOGRAFIA

- A. Chambers, C. Park, R. Terry, K. Baker, N.M. Rodriguez, "Hydrogen storage in graphite nanofibers", *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102 (22), pp 4253–4256, doi: 10.1021/jp980114;

- A. Fonseca, K. Hernadi, J.B. Nagy, D. Bernaerts, A.A. Lucas, "Optimisation of catalytic production and purification of bucky tubes", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 107, Issue 1-3, 159-168 (1996), *Proceedings of the 8th International Symposium on the Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*, [http://dx.doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00211-1](http://dx.doi.org/10.1016/1381-1169(95)00211-1)
- A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.-F. Colomer et others, "Synthesis of single and multi-wall nanotubes over supported catalyst" - *Applied Physics A*, Volume 67, Issue 1, pp 11-22, (1998), doi: 10.1007/s003390050732;
- B.C. Satishkumara, A. Govindarajb, R. Senb, C.N.R. RAO, "Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetyleneorganometallic mixtures", *Chemical Physics Letters*, Volume 293, Issues 1–2, 47–52, (1998), [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00727-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00727-1);
- C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedthl, others, "Storage of hydrogen in single-walled nanotubes", *Nature* 386, 377 - 379 (27 March 1997); doi:10.1038/386377a0.
- C. Journet, P. Bernier, "Production of carbon nanotubes", *Applied Physics A*, Volume 67, Issue 1, pp 1-9 (1998), doi: 10.1007/s003390050731;
- C. Jue-Xian, Y. Xiao-Hong, X. Yang, D. Jian-Wen, "Electronic transport properties of metallic single-walled carbon nanotubes", *Chinese Phys. Vol.12 N.12* 1440, (2003), doi:10.1088/1009-1963/12/12/018
- C. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, A. Rousset, "Metal nanoparticles for the catalytic synthesis of carbon nanotubes" - *New Journal of Chemistry*, Volume 22, Issue 11, 1229-1237 (1998), doi: 10.1039/A801991F;
- C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett, "Electrochemistry, principles, methods and applications", Oxford University Press, Oxford, 1994.
- C.N.R. Rao, R. Seshadri, A. Govindaraj, R. Sen, "Fullerenes, nanotubes, onions and related carbon structures", *Materials Science and Engineering:R:Reports*, Volume 15, Issue 6, 209-262, 1995, [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(95\)00181-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(95)00181-6);
- C.T. Kingston, B. Simard, "Fabrication of Carbon Nanotubes", *Analytical Letters*, Volume 36, Issue 15, 3119-3145,(2003), doi: 10.1081/AL-120026564;
- C.T. White, D.H. Robertson, J.W. Mintmire, "Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubule", *Physical Review B*, Volume 47, Issue 9, 5485-5488, 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.5485;
- C.T. White, T.N.Todorov, "Carbon nanotubes as long ballistic conductors", *Nature* 393, 240-242 (1998), doi:10.1038/30420;
- Capitolo 2 - I nanotubi in carbonio;
- D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S.D. Vries, G. Gorman, others, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layers walls", *Nature* 363, 605-607 (1993), doi:10.1038/363605a0;
- E. Dujardin, T.W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki, "Capillarity and wetting of carbon nanotubes", *Science, New Series*, Volume 265, Issue 5180, 1850-1852 (1994).
- E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset, C. N. R. Rao, "Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the

- reduction of oxyde solution" - Chemical Physics Letters, Volume 300, Issues 1–2, 236-242 (1999), [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01304-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01304-9)
- G. Miller, "Nanotubes make tiny diodes", <http://extropians.weidai.com/extropians.4Q99/2451.html> (1999).
 - G.M. Whiteside, "Materiali che si autoassemblano", *Le Scienze*, Numero 115, 10-12, 1995;
 - H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, others, "Single wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportion of carbon monoxide" – *Chemical Physics Letters*, Volume 260, Issue 3-4, 471-475 (1996), [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00862-7](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(96)00862-7);
 - http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2006_Nanotubi
 - <http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/291143.stm>, "World's smallest scales weigh in" (1999)
 - <http://www.maranza.com/nanotubi.pdf>
 - <http://www.physics.berkeley.edu/research/zettl/projects/TEMmanipulation.htm>
 - <http://www.robotbooks.com/nanotubes.htm>, "Artificial muscles' made from nanotubes"
 - J. Kong, A. M. Cassel, H. Dai, "Chemical Vapour Deposition of methane for single-walled carbon nanotubes" – *Chemical Physics Letters*, Volume 292, Issue 4-6, 567-574 (1998), [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00745-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00745-3);
 - J.F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, others, "Purification of catalytically produced multi-wall nanotubes", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Issue 24, Paper 94, 3753-3758 (1988), doi: 10.1039/A806804F;
 - J.H. Hafner, M. J. Bronikovsky, other, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles" - *Chemical Physics Letters* , Volume 296, Issue 1-2, 195-202 (1998), [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01024-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01024-0);
 - J.M. Lambert, P.M. Ajayan, P. Bernier, J.M. Planeix, others, "Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters* , Volume 226, Issue 3-4, 364-371 (1994), [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00739-X](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(94)00739-X);
 - J.P. Lu, "Elastic properties of single and multilayered nanotubes", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 58, Issue 11, 1649-1652, (1997), [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(97\)00045-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(97)00045-0);
 - JP. Salvetat, others, "Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes", *Advanced Materials*, Volume 11, Issue 2, 161-165, (1999);
 - K.B. Shelimov, R.O. Esanaliev, A.G. Rinzler, C.B. Huffman, R.E. Smalley, "Purification of single-wall nanotubes by ultrasonically assisted filtration" – *Chemical Physics Letters*, Volume 282, Issue 5-6, 429-434 (1998), [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01265-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01265-7);
 - M. Monthieux, V. L. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?", *Carbon*, Volume 44, Issue 9, 1621-1623 (2006), <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.019>;
 - M.M.J. Treacy, T.W.Ebbeesen, J.M.Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes", *Nature* 381, 678-680 (1996), doi:10.1038/381678a0

- M.R. Pederson, J.Q. Broughton, "Nanocapillarity in fullerene tubules", *Physical Review Letters*, volume 69, Issue 18, 2689-2692, (1992), doi: 10.1103/PhysRevLett.69.2689;
- M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, "Science of fullerenes and carbon nanotubes", Academic Press, (1996);
- P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan, "High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures", *Science*, Volume 285, 91-93 (1999).
- P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, other, "Opening carbon nanotubes with oxygen and implication for filling", *Nature* 362, 522-525 (1993), doi:10.1038/362522a0;
- R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell, "Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application", *Accounts of Chemical Research*, Volume 35, Issue 12, 1008-1017, (2002), doi: 10.1021/ar010151m;
- R. Sen, A. Govindaraj, C.N. R. Rao, "Carbon nanotubes by the metallocene route", *Chemical Physics Letters*, Volume 267, Issues 3-4, 276-280, (1997), [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00080-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00080-8).
- R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, "Carbon Nanotubes-The Route Toward Applications", *Science*, Volume 297, no. 5582, 787-792, (2002), doi:10.1126/science.1060928
- S. Bandow, others, "Purification of single-wall nanotubes by microfiltration", *The Journal of Physical Chemistry B*, Volume 101, Issue 44, 8839-8842, (1997), doi: 10.1021/jp972026r;
- S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, Volume 354, 56-58 (1991).
- S. Subramoney, "Novel nanocarbons-structure, properties and potential application", *Advanced Materials*, Volume 10, Issue 15, 1157-1171, (1998), doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199810)10:15<1157::AID-ADMA1157>3.0.CO;2-N;
- S.C. Tsang, P. J. F. Harris, M.L.H. Green, "Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide", *Nature*, Volume 362, 520-522 (1993).
- S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J.F. Harris, M.L.H. Green, "A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes", *Nature*, 372, 159-162, (1994), doi:10.1038/372159a0;
- T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, H.Hiura, K. Tanigaki, "Purification of nanotubes", *Nature* 367, 519 (1994), doi:10.1038/367519a0;
- T.W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, "Atomic structure and electronic properties of single-wall nanotubes", *Nature*, Volume 391, 62-64 (1998);
- V. Ivanov, others, "Catalytic production and purification of of nanotubules having fullerene-scale diameters", *Carbon*, Volume 33, Issue 12, 1727-1738 (1995), [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00132-1](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(95)00132-1);
- V.N. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Volume 43, Issue 3, 61-102, (2004), <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2003.10.001>;
- X. Sishen, L. Wenzhi, P. Zhengwei, C. Baohe, S. Lianfeng, "Mechanical and physical properties on carbon nanotube", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 61, Issue 7, 1153-1158, (2000), [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00376-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00376-5);

- Z.W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, others, "Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition", *Chemical Physics Letters*, Volume 299, Issue 1, 97-102, (1999), [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01240-](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01240-)

Capitolo 2 STATO DELL'ARTE: COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON NANOTUBI IN CARBONIO

2.1 INTRODUZIONE

I nanotubi in carbonio possiedono delle eccellenti proprietà sia in termini di resistenza meccanica che termica ed elettronica, come già ampiamente illustrato nel capitolo precedente. Tali peculiari caratteristiche offrono la possibilità di poterli utilizzare nei più svariati campi come materiali per l'elettronica, in tecnologie biologiche e chimiche, come sensori e stucchi, in materiali di stoccaggio, come compositi multifunzionali. I documenti disponibili in letteratura sull'uso di particelle di dimensioni nanometriche sono aumentati in modo esponenziale negli ultimi 20 anni. Prima degli anni Novanta cioè dalla pubblicazione dell'articolo di Iijma, non c'era interesse per i nanomateriali e le nanotecnologie. Il crescente numero di pubblicazioni sui nanotubi ha reso estremamente difficile per gli studiosi del settore avere una visione d'insieme sempre aggiornata sugli sviluppi delle ricerche in atto. Fortunatamente, gli strumenti moderni a disposizione, primo fra tutti internet, offrono database aggiornati costantemente su tutte le pubblicazioni scientifiche, anche se molto spesso sono proprio i ricercatori che o per problemi di accesso o per mancanza di dimestichezza non approfittano di queste occasioni. Giusto per dare un'idea si riporta una quantificazione delle memorie pubblicate e dell'impatto che hanno generato nella comunità scientifica, ritenendo importante sottolineare l'immensa mole di articoli presenti in letteratura sull'argomento. I dati presentati sono basati sulle *Citation index*, che l'ISI (*Institute for Scientific Information, oggi Thomson Scientific di Philadelphia, USA*) pubblica periodicamente basandosi sulle riviste presenti nei *Journal Citation Reports (JCR)*, confluiti dalla seconda metà degli anni Novanta nella base dati cumulativa con interfaccia web *Web of Science (WoS)*, a sua volta ora parte della piattaforma *Web of Knowledge*. In data

01/07/2009 risultavano pubblicati ben 57.128 articoli sui nanotubi in carbonio. La Figura 2-1 illustra l'andamento nel tempo degli articoli pubblicati rispettivamente sui nanotubi, fullereni, grafene e, in termini di paragone, è stata riportata anche la curva relativa al numero totale di memorie dello SCI. Come si può vedere, il numero totale di articoli sui nanotubi è in costante aumento (≈ 11.000 articoli nel 2008) rispetto sia a quelli sui fullereni (≈ 2.000 articoli nel 2008) o sul grafene. Dal 2000 in poi le pubblicazioni scientifiche sui nanotubi aumentano con un fattore 10, che è molto superiore alla crescita della letteratura scientifica in generale per cui si osserva, nello stesso periodo di tempo, un fattore di 1.25.

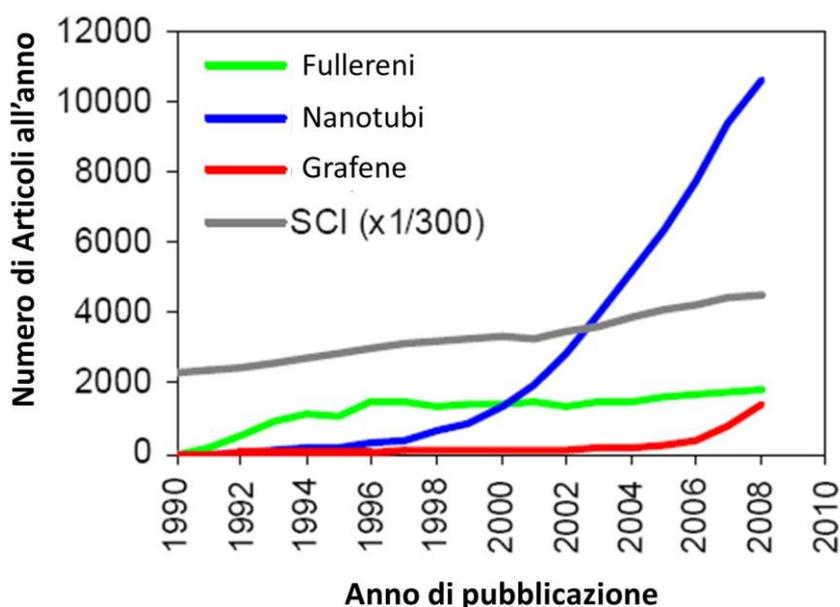


Figura 2-1 – Andamento nel tempo del numero di articoli pubblicati sui nanotubi, fullereni e grafene rispetto al totale dello SCI.

La nazione che pubblica la maggior parte degli articoli sui nanotubi in generale è gli Stati Uniti d'America (Tabella 2.1) e l'Italia si colloca al decimo posto pubblicando il 2.4% delle memorie scientifiche sui CNTs. Se si considerano le pubblicazioni sui nanotubi a parete multipla (MWNT) il paese che pubblica di più è la Cina. Ragionando in termini di continente, si nota come quasi la metà di tutte le pubblicazioni sui nanotubi è fatta in Asia, seguita dall'America e solo al terzo posto c'è l'Europa (Figura 2-2).

Tabella 2.1 – Classifica dei paesi che hanno pubblicato almeno 500 articoli sui nanotubi in base allo SCI.

Posizione	Nazione dell'autore	Articoli (numero)	Articoli (%)
1	USA	15845	27.7
2	RPC (Cina)	13386	23.4
3	Giappone	6683	11.7
4	Corea del Sud	3660	6.4
5	Germania	3423	6.0
6	Francia	2469	4.3
7	Inghilterra	2391	4.2
8	Taiwan	1743	3.1
9	Russia	1691	3.0
10	Italia	1394	2.4
11	India	1335	2.3
12	Spagna	1177	2.1
13	Canada	1094	1.0
14	Australia	994	1.7
15	Singapore	965	1.7
16	Svizzera	756	1.3
17	Belgio	694	1.2
18	Brasile	662	1.2
19	Polonia	599	1.0
20	Israele	589	1.0
21	Svezia	523	0.9
22	Messico	508	0.9

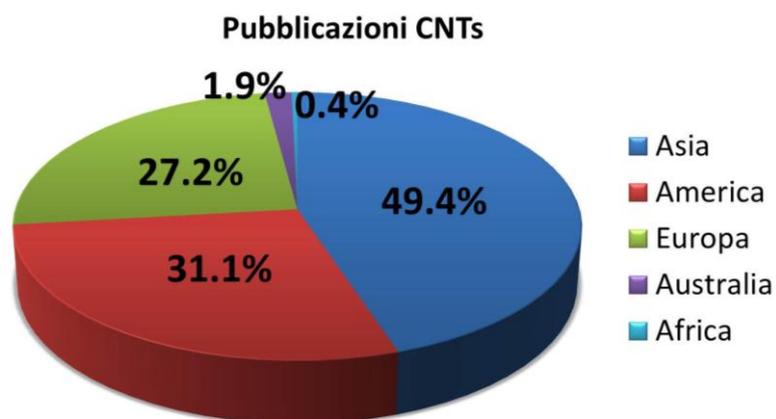


Figura 2-2 – Pubblicazioni di articoli sui nanotubi per i vari continenti (In Europa è inclusa anche la Russia, in Australia è inclusa anche la Nuova Zelanda).

Per quanto riguarda gli argomenti delle pubblicazioni non è facile quantificare le memorie per le varie aree di interesse; pertanto, sono stati analizzati i brevetti presentati dai vari paesi nei vari campi di applicazione dei nanotubi (Tabella 2.2). Nell'ultima colonna della Tabella 2.2 è riportato il numero totale di brevetti sui nanotubi per ogni singolo paese.

Tabella 2.2 – Numero di brevetti per i singoli paesi suddiviso per aree di ricerca.

Paese	Campi di applicazione							Totale
	Sanità	Sensori	Elettronica	Memorizzazione dei dati	Indicatori ed emettitori di campo	Stoccaggio dell'energia	Materiali e reazioni	
Giappone	66	368	722	52	919	704	1206	4037
USA	251	552	825	90	627	388	865	3598
Corea del Sud	19	196	342	44	588	276	385	1850
RPC (Cina)	26	216	235	24	410	202	564	1677
Taiwan	3	66	82	7	182	72	125	537
Germania	17	72	112	20	62	37	107	427
Francia	12	23	46	4	44	46	67	242
Inghilterra	6	15	28	2	21	11	30	113
Canada	2	12	9	0	13	12	22	70
Svizzera	2	6	14	0	11	13	14	60
Olanda	1	8	15	3	12	3	10	52
Singapore	2	8	6	0	11	8	16	51
Russia	3	6	8	0	9	5	16	47
Austria	1	7	5	0	10	3	17	43
Italia	0	5	12	4	4	2	11	38
Australia	7	8	5	1	5	4	8	38
Israele	1	5	8	0	10	5	6	35
Svezia	1	3	12	0	6	3	9	34
Belgio	0	7	6	0	7	1	10	31
Brasile	2	2	4	1	4	8	4	25
TOTALE	422	1585	2496	252	2955	1803	3492	13005

A conferma di quanto già visto in precedenza per gli articoli, anche per i brevetti sui CNTs c'è una netta prevalenza dei paesi asiatici (Giappone, Cina, Corea del Sud e Taiwan), gli USA sono secondi e gli stati Europei seguono con numeri nettamente inferiori. Per quanto riguarda le macro aree di ricerca è possibile evidenziare come gli USA stiano rivolgendo l'attenzione maggiormente ad applicazioni dei nanotubi nella

sanità, elettronica, sensori e memorizzazione dei dati, mentre il Giappone si orienta più sui materiali, energetica e fisica. Indipendentemente dal paese, la ricerca è maggiormente concentrata sull'applicazione dei nanotubi nel campo dei materiali, a dimostrazione del fatto che l'interesse anche del modo industriale è rivolto principalmente allo sviluppo di questo settore.

Le nanotecnologie, quindi, stanno cambiando la visione, le prospettive e le nostre capacità di controllo sui materiali, in particolare per i materiali da costruzione i nanotubi in carbonio sono considerati come uno dei nano-rinforzi più promettente. L'elevato rapporto di forma, le piccole dimensioni, la bassa densità e le eccezionali proprietà meccaniche, chimiche e fisiche rendono, di fatto, i nanotubi i candidati ideali da utilizzare come rinforzo per creare dei nuovi materiali a base cementizia multifunzionali ed intelligenti. A seguire una breve carrellata sullo stato dell'arte nella ricerca e nello sviluppo dei materiali cementizi rinforzati con i nanotubi focalizzando l'attenzione sui metodi di produzione, sulle proprietà meccaniche, elettriche, conduttive e sulla piezoresistività. Infine, si riportano delle possibili sfide future per lo sviluppo di nuove applicazioni dei nanotubi su compositi cementizi.

2.2 CONFEZIONAMENTO DEI MATERIALI CEMENTIZI RINFORZATI CON NANOTUBI IN CARBONIO

Uno dei problemi fondamentali da affrontare e cercare di risolvere nel confezionamento dei materiali a base cementizia rinforzati con i nanotubi in carbonio è capire quale sia il metodo di dispersione più efficace in modo da garantire un'omogenea distribuzione degli stessi all'interno della matrice. Di seguito si riportano vari metodi discussi in letteratura al fine di poter scegliere per l'attività di ricerca quello più efficace.

2.2.1 Struttura e dispersione dei CNTs

Strutturalmente, i nanotubi si presentano come dei fogli di grafite arrotolati su se stessi e possono essere a parete singola (SWNT) se costituiti da un solo foglio di grafite o a parete multipla (MWNT) se formati da più fogli di grafite concentrici arrotolati su se stessi. Il diametro dei CNTs può variare da qualche nanometro per i SWNT a diverse decine di nanometri per i MWNT. La lunghezza invece, indipendentemente dal tipo, si aggira intorno a qualche micrometro. Le peculiarità principali di questo materiale, sia esso SWNT che MWNT, sono l'elevato rapporto di forma e le dimensioni

nanometriche, che rendono estremamente difficoltosa la dispersione degli stessi all'interno della matrice in quanto all'aumentare della superficie aumentano anche le forze attrattive. Quindi, l'elevato rapporto di forma associato all'alta flessibilità aumenta esponenzialmente il rischio che si vengano a creare dei "grovigli" di nanotubi, che già per loro natura tendono ad assemblarsi in fasci a causa delle forze di attrazione di Van der Waals (500eV/micron). In pratica, i nanotubi in carbonio hanno una struttura geometrica molto complessa e non sempre uguale che regola l'energia e la bagnabilità della superficie, quest'ultimo fattore di fondamentale importanza per la solubilità e la dispersione. Ad esempio, una piccola variazione nella struttura superficiale dei nanotubi (disposizione superficiale degli atomi, rugosità, presenza di difetti, etc.) può causare il passaggio da una condizione idrofobica ad una idrofila. Pertanto, la modifica della struttura superficiale, di solito, è legata proprio al miglioramento della bagnabilità e, di conseguenza, della solubilità e della dispersione degli stessi nelle matrici cementizie. Quindi, assicurare un'omogenea dispersione dei nanotubi nel materiale cementizio risulta il primo passo fondamentale per iniziare una ricerca costruttiva.

2.2.2 Analisi e discussione dei vari metodi di dispersione

Diversi studi, riportati in letteratura, hanno evidenziato pochi se non nessun miglioramento alle proprietà meccaniche dei compositi cementizi dopo l'aggiunta dei nanotubi in carbonio, probabilmente a causa o della bassa percentuale di aggiunta o per una "cattiva" dispersione. Ad esempio *De Ibarra et. al.* hanno osservato che una non omogenea dispersione dei CNT all'interno della matrice non solo non comporta alcun miglioramento bensì riduce le prestazioni meccaniche rispetto al composito "plain". In questo caso, erano stati usati dei SWNT che, com'è noto, sono più puri rispetto ai MWNT e, quindi, garantiscono un minor grado di dispersione nella matrice con una conseguente diminuzione del modulo elastico e della durezza del composito. Inoltre, una cattiva dispersione può essere imputata ad un dosaggio eccessivo di nanoparticelle che tendono a formare degli agglomerati sempre più grossi all'interno della matrice, a ridurre il grado di idratazione del cemento e, di conseguenza, penalizzare fortemente le prestazioni meccaniche complessive. *Shah et al.* hanno notato che aggiungendo un tensioattivo migliora la dispersione identificando un valore ottimale per il rapporto tensioattivo/MWNT dei MWNT (Figura 2-3).

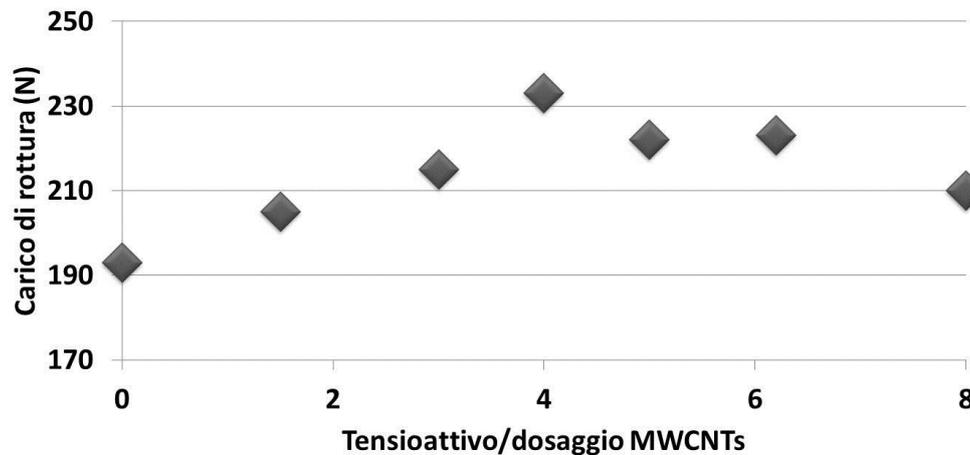


Figura 2-3 – Carico di rottura in funzione del dosaggio di tensioattivo per paste cementizie ($a/c=0.5$) maturate per 28gg rinforzate con MWNTs (0.08% vs dosaggio di cemento)

Al fine di superare questi problemi legati alla dispersione, *Makar et. al. e Sanchez* hanno provato a disperdere i SWNTs in etanolo o isopropanolo mediante sonicazione, *Musso et al.*, per mezzo di una sonda ad ultrasuoni, hanno disperso i MWNT in acetone tentando in tal modo di ridurre al minimo la dimensione degli agglomerati che si venivano a creare, ma tutti con scarsi risultati. È fondamentale sottolineare quindi, ancora una volta, l'importanza di un'omogenea dispersione dei nanotubi all'interno della matrice cementizia che deve essere realizzata in funzione anche delle procedure standard per il confezionamento dei materiali a base cementizia. Infatti, dato che l'acqua è un ingrediente fondamentale, una possibile strada per la soluzione a questo problema potrebbe essere quella di creare una sospensione omogenea dei nanotubi in acqua e solo successivamente procedere all'aggiunta del cemento e degli eventuali aggregati. Pertanto le fasi del confezionamento potrebbero essere:

1. Dispersione dei nanotubi in carbonio in acqua o comunque in una soluzione acquosa;
2. Aggiunta del cemento (ed eventualmente degli aggregati).

Alla luce di queste considerazioni, le ricerche si sono focalizzate nello studio di miscele acquose in cui poter disperdere in maniera omogenea i nanotubi. La dispersione può avvenire o attraverso metodi meccanici (modifica della superficie dei nanotubi meccanicamente) o fisicamente (modifica non-covalente delle superfici mediante l'uso

di tensioattivi) o chimicamente (modificando covalentemente la superficie). I metodi meccanici di dispersione, come l'uso di miscelatori ad alta azione di taglio o di mulini a sfere, sicuramente separano i nanotubi, ma nel contempo, li spezzano riducendo così il rapporto di forma. Il bagno ad ultrasuoni è un altro metodo fisico per disperdere i CNTs che utilizza delle onde acustiche (ultrasuoni) per generare delle vibrazioni meccaniche amplificate sfruttando corrente elettrica ad elevata frequenza prodotta dal generatore. Gli ultrasuoni sono trasmessi in una vasca contenente acqua (che può essere anche termostata a varie temperature) e si creano delle onde di pressione (cavitazione sonora) che liberano energia con conseguente dispersione di tutto ciò che è all'interno del campo di cavitazione. *Saafi* ha utilizzato la sola sonicazione per disperdere una miscela di SWNT, acqua e cemento (Figura 2-4); *Chaipanich et al.* hanno prima sonicato una soluzione di acqua e CNTs e successivamente aggiunto la cenere volante; entrambi con scarsi risultati, in quanto la sola sonicazione non è in grado di separare in maniera netta i nanotubi a causa della loro innata idrofobicità.

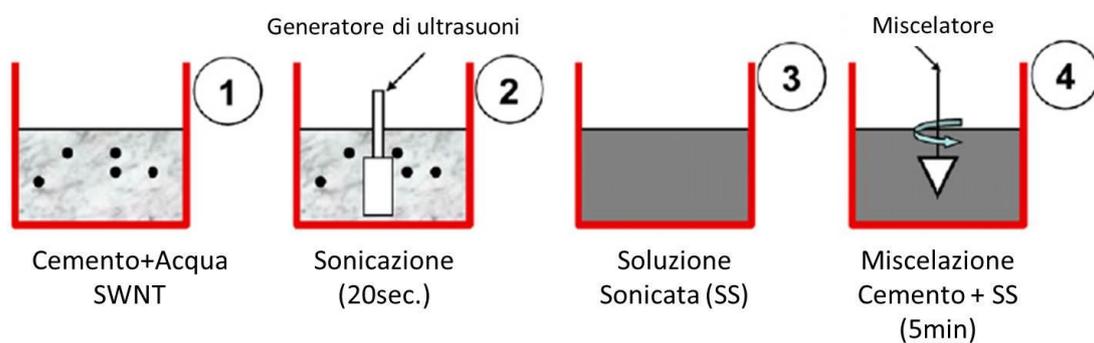


Figura 2-4 – Processo di miscelazione per paste cementizie rinforzate con nanotubi in carbonio mediante metodi meccanici.

Li et al. e *Yu et al.* sono riusciti a disperdere efficacemente i nanotubi in maniera chimica modificando cioè i legami covalenti di superficie. I nanotubi sono stati trattati con una miscela solfonitrica (H_2SO_4 e HNO_3), disciolti in acqua e sonicati per un'ora e infine, è stato aggiunto il cemento (Figura 2-5). Sanchez ha migliorato ulteriormente la dispersione trattando preventivamente i nanotubi con solo acido nitrico.

I trattamenti chimici modificano covalentemente la superficie al fine di migliorare la compatibilità con la matrice cementizia, il che significa aumentare la bagnabilità e

ridurre la tendenza ad agglomerarsi. Tuttavia, la funzionalizzazione chimica, che è da considerarsi un'azione aggressiva in quanto si utilizzano acidi puri, potrebbe causare l'insorgenza di difetti strutturali nei nanotubi come, ad esempio, la penalizzazione delle proprietà meccaniche, elettriche o la riduzione del rapporto di forma.

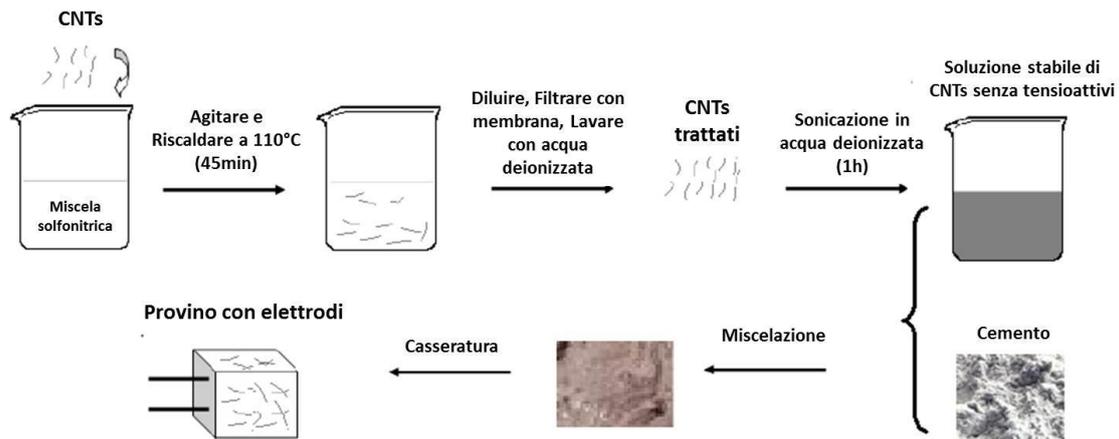


Figura 2-5 – Processo di miscelazione e confezionamento di provini rinforzati con nanotubi trattati chimicamente.

Una modifica non-covalente delle superfici mediante l'uso di tensioattivi combinata con il trattamento ad ultrasuoni sembra essere la tecnica più interessante per disperdere i nanotubi all'interno della matrice cementizia in quanto non c'è alcun rischio di danneggiamento per i CNTs, consuma poca energia ed è un metodo controllabile. Una modifica non-covalente delle superfici si basa sull'adsorbimento della parte idrofobica del tensioattivo sulle pareti laterali dei nanotubi grazie alle forze di Van der Waals, π - π o CH- π , e la solubilità in acqua è garantita dalla parte idrofila del tensioattivo. Inoltre, la stabilità della dispersione dei nanotubi ottenuta con l'impiego del tensioattivo è assicurata dalla repulsione elettrostatica e/o sterica [Hu et al.]. Veedu e Azhari, utilizzando come tensioattivo la metilcellulosa e sonicando la soluzione, hanno confezionato dei provini di materiale a base cementizia rinforzato con nanotubi omogeneamente dispersi. Yu et al. hanno raggiunto ottimi livelli di dispersione utilizzando come tensioattivo il sodiododecilsolfato (SDS), Luo et al. hanno utilizzato diverse combinazioni di ben cinque tensioattivi (dodecilbenzene solfonato di sodio (NaDDBS), sodio desossicolato (NADC), Triton X-100 (TX100), gomma arabica (AG) e bromuro di cetil-trimetilammonio (CTAB)) scoprendo che utilizzando NaDDBS e

TX10 ($m(\text{NaDDBS}):m(\text{TX10})=3:1$) si raggiunge la miglior solubilizzazione dei nanotubi.

Un'altra possibilità per ottenere un'omogenea dispersione dei nanotubi all'interno della matrice cementizia sarebbe quella di combinare i metodi fisici con quelli chimici, ossia funzionalizzare covalentemente e modificare non-covalentemente le superfici. *Cwirzen et al.* hanno ottenuto dei buoni risultati di dispersione in acqua di MWNT operando una funzionalizzazione non-covalente delle superfici combinata con un trattamento a base di un polimero di acido poliacrilico. *Han et al.* hanno raggiunto un buon grado di dispersione in paste e malte cementizie utilizzando MWNT carbossilati e il dodecilbenzene solfonato di sodio (NaDDBS) come tensioattivo.

Alla luce del fatto che l'impiego dei tensioattivi ha dato degli ottimi risultati in termini di dispersione, si è reso necessario valutare se l'impiego di tali sostanze chimiche potesse in qualche modo interferire sulle prestazioni meccaniche, elettriche o di durabilità dei materiali cementizi, nonché se esistono delle incompatibilità tra tensioattivo e cemento. Alcuni ricercatori hanno evidenziato che utilizzando NaDDBS o SDS (laurilsolfato di sodio) eccessivamente drogati, viene inglobata troppa aria negli impasti e inevitabilmente c'è un decadimento delle prestazioni meccaniche. L'impiego della gomma arabica rallenta notevolmente l'idratazione del cemento (*Cwirzen et al.*), mentre SDS (laurilsolfato di sodio) o Triton X-100 (TX100) la riducono.

Considerando la natura dei materiali cementizi, le ricerche sono orientate su possibili soluzioni al problema della dispersione compatibili con la chimica del cemento, tali cioè da non compromettere né i processi di idratazione né le prestazioni allo stato fresco e indurito del materiale. In prima istanza si è cercato di "sfruttare" ingredienti già di routine nella produzione dei compositi cementizi quali acqua, additivi fluidificanti e superfluidificanti come tensioattivi per i CNTs. Una prima ricerca condotta da National Research Council Canada ha dimostrato come sia possibile disperdere una piccola quantità di nanotubi in carbonio sonicandoli in una soluzione di acqua e superfluidificante (5% rispetto all'acqua). Risultati accettabili si sono ottenuti anche sonicando una miscela di MWNT, acqua e un additivo superfluidificante a base di policarbossilati. In base ai dati raccolti, si è arrivati a quantificare un dosaggio ideale di

additivo superfluidificante in funzione della percentuale e del tipo MWNT utilizzati per garantire un buon livello di dispersione (Figura 2-6).

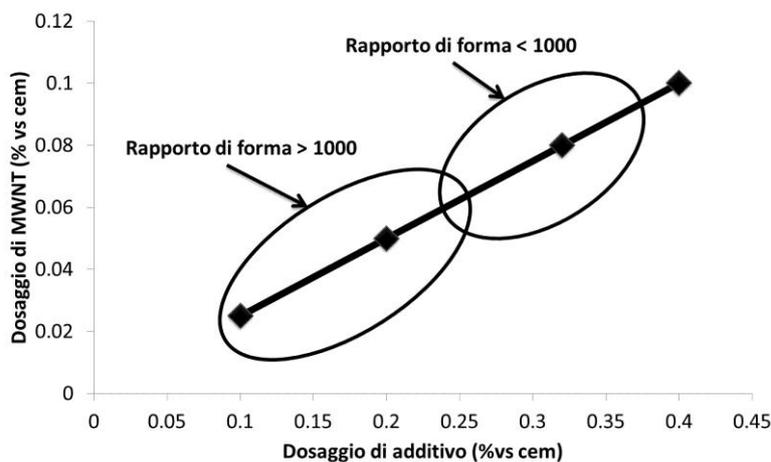


Figura 2-6 – Variazione del dosaggio di additivo ottimale in funzione della percentuale di nanotubi e del loro rapporto di forma.

Recentemente, i ricercatori hanno proposto un nuovo metodo per risolvere il problema legato alla dispersione dei CNTs. Attraverso un processo di sintesi (una versione modificata del metodo CVD) è possibile inglobare i nanotubi alle particelle di cemento (o eventualmente di cenere volante). Ovviamente la percentuale e il tipo di CNTs che si possono essere inglobati sono strettamente legati alle temperature raggiunte durante la sintesi, ai composti chimici utilizzati, alla velocità di flusso del cemento e al tipo e percentuale di gas introdotto. Attualmente è stato possibile sintetizzare un cemento contenente il 20% di nanofibre (nanotubi e fibre di carbonio). Questo tipo di legante ibrido costituito da cemento (o ceneri volanti) e nanotubi in carbonio potrà essere utilizzato per confezionare compositi a base cementizia rinforzati con CNTs garantendo nel contempo sia un alto livello di dispersione che aderenza tra matrice e nanofibre.

2.3 PROPRIETÀ MECCANICHE DEI COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON NANOTUBI IN CARBONIO

2.3.1 Proprietà meccaniche dei CNTs

La forza dei legami carbonio-carbonio conferisce ai nanotubi delle straordinarie proprietà meccaniche (altissima resistenza e rigidità, comportamento sforzo-

deformazione di tipo elastico). In riferimento a MWNT, il modulo di Young può arrivare fino a 1000 GPa, circa 5 volte superiore a quello dell'acciaio, mentre il carico a rottura, pari a circa 63GPa, è ben 50 volte superiore a quello dell'acciaio. Non solo perché i nanotubi oltre ad avere elevata resistenza e modulo elastico, hanno un rapporto di forma che va da 1000:1 fino a raggiungere picchi pari a 2,500,000:1. Quindi, queste proprietà unite ad una bassissima massa volumica, un'elevata superficie specifica (circa 200-300 m²/g), una stabilità chimica e termica, fanno sì che i nanotubi in carbonio siano i candidati ottimali come rinforzo di materiali a base cementizia, in grado di migliorarne le prestazioni più di quanto non facciano già i tradizionali sistemi fibrosi di rinforzo (*Makar et al.*).

2.3.2 Proprietà meccaniche dei nanocompositi

La capacità di portare dei miglioramenti prestazionali nei compositi a base cementizia da parte dei CNTs è legata a diversi fattori tra cui la dispersione, il rapporto di forma finale (nel caso in cui siano stati accorciati durante un trattamento meccanico per garantirne la dispersione), la percentuale di aggiunta, il tipo di nanotubi e l'aderenza matrice-CNTs. In letteratura sono riportati dei risultati molto diversi sul comportamento meccanico dei materiali a base cementizia rinforzati con i nanotubi che dipendono anche dalla composizione delle miscele e dal tempo di maturazione dei provini. Ad esempio, miscele confezionate con un rapporto a/c pari a 0.8, indipendentemente dal tempo di maturazione, mostrano una riduzione della resistenza. Al contrario, con una miscela a basso rapporto a/c e con un'aggiunta del 2% di SWNT si ottengono dei provini aventi fino a 600% di durezza Vickers in più alle brevi stagionature, mentre, dopo il 14-esimo giorno di maturazione, non si registra più alcun miglioramento (Figura 2-7). *De Ibarra et al.* hanno confezionato paste cementizie rinforzate rispettivamente con 0.05 - 0.1% di SWNTs e 0.1% - 0.2% MWNTs ottenendo dei modesti miglioramenti prestazionali in termini di Modulo di Young e durezza. *Yakovlev et al.* aggiungendo 0.05% di CNTs, ha ottenuto un aumento del 70% della resistenza a compressione per elementi prefabbricati non soggetti a maturazione accelerata. Altri ricercatori hanno studiato l'effetto della lunghezza e della concentrazione dei nanotubi, a parità di rapporto tra il dosaggio del tensioattivo e dei MWNT (Figura 2-6). In particolare, sono stati confezionati dei provini a parità di rapporto a/c contenenti due diverse percentuali di nanotubi (0.08 e 0.048%) e per ognuna sono stati utilizzati

rispettivamente CNTs lunghi e corti. Dopo 3, 7 e 28 giorni di maturazione sono state misurate la resistenza a flessione ed il modulo di Young. Come si può vedere in Figura 2-8, i nanocompositi mostrano un incremento del modulo elastico dal 15 fino al 55% e un aumento della resistenza a flessione che va dall'8% fino ad arrivare al 45% per i provini confezionati con 0.08% di CNTs dopo 28 giorni. Quindi, con le fibre corte per raggiungere effettivamente dei miglioramenti prestazionali bisogna aumentare i dosaggi rispetto a quelli che si potrebbero utilizzare con i nanotubi più lunghi.

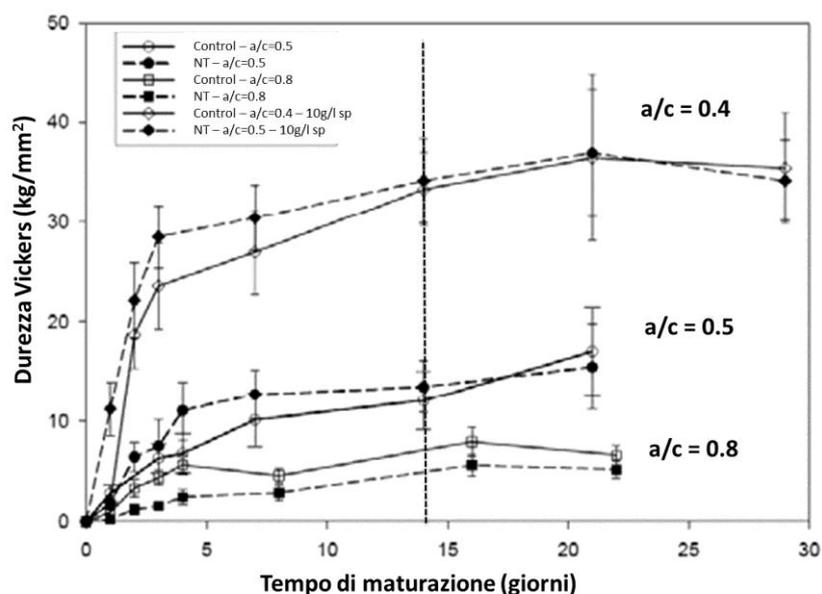


Figura 2-7 – Durezza Vickers di paste cementizie confezionate con diversi rapporti a/c, non rinforzate (Control) o rinforzate (NT) con 2% di nanotubi in carbonio .

Matthew et al. hanno confezionato dei calcestruzzi rinforzati con diverse percentuali di nanotubi riscontrando che l'aggiunta di 0.1% di CNTs determina un aumento della resistenza a flessione mentre riduce la resistenza a compressione. Aumentando la percentuale fino allo 0.2%, invece, aumentano i valori sia della resistenza a flessione che a compressione.

Dal punto di vista delle metodologie di dispersione, è stata condotta una ricerca in cui sono state confezionate delle paste di cemento sia "plain" che rinforzate con 0.2% di CNTs dispersi utilizzando dei tensioattivi differenti (*Luo et al.*). Innanzitutto, aggiungendo i nanotubi, la resistenza a flessione aumenta di circa il 35.45% e la resistenza a compressione del 29.5%. Variando la percentuale di nanotubi, ossia

aumentandola fino allo 0.5%, è stato calcolato che l'energia di frattura aumenta del 175.21% e la massima apertura alla frattura diminuisce del 54.77% rispetto allo stesso composito senza nanotubi. Confrontando le prestazioni ottenute utilizzando nanotubi funzionalizzati e non, si desume che con entrambi migliorarono indipendentemente dal tipo utilizzato (Figura 2-9).

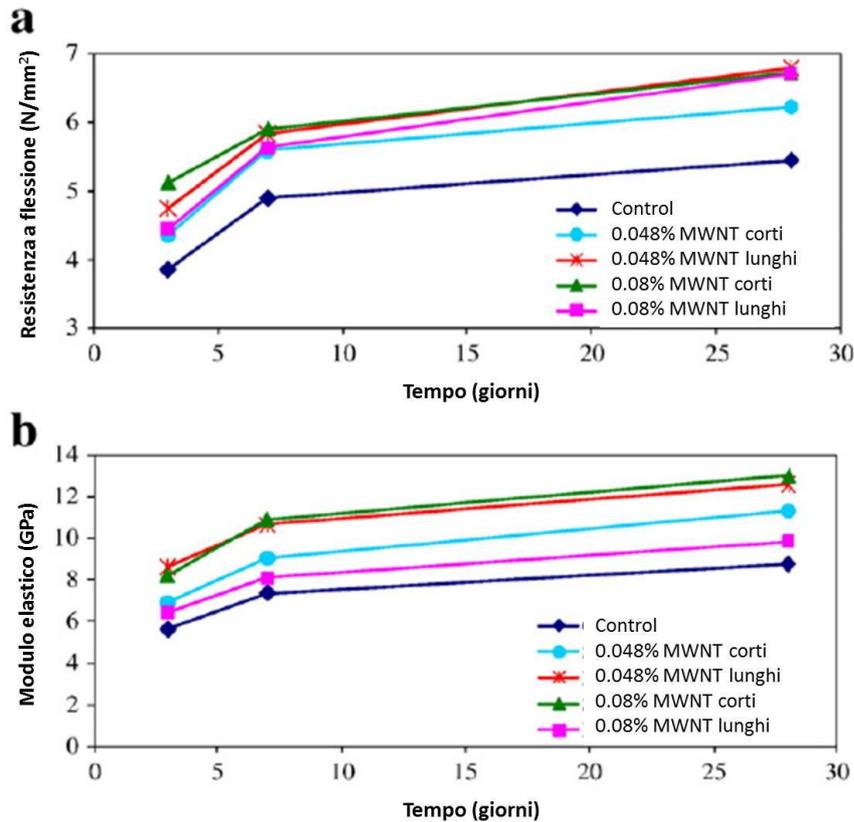


Figura 2-8 – Resistenza a flessione (a) e modulo di Young (b) di paste cementizie ($a/c=0.5$) confezionate con diverse percentuali di nanotubi (0 – 0.048 – 0.08%) di diverse lunghezze (corti – lunghi) .

Nel caso in cui si utilizzi la cenere volante in sostituzione del cemento nella misura del 20%, è stato calcolato che aggiungendo i nanotubi in percentuale dell'1%, dopo 28 giorni la resistenza a compressione è assimilabile a quella che si sarebbe ottenuta utilizzando il solo cemento (≈ 54.7 MPa). Pertanto, in questo caso, l'aggiunta dei nanotubi "compensa" la lentezza di idratazione della cenere volante che sappiamo essere un materiale pozzolanico.

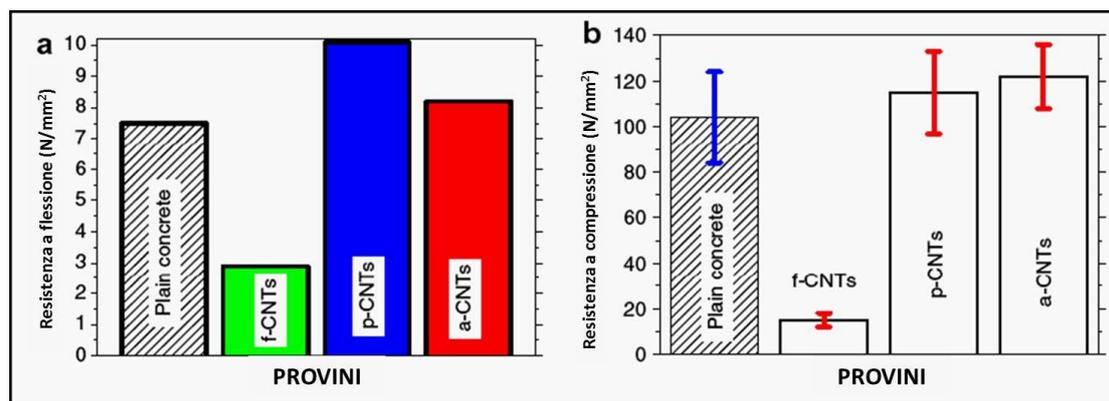


Figura 2-9 – Resistenza a flessione (a) e a compressione (b) di paste cementizie senza (*Plain concrete*) e con nanotubi (p-CNTs sono MWNTs, a-CNTs sono MWNTs ricotti and f-CNTs sono MWNTs funzionalizzati con gruppi carbossilici).

Confrontando le prestazioni dei compositi cementizi rinforzati con fibre e nanotubi in carbonio (Tabella 2.3) si osserva che la resistenza a flessione e quella a compressione sui nano-compositi aumentano rispettivamente del 30% e del 100% (*Veedu*).

Tabella 2.3 – Prestazioni meccaniche di compositi cementizi rinforzati con fibre e nanotubi in carbonio.

Composito	Resistenza a flessione (N/mm ²)	Resistenza a compressione (N/mm ²)
Materiali a base cementizia rinforzati con CF (fibre di carbonio)	2.42	14
Materiali a base cementizia rinforzati con CNT (nanotubi in carbonio)	3.2	26.8

Un aspetto chiave, al fine di migliorare le prestazioni meccaniche dei compositi cementizi, è legato all'aderenza che si instaura tra i nanotubi e la matrice. Operando una modifica covalente delle superfici, nelle pareti più esterne dei nanotubi si formano dei gruppi funzionali che aumentano il legame tra gli stessi e la matrice, migliorando, di conseguenza, le proprietà meccaniche. Alcuni gruppi di ricercatori (*Li et al.*) hanno funzionalizzato i nanotubi con dei gruppi carbossilici ottenendo dei modesti miglioramenti in termini di resistenza a flessione e compressione, che sono aumentate rispettivamente del 25% e del 19% rispetto agli impasti in assenza di CNTs. Inoltre, l'impegno dei nanotubi "trattati" aumenta la capacità di deformazione delle paste cementizie, migliorando, di fatto, la deformazione a rottura (Figura 2-10). Confrontando i risultati ottenuti tra paste contenenti una stessa percentuale di nanotubi (0.5%) trattati e

non, si rilevano dei modesti miglioramenti in termini di resistenza a flessione e a compressione, pari a 0.4 e 2.7 MPa rispettivamente.

Cwirzen et al. studiò la resistenza a compressione di impasti ottenuti da cinque diverse combinazioni ottenute modulando il rapporto a/c, gli additivi e applicando una funzionalizzazione idrossile ai nanotubi ottenendo che, pur aggiungendo piccole percentuali di nanotubi (0.045-0.15%), la resistenza a compressione aumenta di circa il 50%. *Luo*, utilizzando lo 0.5% di MWNTs funzionalizzati con dei gruppi carbossilici, in termini di resistenza alla frattura e COD (critical opening displacement) ha dimostrato che si possono ottenere dei miglioramenti pari a 149.32% and 34.96% rispetto alle paste cementizie confezionate in assenza di rinforzo. Al contrario, *Musso et al.* hanno utilizzato dei nanotubi funzionalizzati con gruppi carbossilici non ottenendo nessun risultato significativo, anzi si sono verificate delle penalizzazioni delle prestazioni meccaniche rispetto alle paste tal quali (Figura 2-9). Probabilmente I nanotubi funzionalizzati sono talmente idrofili da assorbire gran parte dell'acqua d'impasto riducendo, di fatto, quella a disposizione per l'idratazione del cemento.

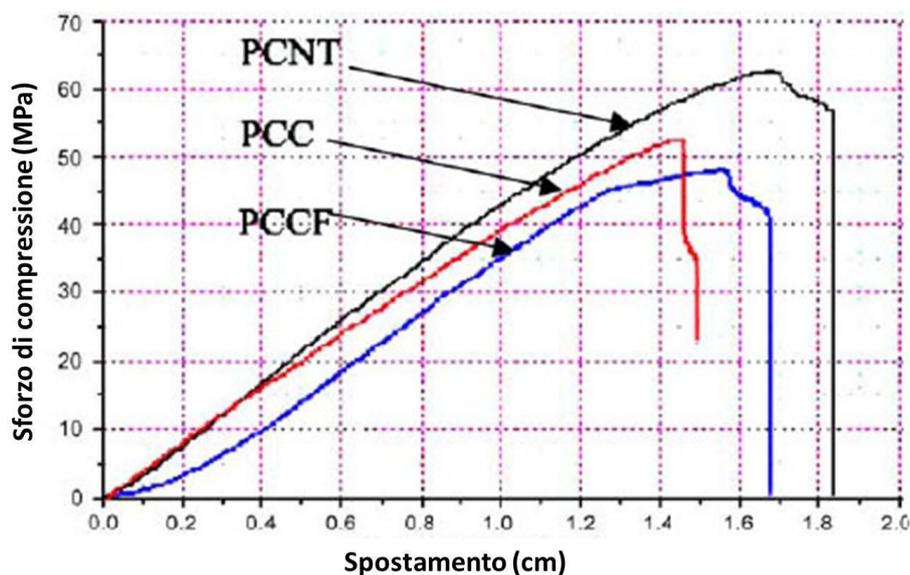


Figura 2-10 – Curva sforzo-spostamento di paste cementizie (PCC è la pasta cementizia di controllo, PCCF è una pasta cementizia rinforzata con fibre in carbonio non trattate, PCNT è una pasta cementizia contenente 0.5% di nanotubi “trattati”)

Infine, un team di ricercatori ha utilizzato dei sistemi ibridi cemento/CNTs preparati con sistemi di sintesi diversi come legante i cui risultati sono riportati in Tabella 2.4, tra cui si evidenzia che in due casi la resistenza a compressione è persino raddoppiata. Per quanto riguarda la resistenza a flessione con un sistema ibridi e un'aggiunta di 0.3% di nanotubi si è riscontrato un incremento del 34.28%.

Tabella 2.4 – Resistenza a compressione di paste cementizie preparate utilizzando un sistema ibrido cemento/CNTs.

Percentuale del sistema ibrido cemento/CNTs	Condizioni di sintesi				Resistenza a compressione (N/mm ²)
	Temperatura (°C)	Flusso di gas (m ³ /min)			
		C ₂ H ₂	CO ₂	CO	
0	-	-	-	-	25
100	550	860	0	177	22
100	575	660	660	0	55
100	500	500	500	0	40
100	525	660	660	0	56

I risultati più significativi in termini di resistenza meccanica dei materiali cementizi rinforzati con nanotubi riportati in letteratura fotografano in maniera perfetta lo stato della ricerca in questo settore. Infatti, si nota come essi siano molto spesso tra loro contrastanti: se in una memoria un trattamento dà dei valori eccezionali, nella memoria successiva le prestazioni sono penalizzate pur avendo utilizzato gli stessi materiali. Pertanto, è possibile concludere che l'effetto dei CNTs come rinforzo nei materiali a base cementizia non è ancora chiaro e richiede ulteriori studi anche alla luce dell'estrema complessità del sistema che si viene a creare.

2.4 MECCANISMI DI RINFORZO

Di seguito si analizzano le proprietà fisiche e chimiche dei nanotubi in carbonio poiché esse possono influenzare e modificare il comportamento meccanico dei compositi sia rispetto ai materiali cementizi tal quali che a quelli rinforzati con altri sistemi fibrosi, anche nanometrici.

(1)Eccellenti proprietà dei Nanotubi

Già ampiamente discusse nel Capitolo 1, le eccellenti proprietà di questi nanomateriali non saranno riportate nuovamente. Le proprietà dei CNTs, che sono legate ad

innumerevoli fattori (ad esempio i trattamenti termici di purificazione, lunghezza, etc.) influenzano inevitabilmente quelle dei materiali compositi.

(2) Distribuzione capillare dei CNTs per formare un reticolo nella matrice

I nanotubi in carbonio possono essere dispersi in maniera molto più capillare rispetto ai rinforzi fibrosi tradizionali nella matrice cementizia visto il loro diametro e il loro rapporto di forma (che è circa uguale alla distanza tra gli strati di cemento idratato), creando così un reticolo di rinforzo entro la matrice che inevitabilmente migliora le prestazioni dei materiali (Figura 2-11).

(1) Miglioramento della microstruttura del nanocompositi

I nanocompositi presentano una nanostruttura modificata tale che i valori medi di rigidità e durezza del C-S-H sono superiori rispetto a quelli che si ottengono negli impasti cementizi non rinforzati con CNTs. Inoltre, l'aggiunta dei nanotubi riduce le fessure rendendo la matrice priva di difetti. Il ritiro autogeno calcolato su un impasto confezionato con nanotubi, dopo 96 giorni si riduce di circa il 30% rispetto ad un impasto tal quale. Infine, l'aggiunta dei CNTs riduce la dimensione dei pori e di conseguenza diminuisce la porosità totale del composito poiché i nanotubi vanno a disporsi nei vuoti tra i prodotti di idratazione (C-S-H ed ettringite), aumentando la compattezza del materiale.

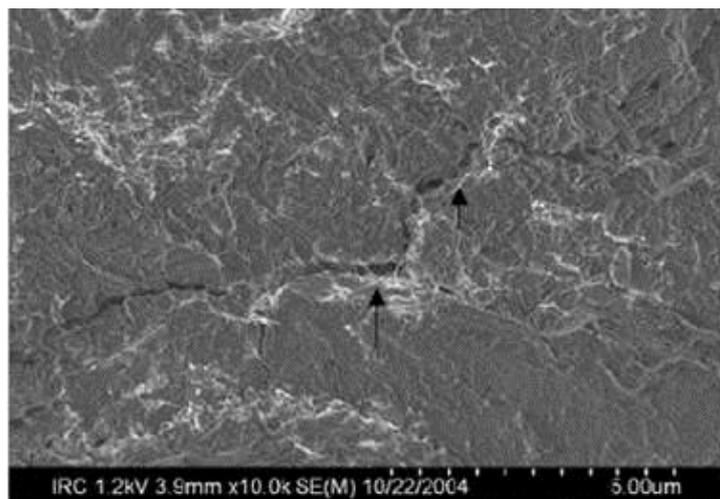


Figura 2-11 – Immagine al SEM della superficie di frattura di una pasta cementizia rinforzata con nanotubi in carbonio dopo 3 giorni di maturazione (Makar et al.).

(2) Legame tra nanotubi e matrice cementizia

I nanotubi agiscono come agenti nucleanti per il C-S-H che preferenzialmente si affilia alle superfici dei CNTs rispetto che ai grani di cemento anidro. Sembra che la nucleazione avvenga lungo l'intera lunghezza dei nanotubi piuttosto che in posizioni specifiche (come ad esempio vicino ai gruppi funzionali) così che il C-S-H si distribuisce più uniformemente e la matrice diventa più compatta. Nei materiali cementizi rinforzati con nanotubi "trattati", le interazioni interfacciali tra i gruppi funzionalizzati dei CNTs ed i prodotti di idratazione del cemento (C-S-H e idrossido di calcio) produrranno un'altissima resistenza di adesione e aumenterà la capacità di trasferimento del carico tra la matrice ed il rinforzo. Inoltre, la catena modificata dei gruppi del tensioattivo attrae la superficie dei CNTs producendo una solida adesione interfacciale tra i nanotubi e la matrice, migliorandone le prestazioni meccaniche. Per quanto riguarda i sistemi ibridi cemento/CNTs, i nanotubi sono già legati chimicamente al cemento e quindi alla matrice attraverso una particella di catalizzatore.

(3) Crack bridging, effetto del legame, strappo della fibra, freccia a rottura, sfilamento delle fibre, rottura delle fibre

Se i nanotubi sono ben ancorati all'interno della matrice cementizia e ben distribuiti, quando si genera una fessura nella matrice cementizia, grazie all'effetto di crack bridging, essa non sarà in grado di propagarsi (Figura 2-12). I nanotubi quindi possono fare da cucitura tra le superfici di frattura dirottando l'energia di frattura all'interno della matrice inibendo la propagazione della stessa (*Veedu*) e, nel contempo, garantire il trasferimento di carico tra i due lembi della frattura. Infine le peculiari proprietà dei CNTs che comportano l'impossibilità di sfilamento, strappo o di rottura delle fibre inevitabilmente forniscono alla matrice cementizia un miglioramento delle prestazioni in questo caso quantificabile come un aumento dell'energia di rottura.

Ovviamente vista la complessità della struttura chimica e fisica dei compositi cementizi rinforzati con CNTs, alcune questioni fondamentali dovranno essere ulteriormente studiate su scala nanometrica per cercare di chiarire alcuni comportamenti ancora sconosciuti o meglio non spiegabili.

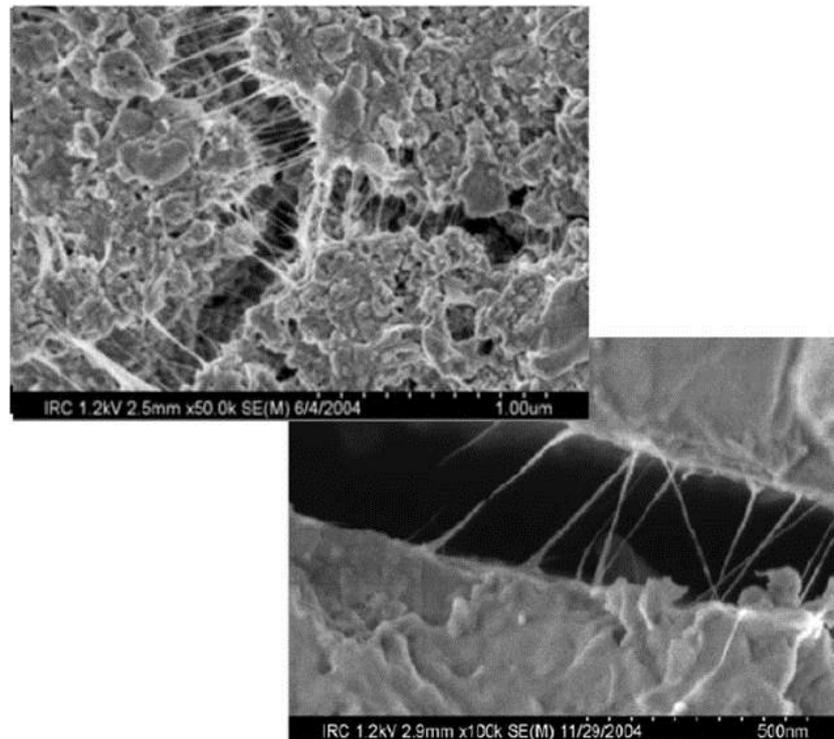


Figura 2-12 – Crack-bridging dei CNTs all'interno della matrice cementizia (Makar et al.).

2.5 PROPRIETÀ ELETTRICHE E PIEZORESISTIVE DEI COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON CNTs

2.5.1 Proprietà fisiche e piezoresistività dei CNTs

Le eccezionali proprietà elettriche dei nanotubi in carbonio sono dovute principalmente alla loro uni-dimensionalità e alla configurazione elettronica della grafite. Si definisce resistenza elettrica una forza fisica che si oppone al passaggio della corrente elettrica in un materiale e si verifica quando un elettrone si scontra con alcuni difetti presenti nella struttura cristallina. Il difetto può essere un'impurità, un difetto nella struttura cristallina o un atomo che vibra nella sua posizione nella struttura cristallina. All'interno dei nanotubi gli elettroni non sono così diffusi rispetto ai conduttori 3-D dove invece si possono muovere in qualsiasi direzione generando così resistenza elettrica. Tuttavia, in un conduttore unidimensionale gli elettroni possono muoversi solo avanti ed indietro e solo così generare una resistenza elettrica al passaggio di corrente. La retrodiffusione (*backscattering* =il cambiamento di direzione degli elettroni da avanti a indietro) richiede delle collisioni molto forti, che essendo meno probabili, fanno sì che il

movimento degli elettroni sia meno diffuso. Pertanto, i nanotubi in carbonio possiedono una bassa resistenza elettrica tale da poter trasmettere la massima densità di corrente rispetto a qualsiasi altro materiale, che al massimo può essere 10^9 A/cm². Le proprietà elettriche dei nanotubi, secondo diversi studi teorici, sono strettamente legate alla loro struttura geometrica. Infatti, pur essendo la grafite un semiconduttore, i CNTs possono essere metallici o semimetallici (semiconduttori) con livelli di energia molto diversi che dipendono dalla lunghezza, dal diametro e dalla ellitticità dei tubi.

L'emissione di campo è un fenomeno che si verifica quando si fornisce agli elettroni un'energia sufficiente a superare la barriera di potenziale che li confina all'interno del materiale. Tutte le sorgenti delle emissioni di campo si basano su un aumento di campo dovuto a punte affilate/sporgenze, quindi tendono ad avere delle dimensioni più piccole rispetto alle sorgenti virtuali a causa del ruolo primario del fattore di amplificazione del campo. Maggiore è il valore del coefficiente di amplificazione del campo, maggiore è la concentrazione di campo e quindi minore è la tensione necessaria per attivare il campo. I nanotubi possiedono una perfetta combinazione di proprietà: diametro di dimensioni nanometriche, integrità strutturale, elevata conducibilità termica ed elettrica e stabilità chimica, tali da garantire delle eccellenti emissioni di campo grazie all'elevata densità di corrente ed alla bassa soglia di potenziale da superare. Sono state osservate delle emissioni in campi inferiori a 1 V/m con una densità di corrente superiore a 1 A/cm².

I nanotubi soggetti a forze esterne come per esempio di compressione/trazione, torsione e schiacciamento, si deformano. Le deformazioni alla struttura dei nanotubi avranno inevitabili ripercussioni anche sulle condizioni di trasporto degli elettroni. Pertanto i CNTs possiedono delle eccellenti proprietà piezoresistive (Figura 2-13). La variazione della conducibilità elettrica rispetto alla deformazione può raggiungere valori di 0.02 S/cm con una deformazione dell'1%.

Disperdendo un materiale altamente conduttivo in una matrice non conduttiva si dovrebbe ottenere un materiale conduttivo. Ovviamente la conducibilità elettrica di questi materiali dipende moltissimo dalla concentrazione delle fibre conduttive. Con basse concentrazioni la conducibilità della matrice rimane pressoché invariata, mentre quando si raggiunge un certo dosaggio di fibre, la conducibilità del materiale aumenta in maniera esponenziale anche di qualche ordine di grandezza. Questo fenomeno è

conosciuto con il nome di percolazione e trova una spiegazione proprio attraverso la teoria della percolazione, illustrata nel seguito. La soglia di percolazione elettrica di un rinforzo conduttivo inglobata in una matrice isolante dipende molto dalla forma geometrica delle cariche conduttive. Le piccole dimensioni e l'elevato rapporto di forma abbassano la soglia di percolazione e, alla luce del fatto che queste sono due caratteristiche peculiari dei nanotubi, molti ricercatori hanno condotto studi in merito. In particolare, l'attenzione si è focalizzata sul calcolo della soglia di percolazione di compositi cementizi, per natura isolanti, rinforzati con i nanotubi, elementi estremamente conduttivi, che rivela avere dei valori molto bassi. Ad esempio in una memoria, per i materiali epossidici rinforzati con i nanotubi in carbonio, la soglia di percolazione è fissata a 0.025% di CNTs e si è calcolata la conducibilità pari a 2 S/m con un dosaggio dell'1% di rinforzo. Ovviamente, i nanotubi, in qualità di rinforzo, oltre ad essere utilizzati per aumentare la conducibilità dei materiali polimerici possono anche conferire piezoresistività su cui sono e saranno condotti molti studi.

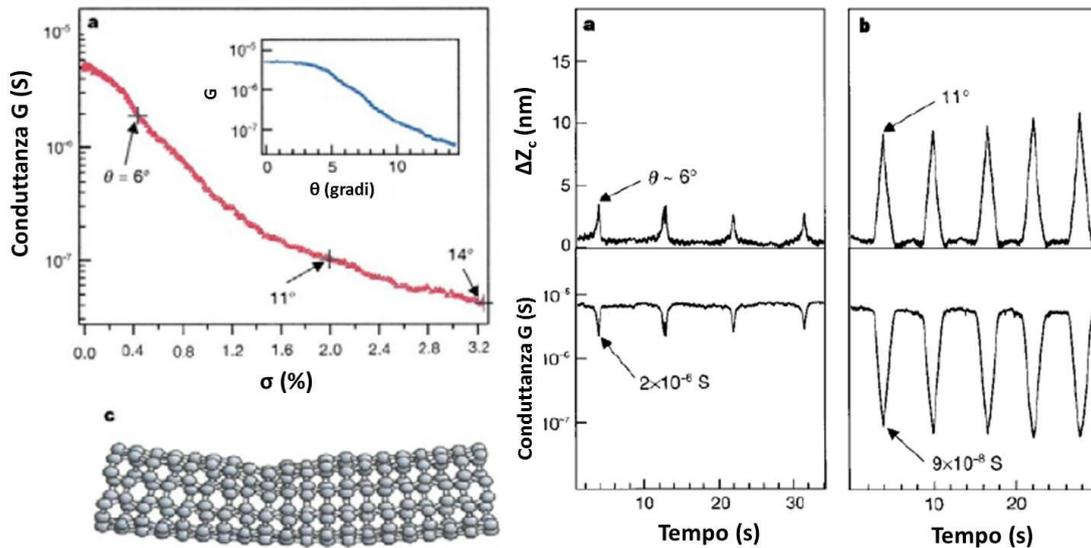


Figura 2-13 – Variazione della conduttanza indotta da una deformazione applicata su nanotubi a comportamento metallico usando la punta di un AFM (Atomic Force Microscopy). (G è la conduttanza dei CNTs, σ è la deformazione dei CNT e ΔZ_c è lo spostamento verticale). (Tomblor et al.).

Pertanto, i nanotubi in carbonio dovrebbero essere i candidati ideali per conferire conducibilità e piezoresistività ai materiali a base cementizia che come ben noto sono

isolanti in modo sicurante più efficace rispetto a quanto non facciano già i rinforzi tradizionali (es. fibre di carbonio, fibre di acciaio, carbon black..).

2.5.1.1 La teoria della percolazione

Il modo più semplice per introdurre la percolazione è quello di considerare un reticolo bidimensionale, ad esempio quadrato, e di riempirne i siti a caso con un probabilità p . Due siti vicini sono detti collegati (*linked*) se hanno lo stesso valore ($r - \text{numero random} < p$; $r - \text{numero random} > p$) e l'insieme di tutti i siti connessi tra di loro tramite coppie di siti collegati definisce un *cluster*. Ci saranno quindi *cluster* di siti pieni e *cluster* di siti vuoti che saranno gli uni i complementari degli altri. Se il valore di p è piccolo allora i siti pieni formeranno *cluster* di pochi siti, mentre per p vicino ad uno quasi tutti i siti saranno pieni e formeranno un grosso cluster che indipendentemente dalle dimensioni lineari del reticolo si estenderà da un suo lato all'altro. Questo cluster che permette di andare da un lato all'altro del reticolo passando per coppie di siti vicini è chiamato *spanning cluster* o *cluster percolante*. Questo modello di percolazione in cui lo stato pieno o vuoto è assegnato ai siti del reticolo è chiamato *site percolation*. Dal momento che per valori piccoli di p non esiste uno *spanning cluster* mentre esiste per valori di p vicino ad uno è chiaro che deve esistere un **valore critico $p_c(L)$** per il quale lo *spanning cluster* appare per la prima volta. Come evidenziato il valore di $p_c(L)$ in generale, dipende, oltre che dalle caratteristiche geometriche dalle dimensioni lineari L del reticolo, tuttavia è possibile dimostrare che nel limite $L \rightarrow \infty$ esiste un valore limite ben definito p_c tale che:

- $p < p_c \rightarrow$ Tutti i clusters sono composti da un numero finito di siti pieni;
- $p \geq p_c \rightarrow$ Esiste uno *spanning cluster*

Il valore p_c è chiamato **soglia di percolazione**. Quando il valore di p passa per la soglia di percolazione p_c le caratteristiche di connettività del reticolo cambiano drasticamente, di conseguenza la transizione di percolazione da uno stato senza *spanning cluster* ad uno con *spanning cluster* è un esempio di transizione di fase tra due fasi con caratteristiche diverse di uno stesso sistema per un valore ben definito di un parametro continuo. Molti problemi fisici possono essere ricondotti a problemi di percolazione, come ad esempio lo studio della transizione metallo-isolante osservata in sistemi composti da una mistura

di un materiale isolante ed uno metallico tra cui appunto l'interazione nanotubi e matrice cementizia.

2.5.2 Proprietà fisiche e piezoresistività dei nanocompositi

Come per le proprietà meccaniche dei compositi cementizi rinforzati con nanotubi in carbonio, anche quelle fisiche e la piezoresistività dipendono da numerosi fattori tra cui il tipo, il dosaggio e i trattamenti superficiali dei CNTs, la qualità della dispersione e la composizione della matrice cementizia.

Saafi ha studiato la resistenza elettrica e la piezoresistività di compositi cementizi rinforzati con SWNTs in funzione del dosaggio scoprendo come si verifici un'improvvisa diminuzione della resistenza elettrica non appena si passi da un dosaggio 0% a 0.5%, fissando, di fatto, la soglia di percolazione a 0.5% SWNTs. La resistenza elettrica diminuisce ulteriormente se si aumenta il dosaggio da 0.5% a 1.0%, oltre 1.0% si riscontrano solo delle minime variazioni che non giustificano l'aumento di SWNTs utilizzato (Figura 2-14).

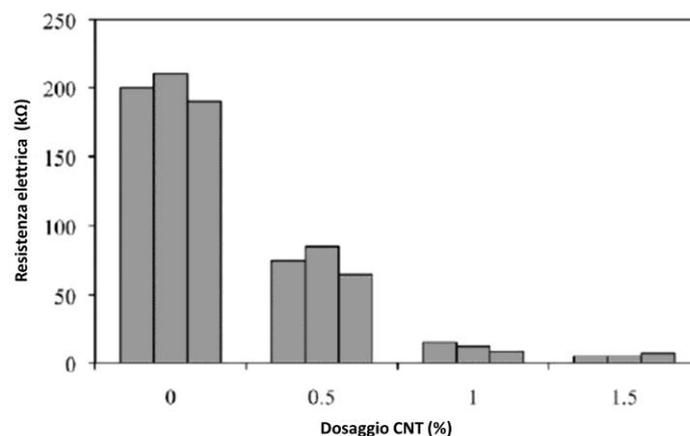


Figura 2-14 – Variazione della resistenza elettrica in funzione del dosaggio di SWNTs.

Sottoponendo i provini ad un carico di trazione diretta, la resistenza elettrica per entrambi i dosaggi (0.5 – 1.0%) dapprima cresce linearmente poi assume un comportamento non lineare fino a rottura (Figura 2-15 a). I provini confezionati con 1.0% di SWNTs, comunque, presentano un'elevata sensibilità al carico applicato e quindi al livello di sforzo. Infine, sottoponendo i provini confezionati con l'aggiunta di 1.0% di SWNTs ad un carico di trazione diretta ciclico, si può notare come la resistenza

elettrica varia in funzione dello stato di sforzo. In particolare all'aumentare del carico di trazione aumenta anche la resistenza elettrica del materiale e viceversa (Figura 2-15 b). I nanocompositi rivelano quindi delle ottime proprietà piezoresistive alla luce della ripetibilità del comportamento a parità di condizioni di sforzo.

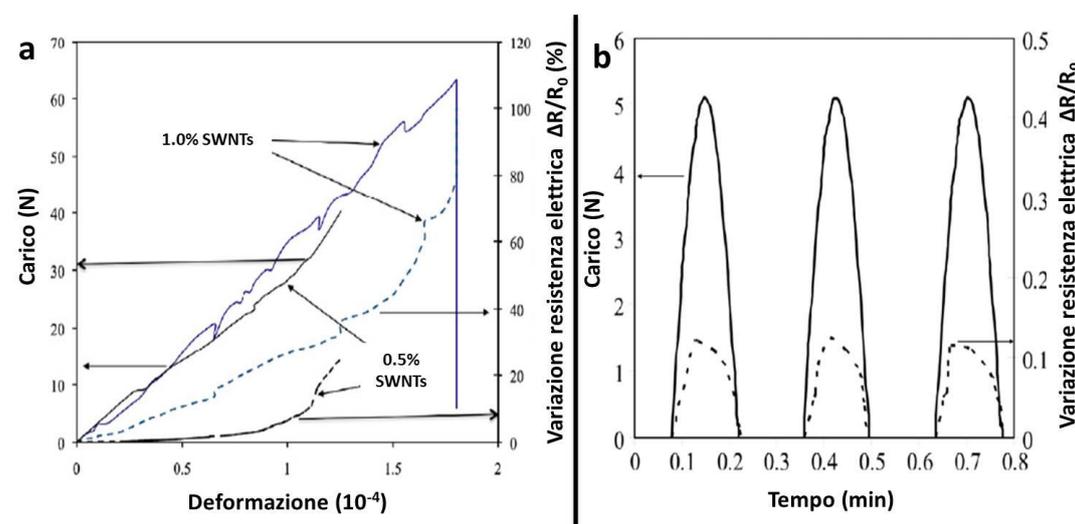


Figura 2-15 – Variazione della resistenza elettrica in funzione del dosaggio di SWNTs sottoponendo i provini ad un carico di trazione diretta (a) e variazione della resistenza elettrica di paste cementizie confezionate con 1.0% di SWNT sottoposte ad un ciclo di carico di trazione diretta (b).

Un altro gruppo di ricercatori (*Li et al.*) ha valutato gli effetti della carbossilazione dei nanotubi sulle proprietà elettriche e piezoresistive calcolando che la resistività elettrica di paste cementizie confezionate con l'aggiunta di 0.5% CNTs funzionalizzati con gruppi carbossilici (SPCNT) è pari a $149 \Omega \cdot \text{cm}$, mentre quella di paste confezionate con l'aggiunta di 0.5% CNTs non funzionalizzati (PCNT) è pari a $130 \Omega \cdot \text{cm}$. Applicando un carico ciclico, gli impasti con i nanotubi funzionalizzati evidenziano una variazione della resistività di circa il 14% mentre quelli non funzionalizzati si fermano ad un 10% (Figura 2-16). In conclusione sia i nanotubi funzionalizzati con gruppi carbossilici che non diminuiscono la resistività elettrica dei compositi cementizi e conferiscono loro proprietà piezoresistive. In particolare i CNTs funzionalizzati aumentano maggiormente la piezoresistività, mentre i CNTs non funzionalizzati hanno un effetto più marcato nella diminuzione della resistività elettrica.

Yu et al. ha studiato la piezoresistività dei nano-compositi in funzione dei diversi metodi di dispersione e dei dosaggi di nanotubi scoprendo che le paste cementizie confezionate

con 0.1% di nanotubi dispersi mediante l'impiego di un tensioattivo (SDS) variano la resistenza elettrica in funzione del livello di carico applicato: al crescere dello sforzo diminuisce la resistenza elettrica e viceversa (Figura 2-17).

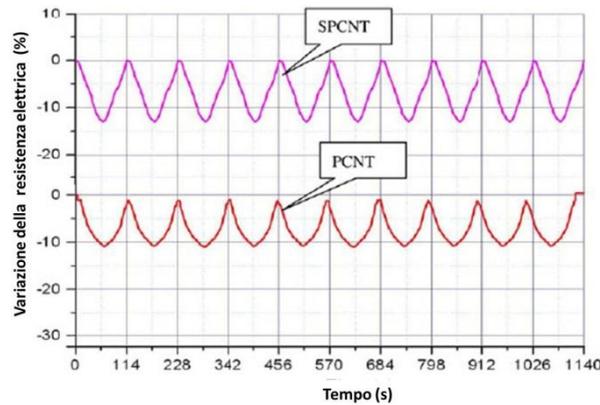


Figura 2-16 – Variazione della resistenza di paste cementizie confezionate con nanotubi funzionalizzati (SPNTC) e non (PCNT) sottoposte ad un ciclo di carico (0-15 kN).

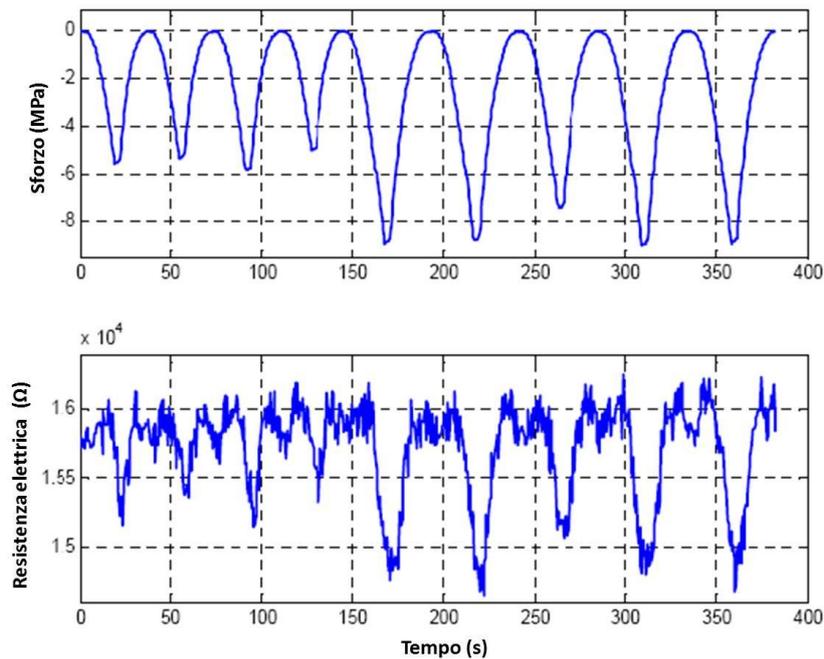


Figura 2-17 – Piezoresistività di paste cementizie rinforzate con 0.1% MWNT dispersi mediante SDS.

Anche utilizzando nanotubi funzionalizzati con gruppi carbossilici con un dosaggio di 0.1%, i materiali cementizi acquistano piezoresistività e al variare del carico applicato varia anche la resistività elettrica (Figura 2-18). In particolare con i nanotubi trattati la

variazione di resistenza in funzione del carico è maggiore e il segnale è molto più pulito rispetto a quello ottenuto con i nanotubi dispersi mediante l'impiego del solo tensioattivo (Tabella 2.5). Pertanto, entrambi i compositi cementizi rinforzati con 0.1% di nanotubi in carbonio hanno risposte simili di variazione della resistenza al variare dello stress, ma con i nanotubi funzionalizzati con gruppi carbossilici il materiale risulta essere maggiormente sensibile (Tabella 2.5).

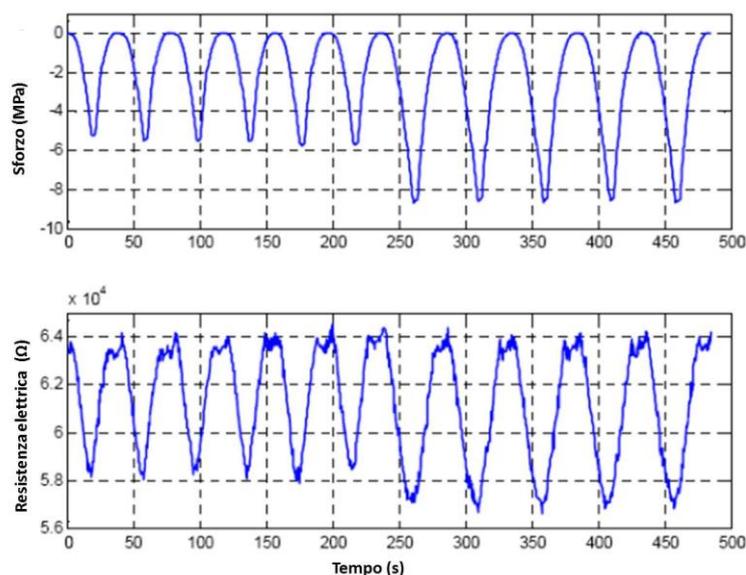


Figura 2-18 – Piezoresistività di paste cementizie rinforzate con 0.1% MWNT funzionalizzati con gruppi carbossilici.

Tabella 2.5 – Comparazione delle variazioni di resistività elettrica a seguito dell'applicazione di due differenti carichi (5.2 e 8.6 MPa) per diverse miscele cementizie rinforzate e non con nanotubi a dosaggi diversi ed utilizzando tecniche di dispersione diverse.

Tipo di miscela	Variazione della resistenza con un carico pari a 5.2 MPa	Variazione della resistenza con un carico pari a 8.6 MPa
Pasta cementizia	0	0
Pasta cementizia rinforzata con 0.06% di MWNT funzionalizzati con gruppi carbossilici	8.8%	10.3%
Pasta cementizia rinforzata con 0.1% di MWNT funzionalizzati con gruppi carbossilici	9.4%	11.4%
Pasta cementizia rinforzata con 0.1% di MWNT dispersi con SDS	≈5.0%	≈7.2%

Han et al. hanno ampliato gli studi già condotti e fin qui presentati anche alle malte cementizie, ossia introducendo nell'impasto oltre ad acqua, cemento anche la sabbia. Sono state confezionate delle paste cementizie contenenti 0.1% di MWNT funzionalizzati con gruppi carbossilici e malte cementizie contenenti lo 0.4% dello stesso tipo di rinforzo. Tutte le miscele sono state sottoposte a cicli di carico costante e a carichi impulsivi misurandone la resistenza elettrica. Sia le paste che le malte rinforzate con nanotubi sono materiali piezoresistivi quindi al variare del carico applicato varia anche la resistenza elettrica. In particolare, all'aumentare dello sforzo aumenta anche la variazione della resistenza e ad un determinato livello di stress corrisponde un ΔR definito; applicando un carico ciclico anche la variazione di resistenza elettrica ha un andamento ciclico (Figura 2-19 e Figura 2-20). Infine, vale la pena evidenziare come l'aggiunta di sabbia per il confezionamento delle malte comporta una diminuzione della piezoresistività del materiale, rendendolo meno sensibile alle variazioni di carico, pur aumentando il dosaggio di nanotubi.

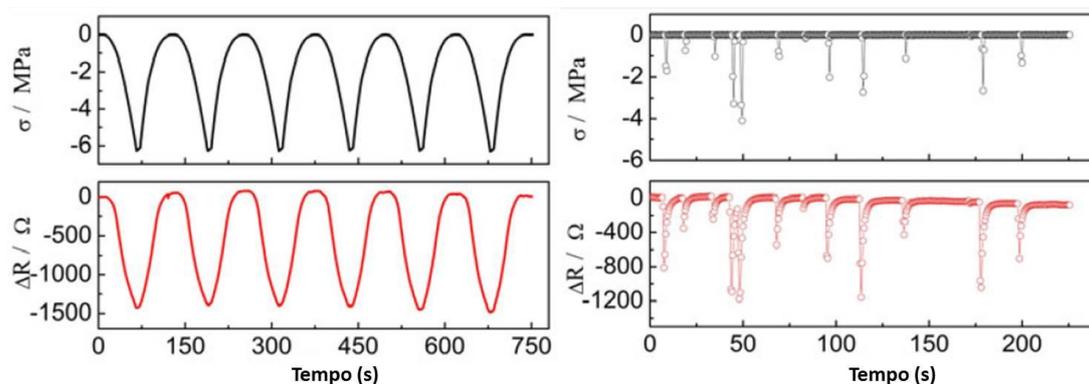


Figura 2-19 – Variazione della resistenza elettrica in funzione del carico ciclico (a sx) ed impulsivo (a dx) di paste cementizie.

Successivamente la ricerca ha rivolto l'attenzione sull'influenza del contenuto di acqua nelle proprietà piezoresistive dei materiali (*Han et al.*). A parità di tutte le altre condizioni, aumentando il contenuto di acqua diminuisce la resistenza elettrica del materiale, ma, se sottoposto ad uno sforzo di compressione, la sensibilità piezoelettrica prima aumenta e poi diminuisce. Quindi, il contenuto di acqua ha una forte influenza sia in termini di resistenza elettrica che di piezoresistività (Figura 2-21).

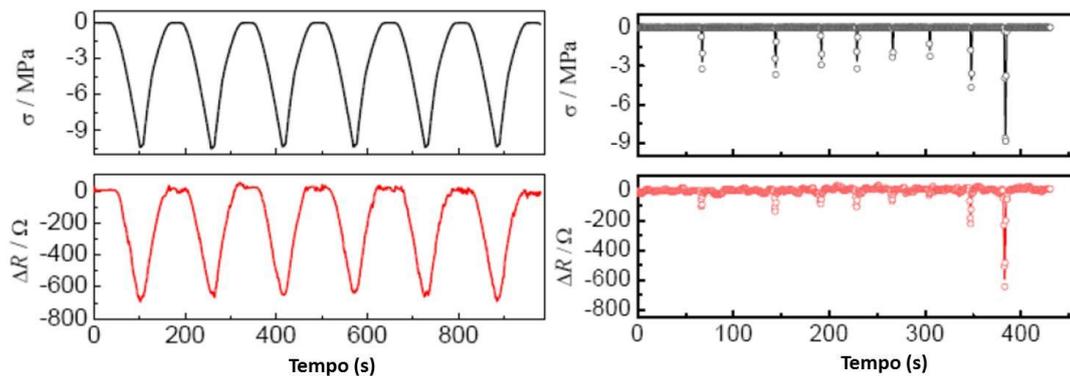


Figura 2-20 – Variazione della resistenza elettrica in funzione del carico ciclico (a sx) ed impulsivo (a dx) di malte cementizie.

Luo *et al.* ha condotto una ricerca per valutare l'influenza del tipo di tensioattivo utilizzato per la dispersione dei nanotubi sulla conducibilità elettrica. Sono state confezionate delle paste cementizie contenenti 0.2% di MWNT dispersi mediante NaDDBS, NADC, AG, NaDDBS e TX10 e una senza alcuna aggiunta. Si è riscontrato che la conducibilità elettrica è strettamente dipendente dal tipo di tensioattivo che si utilizza. Infatti, le paste confezionate utilizzando NaDDBS possiedono il più alto valore medio di conducibilità e la minor deviazione standard dei risultati ($5.314 \cdot 10^{-4} \pm 5.107 \cdot 10^{-5}$ S/cm) che è pari a circa due ordini di grandezza rispetto a quella che si ottiene per la pasta cementizia tal quale.

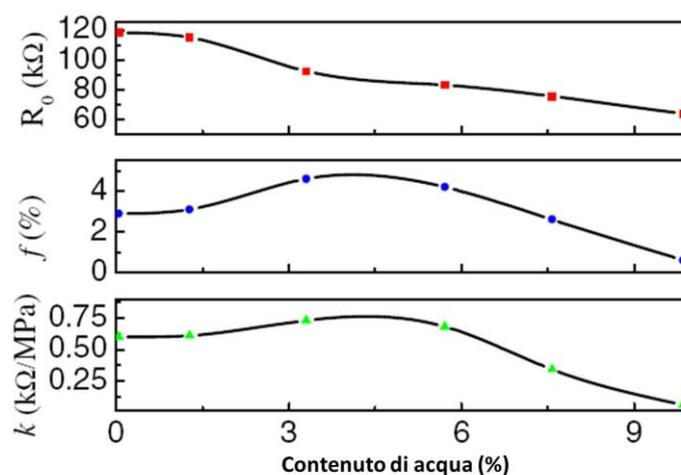


Figura 2-21 – Confronto tra la resistenza elettrica (R_0), variazione massima della resistenza elettrica (f) e la sensibilità piezoresistiva (k) di paste cementizie rinforzate con MWNT in funzione del contenuto di acqua.

Anche il dosaggio di nanotubi (da 0.1 a 2.0%), la temperatura, le condizioni di umidità, gli strumenti per la misurazione delle proprietà elettriche e di piezoresistività influenzano in maniera significativa i risultati ottenuti. Infatti, all'aumentare del dosaggio di CNTs utilizzati, diminuisce la resistenza elettrica del composito e la soglia di percolazione è stata fissata per un quantitativo pari all'1.0%. La resistività elettrica misurata con uno strumento in corrente continua, aumenta nel tempo e tale condizione è esasperata nel momento in cui si testano dei provini con basso contenuto di acqua ed elevato dosaggio di CNTs. In linea generale, la resistività elettrica diminuisce all'aumentare della temperatura finché si rimane in un intervallo compreso tra -10°C e $+80^{\circ}\text{C}$. La caratteristica tensione-corrente dei nanocompositi è lineare se la misura delle tensioni avviene sopra 2.5V, mentre al di sotto l'andamento non è lineare. L'andamento del modulo o anche la parte complessa dell'impedenza (in AC) in funzione della frequenza mostra un andamento a forma di "U". Ciò significa che il modulo dell'impedenza ha tre diversi andamenti: alle basse frequenze decresce velocemente, poi rimane stabile e successivamente cresce molto rapidamente. I nanocompositi confezionati con l'aggiunta di 0.5% di MWNT forniscono una risposta stabile, ripetibile e sono altamente sensibili.

Azhari ha condotto una ricerca su paste di cemento rinforzate con diverse percentuali di nanotubi e da un sistema ibrido CNTs e fibre di carbonio. L'aggiunta dell'1.0% di SWNT e di 1.0 e 3.0 % di MWNT diminuisce leggermente la resistività elettrica delle paste cementizie, mentre il sistema ibrido costituito da un rinforzo con 3.0% di MWNT e 15% di fibre di carbonio genera un significativo abbassamento della resistività elettrica (Figura 2-22).

L'angolo di fase assume quasi sempre dei valori negativi a conferma del fatto che i nanocompositi hanno un comportamento capacitivo invece che induttivo. Le paste cementizie confezionate con l'aggiunta del 3.0% di MWNT così come il sistema ibrido nanotubi+fibre hanno un angolo di fase più basso rispetto agli altri composti specialmente alle basse frequenze (< 100 Hz), tanto da mostrare, a particolari frequenze, un comportamento induttivo con angolo di fase positivo (Figura 2-23).

Test di misurazione della resistività elettrica condotti su paste cementizie rinforzate con 1.0% di SWNT e l'1.0% di MWNT a diverse frequenze (da 1 a 100 Hz) hanno

dimostrato come per i nanocompositi rinforzati con i nanotubi a parete singola i valori di resistività elettrica siano sostanzialmente indipendenti dalla frequenza adottata a diversità di quelli confezionati con i nanotubi a parete multipla (Figura 2-24). Inoltre, per i compositi cementizi rinforzati con il sistema ibrido 1.0% MWNT + 15% CF c'è una buona corrispondenza tra la variazione del carico e la resistività elettrica, tanto poterlo considerare un nanocomposito piezoresistivo stabile e ripetibile (Figura 2-25).

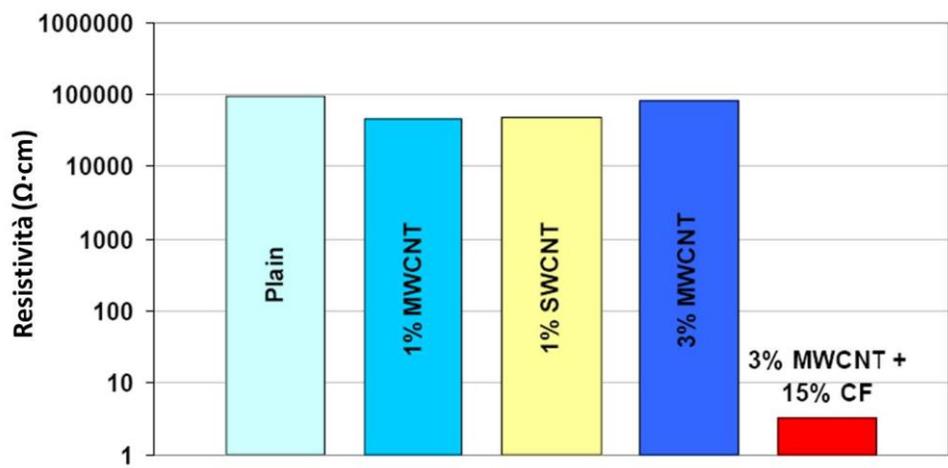


Figura 2-22 – Resistività elettrica di paste cementizie rinforzate con CNTs ed un sistema ibrido (CNTs+CF).

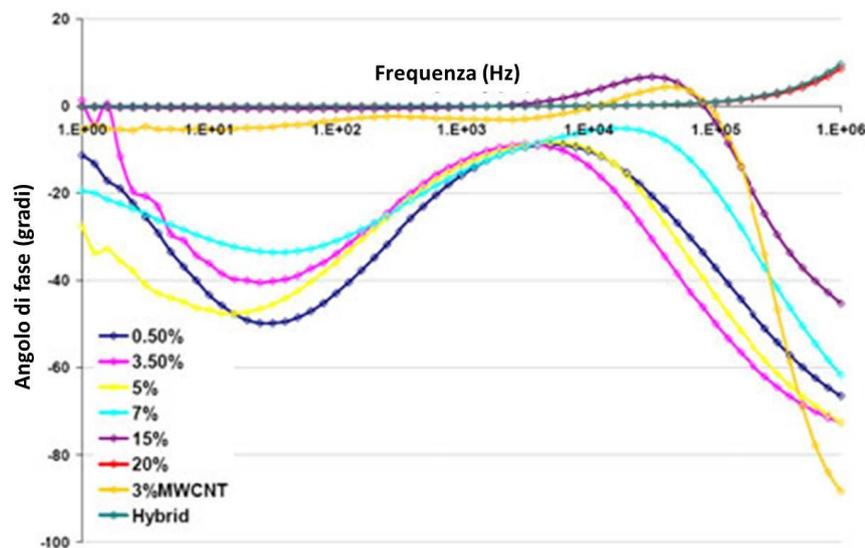


Figura 2-23 – Variazione dell'angolo di fase in funzione della frequenza di paste cementizie rinforzate con nanotubi ed un sistema ibrido CF+CNTs.

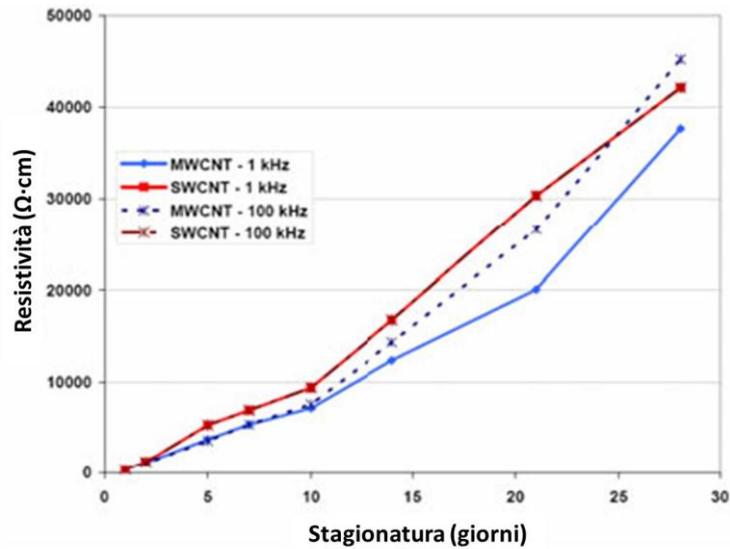


Figura 2-24 – Effetto della frequenza di misurazione sui valori di resistività elettrica per paste cementizie confezionate con 1% SWCNT o 1% di MWNT.

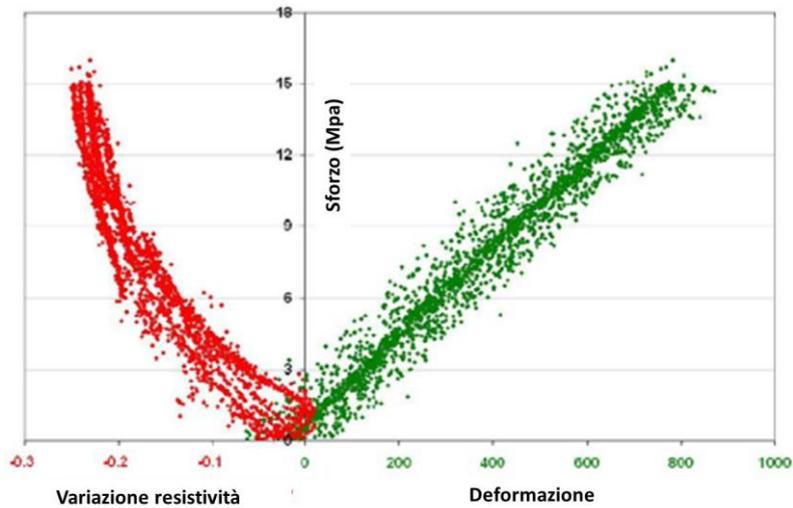


Figura 2-25 – Sforzo/deformazione e sforzo/variazione della resistività elettrica per nanocompositi con 1.0% di MWNT e 15% CF dopo 5 cicli di carico a compressione.

Wansom et al. per studiare l'impedenza di paste cementizie confezionate con diversi dosaggi di MWNT alle brevissime stagionature (da 15 minuti ad 1 giorno) ha combinato i dati dello spettro di impedenza in corrente alternata (AC-IS) e di riflettometria nel dominio del tempo (TDR). Dai grafici di Nyquist dell'AC-IS si osserva che per i compositi con 0.75% e 1.0% di nanotubi la resistenza alle brevi stagionature diminuisce

all'aumentare della frequenza (a causa di un rilascio di ioni che partecipano alla reazione di idratazione) e all'aumentare della stagionatura.

Inizialmente, il legame tra la conducibilità in corrente continua dei nanocompositi e la matrice è il risultato del passaggio della corrente attraverso la sola matrice (cioè la resistenza della matrice è inferiore a quella del sistema di rinforzo) (Figura 2-26).

Nei grafici di Nyquist (in cui si riporta la parte reale e la parte immaginaria dell'impedenza), dopo un giorno di stagionatura si possono osservare tre zone (archi) in maniera analoga a quanto accade per i compositi cementizi fibro-rinforzati (Figura 2-27).

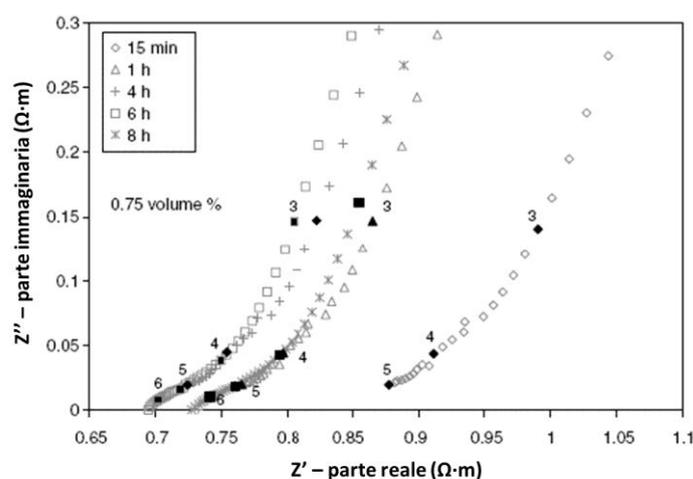


Figura 2-26 – Grafico di Nyquist per una pasta cementizia rinforzata con 0.75% MWNT a diverse stagionature da 15 minuti a 8 ore.

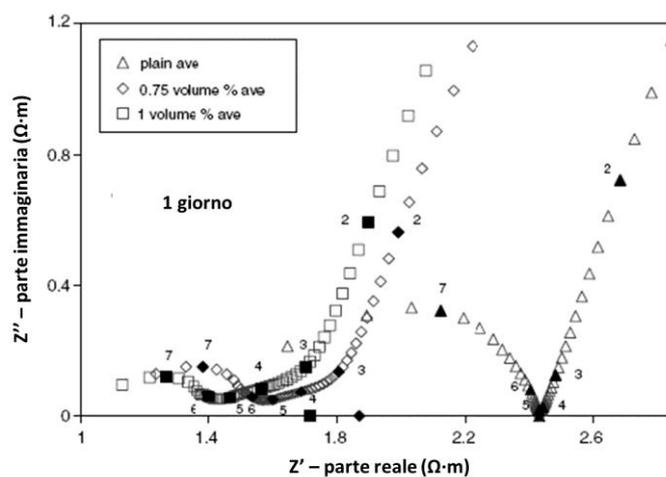


Figura 2-27 – Grafico di Nyquist per una pasta cementizia tal quale e due rinforzate con 0.75% e 1.0% di MWNT ottenuta facendo la media dei risultati di tre provini per ogni composizione.

L'intersezione tra la curva dell'impedenza e l'asse delle ascisse (parte reale dell'impedenza) a basse frequenze rappresenta la resistenza in corrente continua del composito (R_{DC}). Il punto più basso del secondo arco di Bulk rappresenta la resistenza ohmica in corrente alternata del nanocomposito (R_{cusp}). La riduzione del valore di R_{DC} rispetto a quello ottenuto con la sola matrice cementizia indica che all'interno dei provini si è creato un network continuo di fibre. La riduzione del valore di R_{cusp} rispetto a quello ottenuto con la sola matrice cementizia indica che si è creato un network discontinuo di fibre all'interno della matrice (Figura 2-28).

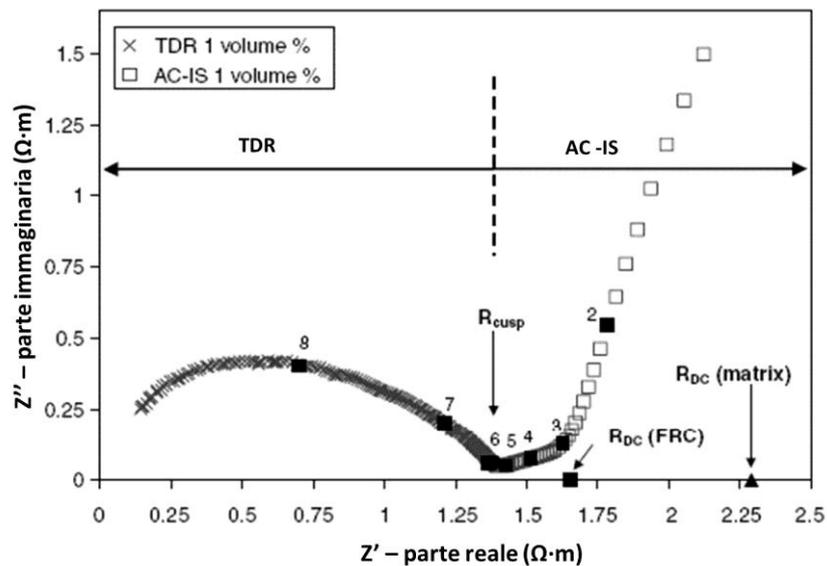


Figura 2-28 – Grafico di Nyquist per una pasta cementizia rinforzata con 1.0% di MWNT ad un giorno di stagionatura combinando i dati da AC-IS e TDR ad alte frequenze.

Le misure di impedenza in corrente alternata (AC-IS) sono estremamente utili anche per distinguere gli effetti legati alla percolazione da quelli legati alla formazione di un network conduttivo, attraverso il potenziale, infatti, è possibile valutare il livello di dispersione nella matrice delle fibre. Sapendo che un dielettrico (mezzo con una conducibilità molto bassa) immerso in un campo elettrico prodotto tra le piastre di un condensatore da delle cariche di densità $+\sigma$ e $-\sigma$ e si generano delle cariche libere di polarizzazione $+\sigma_p$ e $-\sigma_p$. La costante dielettrica (o *permittività elettrica*) è una proprietà del materiale che misura la sua predisposizione a polarizzarsi quando viene applicato un campo elettrico, ed è in generale funzione della frequenza del campo. Riportando in un

grafico la costante dielettrica in funzione della frequenza per le paste cementizie tal quali e quelle con l'aggiunta di MWNT si osserva come la presenza dei nanotubi, nell'intervallo di frequenza 10^3 - 10^6 Hz, aumenti nettamente la costante dielettrica al di sopra dei valori relativi alla sola pasta cementizia (Figura 2-29). Giusto per dare dei riferimenti si ricordi che la costante dielettrica di riferimento per una pasta cementizia è all'incirca pari a 300, molto più grande rispetto a quella dell'acqua che è pari a 80.

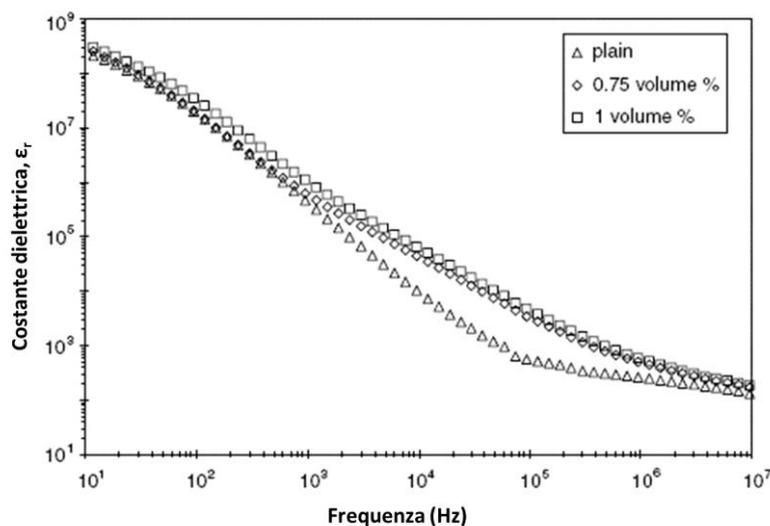


Figura 2-29 – Costante dielettrica in funzione della frequenza di paste cementizie plain e con aggiunta di 0.75% e 1.0% MWNT rispettivamente.

Infine, si riportano in Tabella 2.6 i valori della conducibilità di paste cementizie confezionate utilizzando come legante il sistema ibrido cemento/CNTs; si può notare che esse possiedono una conducibilità superiore di circa 40 volte rispetto a quella delle normali paste cementizie (*Nasibulin et al. and Cwirzen et al.*).

Tabella 2.6 – Resistività elettrica di paste cementizie preparate utilizzando un sistema ibrido cemento/CNTs.

Percentuale del sistema ibrido cemento/CNTs	Condizioni di sintesi				Resistenza elettrica ($M\Omega \cdot cm$)
	Temperatura ($^{\circ}C$)	Flusso di gas (m^3/min)			
		C_2H_2	CO_2	CO	
0	-	-	-	-	9.70
100	550	860	0	177	0.23
100	575	660	660	0	1.30
100	500	500	500	0	1.70
100	525	660	660	0	4.00

2.5.3 Meccanismi conduttivi e piezoresistivi dei materiali cementizi rinforzati con CNTs

La resistenza elettrica dei materiali cementizi rinforzati con nanotubi è la combinazione di due componenti: la resistenza propria dei nanotubi e della matrice cementizia, la resistenza di contatto (cioè la resistenza tra i nanotubi connessi o la resistenza della matrice che si trova tra i nanotubi e attraverso i quali passa la corrente). La conducibilità elettrica dei nanotubi si attesta attorno a valori di $10^4 \approx 10^7$ S/m mentre la resistività elettrica di paste cementizie comunemente è compresa tra $10^6 - 10^9$ $\Omega \cdot \text{cm}$. Per quanto riguarda la resistenza di contatto, essa è difficilmente quantificabile poiché dipende da molti fattori tra cui il dosaggio e il tipo dei nanotubi, l'effetto tunnel nei punti di contatto e le proprietà conduttive della matrice se sono sufficienti a superare l'effetto tunnel. Tre diversi meccanismi per il trasporto di carica (conduzione per contatto, per effetto tunnel o per migrazione) contribuiscono alla resistenza di contatto. Pertanto i comportamenti conduttivi e piezoresistivi dei nanocompositi, dipendono essenzialmente da quattro aspetti che saranno descritti nel seguito.

(1) Resistenza propria dei Nanotubi

La resistenza propria dei CNTs rispecchia il comportamento di trasmissione elettrica nei nanotubi, che influenzerà il modo di trasporto degli elettroni all'interno di tutto il nanocomposito. La resistenza dei nanotubi dipende dal tipo, dalle condizioni di superficie e dai vincoli di carico e così via. Per esempio la funzionalizzazione con gruppi carbossilici potrebbe creare l'insorgere di difetti strutturali nei nanotubi tali da diminuire la conducibilità sia dei CNTs che successivamente del nanocomposito. Nel caso in cui i nanocompositi, soggetti ad un carico esterno, si deformano, i nanotubi all'interno della matrice inevitabilmente subiranno delle modifiche in termini di diametro e di lunghezza e così cambierà anche la loro resistenza elettrica propria. Pertanto, la piezoresistività dei nanotubi influenza sicuramente la piezoresistività del composito.

(2) Resistenza propria della matrice cementizia

Il trasporto di carica elettrica nella matrice cementizia è di tipo ionico e gli ioni derivano direttamente dal cemento idratato. La matrice cementizia essendo un dielettrico è un materiale elettricamente neutro e non contengono cariche elettriche libere. La

polarizzazione di un dielettrico è la formazione di un dipolo orientato in modo tale da contrastare il campo elettrico esterno: tale dipolo è dato dalle deformazioni della struttura elettronica microscopica degli atomi attorno alla posizione di equilibrio, oppure dal loro orientamento. Questo rende possibile la distinzione di due tipi di polarizzazione: la polarizzazione per deformazione e la polarizzazione per orientamento. Come un campo elettrico è presente durante le misurazioni di resistività elettrica, il movimento e la concentrazione degli ioni K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , OH^- ed SO_4^{2-} nella matrice cementizia causano la polarizzazione elettrica. Pertanto, durante le misurazioni in corrente continua, la resistività elettrica dei nanocompositi aumenta nel tempo e la polarizzazione si stabilizza solo quando le cariche elettriche vengono incorporate nella matrice. Maggiore sarà la conduttività dei materiali cementizi e minore sarà il tempo di polarizzazione. Pertanto, aumentando il dosaggio di CNTs, la resistenza elettrica diminuirà e aumenterà la stabilità riducendo così l'effetto di polarizzazione. Inoltre, aumentando il contenuto di acqua, aumenterà anche il numero di ioni liberi e, di conseguenza, la conduzione ionica rendendo il materiale meno resistivo. Quindi, i nanocompositi presentano delle caratteristiche di corrente alternata a causa delle proprietà elettriche della matrice cementizia.

(3) Conduzione per contatto

La drastica diminuzione della resistività elettrica dovuta all'aggiunta dei nanotubi è legata essenzialmente alla formazione di un reticolo tridimensionale (Figura 2-30). Un'alta concentrazione legata ad un buon livello di dispersione nella matrice sono due condizioni fondamentali per la costituzione di punti di contatto tra i nanotubi del reticolo. Maggiore saranno i punti di contatto tra i CNTs, minore sarà la resistenza elettrica del nanocomposito. Nel caso di sistemi ibridi costituiti da nanotubi e fibre di carbonio, la combinazione CNTs+CFs garantisce il trasporto delle cariche sia alle lunghe che alle brevi distanze, migliora la conduzione per contatto e quindi rende il nanocomposito più conduttivo rispetto a quelli contenenti solo nanotubi.

Applicando un carico di compressione aumentano i punti di contatto tra i nanotubi del reticolo e di conseguenza diminuisce la resistività elettrica; viceversa applicando uno sforzo di trazione, i nanotubi si allontanano e aumenta la resistività.

Nel caso in cui il dosaggio di nanotubi superi la soglia di percolazione, la conduzione per contatto regola la conducibilità elettrica. Infatti, il reticolo tridimensionale dei CNTs diventa più stabile e la resistività elettrica dei nanocompositi sarà insensibile all'aumento di dosaggio dei nanotubi e alle variazioni di carico. Per di più, la funzionalizzazione con gruppi carbossilici dei nanotubi può migliorare l'aderenza tra CNTs e matrice cementizia poiché si creano delle interazioni d'interfaccia tra i gruppi funzionalizzati presenti sulle superfici dei nanotubi e i prodotti di idratazione del cemento (C-S-H e idrossido di calcio). In tale condizione i nanotubi non sono più a contatto tra loro e la resistività elettrica del composito aumenta.

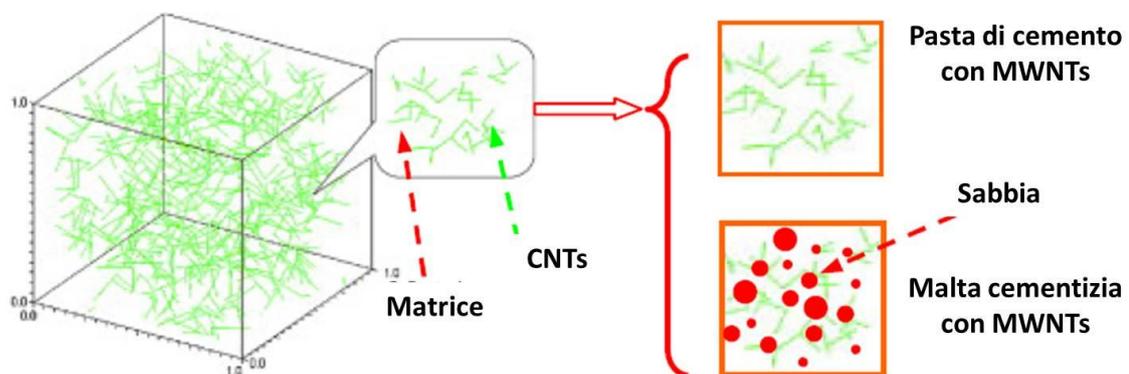


Figura 2-30 – Morfologia del reticolo di nanotubi all'interno della matrice cementizia.

Per quanto riguarda le malte cementizie rinforzate con CNTs, i granuli di sabbia, aventi dimensioni sull'ordine dei millimetri, si interpongono nel reticolo limitando lo spazio per il contatto tra i nanotubi. Tuttavia, sarà possibile ricreare il reticolo di nanotubi semplicemente aumentando il dosaggio di nanotubi. Pertanto, il dosaggio dei nanotubi nelle malte, per ambire alle stesse prestazioni, dovrà essere nettamente superiore rispetto a quello nelle paste cementizie.

(4) Conduzione per effetto tunnel

A differenza della conduzione per contatto, la conduzione per effetto tunnel non comporta forti miglioramenti sulla conducibilità, mentre riveste primaria importanza per la piezoresistività dei nanocompositi. Ciò significa che questo meccanismo di trasporto delle cariche può verificarsi già con bassi dosaggi di nanotubi. Quindi, a bassi dosaggi la distanza tra i nanotubi è grande e l'elettrone fatica ad attraversare le regioni proibite

ed arrivare alle condizioni di tunnel. Tuttavia la conduzione per contatto diventa il meccanismo predominante per la conducibilità dei nanocompositi anche ad alti dosaggi.

Quando i nanocompositi sono soggetti ad un carico esterno sia esso di compressione che di trazione, la distanza tra i nanotubi all'interno della matrice potrà aumentare o diminuire, cioè la conduzione per effetto tunnel potrà rafforzarsi o indebolirsi, determinando così un'alta piezoresistività. Inoltre, utilizzando nanotubi funzionalizzati con gruppi carbossilici, il rinforzo fibroso viene ricoperto completamente dalla matrice e la distanza da superare per l'effetto tunnel e quindi quella tra i nanotubi aumenterà. Poiché questi due ultimi parametri risentono molto delle variazioni di carico di compressione, la piezoresistività dei compositi cementizi rinforzati con nanotubi funzionalizzati sarà molto più pronunciata rispetto a quelli aventi come rinforzo solo i CNTs. Inoltre la conducibilità elettrica può aumentare se i vuoti presenti sono riempiti d'acqua facilitando in tal modo l'effetto tunnel, quindi all'aumentare del contenuto di acqua aumenta la conducibilità, anche se diventerà meno sensibile ai cambiamenti di sforzo applicato. Pertanto un contenuto di acqua elevato aumenta la conducibilità, ma diminuisce la piezoresistività.

(5) Conduzione per emissione di campo

Quando si applicano campi elettrici sufficientemente forti sulla superficie di un materiale, pur se mantenuto a temperature relativamente basse (tipicamente a temperatura ambiente), si può verificare il fenomeno dell'emissione elettronica di campo (field emission). Alle temperature considerate, il livello energetico medio degli elettroni all'interno del materiale (livello di Fermi) è normalmente inferiore a quello degli elettroni liberi nel vuoto e questa differenza d'energia mantiene confinati gli elettroni all'interno del materiale. Oltre a questa interviene un'interazione, che può essere semplificata con una forza attrattiva di tipo coulombiano, tra l'elettrone emesso, carico negativamente, e la superficie emettitiva, carica positivamente, avendo perso un elettrone. Tale forza dà origine al cosiddetto potenziale immagine. Per la fisica classica, affinché gli elettroni incidenti sull'interfaccia materiale-vuoto possano essere emessi, devono avere un'energia sufficiente a superare la barriera di potenziale presente a tale interfaccia. Questo può essere ottenuto in vari modi: ad esempio tramite riscaldamento del materiale (emissione termoionica) o irraggiamento (foto-emissione). L'applicazione

di un campo elettrico uniforme sulla superficie provoca un abbassamento della barriera di potenziale proporzionale alla distanza dalla superficie, ma la misura della distribuzione energetica degli elettroni emessi ha evidenziato che la loro energia è inferiore a quella della barriera e quindi l'emissione dovrebbe essere impossibile. Con lo sviluppo della meccanica quantistica e della teoria di Sommerfeld sugli elettroni nei metalli, Fowler e Nordheim sono riusciti per la prima volta a chiarire la parte teorica del fenomeno tramite l'effetto tunnel, arrivando alla loro equazione, che mette in relazione la densità di corrente emessa J da un metallo con la sua funzione lavoro Φ ed il campo elettrico applicato F .

Come già evidenziato nel capitolo 1, i nanotubi sono estremamente sensibili ai campi elettrici, tanto che in presenza di un campo elettrico può attivarsi la circolazione di corrente grazie all'effetto tunnel, aumentando, di fatto, la conducibilità elettrica del composito. Tuttavia si evidenzia come, la funzionalizzazione dei nanotubi con gruppi carbossilici causa l'apertura delle estremità dei CNTs riducendo la capacità di emissione del campo a causa della variazione della forma, o meglio per l'assenza della "punta" che come già visto era di fondamentale importanza nell'emissione del campo. Nel contempo però si ricorda che la funzionalizzazione incrementa la conducibilità elettrica dei nanocompositi. Inoltre, l'apertura delle calotte dei CNTs se da una parte riduce l'effetto di campo, dall'altro, consentendo l'assorbimento di acqua alle molecole, permette l'attivazione della conduzione per tunnelling più facilmente, quindi, per i compositi con alti contenuti di acqua. Queste particolari condizioni possono anche influenzare le variazioni di conducibilità in funzione del carico applicato. Di conseguenza, alti contenuti di acqua nei nanocompositi aumentano la conducibilità, ma in termini di piezoresistività hanno un doppio effetto sia negativo che positivo.

In conclusione si evidenzia come i meccanismi di conduzione fin qui descritti non sono indipendenti l'uno dall'altro, ma sono corresponsabili sia della conducibilità che della piezoresistività dei compositi cementi rinforzati con nanotubi in carbonio, anche se solo uno fra i quattro può essere prevalente rispetto agli altri in funzione delle condizioni. Infine, utilizzando dei provini con un dosaggio di CNTs superiore alla soglia di percolazione è possibile migliorare la piezoresistività per sforzi di trazione e, viceversa,

utilizzando dosaggi al di sotto si possono ottenere miglioramenti applicando dei carichi di compressione.

2.6 CONDUCEBILITÀ TERMICA E PROPRIETÀ DI SMORZAMENTO DEI COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON CNTs

Oltre alle proprietà meccaniche, elettriche, piezoresistive dei compositi cementizi rinforzati con nanotubi in carbonio, sono state condotte diverse ricerche finalizzate a valutare la conducibilità termica e le proprietà di smorzamento, di cui, nel seguito, si riportano i risultati più salienti.

2.6.1 Conducibilità termica dei nanocompositi

Prima della scoperta dei CNTs, il miglior conduttore termico conosciuto era il diamante; attualmente invece, si è dimostrato che i nanotubi possiedono una capacità di conduzione termica pari a circa il doppio di quella del diamante. Inoltre, il coefficiente di dilatazione termica dei nanotubi è negativo, conseguenza dell'altissima stabilità termica del materiale. Alla luce di queste considerazioni si ipotizza che rinforzando i materiali cementizi con i nanotubi si possa aumentarne la stabilità termica. Confrontando i risultati ottenuti comparando provini di materiale cementizio rinforzato con fibre di carbonio (CF) e nanotubi in carbonio (CNTs), si nota come i nanocompositi posseggano una conducibilità termica migliore di circa il 35% rispetto ai fibrorinforzati con CF e ben dell'85% rispetto ai compositi senza rinforzo (generalmente pari a 0.8W/mK) (Tabella 2.7).

Tabella 2.7 – Confronto tra la conducibilità termica di compositi cementi rinforzati con CF e CNTs.

Tipo di materiale	Temperatura (°C)	Conducibilità termica (W/mK)
Paste cementizie rinforzate con fibre in carbonio (CF)	32.7	1.1
Paste cementizie rinforzate con nanotubi in carbonio (CNT)	32.6	1.5

2.6.2 Proprietà di smorzamento dei nanocompositi

Una delle proprietà più importanti per i materiali da costruzione utilizzati per la realizzazione di opere strutturali di ingegneria civile è legata alla capacità di assorbire le vibrazioni, generalmente indicata come proprietà di smorzamento che indica l'attitudine

del materiale a dissipare le vibrazioni convertendo l'energia meccanica in calore. I materiali più promettenti in questo settore sono i compositi cementizi fibrorinforzati dato che esiste la possibilità di intervenire sulla resistenza di adesione tra le fibre e la matrice e quindi di progettare miscele aventi specifiche capacità di smorzamento. Si è osservato che la capacità di smorzamento aumenta quando c'è una bassa resistenza di taglio nell'interfaccia fibre/matrice e un'alta superficie specifica delle fibre, meglio se sono di piccole dimensioni, cioè che creano un reticolo diffuso.

Le eccellenti proprietà meccaniche, l'elevata superficie specifica (cioè l'aumento dell'area di contatto tra fibre/matrice) e l'attrito che si crea tra i tubi fanno sì che i nanotubi siano i migliori candidati nel rinforzo di materiali cementizi al fine di migliorarne le capacità di smorzamento. Sono stati studiati diversi nanocompositi e, all'aumentare del dosaggio di MWNT (da 0.1 a 2.0%), aumenta anche il fattore di smorzamento critico delle paste cementizie. In particolare le paste cementizie rinforzate con 2.0 MWNT hanno un coefficiente di smorzamento che è circa 1.6 volte superiore rispetto a quello della pasta di cemento senza rinforzo.

2.7 POTENZIALI APPLICAZIONI STRUTTURALI DEI COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON NANOTUBI IN CARBONIO

L'obiettivo primario nello sviluppo di materiali cementizi rinforzati con nanotubi è di riuscire a mettere a punto delle strutture intelligenti e multifunzionali. Alla luce del fatto che gli studi sulle proprietà piezoresistive di questi materiali sono ancora nel pieno dello sviluppo, esistono, allo stato attuale, ancora poche pubblicazioni ed applicazioni che si riferiscono all'utilizzo dei nanocompositi per la costruzione di strutture multifunzionali ed intelligenti.

Han et al. hanno realizzato una pavimentazione self-sensing con materiali cementizi rinforzati con MWNT (Figura 2-31) per studiare la fattibilità di utilizzo di questi materiali per il monitoraggio del traffico sfruttando il peso dei veicoli.

Il passaggio dei veicoli, quindi l'applicazione di un carico sui sensori realizzati con calcestruzzo rinforzato con i nanotubi in carbonio, induce una variazione di resistività elettrica che misurata fornisce indicazioni sia sul flusso dei veicoli, ma anche sul tipo di

veicoli che transitano (Figura 2-32). Questi importantissimi risultati confermano le ipotesi di partenza per cui i materiali a base cementizia rinforzati con CNTs hanno grandi potenzialità per essere utilizzati nel monitoraggio del traffico sia in termini di rilevazione del solo passaggio dei veicoli sia per misurare peso e velocità.

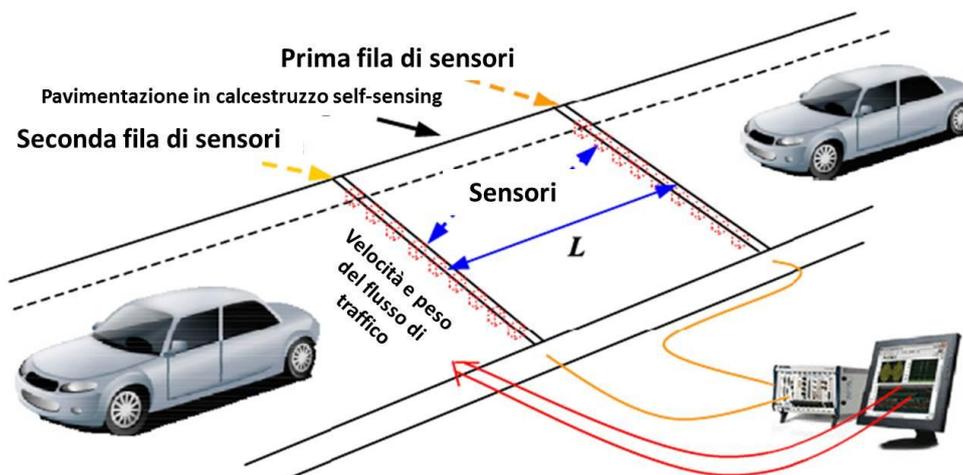


Figura 2-31 – Rappresentazione della pavimentazione in calcestruzzo self-sensing per il monitoraggio del flusso di traffico.

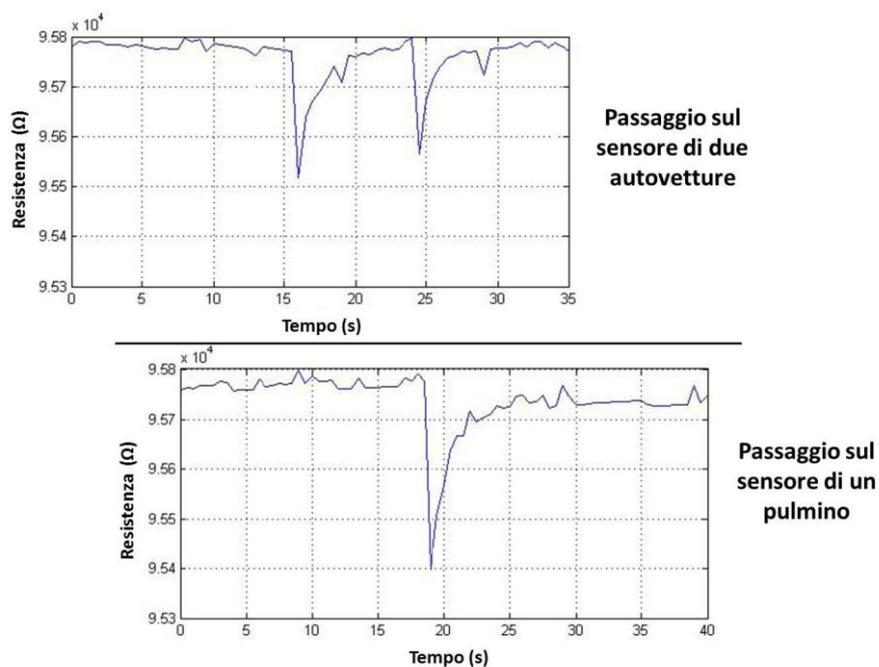


Figura 2-32 – Variazione della resistività elettrica del calcestruzzo rinforzato con MWNT dovuta al passaggio sui sensori di veicoli aventi dei pesi diversi.

Saafi ha sviluppato una sorta di sensore wireless da inserire all'interno degli elementi in calcestruzzo per il rilevamento delle eventuali lesioni che basa il suo funzionamento sulla piezoresistività dei compositi cementizi rinforzati con SWNT (Figura 2-33). Questo sensore è stato annegato all'interno di travi in calcestruzzo durante il getto, che successivamente sono state sottoposte a cicli di carico monotono. Sfruttando le variazioni di resistività misurate con i sensori, è stato possibile monitorare la propagazione delle fessure e il livello di degrado degli elementi durante i cicli di carico (Figura 2-34). I risultati di questa ricerca hanno evidenziato come sia possibile utilizzare i nanocompositi a base cementizia per realizzare dei sensori e, quindi, per monitorare sia lo stato di sforzo che l'integrità degli elementi strutturali in calcestruzzo.

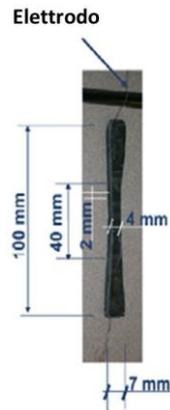


Figura 2-33 – Sensore realizzato in materiale cementizio rinforzato con SWNT.

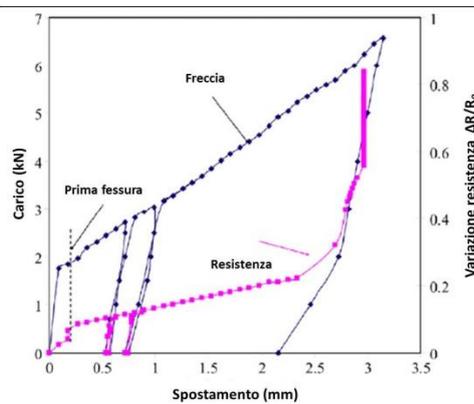


Figura 2-34 – Risposta in termini di variazione di resistenza per l'applicazione di un carico di sensori annegati negli elementi in calcestruzzo.

Veedu nel 2010 due diverse possibili applicazioni per i materiali cementizi rinforzati con nanotubi in carbonio:

- (1) la realizzazione di un ponte in calcestruzzo nanorinforzato in grado sia di monitorare il proprio stato di salute, sia di rilevare il peso, la velocità ed il flusso del traffico (Figura 2-35);
- (2) la costruzione di autostrade in calcestruzzo nanorinforzato in grado di rilevare la posizione, la velocità ed il peso dei veicoli che vi transitano.

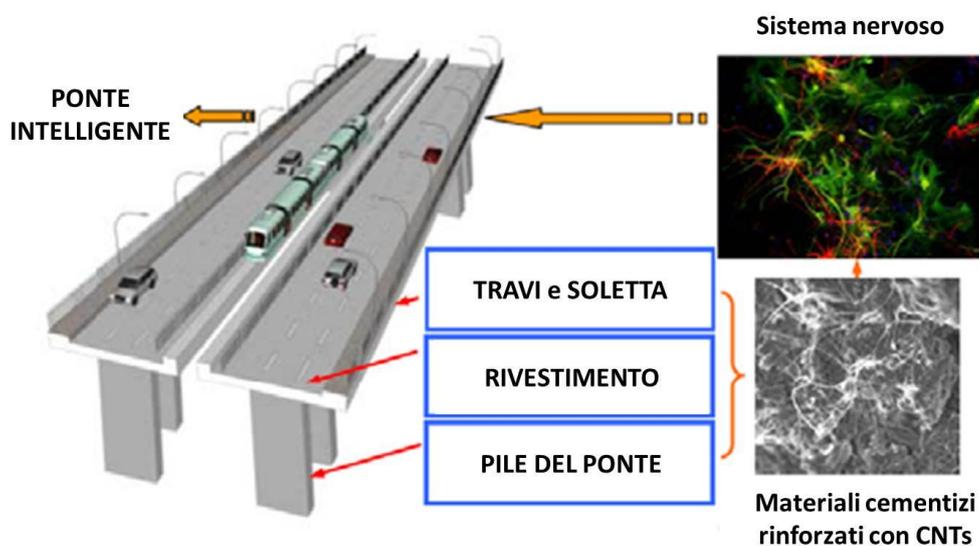


Figura 2-35 – Ponte “intelligente” realizzato con materiali cementizi rinforzati con CNTs.

2.8 SFIDE PER LO SVILUPPO E L'APPLICAZIONE DI COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON NANOTUBI IN CARBONIO INTELLIGENTI E MULTIFUNZIONALI.

Anche se i compositi cementizi rinforzati con CNTs hanno dimostrato di possedere delle eccezionali proprietà, è di fondamentale importanza non considerare la ricerca finita, anzi accettare sempre nuove sfide per raggiungere nuovi obiettivi cercando di risolvere le criticità incontrate.

(1) Il costo dei Nanotubi

L'elevato costo dei nanotubi rappresenta il principale limite per l'applicazione su larga scala di questi materiali. Tuttavia, da quando sono stati scoperti (1990), il costo di produzione è diminuito di circa 100 volte, per cui ci si auspica che diminuisca

ulteriormente nei prossimi anni. In più solo una piccola parte dei nanotubi prodotti conferisce eccezionali proprietà ai compositi cementizi, quindi, nel momento in cui saranno progettate delle strutture in nanocomposito, aumenterà la produzione di questi materiali e conseguentemente diminuirà il prezzo. Pertanto ci si aspetta che i materiali a base cementizia rinforzati con CNTs si distingueranno per alto rapporto prestazioni/costo e per il basso impatto nel life cycle cost delle strutture. In conclusione il costo dei CNTs non dovrebbe essere un problema ancora per molto.

(2) L'influenza della presenza degli aggregati negli impasti

Nelle applicazioni strutturali sicuramente sono maggiormente utilizzate malte e calcestruzzo rispetto che alle paste cementizie. Purtroppo, gli aggregati, specialmente la ghiaia, potrebbero rendere più difficile e complesso il raggiungimento delle eccellenti prestazioni che vengono conferite con basse percentuali di CNTs nelle paste cementizie. La soluzione a questo problema si potrebbe ricercare nello sviluppo dei leganti ibridi costituiti da cemento/CNTs.

(3) Confezionamento di materiali cementi ad alte prestazioni rinforzati con nanotubi in carbonio

Visto l'elevato costo dei nanotubi, il loro dosaggio negli impasti dovrebbe essere il più basso possibile al fine di contenere i costi di produzione. L'ideale sarebbe lo sviluppo di un metodo di confezionamento standard che consentisse di produrre materiali ad alte prestazioni utilizzando pochi nanotubi. Un problema è legato alla difficoltà di mettere a punto un metodo semplice, ripetibile su larga scala, a basso consumo di energia per disperdere in maniera omogenea i nanotubi all'interno della matrice, che ovviamente ci si auspica possa essere sviluppato nel prossimo futuro. Inoltre, per il confezionamento, è necessario stabilire quale sia il tipo e il dosaggio migliore dei nanotubi da utilizzare valutando tutti i pro e i contro studiati fin ora.

(4) Durabilità dei materiali cementizi rinforzati con CNTs

I nanotubi migliorano la microstruttura della matrice cementizia, pertanto ci si aspetta che anche in termini di durabilità apportino un sostanziale beneficio, anche se attualmente non sono ancora stati condotti studi su questo argomento. Ci si auspica che in un prossimo futuro siano condotte delle ricerche in termini di durabilità valutando la

resistenza alla permeazione, ai cicli di gelo/disgelo, al dilavamento, all'abrasione, al ritiro igrometrico e al fuoco.

(5) Proprietà di malte e calcestruzzi rinforzati con CNTs

Dovranno essere condotte delle ricerche approfondite per valutare l'influenza degli aggregati sulle proprietà piezoresistive delle malte e dei calcestruzzi rinforzati con nanotubi, in particolare utilizzando i leganti ibridi costituiti da cemento/CNTs.

(6) Migliorie per i materiali cementizi rinforzati con CNTs

Le ricerche condotte finora hanno spiegato solo qualitativamente i benefici che i nanotubi conferiscono ai materiali cementizi. Ci si augura quindi che in un prossimo futuro sia fornita una spiegazione quantitativa per descrivere e prevedere le proprietà dei nanocompositi magari avvalendosi di simulazioni numeriche e sperimentali.

(7) Piezoresistività dei nanocompositi in presenza di un sistema complesso di forze

Finora la piezoresistività dei materiali cementizi rinforzati con nanotubi è stata valutata sottoponendo i provini a delle forze uniassiali di compressione o di trazione. Nella realtà le strutture realizzate in calcestruzzo sono soggette a dei sistemi complessi di forze come la flessione, il taglio e la torsione. Pertanto, la piezoresistività di questi materiali dovrà essere valutata anche per questo tipo di azioni in modo da poterli utilizzare anche in applicazioni strutturali.

(8) Effetti dell'ambiente sulla piezoresistività dei nanomateriali

Nelle applicazioni pratiche, le condizioni ambientali cui saranno assoggettati i materiali compositi non sono assolutamente stabili. I due parametri fondamentali saranno le condizioni di umidità e la temperatura, la cui variazione determinerà un cambiamento dei valori di resistività elettrica dei nanomateriali. Sarà quindi necessario studiare l'influenza delle variazioni di temperatura e di umidità sulla piezoresistività e mettere a punto un sistema per renderla indipendente da questi effetti.

(9) Sistema per l'acquisizione e l'elaborazione del segnale dei sensori o delle strutture in materiale cementizio rinforzato con CNTs

A differenza delle fibre, i nanotubi possono formare un reticolo conduttivo, su scala nanometrica, all'interno della matrice cementizia. Pertanto, per riuscire a cogliere anche

le minime variazioni che potrebbero rappresentare una forma di degrado nelle strutture, è necessario mettere a punto un metodo di acquisizione ed elaborazione dei dati idoneo a questi materiali, oltre a sviluppare la tecnologia wireless.

(10) Altre proprietà funzionali ed intelligenti dei nanocompositi

I nanotubi in carbonio oltre a possedere delle eccezionali proprietà meccaniche ed elettriche, hanno anche delle ottime proprietà magnetiche ed elettromagnetiche. Ci si aspetta, infatti, che l'aggiunta dei nanotubi alla matrice cementizia, possa migliorarne le proprietà magnetiche ed elettromagnetiche. Inoltre, associando gli effetti benefici apportati alle diverse proprietà (meccaniche, termiche, elettriche e magnetiche), i materiali cementizi rinforzati con CNTs potrebbero sviluppare altre caratteristiche "intelligenti" e diventare piezoelettrico, ferroelettrico, sensibile alle variazioni di temperatura o di umidità. Pertanto, ulteriori ricerche dovranno essere condotte per riuscire a comprendere ed utilizzare anche queste proprietà.

(11) Applicazioni strutturali per i nanocompositi

Anche se si utilizzano bassi dosaggi, il prezzo attuale dei nanotubi li rende di fatto inutilizzabili per realizzazioni di strutture su larga scala e si ritiene che se anche il prezzo diminuisse essi rimangono pur sempre un prodotto di nicchia. Infatti, i nanocompositi potrebbero essere utilizzati non per costruire tutta la struttura ma solo per dei particolari in posizioni chiave. Infatti, in funzione delle applicazioni, dell'ambiente e delle condizioni d'uso, questi materiali possono già essere utilizzati magari come rivestimento o come sensori annegati in modo da aumentare il consumo di nanotubi e ridurre il costo.

2.9 CONCLUSIONI

I recenti progressi nel campo delle nanotecnologie hanno aperto una porta anche allo sviluppo di nuovi materiali a base cementizia. I nanotubi in carbonio sono dei fogli di grafene arrotolati su se stessi e possiedono delle eccezionali proprietà meccaniche, elettriche, termiche, etc. che associate all'elevato rapporto di forma, alle dimensioni nanometriche, alla stabilità chimica e termica li rendono i candidati ideali per il rinforzo di materiali a base cementizia. Infatti, aggiungendo CNTs alla matrice cementizia, migliorano le proprietà meccaniche (resistenza a compressione, trazione, flessione e

frattura), il sistema diventa conduttivo, acquista piezoresistività, migliora la conducibilità termica e la propensione allo smorzamento. Un prerequisito fondamentale per confezionare i nanocompositi è legato alla dispersione dei CNTs nella matrice poiché solo così si migliorano le caratteristiche dei materiali cementizi, aumentando, di fatto, anche la durabilità e altre proprietà secondarie (termica, magnetica, sensibilità alla temperatura e/o umidità). Quindi, i materiali cementizi rinforzati con CNTs hanno svariati campi di applicazione: il monitoraggio dello stato di salute delle strutture, controllo dei flussi di traffico, schermatura da onde elettromagnetiche, smorzamento delle vibrazioni, disgelo delle strade nelle zone montane, etc. In conclusione ci si augura che questi piccoli nanotubi siano in grado di portare dei gran benefici alla comunità scientifica del settore.

BIBLIOGRAFIA

- Marx W., Barth A., “Chapter 1 Nanotubes – A scientometric study” tratto da “Carbon Nanotubes”, edited by Jose Mauricio Marulanda, InTech (2010), ISBN 978-953-307-054-4, doi: 10.5772/3451;
- Gopalakrishnan K., Birgisson B., Taylor P. and Attoh-Okine N. O. , “Nanotechnology in civil infrastructure - A Paradigm Shift”, Springer (2011), ISBN 978-3-642-16656-3, doi 10.1007/978-3-642-16657-0.
- Aitcin, P.C. “Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow”, *Cement and Concrete Research* 30, 1349–1359 (2000)
- Azhari, F. “Cement-based sensors for structural health monitoring“, Dissertation for the Master Degree of Applied Science. University of British Columbia, Vancouver, Canada (2008)
- Bantia, N., “Fiber reinforced concrete for sustainable and intelligent infrastructure”, First International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries, Algeria, pp. 337–350 (2009)
- Blanchet, G.B., Subramoney, S., Bailey, R.K., Jaycox, G.D., Nuckolls, C., “Self-assembled three-dimensional conducting network of single-wall carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 85, 828–830 (2004)
- Branner, M., Kavi, A.M., Li, M.G. “Carbon nanotube-fiber reinforced cement and concrete”, Patent US 20081034942A1 (2008)
- Cao, J., Wang, Q., Dai, H., “Electromechanical properties of metallic, quasimetallic, and semiconducting carbon nanotubes under stretching. *Physical Review Letters* 90, 157601–157604 (2003)
- Chaipanich, A., Nochaiya, T., Wongkeo, W., Torkittikul, P., “Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites”, *Materials Science and Engineering A* 527(4-5), 1063–1067 (2010)

- Chen, C.W., Lee, M.H., Clark, S.J., “Gas molecule effects on field emission properties of single-walled carbon nanotube. *Diamond and Related Materials* 13, 1306–1313 (2004)
- Chen, K., Xiong, C.X., Li, L.B., Zhou, L., Lei, Y., Dong, L.J., “Conductive mechanism of antistatic poly (ethylene terephthalate)/ZnO composites”, *Polymer Composites* 30, 226–231 (2008)
- Cheng, Y., Zhou, O., “Electron field emission from carbon nanotubes”, *Comptes Rendus Physique* 4, 1021–1033 (2003)
- Chung, D.D.L., “Piezoresistive cement-based materials for strain sensing”, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 13, 599–609 (2002)
- Cwirzen, A., Habermehl-Cwirzen, K., Penttala, V., “Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites”, *Advances in Cement Research* 20, 65–73 (2008)
- Cwirzen, A., Habermehl-Cwirzen, K., Nasibulina, L.I., Shandakov, S.D., Nasibulin, A.G., Kauppinen, E.I., Mudimela, P.R., Penttala, V., “CHH Cement Composite”, *Nanotechnology in Construction* 3 (2009)
- De Backer, H., De Corte, W., Van Bogaert, P., “A case study on strain gauge measurements on large post-tensioned concrete beams of a railway support structure”, *Insight: Non-Destructive Testing and Condition Monitoring* 45-12, 822–826 (2003)
- De Ibarra, Y.S., Gaitero, J.J., Campillo, I., “Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions. *Physica Status Solidi A* 203, 1076–1081 (2006)
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, P., “Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications”, Springer, Heidelberg (2000)
- Dunens, O.M., MacKenzie, K.J., Harris, A.T., “Synthesis of multiwalled carbon nanotubes on fly ash derived catalysts. *Environmental Science and Technology* 43, 7889–7894 (2009)
- Gibson, R.F., Yau, A., “Complex moduli of chopped fiber and continuous fiber composites: comparison of measurements with estimated bounds. *Journal of Composite Materials* 14, 155–167 (1980)
- Girifalco, L.A., Hodak, M., Lee, R.S., “Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Physical Review B* 62, 13104 (2000)
- Grunlan, J.C., Mehrabi, A.R., Bannon, M.V., Bahr, J.L., “Water-based single-walled nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold”, *Advanced Materials* 16, 150–153 (2004)
- Grujicic, M., Gao, G., Gersten, B., “Enhancement of field emission in carbon nanotubes through adsorption of polar molecules. *Applied Surface Science* 206, 167–177 (2003)
- Han, B.G., Guan, X.C., Ou, J.P., “Electrode design, measuring method and data acquisition system of carbon fiber cement paste piezoresistive sensors”, *Sensors and Actuators: A physical* 135, 360–369 (2007)
- Han, B.G., Ou, J.P., “Embedded piezoresistive cement-based stress/strain sensor”, *Sensors and Actuators: A physical* 138, 294–298 (2007)

- Han, B.G., Ou, J.P., “The humidity sensing property of cements with added carbon”, *New Carbon Materials* 23, 382–384 (2008)
- Han, B.G., Yu, X., Kwon, E., “A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic Monitoring”, *Nanotechnology* 20, 445–501 (2009)
- Han, B.G., Yu, X., Ou, J.P., “Dispersion of carbon nanotubes in cement-based composites and its influence on the piezoresistivities of composites”, In: *ASME 2009 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems (SAMASIS 2009)*, Oxnard (2009)
- Han, B.G., Yu, Y., Han, B.Z., Ou, J.P., “Development of a wireless stress/strain measurement system integrated with pressure-sensitive nickel powder-filled cement-based sensors”, *Sensors and Actuators: A physical* 147, 536–543 (2008)
- Han, B.G., Yu, X., Kwon, E., Ou, J.P., “Piezoresistive MWNTs filled cement-based composites”, *Sensor Letters* 8, 344–348 (2010)
- Han, B.G., Yu, X., Ou, J.P., “Effect of water content on the piezoresistivity of CNTs/cement composites”, *Journal of Materials Science* (2010), doi:10.1007/s10853-010-4414-7
- Hiroshi, I., Yoshiki, O., Hitoshi, K., “Experimental study on structural health monitoring of RC columns using self-diagnosis materials”, In: *Proceedings of SPIE*, vol. 5391, pp. 609–617 (2004)
- Hou, T.C., Lynch, J.P., “Conductivity-based strain monitoring and damage characterization of fiber reinforced cementitious structural components”, In: *Proceedings of SPIE*, vol. 5765, pp. 7–10 (2005)
- Hu, C.Y., Xu, Y.J., Duo, S.W., Zhang, R.F., Li, M.S., “Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with surfactants and polymers”, *Journal of the Chinese Chemical Society* 56, 234–239 (2009)
- Iijima, S., “Helical microtubes of graphitic carbon”, *Nature* 354, 56–58 (1991)
- Kakade, B.A., Pillai, V.K., “Tuning the wetting properties of multiwalled carbon nanotubes by surface functionalization”, *Journal of Physical Chemistry* 112, 3183–3186 (2008)
- Khare, R., Bose, S., “Carbon Nanotube Based Composites- A Review”, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 4, 31–46 (2005)
- Kim, Y.J., Shin, T.S., Choi, H.D., Kwon, J.H., Chung, Y.C., Yoon, H.G., “Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites”, *Carbon* 43, 23–30 (2005)
- Konsta-Gdoutos, M.S., Metaxa, Z.S., Shah, P.S., “Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials”, *Cement and Concrete Research* (2010), doi:10.1016/j.cemconres2010.02.015
- Leng, J.S., Winter, D., Barnes, R.A., Mays, G.C., Fernando, G.F., “Structural health monitoring of concrete cylinders using protected fiber optic sensors”, *Smart Materials and Structures* 15(2), 302–308 (2006)
- Li, C.Y., Chou, T.W., “Modeling of damage sensing in fiber composites using carbon nanotube networks”, *Composites Science and Technology* 68, 3373–3379 (2008)
- Li, G.Y., Wang, P.M., Zhao, X.H., “Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes”, *Carbon* 43, 1239–1245 (2005)

- Li, G.Y., Wang, P.M., Zhao, X.H., “Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites“, *Cement and Concrete Composites* 29, 377–382 (2007)
- Li, H., Liu, Z.Q., Li, Z.W., Ou, J.P., “Study on damage emergency repair performance of a simple beam embedded with shape memory alloys“, *Advances in Structural Engineering* 7(6), 495–501 (2004)
- Lourie, O., Cox, D.E., Wagner, H.D., “Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes“, *Physical Review Letter* 81, 16–38 (1998)
- Lu, J.R., Chen, X.F., Lu, W., Chen, G.H., “The piezoresistive behaviors of polyethylene/foiled graphite nanocomposites“, *European Polymer Journal* 42, 1015–1021 (2006)
- Ludvig, P., Ladeira, L.O., Calixto, J.M., Gaspar, I.C.P., Melo, V.S., “In-situ synthesis of multiwall carbon nanotubes on Portland cement clinker“, In: 11th International Conference on Advanced Materials, Rio de Janeiro, Brazil (2009)
- Luo, J.L., “Fabrication and functional properties of multi-walled carbon nanotube/cement composites“, Dissertation for the Doctoral Degree in Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China (2009)
- Luo, J.L., Duan, Z.D., Li, H., “The influence of surfactants on the processing of multiwalled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites“, *Physica Status Solidi* 206(12), 2783–2790 (2009)
- Makar, J.M., Beaudoin, J.J., “Carbon nanotubes and their application in the construction industry“, In: Proceedings of the 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction, Paisley, p. 331 (2003)
- Makar, J.M., Chan, G.W., “Growth of cement hydration products on single walled carbon nanotubes“, *Journal of the American Ceramic Society* 92, 1303–1310 (2009)
- Makar, J., Margeson, J., Luh, J., “Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications“, In: Third International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, Vancouver, pp. 1–10 (2005)
- Mather, B., “Concrete durability“, *Cement and Concrete Composites* 26, 3–4 (2004)
- Meyyappan, M., “Carbon nanotubes science and applications“, CRC Press, Boca Raton (2005)
- Mclean, D., Read, B.E., “Storage and loss moduli in discontinuous composites“, *Journal of Material Science* 10, 481–492 (1975)
- Musso, S., Tulliani, J.M., Ferro, G., Tagliaferro, A., “Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites“, *Composites Science and Technology* 69, 1985–1990 (2009)
- Nasibulin, A.G., Shandakov, S.D., Nasibulina, L.I., Cwirzen, A., Mudimela, P.R., Habermehl-Cwirzen, K., Grishin, D.A., Gavrilov, Y.V., Malm, J.E.M., Tapper, U., Tian, Y., Penttala, V., Karppinen, M.J., Kauppinen, E.I., “A novel cement-based hybrid material“, *New Journal of Physics* 11, 023013 (2009)
- Ou, J.P., Han, B.G., “Piezoresistive cement-based strain sensors and self-sensing concrete components“, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 20, 329–336 (2009)

- Odom, T.W., Huang, J.L., Kim, P., Lieber, C.M., “Structure and electronic properties of carbon nanotubes”, *Journal of Physical Chemistry B* 104, 27–94 (2000)
- Park, S., Ahmad, S., Yun, C.B., Roh, Y., “Multiple crack detection of concrete structures using impedance-based structural health monitoring techniques”, *Experimental Mechanics* 46(5), 609–618 (2006)
- Pushparaj, V.L., Nalamasu, O., Manoocher Birang, M., “Carbon nanotube-based load cells”, Patent US2010/0050779 A1 (2010)
- Qiao, L., Zheng, W.T., Wen, Q.B., Jiang, Q., “First-principles density-functional investigation of the effect of water on the field emission of carbon nanotubes”, *Nanotechnology* 18, 155–707 (2007)
- Raki, L., Beaudoin, J., Alizadeh, R., Makar, J., Sato, T., “Cement and concrete nanoscience and nanotechnology”, *Materials* 3, 918–942 (2010)
- Saad Morsy, M., “Effect of temperature on electrical conductivity of blended cement pastes”, *Cement and Concrete Research* 29, 603–606 (1999)
- Saafi, M., “Wireless and embedded carbon nanotube networks for damage detection in concrete Structures”, *Nanotechnology* 20, 395–502 (2009)
- Sanchez, F., “Carbon nanofibre/cement composites: challenges and promises as structural materials”, *International Journal of Materials and Structural Integrity* 3(2/3), 217–226 (2009)
- Shah, S.P., Konsta-Gdoutos, M.S., Metexa, Z.S., “Highly-dispersed carbon nanotube-reinforced cement-based materials”, Patent US 20090229494A1 (2009)
- Slosberg, M., Kari, L., “Testing of nonlinear interaction effects of sinusoidal and noise excitation on rubber isolator stiffness”, *Polymer Testing* 22, 343–351 (2003)
- Terrones, M., “Science and technology of the twenty-first century: synthesis, propertypes, and applications of carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Research* 33, 419 (2003)
- Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., et al., “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”, *Science* 273, 483 (1996)
- Tomblor, T.W., Zhou, C., Alexseyev, L., Kong, J., Dai, H., Liu, L., Jayanthi, C.S., Tang, M., Vaisman, L., Wagner, H.D., Marom, G., “The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes”, *Advances in Colloid and Interface Science* 128-130, 37–46 (2006)
- Tumidajski, P.J., “Electrical conductivity of Portland cement mortars”, *Cement and Concrete Research* 26, 529–543 (1996)
- Veedu, V.P., “Multifunctional cementitious nanocomposite material and methods of making the same”, Patent: US 7666327 B1 (2010)
- Wang, L.H., Ding, T.H., Wang, P., “Influence of carbon black concentration on piezoresistivity for carbon-black-filled silicone rubber composite”, *Carbon* 47, 3151–3157 (2009)
- Wansom, S., Kidner, N.J., Woo, L.Y., Mason, T.O., “AC-impedance response of multiwalled carbon nanotube/cement composites”, *Cement and Concrete Composites* 28, 509–519 (2006)
- Wu, S.Y., “Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under localprobe manipulation”, *Nature* 405, 769–772 (2000)

- Yakovlev, G., Kerienė, J., Gailius, A., Girnienė, I., “Cement based foam concrete reinforced by carbon nanotubes”, *Materials Science* 12(2), 147–151 (2006)
- Yu, X., Kwon, E., “ Carbon-nanotube/cement composite with piezoresistive property”, *Smart Materials and Structures* 18, 055010 (2009)
- Zhou, X., Shin, E., Wang, K.W., Bakis, C.E., “ Interfacial damping characteristics of carbon nanotube-based composites”, *Composites Science and Technology* 64, 2425–2437 (2004)

Capitolo 3 **METODOLOGIA SPERIMENTALE**

3.1 INTRODUZIONE

A seguito dell'attenta e costante analisi della letteratura pubblicata sull'argomento della tesi, l'attività di ricerca svolta nei tre anni è sempre stata in continua evoluzione e nei capitoli a seguire si cercherà di riassumerne i dati salienti. Nel presente capitolo verranno descritti sia i materiali che le metodologie di set-up e di prova adottate cercando di dare un quadro generale delle scelte effettuate. Sono state confezionate sia paste che malte cementizie rinforzate con nanotubi in carbonio.

3.2 MATERIALI

Per confezionare le paste e le malte cementizie sono stati utilizzati:

- acqua;
- cemento Portland, CEM I 52.5 R;
- sabbia standard in conformità alla UNI EN 196-1;
- nanotubi in carbonio, L-MWNT-1030;
- additivo superfluidificante, GLENIUM ACE 30.

La tipologia e i pesi specifici dei singoli materiali utilizzati sono riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 - Tipologia e pesi specifici dei materiali utilizzati.

INGREDIENTI	TIPO	PESO SPECIFICO [g/l]
Cemento	CEM I 52.5	3150
Acqua	Potabile	1000
Sabbia	Standardizzata	2650
Nanotubi in carbonio	MWNT	200
Superfluidificante	GLENIUM ACE 30	1080

3.2.1 Cemento

Al fine di eliminare l'influenza delle aggiunte minerali sulle proprietà elettriche del conglomerato cementizio (generalmente presenti nei normali cementi in commercio) è stato scelto un cemento Portland CEM I 52.5 R (Figura 3-1), in accordo alla norma UNI EN 197-1.



Figura 3-1 – Cemento Portland tipo CEM I 52.5R.

Inoltre questo tipo di cemento, grazie all'elevata finezza (Blaine 392 m²/kg), garantirà una buona dispersione dei nanotubi all'interno dell'impasto. La composizione chimica e le caratteristiche fisiche del cemento impiegato (CEM I 52.5 R) sono riportate in Tabella 3.2.

Tabella 3.2 - Caratteristiche cemento CE I 52,5 R (Italcementi SpA – Stabilimento di Calusco d'Adda).

SiO₂	20.6	SO₃	3.1
Al₂O₃	4.0	LOI	1.8
Fe₂O₃	3.1	MgO	2.6
CaO	62.8		
Superficie Specifica	392 m ² /kg		

3.2.2 Sabbia Standard

La sabbia standard “Sable Normalisé” (Figura 3-2) è prodotta in Francia dalla Société Nouvelle du Littoral (conforme alla norma UNI EN 196-1).



Figura 3-2 – Sabbia Standardizzata (sinistra) e dettaglio (destra).

È una sabbia naturale silicea e la sua composizione granulometrica è elencata in Tabella 3.3.

Tabella 3.3 – Composizione granulometrica della Sabbia standard.

Apertura al Setaccio [mm]	Materiale Trattenuto [%]
0.08	99 ± 1
0.16	87 ± 5
0.50	67 ± 5
1.00	33 ± 5
1.60	7 ± 5
2.00	0

3.2.3 Nanotubi in Carbonio

I nanotubi in carbonio a parete multipla L-MWNT-1030 sono prodotti in Cina dalla Shenzhen Nano-Technologies Company. Le loro proprietà sono elencate in Tabella 3.4 e la loro morfologia e microstruttura è mostrata in Figura 3-3.

Tabella 3.4 – Caratteristiche L-MWNT-1030

Diametro esterno	10 ÷ 30 nm	Cenere	< 0.2%
Lunghezza	5 ÷ 15 µm	Superficie specifica	70 ÷ 90 m ² /g
Purezza	> 95%	Massa volumica	4 ÷ 6 ml/g
Carbone amorfo	< 2.0%	Conduttività elettrica	10 ² ÷ 10 ⁻⁴ S/cm



Figura 3-3 – Foto SEM dei MWNTs

Sono stati utilizzati nanotubi a parete multipla (L-MWNT-1030, *Shenzhen NANO-Technology Company Limited, Cina*), poiché per la maggiore lunghezza rispetto a quelli a parete singola SWCNT sono più sensibili alle variazioni di sforzo; questo comportamento è dovuto all'elevata probabilità di avere, sotto carico, un numero più alto di punti di contatto e, conseguentemente, di registrare una maggiore diminuzione della resistività elettrica del composito.

3.2.4 Altri rinforzi fibrosi

É stato oggetto di studio anche il comportamento di un calcestruzzo fibro-rinforzato a regimi di carico di tipo impulsivo confezionato utilizzando sia i nanotubi che una polvere di scarto in vetroresina proveniente direttamente da un cantiere nautico e fibre di vetro di 6mm (HD) e di 12 mm (HP). Questi materiali verranno brevemente illustrati nel seguito.

3.2.4.1 La vetroresina

La vetroresina è un materiale composito costituito da fibre di vetro disperse in una matrice di resina (generalmente poliestere) largamente impiegato in molti settori, dall'edilizia alla nautica. La lavorazione della vetroresina produce ogni anno 40.000 tonnellate di scarti industriali solo nell'Europa occidentale. Gli scarti di vetroresina (GRP, Glass Reinforced Plastic) nei materiali cementizi possono parzialmente sostituire la parte più fine dell'aggregato, ossia la sabbia, in quanto la polvere ottenuta come sottoprodotto dalla lavorazione della vetroresina risulta essere molto fine (Figura 3-4).



Figura 3-4 – Vetroresina (Glass reinforced plastic)

3.2.4.2 Le fibre di vetro

Sotto il profilo morfologico le fibre di vetro sono costituite da filamenti sottili suddivisi tra fibre lunghe e corte in funzione delle diverse applicazioni (Figura 3-5). L'esperienza comune insegna che il vetro monolitico è un materiale fragile. Se esso viene invece filato a diametri d'ordine inferiore al decimo di millimetro perde la sua caratteristica fragilità per divenire un materiale ad elevata resistenza meccanica e resilienza. La

fragilità del vetro comune è dovuta al gran numero di difetti della cristallizzazione che agiscono come microfratture e zone di concentrazione degli sforzi. Al contrario la fibra di vetro non presenta tutti questi difetti, per cui raggiunge resistenze meccaniche prossime alla resistenza teorica del legame covalente.



Figura 3-5 – Fibre di vetro (sinistra), Fibre di vetro dopo una prova a flessione (destra).

3.2.5 Additivo superfluidificante

L'additivo superfluidificante Glenium Ace 30 è un additivo a base di policarbossilati eteri di seconda generazione prodotto in Italia dalla Basf Construction Chemicals Italia SpA, conforme alla UNI EN 934-2 e provvisto di marcatura CE. Le sue caratteristiche sono elencate in Tabella 3.5.

Tabella 3.5 – Caratteristiche dell'additivo superfluidificante

Tipo	Contenuto di polimero secco (%)	Peso specifico (g/ml)
Superfluidificante di natura acrilica	23 ÷ 25	1.045 ÷ 1.085

Data la loro elevata superficie specifica, l'aggiunta di nanotubi in carbonio nell'impasto richiede un aumento del quantitativo di acqua, al fine di raggiungere la classe di consistenza prefissata. Quindi, per mantenere il rapporto a/c invariato pur raggiungendo la classe di consistenza prefissata, in alcuni casi si è reso necessario l'utilizzo di tale additivo, in dosaggio crescente all'aumentare della percentuale di nanotubi aggiunti all'impasto.

3.3 METODI DI DISPERSIONE

Per confezionare le paste e le malte cementizie sono stati utilizzati tre differenti metodi di dispersione.

3.3.1 Dispersione mediante ultrasuoni

I nanotubi, dopo essere stati pesati, sono stati miscelati con circa $\frac{3}{4}$ dell'acqua d'impasto e posizionati per 10 minuti in un bagno ad ultrasuoni (Ultrasonica Cleaner - Soltec) (Figura 3-6). In tal modo si è cercato di disperdere omogeneamente all'interno della soluzione i nanotubi. Successivamente si aggiunge il cemento, l'additivo superfluidificante e la restante parte di acqua d'impasto e si procede alla fase di miscelazione come previsto dalla norma UNI EN 196-1.



Figura 3-6 – Sonicazione della soluzione composta da $\frac{3}{4}$ dell'acqua d'impasto e i nanotubi in carbonio.

3.3.2 Dispersione mediante carbossilazione

I nanotubi in carbonio sono stati trattati precedentemente per attaccare alla loro superficie dei gruppi carbossilici secondo la seguente procedura:

1. pesatura di 100g di nanotubi;
2. aggiunta di 1l di soluzione acida solfo-nitrica (3:1 in volume di acido solforico e acido nitrico rispettivamente);
3. sonicazione della soluzione per 3h a temperatura ambiente;
4. diluizione della soluzione con acqua distillata in rapporto 1:5 sul volume;
5. riposo per 24h;
6. rimozione della parte superiore;

7. diluizione della soluzione rimasta con acqua distillata in rapporto 1:5 sul volume;
8. ripetizione della diluizione/riposo per altre 4 volte;
9. filtraggio della soluzione rimasta.

Il trattamento consente lo sviluppo di una forza covalente sull'interfaccia pasta di cemento-nanotubi a seguito di reazioni chimiche che avvengono tra l'acido carbossilico e il calcio silicato idrato (C-S-H) o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figura 3-7).

3.3.3 Dispersione mediante tensioattivo

Alla luce delle “nuove” pubblicazioni ritrovate in letteratura e visti i scarsi risultati ottenuti con i due precedenti metodi, si è deciso di disperdere i nanotubi all'interno della matrice cementizia utilizzando un tensioattivo. In particolare è stato utilizzato l'Alchil benzene solfonato di Sodio Lineare (LAS), che essendo un tensioattivo inevitabilmente sviluppa aria all'interno della matrice cementizia. Quindi, onde limitare la penalizzazione delle prestazioni meccaniche dovute all'inglobamento di aria si è optati per aggiungere un additivo antischiuma alla fine dell'impasto (Tributil Fosfato).

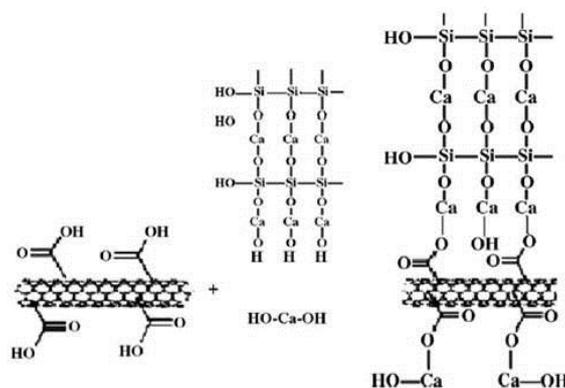
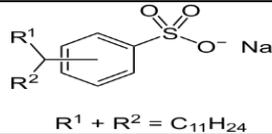


Figura 3-7 – Carbossilazione dei nanotubi in carbonio.

3.3.3.1 Tensioattivo - Alchil benzene solfonato di Sodio Lineare (LAS)

I tensioattivi vengono utilizzati per abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolandone la miscibilità con altre sostanze. Il tensioattivo utilizzato per disperdere i nanotubi è l'Alchil benzene solfonato di Sodio Lineare (LAS), le cui specifiche sono indicate in Tabella 3.6.

Tabella 3.6 – Specifiche dell'Alchil benzene solfonato di Sodio Lineare – LAS

Formula chimica	$C_{18}H_{29}NaO_3S$
Formula strutturale	 <p style="text-align: center;">$R^1 + R^2 = C_{11}H_{24}$</p>
Peso molare (g/mol)	348.48
Materia attiva (%)	60 ÷ 80
Densità apparente (g/ml)	min 0.35
Acqua (%)	max 2.0
pH	7.0 ÷ 10.5

Si tratta di un surfattante di tipo anionico a catena alchilica lineare la cui molecola può essere schematizzata come composta da una "coda" idrofoba, costituita da lunghe catene di atomi di carbonio, terminante con una "testa" idrofila formata dal gruppo solfonato (Figura 3-8). Il dosaggio è stato fissato con un concentrazione pari a $1.4 \cdot 10^{-2}$ mol/l sull'acqua, in maniera indipendente dal contenuto di nanotubi.



Figura 3-8 – Alchil benzene solfonato di Sodio Lineare – LAS

3.3.3.2 Antischiuma – Tributyl fosfato

Il Tributyl Fosfato (TBP) è un estere inodore e incolore dell'acido fosforico e dell'1-butanolo, utilizzato come antischiuma per ridurre la quantità di bolle d'aria nell'impasto causate dall'uso del tensioattivo (Figura 3-9). Le sue specifiche sono indicate in Tabella 3.7. L'antischiuma è stato aggiunto solo alla fine della miscelazione con un dosaggio pari a 0.25% sul volume di cemento.

Tabella 3.7 – Specifiche del Tributitil Fosfato - TBP

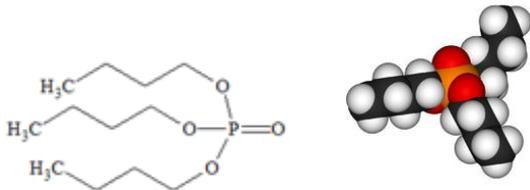
Formula chimica	$C_{12}H_{27}O_4P$
Formula strutturale	
Peso molare (g/mol)	266.32
Densità apparente (g/ml)	0.9727
Solubilità in acqua	6 g/l a T=20°C
pH	7.0 ÷ 10.5



Figura 3-9 – Tributitil Fosfato (TBP)

3.3.3.3 Procedura dispersione con tensioattivo

Per ottenere una buona dispersione dei nanotubi nella miscela cementizia, si è proceduto:

- (1) L'acqua di impasto è stata miscelata con l'Alchil benzene solfonato di Sodio Lineare (LAS) attraverso l'uso di un agitatore magnetico impostato su velocità 8-9 per circa 10 minuti (Figura 3-10).
- (2) Alla soluzione ottenuta si aggiungono i nanotubi in carbonio e si pone l'intera miscela in un bagno ad ultrasuoni (Brenson 1510) per due ore, in modo che i nanotubi si disperdano omogeneamente nella soluzione (Figura 3-11).
- (3) La soluzione ottenuta è stata impastata con la sabbia (nel caso delle malte) e il cemento (Figura 3-12) in maltiera (Figura 3-13) per 3 minuti con una progressione:
 - a. 20sec. a bassa velocità (low);

- b. 140sec. ad alta velocità (high);
 - c. 20sec. a bassa velocità (low).
-



Figura 3-10 – Miscelazione di acqua e LAS mediante agitatore magnetico.

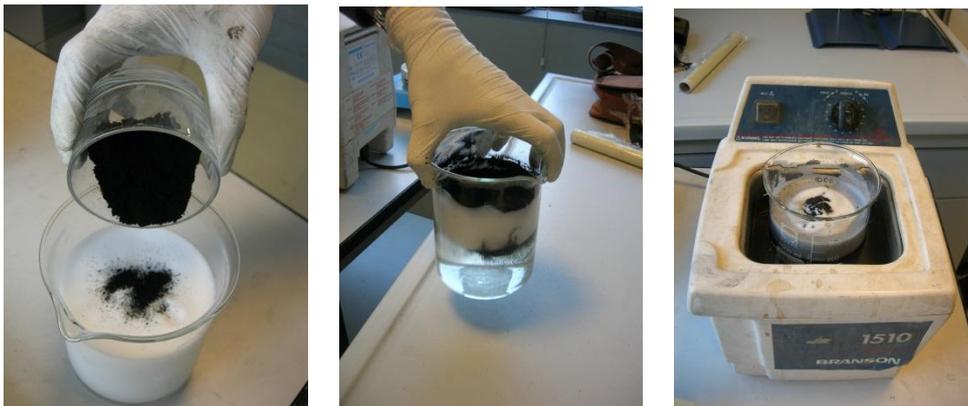


Figura 3-11 – Aggiunta di CNTs alla soluzione e trattamento nel bagno ad ultrasuoni.

- (4) Infine si è aggiunto il Tributil Fosfato (TBP) e si è miscelato il tutto per ulteriori 3 minuti in maniera analoga alla procedura in precedente (Figura 3-14).

3.4 DOSAGGIO DI NANOTUBI IN CARBONIO

Il dosaggio dei nanotubi è stato calcolato come percentuale sul dosaggio del cemento sia per le paste che per le malte cementizie e varia molto in funzione del metodo di dispersione utilizzato. In forma riassuntiva si riportano i valori dei dosaggio di nanotubi in funzione del tipo di composto cementizio, del metodo di dispersione utilizzato nella Figura 3-15.



Figura 3-12 – Impasto prima e dopo la miscelazione in maltiera (sopra la pasta cementizia e sotto la malta).

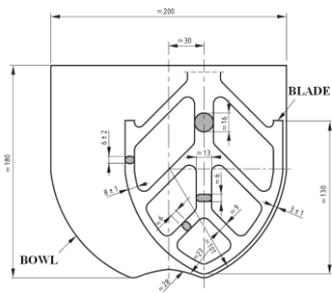


Figura 3-13 – Maltiera conforme alla UNI EN196-1



Figura 3-14 – Aggiunta di Tributyl Fosfato all'impasto.

3.5 DOSAGGIO DI ADDITIVO SUPERFLUIDIFICANTE

Solo nei casi in cui si sono dispersi i nanotubi mediante la sonicazione e la funzionalizzazione con gruppi carbossilici, è stato fissato un valore dello spandimento pari a 230mm, da dover raggiungere. A tale scopo, quindi, si è reso necessario l'utilizzo di un additivo superfluificante di natura acrilica. Per quanto riguarda gli impasti in cui la dispersione è stata fatta mediante l'impiego del tensioattivo, per non "disturbare" l'azione disperdente dello stesso, è stato modificato il rapporto a/c (da 0.4 a 0.6) ottenendo delle miscele comunque fluide senza dover ricorrere all'impiego dell'additivo superfluificante.

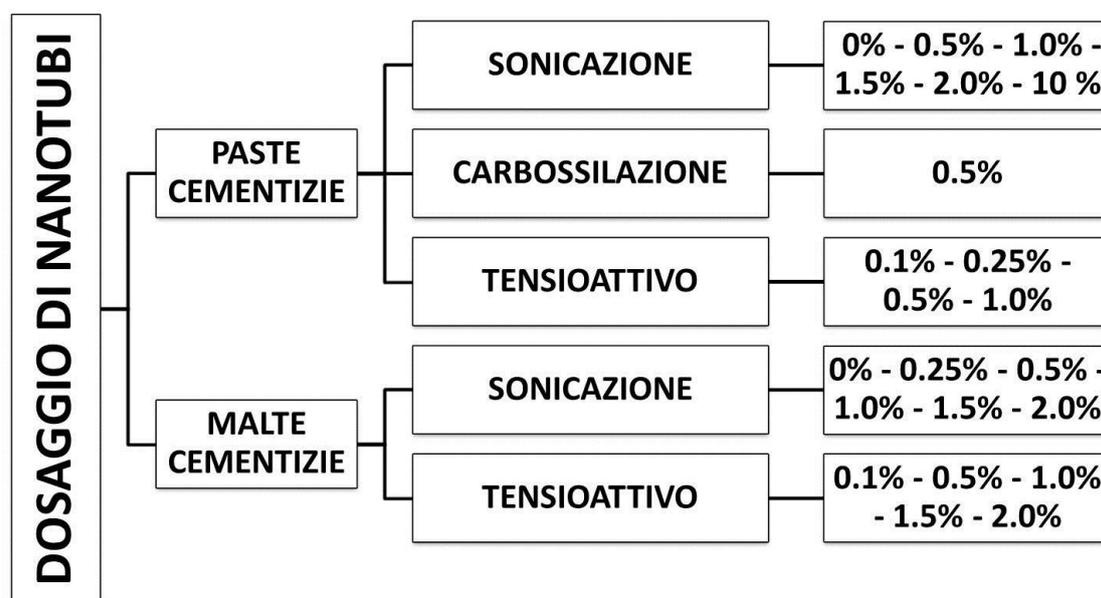


Figura 3-15 – Dosaggi di nanotubi utilizzati in funzione del tipo di miscela e di dispersione .

Nei casi in cui si è utilizzato il superfluificante, si nota che il dosaggio aumenta all'aumentare della percentuale di nanotubi utilizzata al fine di garantire il raggiungimento della classe di consistenza prefissata (Figura 3-16). Inoltre è stata confezionata una pasta cementizia contenente 10.0% di nanotubi in carbonio sulla massa del cemento, con a/c pari a 0.40 ma di consistenza plastica. Infatti, considerato il già elevato quantitativo di additivo utilizzato (11% sulla massa del cemento), il raggiungimento della consistenza fluida prefissata (230mm), a causa dell'elevata superficie specifica dei nanotubi, avrebbe richiesto un ulteriore sovradosaggio che

avrebbero rischiato di compromettere la robustezza dell'impasto. Tale valore essendo anomalo non viene riportato nel grafico.

Si nota che superando l'1.0% di nanotubi, il dosaggio dell'additivo superfluidificante esce dal normale range di utilizzo, fissato tra 0.6 ÷ 1.3 %, pertanto potrebbe compromettere la robustezza degli impasti. Proprio alla luce di tali risultati si è optato per l'aumento del rapporto a/c, rendendo così gli impasti più fluidi senza dover ricorrere all'aggiunta del superfluidificante.

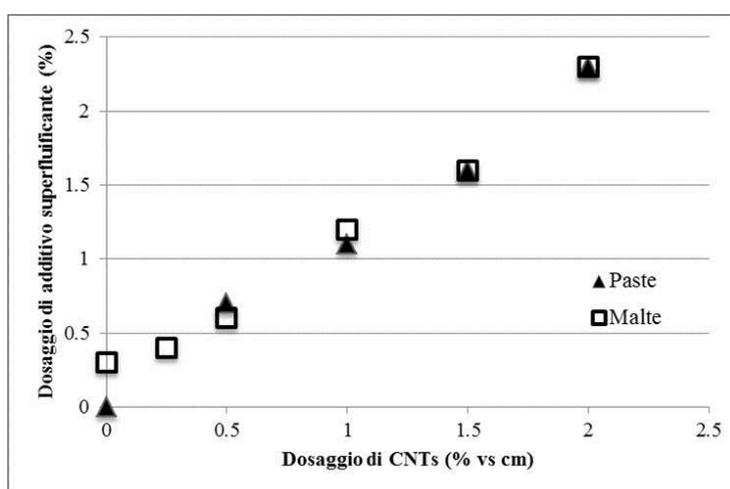


Figura 3-16 – Dosaggi di additivo superfluidificante in funzione del dosaggio di nanotubi per raggiungere una consistenza fluida (230mm).

3.6 MIX DESIGN

Sono state confezionate sia paste che malte, utilizzando tre diversi metodi di dispersione, come descritto precedentemente, diversi rapporti a/c e s/c e diversi dosaggi di nanotubi in carbonio. Si riportano nel seguito tutti i mix design in funzione dei vari parametri. Per sintesi si identifica nel nome la percentuale di nanotubi utilizzati rispetto al dosaggio di cemento e con le sigle D1, D2 e D3 indicano i metodi di dispersione rispettivamente di sonicazione, funzionalizzazione e tensioattivo. Inoltre, nel terzo paragrafo si riportano i mix design di sette malte cementizie rinforzate con diversi materiali (vetroresina, fibre di vetro lunghe e corte e nanotubi in carbonio), utilizzate per valutare il comportamento del calcestruzzo fibro-rinforzato a regimi di carico di tipo impulsivo.

3.6.1 Mix design paste cementizie rinforzate con nanotubi in carbonio

Sono state confezionate paste cementizie con rapporto a/c pari a 0.4 in cui si è utilizzato l'additivo superfluidificante e la dispersione è avvenuta solo tramite sonicazione e funzionalizzazione (D1-D2) con dosaggi di nanotubi che variano da 0.0% a 10.0%. Alzando il rapporto a/c a 0.6, si è eliminato l'additivo superfluidificante ed è stato introdotta la dispersione mediante tensioattivo (D3) con dosaggi di CNTs che variano da 0.0% a 1.0%. Si riportano in Tabella 3.8 tutti i mix design.

Tabella 3.8 – Mix design paste cementizie

Miscela	acqua	cem	a/c	CNTs		SF		LAS		TBP	
	kg/m ³	kg/m ³		kg/m ³	% vs cm						
Pasta_0%	558	1394	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-
PastaD1-2_0.5%	551	1378		6.9	0.5%	9.6	0.7%	-	-	-	-
PastaD1_1.0%	547	1367		13.7	1.0%	15	1.1%	-	-	-	-
PastaD1_1.5%	542	1355		20.3	1.5%	21.7	1.6%	-	-	-	-
PastaD1_2.0%	536	1340		26.8	2.0%	30.8	2.3%	-	-	-	-
PastaD1_10%	466	1166		116.6	10.0%	128.2	11.0%	-	-	-	-
PastaD1_0.1%	651	1097	0.6	1.1	0.1%	-	-	-	-	-	-
PastaD3_0.1%	642	1082		1.1	0.1%	-	-	11	1.0%	2	0.2%
PastaD3_0.25%	643	1074		2.7	0.25%	-	-	11	1.0%	2	0.2%
PastaD3_0.5%	644	1068		5.3	0.50%	-	-	11	1.0%	2	0.2%
PastaD1_1.0%	649	1093		10.9	1.0%	-	-	-	-	-	-
PastaD3_1.0%	640	1078		10.9	1.0%	-	-	11	1.0%	2	0.2%

3.6.2 Mix design malte cementizie rinforzate con nanotubi in carbonio

Sono state confezionate malte cementizie con rapporto a/c pari a 0.45 e s/c pari a 2.0 in cui si è utilizzato l'additivo superfluidificante e la dispersione è avvenuta solo tramite sonicazione (D1) con dosaggi di nanotubi che variano da 0.0% a 2.0%. Alzando il rapporto a/c a 0.6 a quello s/c a 3, si è eliminato l'additivo superfluidificante ed è stato introdotta la dispersione mediante tensioattivo (D3) con dosaggi di CNTs che variano da 0.0% a 2.0%. Si riportano in Tabella 3.9 tutti i mix design.

3.6.3 Mix design malte cementizie rinforzate con un sistema complesso di fibre

Per realizzare i provini di malta cementizia si è utilizzato Cemento Portland (tipo I 52.5 R), sabbia normalizzata, polvere di scarto in vetroresina (GRP) proveniente direttamente da un cantiere nautico come sottoprodotto della lavorazione, fibre di vetro di 6mm (HD) e di 12 mm (HP) e nanotubi in carbonio (CNTs).

Tabella 3.9 – Mix design malte cementizie

Miscela	acqua	cem	sabbia	a/c	s/c	CNTs		SF		LAS		TBP	
	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³			kg/m ³	% vs cm						
MaltaD1_0%	295	656	1312	0.45	2.0	-	-	2	0.3%	-	-	-	-
MaltaD1_0.25%	294	655	1311			1.6	0.25%	2.6	0.4%				
MaltaD1_0.5%	294	654	1308			3.3	0.5%	3.9	0.6%	-	-	-	-
MaltaD1_1.0%	292	651	1302			6.5	1.0%	7.8	1.2%	-	-	-	-
MaltaD1_1.5%	291	649	1297			9.7	1.5%	10.4	1.6%	-	-	-	-
MaltaD1_2.0%	290	645	1290			12.9	2.0%	14.8	2.3%	-	-	-	-
MaltaD3_0%	293	487	1462	0.6	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-
MaltaD1_0.1%	293	488	1463			0.5	0.10%	-	-	-	-	-	-
MaltaD3_0.1%	291	484	1451			0.5	0.1%	-	-	4.7	1.0%	2.3	0.2%
MaltaD1_0.5%	292	487	1463			2.4	0.5%	-	-	-	-	-	-
MaltaD3_0.5%	290	484	1452			2.4	0.5%	-	-	4.7	1.0%	2.3	0.2%
MaltaD3_1.0%	290	484	1447			4.7	1.0%	-	-	4.7	1.0%	2.3	0.2%
MaltaD3_1.5%	289	486	1446			7.3	1.5%	-	-	4.7	1.0%	2.3	0.2%
MaltaD3_2.0%	289	483	1448			9.7	2.0%	-	-	4.7	1.0%	2.3	0.2%

Al fine di ottenere una miscela fluida, senza cambiare il rapporto a/c (mantenuto 0.5 per tutte le malte), si è optato per l'utilizzo di un additivo fluidificante e i nanotubi sono stati dispersi con tensioattivo (D3). Si riportano in Tabella 3.10.

3.7 CONFEZIONAMENTO E MATURAZIONE DEI PROVINI

3.7.1 Confezionamento provini

Dopo le prove a fresco (spandimento e massa volumica) l'impasto viene gettato in casseri in acciaio normalizzati (Figura 3-17), costituiti ciascuno da tre stampi di dimensioni standard 40 x 40 x 160 mm, in accordo alla norma UNI EN 196-1. Per ogni impasto sono stati confezionati provini sia senza elettrodi, per eseguire le prove

meccaniche di flessione e compressione, sia con gli elettrodi, da destinare alle prove fisiche per la valutazione della resistività.

Tabella 3.10 – Mix design malte cementizie fibro-rinforzate

Miscela		RM	GRP	GF	GF-GRP	GF-GRP-CN0.1%	GRP-CN0.1%	GRP-CN1.0%
INGREDIENTI								
Cemento (kg/m ³)		635	635	617	617	616	628	625
Acqua (kg/m ³)		317	317	309	308	305	314	313
Sabbia (kg/m ³)		1270	1140	1234	1110	1118	1130	1125
Additivo superfluidificante	% vs cm	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	kg/m ³	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
GRP - Vetroresina	% vol sabbia	-	10	-	10	10	10	10
	kg/m ³	-	63	-	60	60	63	63
HD (fibre di vetro corte)	% vs cm	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-
	kg/m ³	-	-	6.0	5.0	5.0	-	-
HP (fibre di vetro corte)	% vs cm	-	-	3.0	3.0	3.0	-	-
	kg/m ³	-	-	19	18	18	-	-
CNTs	% vs cm	-	-	-	-	0.1	0.1	1.0
	kg/m ³	-	-	-	-	1.0	1.0	6.0
Tensioattivo (LAS)					-	5.0	5.0	5.0
Antischiuma (TBP)					1.0	1.0	2.0	2.0

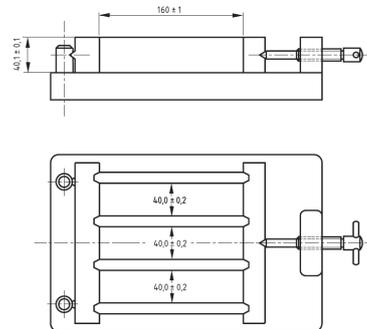


Figura 3-17 – Cassero in acciaio

Prima del getto della miscela il cassero è stato unto con olio disarmante e successivamente introdotta la miscela all'interno, cercando di compattarla per eliminare l'aria intrappolata (Figura 3-18).

Solo per le malte si è eseguita una vibrazione tramite tavola vibrante per un tempo sufficiente a raggiungere lo stato in cui visivamente non fossero più visibili bolle d'aria fuoriuscenti dal conglomerato (Figura 3-19).

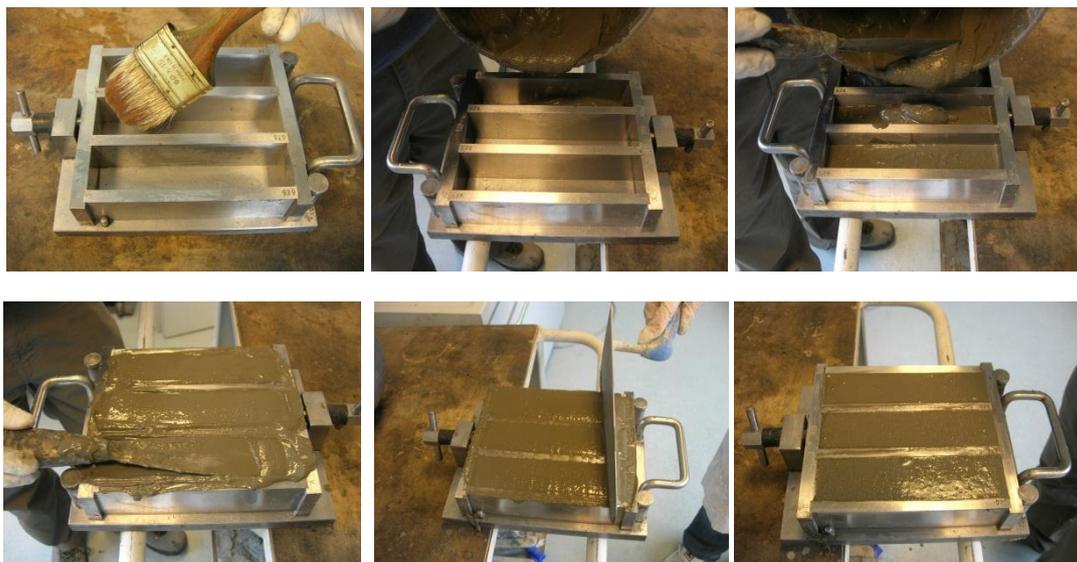


Figura 3-18 – Procedura di confezionamento dell'impasto nei casseri.

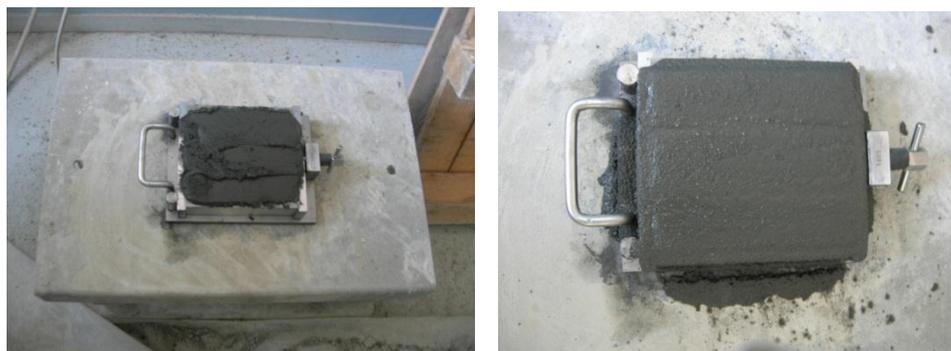


Figura 3-19 – Malte prima e dopo la vibrazione su tavola vibrante.

3.7.2 Elettrodi inseriti nella matrice per le prove di resistività

Per la valutazione della resistività, sono stati introdotti nell'impasto cementizio allo stato fresco degli elettrodi in posizioni fisse sia in configurazione a quattro che a due. In particolare sono stati utilizzati tre tipi di elettrodi (Figura 3-20):

1. piattine di rame (50 x 15 x 2 mm);
2. filo di acciaio inox (Φ 1.2 mm, lunghezza 40 mm);
3. retine in acciaio inox di maglia 2.5 x 2.5 mm e diametro 1mm.

Nella configurazione a quattro, gli elettrodi vengono posizionati (Figura 3-21):

- (a) immersi per una profondità di 30 mm in posizione centrale rispetto all'asse trasversale del provino;
- (b) gli elettrodi interni distano 40 mm l'uno dall'altro;
- (c) gli elettrodi esterni distano 60 mm l'uno dall'altro.



Figura 3-20 – Tipi di elettrodi (a dx. piattine di rame e a sx. retine in inox)

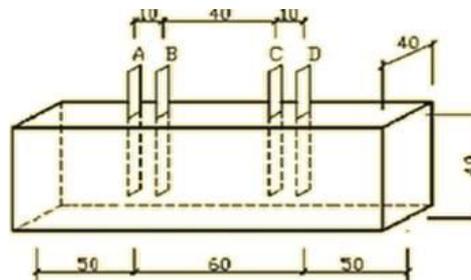


Figura 3-21 – Posizionamento elettrodi nella configurazione a quattro.

Nella configurazione a due, gli elettrodi sono posizionati ad una distanza dai bordi di 60mm e tra loro lontani 40mm (Figura 3-22).

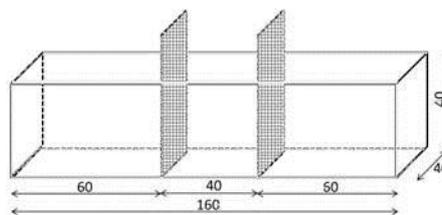


Figura 3-22 – Posizionamento elettrodi nella configurazione a due.

3.7.1 Maturazione dei provini

Al fine di evitare la precoce evaporazione dell'acqua durante le prime ore dal confezionamento, al termine delle operazioni di finitura gli stampi vengono ricoperti con della pellicola trasparente se si tratta di una configurazione a 2 elettrodi, con un coperchio apposito (Figura 3-23) in acciaio se si tratta della configurazione a 4 elettrodi in rame (Figura 3-24).



Figura 3-23 – Coperchio in acciaio utilizzato per i provini con configurazione di elettrodi 4 rame.

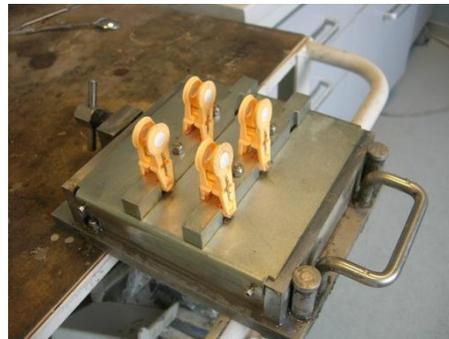


Figura 3-24 – Introduzione degli elettrodi e copertura del cassero (sinistra: 2inox; destra: 4rame)

I provini sono rimasti entro cassero per le prime 24 ore, in una stanza con $T \approx 20 \pm 2^\circ\text{C}$ e U.R. $\approx 65\%$. Successivamente scasserati e maturati in acqua a temperatura controllata ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) (Figura 3-25).



Figura 3-25 – Vasca di maturazione e provini al suo interno durante la maturazione umida.

La permanenza in vasca è funzione della stagionatura e varia da 1 a 28 giorni con intervalli intermedi pari a 3, 7 e 14. Successivamente i provini sono stati pesati e lasciati nuovamente $T \approx 20 \pm 2^\circ\text{C}$ e U.R. $\approx 65\%$ per 24 ore. Successivamente sono stati introdotti in forno ventilato (Figura 3-26) a varie temperature pari a 50, 40 e $30 \pm 2^\circ\text{C}$ per 24 ore prima di eseguire le prove.



Figura 3-26 – Forno ventilato

Le condizioni di maturazione ed il tempo di maturazione per i vari impasti sono riassunti in Tabella 3.11.

Tabella 3.11 – Modalità e tempistiche di stagionatura

Miscela	a/c	s/c	%CNTs	Metodo di dispersione	Stagionatura	Tempo (gg)	
PASTE CEMENTIZIE	0.4	-	0%	D1	WET	1 - 3 - 7 - 14 - 28	
					WET-DRY		7
					DRY		1 - 3 - 7 - 14 - 28
			0.5%	D1 D2	WET	1 - 3 - 7 - 14 - 28	
					WET-DRY		7
					DRY		1 - 3 - 7 - 14 - 28
			1.0%	D1	WET	1 - 3 - 7 - 14 - 28	
					DRY		1 - 3 - 7 - 14 - 28
			1.5%	D1	WET	1 - 3 - 7 - 14 - 28	
					DRY		1 - 3 - 7 - 14 - 28
			2.0%	D1	WET	1 - 3 - 7 - 14 - 28	
					WET-DRY		7
	DRY	1 - 3 - 7 - 14 - 28					
	10%	D1	WET	7			
			WET-DRY		7		
			DRY		7		
	0.6	-	0.1%	D1	DRY	7	
				D3			
			0.25%	D3			
			0.5%	D3			
1.0%			D1 D3				
MALTE CEMENTIZIE	0.4	2.0	0%	D1	WET	7	
					WET-DRY		
					DRY		
			0.25%	D1	WET	7	
					DRY		
			0.5%	D1	WET	7	
					WET-DRY		
					DRY		
			1.0%	D1	WET	7	
					WET-DRY		
					DRY		
			1.5%	D1	WET	7	
	WET-DRY						
	DRY						
	2.0%	D1	WET	7			
			WET-DRY				
			DRY				
	0.6	3.0	0.1%	D1	DRY	7	
D3							
0.5%			D1				
			D3				
1.0%			D3				
1.5%			D3				
2.0%	D3						

I provini di malta cementizia fibro-rinforzata, invece, sono rimasti entro cassero per le prime 24 ore, in una stanza con $T \approx 20 \pm 2^\circ\text{C}$ e U.R. $\approx 65\%$. Successivamente scasserati e maturati in acqua a temperatura controllata ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) per 7 e 28 giorni.

3.8 PROVE ALLO STATO FRESCO

3.8.1 Massa Volumica

Le paste di cemento e le malte sono state introdotte in un recipiente (Figura 3-27) avente volume noto (400ml), costipate e pesate in accordo alla normativa (UNI EN 196-1). La massa volumica sulle paste e sulle malte cementizie allo stato fresco è stata calcolata come segue:

$$m_v = \frac{\text{peso impasto cementizio [kg]}}{\text{volume impasto cementizio [m}^3\text{]}}$$

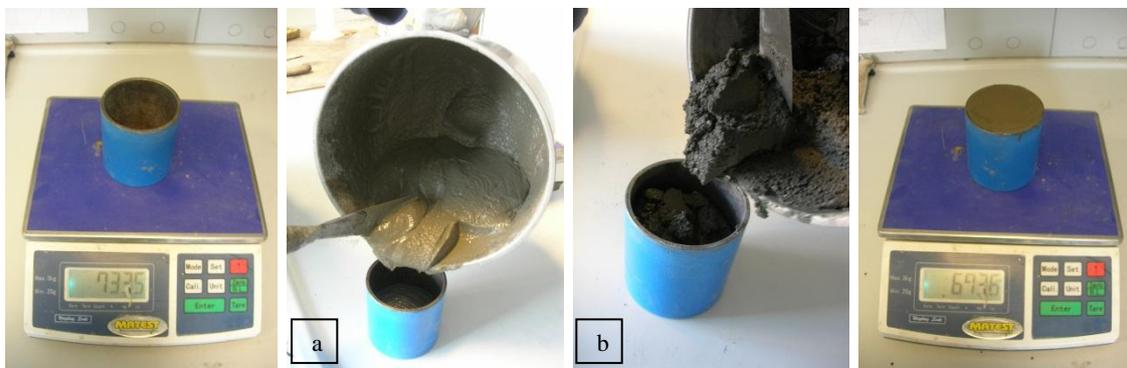


Figura 3-27 – Determinazione della massa volumica allo stato fresco tramite contenitore cilindrico standardizzato di volume 400 ml; (a) paste, (b) malte.

3.8.2 Spandimento

La consistenza delle miscele cementizie è stata valutata in accordo alla norma UNI EN 1015-3, misurando il diametro di spandimento ottenuto secondo la procedura descritta utilizzando la tavola a scosse (Figura 3-28). Per l'esecuzione della prova si è proceduto come segue: dopo aver inumidito tutti gli strumenti (piatto, tronco-cono e pestello), si riempie il tronco-cono, posizionato al centro del piatto, in due strati, compattati entrambi con 10 colpi. Sollevato manualmente lo stampo in direzione verticale, si aziona la tavola a scosse (Figura 3-29), che impartisce 10 colpi con una frequenza costante di circa uno al secondo, in accordo con la suddetta normativa. Al termine delle scosse si misura il diametro dell'impasto in due direzioni perpendicolari tra loro. Lo

spandimento si ottiene mediante la seguente equazione:

$$\text{Spandimento}[\%] = 100 \cdot \frac{d_m - d}{d}$$

d_m = media tra i due valori di diametro misurati e d = diametro inferiore del cono (70 mm).



Figura 3-28 – Tavola a scosse

Figura 3-29 – Procedura per la determinazione del diametro di spandimento (sopra: pasta, sotto: malta)

3.9 PROVE MECCANICHE

3.9.1 Resistenza a Flessione

La resistenza a flessione è stata valutata con la prova di flessione su tre punti (three-point bending test) utilizzando una macchina idraulica universale (*INSTRON 1273*). I provini prismatici sono stati posizionati sotto la pressa (Figura 3-30). La prova è stata condotta in accordo alla norma UNI EN 196-1.

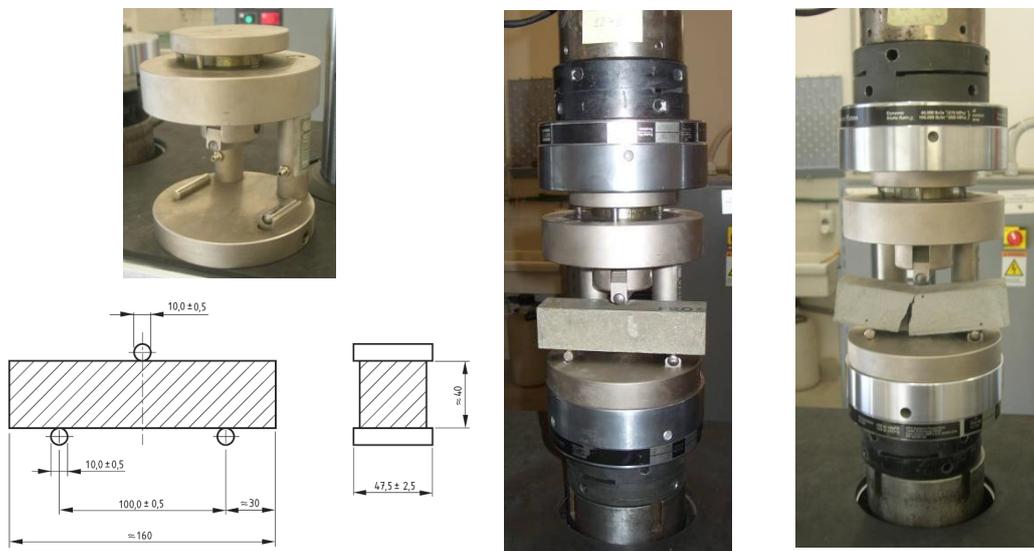


Figura 3-30 - Comprimitore per la prova a flessione (sinistra) e prova per la determinazione della resistenza a flessione di un provino di pasta cementizia (destra)

3.9.2 Resistenza a Compressione

La resistenza a compressione è stata misurata, tramite la stessa strumentazione, sui due monconi ottenuti dalla prova di flessione, in accordo alla UNI EN 196-1 (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**). La resistenza a compressione dei provini è stata calcolata come segue:

$$R_c = \frac{F_c}{1600}$$

R_c = resistenza a compressione [MPa];

F_c = carico massimo a rottura [N];

1600 = area su cui agisce la forza (40 mm × 40 mm) [mm²].

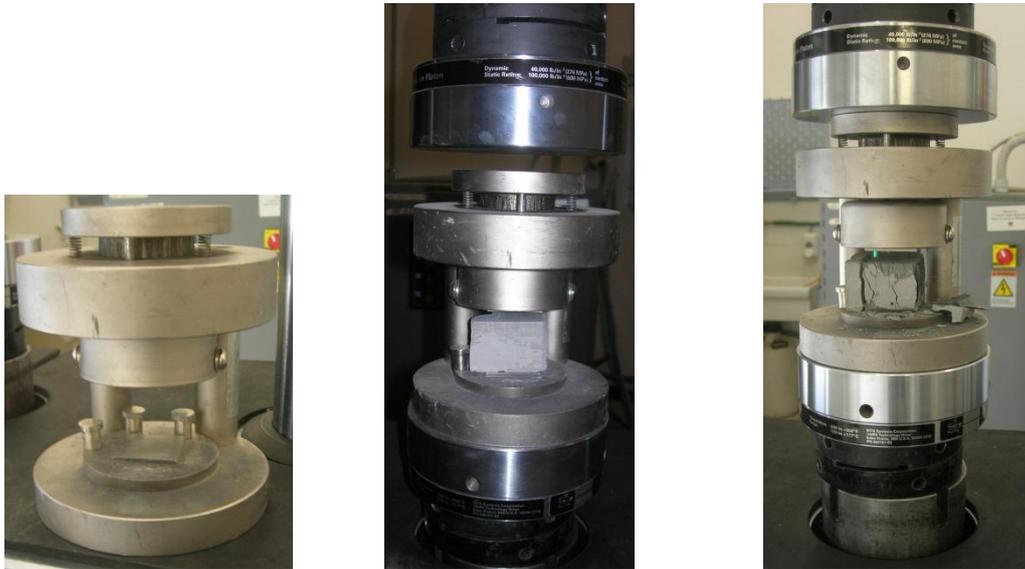


Figura 3-31 - Comprimitore per la prova a compressione (sinistra) e prova per la determinazione della resistenza a compressione di un provino di pasta cementizia (destra)

3.9.3 Resistenza a trazione diretta

Le prove di trazione diretta sono state effettuate presso Materials Laboratory della SUPSI (Lugano-Svizzera) utilizzando una "Material testing machine Zwick-Roell Z50 data sheet" (Figura 3-32) fissando come carico massimo 50kN e velocità della prova 600mm/min.

3.9.4 Prove dinamiche con le barre di Hopkinson Modificate

Tutti i test dinamici sono stati condotti presso il DynaMat Laboratory dell'Università di Lugano (SUPSI-University of Applied Sciences of Southern Switzerland).

3.9.4.1 Carotatura dei provini

Dopo aver stagionato per 28 giorni i provini in acqua, secondo la norma UNI EN 196-1, sono state carotate dagli stessi dei piccoli cilindri aventi un diametro di 20mm per un'altezza pari a 40mm mediante una carotatrice (Figura 3-33). Una volta carotati i provini ottenuti sono stati tagliati in due parti uguali per ottenere dei provini cilindrici aventi h/d pari a 1 (d=20mm e h=20mm).



Figura 3-32 – Macchina per test sui materiali “Zwick/Roell Z50 data sheet “(sx); provino prima e dopo la prova (dx).



Figura 3-33 – Carotatrice (in alto a dx) e operazioni di carotaggio dei provini.

3.9.4.2 Attacco dei provini alle barre mediante resina epossidica

Per ancorare i provini cilindrici ottenuti alle barre di Hopkinson si utilizza una resina epossidica senza solventi (Concresive 1402 – BASF CC) che può essere usata anche a basse temperature. Questa resina è bicomponente costituita da una parte A (bianca) e una B (nera) che devono essere mescolate in rapporto 3:1 (A:B) solo al momento dell'utilizzo verificando che non ci sia aria intrappolata (Figura 3-34). Le caratteristiche della resina sono riportate in Tabella 3.12 .



Figura 3-34 – Resina epossidica: due componenti (sx), miscela finale (dx).

Tabella 3.12 – Caratteristiche meccaniche della resina epossidica

	Giorni	1	3	7
Resistenza a flessione (N/mm²) a temperatura:				
+ 7°C		-	28	44
+ 22°C		46	49	50
+ 35°C		49	51	52
Resistenza a compressione (N/mm²) a temperatura:				
+ 7°C		15	54	70
+ 22°C		51	69	75
+ 35°C		75	77	81

Una volta preparata la resina, si procede alla pulizia e lisciatura delle superfici dei provini e successivamente si incollano alle barre come si può vedere in Figura 3-35. Attaccati i provini alla macchina, si deve attendere almeno 16 ore prima di eseguire la prova per consentire alla resina di finire la presa ed assicurare un ancoraggio solido.



Figura 3-35 – Incollaggio dei provini alle barre.

3.9.4.3 Prove dinamiche con le Barre di Hopkinson modificate

Il test con la MHB (Modified Hopkinson Bars) (Figura 3-36) viene eseguito come segue:

1. in primo luogo viene bloccata la barra al fine di ottenere due parti completamente indipendenti. Questo dispositivo di blocco (Figura 3-37) è stato progettato con un bullone fragile, al fine di permettere, una volta rotto, una istantanea propagazione dell'onda;



Figura 3-36 - DynaMat Laboratory: set-up for la misurazione della resistenza a trazione ad alte velocità di deformazione



Figura 3-37 – Dispositivo di blocco

- in secondo luogo grazie ad un martinetto idraulico (Figura 3-38) viene tirata la barra d'acciaio portandola in uno stato di pretensione. A questa forza si oppone il dispositivo di blocco, mantenendo, quindi, una parte della barra completamente scarica;



Figura 3-38 – Martinetti idraulici

- l'ultima operazione è la rottura del bullone fragile. Questa genera un impulso meccanico di 40ms che porta il provino a rottura (Figura 3-39).

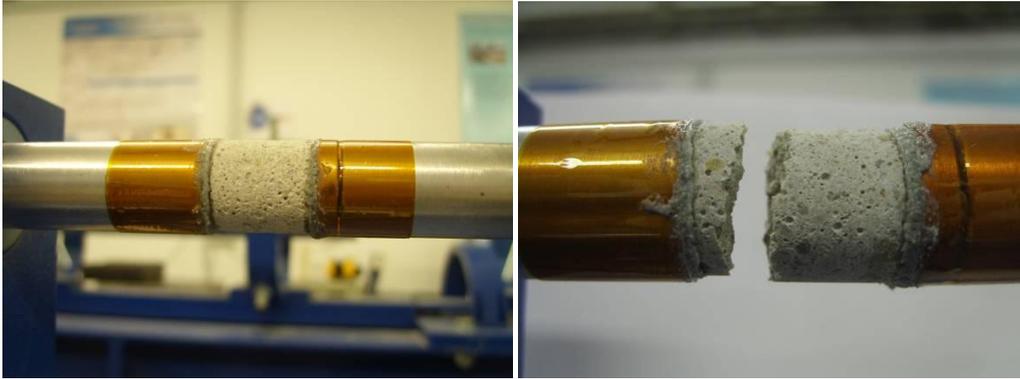


Figura 3-39 – Provino prima e dopo il carico impulsivo.

3.10 PROVE ELETTRICHE

Nelle prove elettriche sono stati sottoposti i provini di pasta e malta, allo stato WET, WET/DRY e DRY alle varie stagionature, a cicli di carico/scarico registrando le conseguenti variazioni di resistenza elettrica mostrate dal materiale. Successivamente questi valori sono stati trasformati in termini di resistività elettrica, in quanto, essendo essa indipendente dal numero e dalla disposizione degli elettrodi e dallo strumento utilizzato, è stato così possibile confrontare tra loro tutti i risultati registrati.

La resistività ρ è correlata alla resistenza R attraverso l'espressione:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L}$$

ρ = resistività statica misurata in ohm per unità di lunghezza ($\Omega \cdot \text{cm}$)

R = resistenza elettrica di un campione specifico di materiale (Ω),

L = distanza dei punti tra i quali è misurata la tensione (cm), pari a 4.0 cm sia per la configurazione a 2 che a 4 elettrodi.

S = area della sezione dell'elettrodo, immersa nella matrice, esposta al passaggio della corrente (cm^2), pari a circa $4.0 \times 4.0 = 16\text{cm}^2$ per gli elettrodi in rete inox e $1.5 \times 3.0 = 4.5\text{cm}^2$ per quelli in rame e $[(0.12)^2 \cdot \pi / 4] \cdot 3 = 0.034 \text{ cm}^2$.

Ne consegue che i fattori correttivi per i quali si deve moltiplicare la resistenza per ottenere la resistività sono rispettivamente 4.0 per la configurazione a due elettrodi con le retine, 0.0085 con i fili e 1.125 per quella a quattro elettrodi con le piattine in rame.

3.10.1 Misura della Resistività Elettrica mediante Conduttimetro

Il conduttimetro digitale usato per le misure di conducibilità sui provini in pasta cementizia e malta cementizia è un *Amel - 160* (Figura 3-40).



Figura 3-40 – Conduttimetro digitale Amel160.

La flessibilità e la praticità dello strumento sono garantite da un sistema di controllo con microprocessore. Tutte le funzioni più complesse (taratura, selezione della scala di misura, calcolo del coefficiente di variazione, compensazione di temperatura) sono automatizzate e controllate dall'unità centrale rendendo agevole, rapida e priva di errori la misura, anche in condizioni critiche. Lo strumento dispone comunque di comandi manuali e può essere utilizzato facilmente per misure saltuarie o per scopi didattici.

Il Mod.160 è uno strumento di precisione costruito interamente con componenti di classe professionale adatto a misure di conducibilità specifica e temperatura di soluzioni per tutte le applicazioni elettrochimiche di ricerca, controllo e monitoraggio. La lettura della conducibilità (espressa in Siemens) avviene direttamente su di un visualizzatore a 4 cifre nel campo $1.999 \text{ S} \div 1.999 \mu\text{S}$, garantendo la possibilità di apprezzare variazioni anche minime dei valori letti. Un circuito di misura separato fornisce l'indicazione della temperatura nel campo $0\text{-}100^\circ\text{C}$ con risoluzione di 0.1°C ed una precisione di 0.5°C . Il sensore di temperatura può essere indifferentemente una classica sonda Pt-100 oppure il proba termometrico Amel Mod.TC-100. La misura della temperatura consente la compensazione automatica delle letture di conducibilità rispetto ad una temperatura di riferimento fissata dall'operatore, ma può essere utilizzata anche indipendentemente: a

tale scopo è stato previsto un visualizzatore separato che fornisce continuamente il dato di temperatura.

L'opzione "AUTO RANGING" fa sì che lo strumento adegui automaticamente la sua scala di misura alla situazione reale richiesta dalla soluzione per ottenere una lettura con la più ampia risoluzione possibile. Sono in questo modo evitate misurazioni fuori scala o letture su scale inadeguate con conseguente perdita di precisione. Se richiesto è possibile selezionare manualmente la scala desiderata. Lo strumento prevede la possibilità d'impostare in anticipo l'esatto valore della costante della cella utilizzata, consentendo poi la lettura diretta della conducibilità specifica senza necessità di aggiustamenti di scala o correzioni a posteriori.

La lettura della conducibilità può avvenire alla reale temperatura della soluzione oppure lo strumento è in grado di fornire il valore di conducibilità che la soluzione verrebbe ad avere ad una particolare temperatura di riferimento fissata dall'operatore. Lo strumento provvede ad una correzione continua delle eventuali differenze e variazioni di temperatura.

Tutti i valori letti (conducibilità e temperatura) sono altresì disponibili in forma numerica attraverso un'interfaccia seriale funzionante secondo gli standard RS-232. Questa opzione consente la stampa dei valori letti direttamente su di una stampante ad aghi oppure l'invio dei dati numerici relativi alla misura in corso ad un personal computer per poterne ricavare grafici o per effettuare un'elaborazione dei dati stessi. La velocità d'invio dei dati dal Mod.160 è prefissabile in un ampio intervallo consentendo così di adattarsi ai dispositivi più svariati. Anche la velocità di trasmissione (baud rate) può essere programmata direttamente dalla tastiera dello strumento: tutte le velocità più comunemente usate dallo standard RS-232 sono state implementate.

Il conduttimetro emette un flusso di corrente a 1000Hz, crea una d.d.p. tra gli elettrodi interni e misura direttamente la conducibilità del materiale, che verrà successivamente trasformata in resistenza tramite calcolo.

I provini in pasta e malta cementizia sono stati sottoposti a cicli di carico, utilizzando la configurazione a 4 e 2 elettrodi.

3.10.2 Misura della Resistività Elettrica in Corrente Continua

Fanno parte di un unico strumento di misura (Fig. 2.15): il galvanostato emette un flusso di corrente continua all'interno del provino sfruttando gli elettrodi esterni, con valori che vanno da 0mA a 0.1mA, passando per dieci intervalli di 0.01mA ciascuno; ad ogni intervallo il potenziostato misura la d.d.p. tra gli elettrodi interni, dalla quale è possibile ricavare la resistenza.



Figura 3-41 – Galvanostato e potenziostato.

3.10.3 Misura della Resistenza Elettrica mediante Multimetro

Il multimetro (o analizzatore universale) è uno strumento di misura delle grandezze elettriche che consente, con l'impiego di commutatori dei circuiti di misura e la disponibilità di diverse scale, il rilievo di grandezze di natura diversa, quali la tensione, la corrente in continua o alternata, i valori di resistenza e capacità.

Sostanzialmente la misura di molte grandezze elettriche si riconduce a quella della tensione, pertanto il funzionamento fondamentale di un multimetro è riconducibile a quello di un voltmetro; la corrente è misurata dalla caduta di tensione su una resistenza nota, mentre per resistenze e capacità si richiedono circuiti elettrici o elettronici che possono essere facilmente inseriti nell'ambito del medesimo strumento.

Le versioni più recenti dei multimetri sono a lettura digitale e sono dotate di dispositivi elettronici, eventualmente controllate con microprocessore, che consentono la ricerca automatica dei range di misura e risultano molto flessibili, sia per l'impiego nei

laboratori che nell'industria. Per effettuare le misure di resistenza sui provini in pasta e malta cementizia è stato utilizzato un multimetro della *Keithley, modello 2001* (Figura 3-42), impostato in corrente continua (10 μ A) e voltaggio pari a 100 k Ω \pm 100m Ω .



Figura 3-42 - Multimetro digitale Keithley 2001

Le prove sono state svolte su provini di paste e malte, utilizzando due tipi di configurazione: due e quattro elettrodi.

3.10.4 Misura della Resistività Elettrica mediante Impedenza ad Elettrodo

In questa indagine si è ritenuto opportuno studiare anche l'impedenza dei materiali cementizi rinforzati con i nanotubi in carbonio al variare della frequenza e ad alta frequenza (20000Hz). L'impedenza è descritta matematicamente da un numero complesso, la cui parte reale rappresenta il fenomeno dissipativo e corrisponde alla resistenza elettrica (R o Z') e la parte immaginaria, detta reattanza (Z''), è associata a fenomeni energetici di accumulo (ossia ostacola il passaggio di corrente senza però dissipare potenza). Il modulo dell'impedenza corrisponde quindi alla radice della somma dei quadrati della sua parte reale e immaginaria:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

Per le misure d'impedenza è stata utilizzata una *Solartron SI 1280*, unitamente al software di elaborazione dei dati "*Z-plot*" (Figura 3-43), tramite cui sono stati effettuati sia gli spettri di impedenza (EIS) su provini scarichi e carichi, variando la frequenza da 1 a 20000 Hz, sia misure d'impedenza su provini sottoposti a cicli di carico, mantenendo la frequenza a 20000 Hz. Le molte funzioni del software "*Z-plot*" danno la possibilità, al termine della misurazione, di ottenere grafici in cui, per esempio, in ascissa è riportato il tempo della prova, e in ordinata è i valori del |Z|, di Z' o di Z''.

Le prove sono state svolte su malte e paste cementizie, utilizzando ancora 2 tipi di configurazione: 2 e 4 elettrodi.



Figura 3-43 - Strumentazione per la misura della resistenza elettrica mediante impedenza ad elettrodo.

BIBLIOGRAFIA

- Amnon Katz, Arnon Bentur, “Effect of matrix composition on the aging of FRC”, (2003), Cement and Concrete Composites, Volume 17 (2), Pages 87-97.
- Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., Rantell, T., “Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application”, (2002), Accounts of Chemical Research, 35(12),1008-1017.
- Asokan P., Osmani M. and Price A.D.F., “Assessing the recycling potential of glass fibre reinforced plastic waste in concrete and cement composites”, (2009), Journal of Cleaner Production 17, Pages 821-829.
- Banthia, N., “Fiber Reinforced Concrete”, (1995), Materials Journal 92(1) pages:48-57
- Billington SL, “Damage-tolerant cement-based materials for performance-based earthquake engineering design: research needs”, (2004), Fracture mechanics of concrete structures. Aedificatio Publishers, Germany, Pages 53-60.
- Byung-Wan J, Seung-Kook P, Cheol-Hwan K, “Mechanical properties of polyester polymer concrete using recycled polyethylene terephthalate”, (2006) , ACI Struct 103(2), pages 219-225.
- Colin D. Johnston, “Steel fibre-reinforced concrete, present and future in engineering construction”, (1982), Composites, Volume 13 (2) Pages 113-121.
- Douglas K. S., Billington S. L., “Strain rate dependence of HPCFRCC cylinders in monotonic tension”, (2011), Materials and Structures 44, Pages 391-40

- Douglas KS, Billington SL, “Rate dependence in high-performance fiber-reinforced cement-based composites for seismic applications”, (2005), Proceedings of the 5th international conference on construction materials, ConMat05, Vancouver, BC.
- Dyer TD, Dhir KR, “Chemical reactions of glass cullet used as cement Component”, (2001), *J Mater Civ. Eng.*, pages 412–417.
- Edie D. D., “The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers”, (1998), *Carbon*, Volume 36 (4), Pages 345-362.
- F. Tittarelli and G. Moriconi, “Use of GRP industrial by-products in cement based composites”, (2010), *Cement and Concrete Composites* 32, pages. 219 – 225.
- Hai Qiu, Manabu Enoki, Yoshiaki Kawaguchi, Teruo Kishi, “A model for the static fracture toughness of ductile structural steel”, (2002), *Engineering Fracture Mechanics*, Volume 70 (5), Pages 599-609.
- Henrik S. and Tine A., “Evaluation of crack width in FRC with conventional reinforcement”, *Cement and Concrete Composites* Volume 14 (2) Pages 143-154 -Special Issue on Micromechanics of Failure in Cementitious Composites.
- Jean-Louis Granju, Sana Ullah Balouch, “Corrosion of steel fiber reinforced concrete from the cracks”, (2005), *Cement and Concrete Research*, Volume 35 (3), Pages 572-577.
- José-Yacam, M., Miki-Yoshida, M., Rendon, L., Santiesteban, J.G., “Catalytic grown of carbon microtubules with fullerene structure”, (1993), *Applied Physics Letters.*, 62, 657-660.
- Journet, C., Bernier, P., “Production of carbon nanotubes”, (1998), *Applied Physics A*, 67(1), 1-9.
- Jun Zhang, Henrik Stang, Victor C. Li, “Crack bridging model for fiber reinforced concrete under fatigue tension”, (2001), *International Journal of Fatigue*, Volume 23. Pages 655-670.
- Kelderman H., “Recycling manager Europe thermosets, after almost 10 years”, (14 November 2000), Conference of the European alliance for SMC, Brussels.
- Kou SC, Lee G, Poon CS, Lai WL, “Properties of lightweight aggregate concrete prepared with PVC granules derived from scraped PVC pipes”, (2009), *Waste Manag* 29, pages 621–628.
- Li VC, “A review of the material and its applications engineered”, (2003), *Cementitious Composites (ECC. J Adv Concr. Technol.)* 1(3) Pages 215-230.
- Malhotra VM., “Concrete technology for sustainable development”, (2003), In: Proceedings of the two-day international seminar on “sustainable development in cement and concrete industries”, Milan, Italy, pages.17–18.
- Mann, S., “Nanotechnology and construction”, nanoforum.org (European Nanotechnology Gateway.
- Naaman AE, Reinhardt HW, “Fourth international workshop on high performance fiber reinforced cement composites(HPFRCC4)”, (2003), Ann Arbor, USA. RILEM Publications, France.
- Naik TR., “Sustainability of the cement and concrete industries”, (2007), In: Chun Y-M et al., editors. *Sustainable construction materials and technologies*. Leiden, pages. 19–25.
- Popov, V.N., “Carbon nanotubes: properties and application”, (2004), *Materials Science and Engineering*, 43(3) 61-102.

- Qian, D., Dickey, E.C., Andrews, R., Rantell, T., “Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites”, (2000) – *Appl. Phys. Lett.*, 76(20), 2868-70.
- Ramesh K. and D. R. Seshu, M. Prabhakar, “Constitutive behaviour of confined fibre reinforced concrete under axial compression”, (2003), *Cement and Concrete Composites* 25, pages 343-350.
- Reis J. M. L., Ferreira A. J. M., “A contribution to the study of the fracture energy of polymer concrete and fiber reinforced polymer concrete”, (2004), *Polymer Testing*, Volume 23 (4), Pages 437-440.
- Sandler, J.K.W., Pegel, S., Cadek, M., Gojny, F., van Es, M., Lohmar, J., Blau, W.J., Schulte, K., Windle, A.H., and Shaffer, M.S.P., “A comparative study of melt spun polyamide-12 fibers reinforced with carbon nanotubes and nanofibres”, (2004), *Polymer*, 45(6), 2001–2015.
- Schwarz N, Cam H, Neithalath N., “Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash”, (2008), *Cem Concr Compos* 30(6), pages 486-496.
- Sglavo V., Prezzi P. and Green, D., “ In situ observation of crack propagation in ESP (engineered stress profile) glass”, (2007), *Engineering Fracture Mechanics* Volume 74 (9) Pages 1383-1398.
- Smitherman, D.V., “Space Elevators: An Advanced Earth-Space Infrastructure for the New Millenium”, (2000) – NASA.
- Stéphane Pompidou, Jacques Lamon, “Analysis of crack deviation in matrix composites and multilayers based on the Cook and Gordon mechanism”, (2007), *Composites Science and Technology*, Volume 67 (10),Pages 2052-2060.
- Tittarelli F, Moriconi G., “Re-use of GRP industrial waste in cementitious Products”, (2005), In: Dhir Ravindra K., Halliday Judith E., Csetenyi Erika., editors. *Proceedings of the international conference “global construction: ultimate concrete opportunities”*, Young researcher’s forum. London (United Kingdom): Thomas Telford Publishing, pages 153–164.
- U.S. Army Engineers Research and Development Center, “Designing carbon Nanotube-Based Construction Materials”, (2005) – Ongoing Research Report.
- Wagner, H.D., Lourie, O., Feldman Y. et al., “Stress-induced fragmentation of multi-walled carbon nanotubes in a polymer matrix”, (1998), *Appl. Phys. Lett.*, 72(2), 188-90.
- William A. Cordon, “History of Concrete”, (1974), *Special Publication* 46, pages 167-176.
- Yazoghli Marzouka O, Dheillya RM, Queneudec M., “Valorization of postconsumer waste plastic in cementitious concrete composites”, (2007), *Waste Manag* 27(2), pages 310-318.
- Zhao S., “Microstructure and properties of styrene acrylate polymer cement concrete”, (1995), *Heron* 40(4), pages 263–284.

Capitolo 4 *PROVE ALLO STATO FRESCO E MECCANICHE*

4.1 INTRODUZIONE

Nel seguente capitolo verranno illustrati e commentati i risultati ottenuti dalle prove sugli impasti allo stato fresco, diametro di spandimento e massa volumica, e delle prove meccaniche. I risultati saranno suddivisi in funzione del tipo di impasto (paste o malte), dosaggio di nanotubi, metodo di dispersione, tempo e modo di stagionatura. In proposito si ricorda che i provini stagionati in condizioni WET si riferiscono a quei campioni che hanno trascorso tutto il tempo, dopo lo scassero, in acqua; i provini in condizioni DRY, invece, sono relativi ai campioni che dopo essere stati in vasca nelle 24h antecedenti la prova sono stati essiccati in forno.

4.2 PROVE ALLO STATO FRESCO

4.2.1 Spandimento

Al termine della miscelazione, ma prima di gettare entro cassero, si è valutato lo spandimento tramite la tavola a scosse (Figura 4-1). Tale prova ha permesso di dosare correttamente l'additivo superfluidificante negli impasti confezionati secondo il metodo di dispersione tramite sola sonicazione (D1). Infatti, in accordo alle specifiche prefissate, si era prefissato il raggiungimento di un spandimento pari a 230mm, indipendentemente dalla percentuale di nanotubi aggiunta all'impasto a parità di rapporto $a/c = 0.4$. Variando il rapporto a/c , ossia aumentandolo fino a 0.6, si è eliminato l'additivo superfluidificante e, indipendentemente dal metodo di dispersione utilizzato si sono ottenuti valori dello spandimento comunque superiori o tutt'al più uguali a 230mm. Gli impasti confezionati con la dispersione mediante tensioattivo (D3) ed un rapporto $a/c = 0.6$ evidenziano un decremento del diametro di spandimento all'aumentare della percentuale di nanotubi in carbonio nell'impasto. A parità di rapporto acqua cemento e senza utilizzare un additivo superfluidificante (potrebbe alterare la distribuzione dei CNTs nella matrice), questo fenomeno si spiega in relazione

all'elevata superficie specifica dei CNTs, la quale è responsabile della riduzione della lavorabilità degli impasti. Questa riduzione, del tutto attesa, non rappresenta un inconveniente in questa sede dal momento che mantenere costante la lavorabilità non è uno degli obiettivi di questa ricerca.

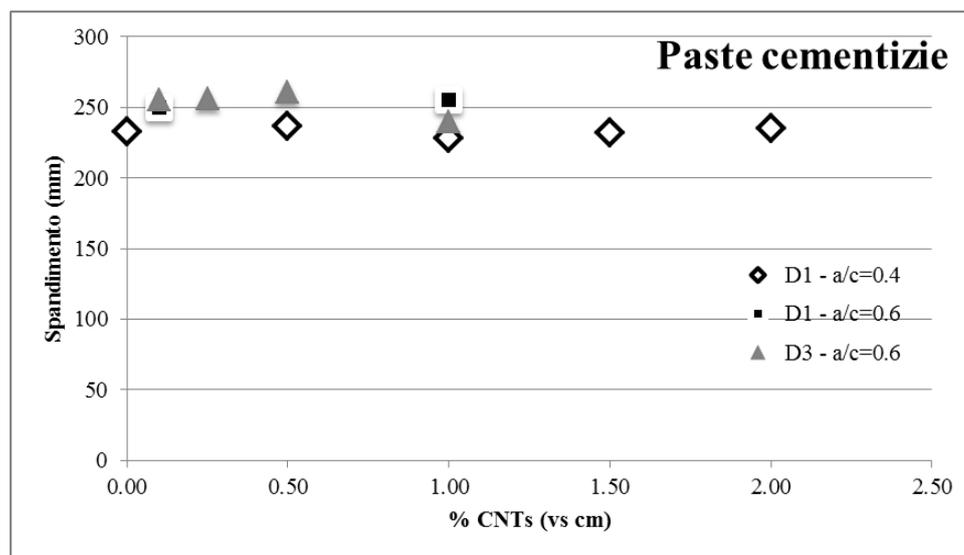


Figura 4-1 – Lavorabilità delle paste cementizie in funzione della percentuale di nanotubi aggiunta con due metodi di dispersione e due diversi rapporti a/c.

Considerazioni analoghe si possono fare per le malte cementizie (Figura 4-2), anche se in questo caso si nota chiaramente come disperdendo i nanotubi con il tensioattivo e non utilizzando l'additivo superfluidificante, pur aumentando il rapporto a/c, quando si utilizza un dosaggio di CNTs superiore all'1.0% rispetto alla massa del cemento, la lavorabilità diminuisce notevolmente. Gli impasti confezionati con 2.0% di nanotubi hanno uno spandimento pari a circa 150mm, con una perdita rispetto alla malta non rinforzata di circa 50mm, a causa sia dell'elevato dosaggio di nanorinforzo avente un'elevata superficie specifica, sia della sabbia la cui granulosità tende ad assorbire maggior quantitativo di acqua e di conseguenza la fluidità della miscela diminuisce.

Le malte fibrorinforzate sono state confezionate mantenendo costante il rapporto a/c pari a 0.5 e il rapporto sabbia/cemento pari a 2. Nella malta di riferimento è stato aggiunto 0.3% (vs cm) di additivo superfluidificante, mentre in quelle fibrorinforzate ne è stato aggiunto lo 0.5%. La sostituzione di parte della sabbia con la vetroresina (GRP) non ha ripercussioni in termini di lavorabilità, mentre l'aggiunta delle fibre di vetro (GF) riduce

lo spandimento (Figura 4-3). Infine, c'è una forte riduzione dello spandimento (-20%) per la miscela contenente vetroresina e 1.0% di CNTs, probabilmente a causa dell'elevata superficie specifica dei nanotubi.

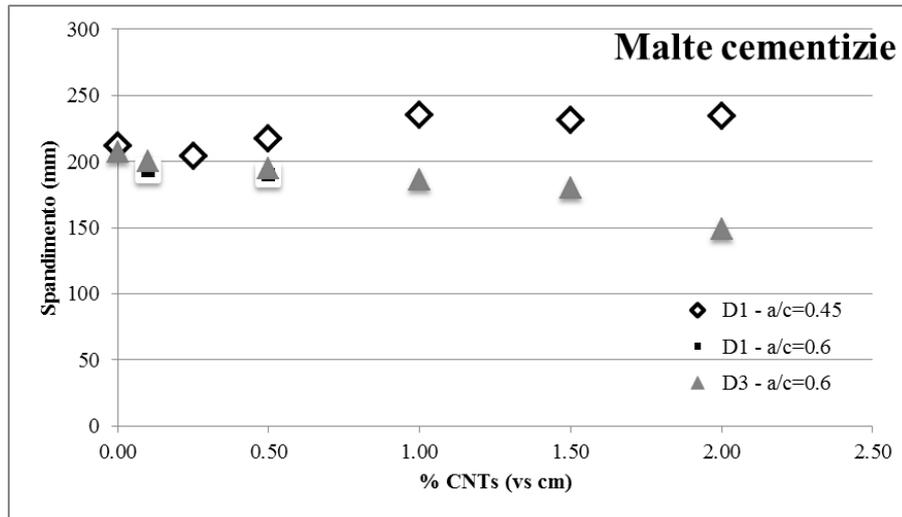


Figura 4-2 – Lavorabilità delle malte cementizie in funzione della percentuale di nanotubi aggiunta con due metodi di dispersione e due diversi rapporti a/c.

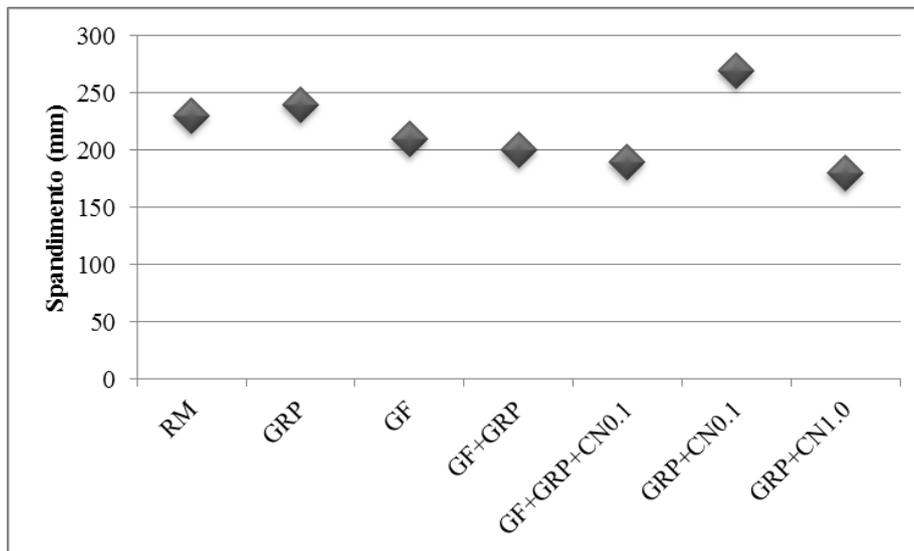


Figura 4-3 – Lavorabilità delle malte cementizie fibrorinforzate.

4.2.2 Massa volumica

La massa volumica allo stato fresco, in maniera analoga al diametro di spandimento, varia dal tipo di miscela, rapporto a/c, dosaggio di CNTs e tipo di dispersione.

Le paste cementizie (Figura 4-4) confezionate utilizzando come dispersione il bagno ad ultrasuoni hanno una massa volumica sostanzialmente indipendente dal dosaggio di CNTs. Questo risultato indica che l'aggiunta di nanotubi a questi impasti non genera alcun anomalo intrappolamento di aria. Ovviamente aumentando il rapporto a/c da 0.4 a 0.6 la massa volumica diminuisce, indipendentemente dal metodo di dispersione. Pertanto il dosaggio dell'antischiuma (TBP) risulta sufficiente per neutralizzare l'azione del tensioattivo che per sua natura tenderebbe ad inglobare aria all'interno degli impasti riducendo di fatto sia la massa volumica che le prestazioni meccaniche dei provini induriti. A tal proposito si riporta la stima percentuale del contenuto di aria degli impasti calcolata come rapporto tra la massa volumica stimata e quella effettivamente misurata nelle prove (Figura 4-5). Si nota che per gli impasti confezionati con il metodo di dispersione D1 non si registrano valori anomali ad eccezione della miscela con l'aggiunta del 10.0% di nanotubi, che, come già evidenziato, aveva una consistenza di plastilina per cui inevitabilmente all'interno si sono creati dei vuoti di aria. Per le paste confezionate con l'aggiunta di tensioattivo si registra un maggiore intrappolamento d'aria su valori al massimo che arrivano al 2.0% per cui entro gli standard accettabili.

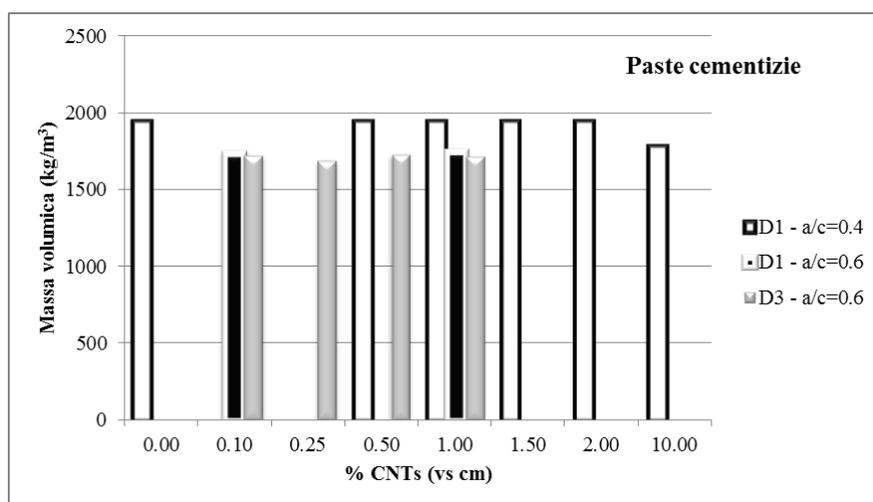


Figura 4-4 – Massa volumica delle paste cementizie in funzione della percentuale di nanotubi aggiunta con due metodi di dispersione e due diversi rapporti a/c.

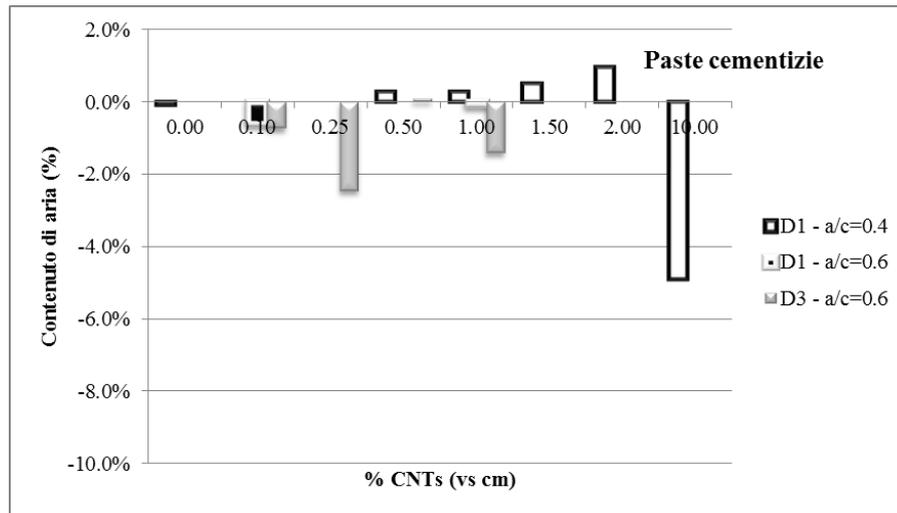


Figura 4-5 – Contenuto di aria intrappolata delle paste cementizie in funzione della percentuale di nanotubi aggiunta con due metodi di dispersione e due diversi rapporti a/c.

Le malte cementizie (Figura 4-6) confezionate secondo il metodo di dispersione D1, indipendentemente dal rapporto a/c non presentano penalizzazioni in termini di massa volumica. Diverse considerazioni invece si debbono fare per le miscele preparate con il tensioattivo. In questo caso, infatti, rispetto alla massa volumica della malta di riferimento, quella degli impasti con l'aggiunta di nanotubi e quindi del tensioattivo, diminuisce. Questi risultati sono imputabili ad una eccessiva presenza d'aria rimasta inglobata nell'conglomerato durante il confezionamento, probabilmente dovuta ad un dosaggio non sufficiente di TBP (antischiuma), e che non è stata eliminata nonostante la procedura di vibrazione a cui l'impasto è stato sottoposto.

A conferma di quanto affermato, è stato analizzato lo scostamento della massa volumica effettivamente misurata dalla massa volumica stimata, ossia la resa totale, risultante dal mix design dell'impasto (Figura 4-7), in modo da determinare il quantitativo percentuale di aria rimasta intrappolata nel conglomerato. Da questa analisi si evidenzia come le malte confezionate con il metodo D1, aggiungendo i nanotubi il contenuto d'aria diminuisce rispetto alla malta di riferimento. Le malte invece confezionate con il tensioattivo purtroppo presentano percentuali di aria intrappolata maggiori rispetto all'impasto di riferimento a conferma di quanto evidenziato sopra. Tali anomalie potranno comportare delle penalizzazioni sia in termini di resistenza meccanica che nei risultati ottenuti dalle prove elettriche.

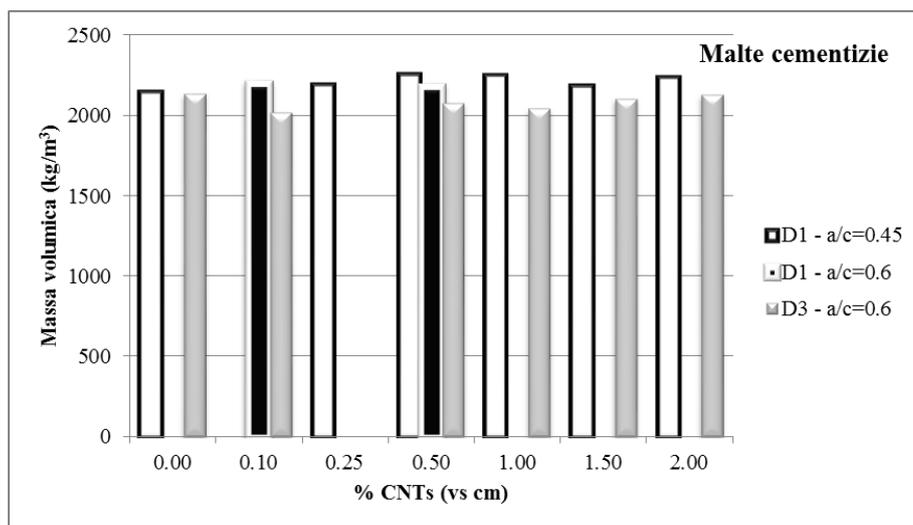


Figura 4-6 – Massa volumica delle malte cementizie in funzione della percentuale di nanotubi aggiunta con due metodi di dispersione e due diversi rapporti a/c.

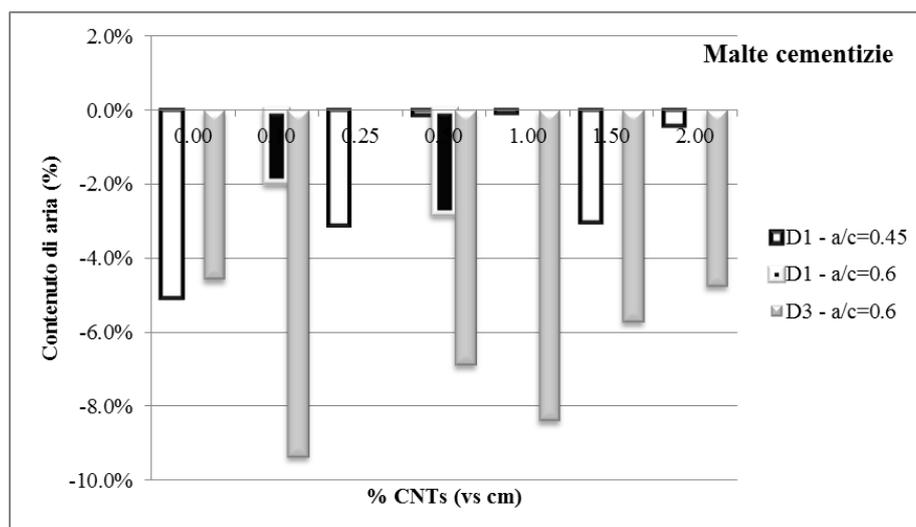


Figura 4-7 – Contenuto di aria intrappolata delle malte cementizie in funzione della percentuale di nanotubi aggiunta con due metodi di dispersione e due diversi rapporti a/c.

Per quanto concerne la massa volumica dei provini in malta fibrorinforzata si riportano i risultati in Figura 4-8. Si nota come i valori siano tutti simili indipendentemente dal sistema di rinforzo utilizzato, ad eccezione della malta con la sola vetroresina (GRP). Probabilmente la vetroresina genera un anomalo quantitativo di aria intrappolata e per diminuirli si è optato per l'utilizzo di un antischiuma (TBP). Grazie alla sua presenza,

tutte le successive miscele presentano valori di massa volumica in linea con quello della malta di riferimento (RM).

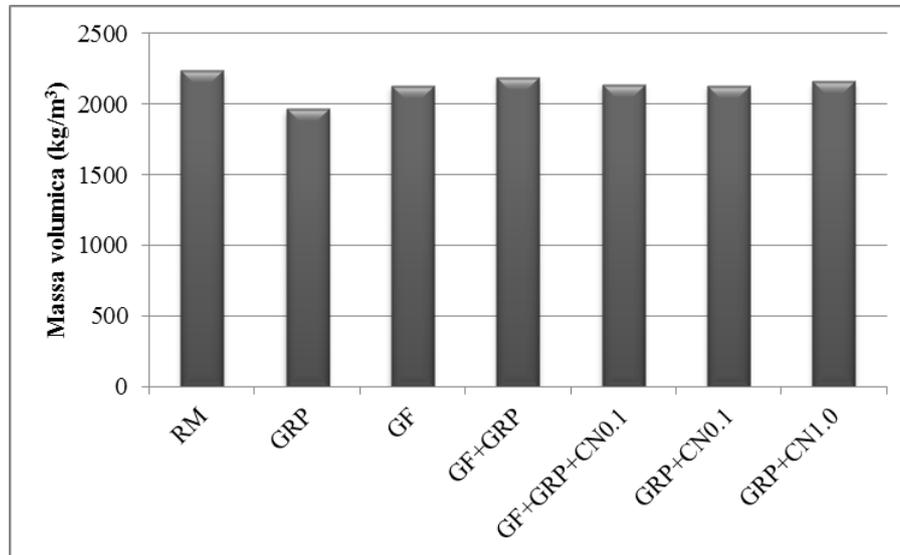


Figura 4-8 – Massa volumica delle malte cementizie fibrerinfornzate.

La sostituzione di parte della sabbia con la vetroresina (GRP) causa una diminuzione della massa volumica, rispetto a quella di riferimento di circa il 9.0%. L'aggiunta di sole fibre di vetro (corte e lunghe) comporta una leggera diminuzione della massa volumica rispetto all'impasto di riferimento pari a circa il 2.0%, mentre aggiungendo fibre di vetro e vetroresina (GF+GRP) per mantenere costante la massa volumica si è ricorsi all'impiego di un antischiuma per eliminare l'aria intrappolata con la vetroresina.

4.3 PROVE MECCANICHE

4.3.1 Prova di flessione

Si riportano i risultati ottenuti dalle prove di flessione (Figura 4-9) sia per gli impasti confezionati con i nanotubi che di quelli fibrerinfornzati. Per i nanocompositi i risultati sono suddivisi in funzione del tipo di miscela, dosaggio di nanotubi, metodo di dispersione e modo e tempo di maturazione.

4.3.1.1 Paste cementizie rinforzate con nanotubi in carbonio

Il comportamento dei provini a flessione si differenzia molto in funzione delle modalità di maturazione:

- WET permanenza in acqua fino al momento della prova;
- DRY permanenza in acqua fino a 24h prima della prova e poi in forno ventilato.



Figura 4-9 – Provini di pasta cementizia rinforzato con nanotubi in carbonio dopo rottura a flessione.

Le paste cementizie confezionate con rapporto $a/c=0.4$ e disperdendo i nanotubi mediante sola sonicazione, maturate in condizioni WET hanno sempre valori di resistenza a flessione più elevati rispetto a quelli della sola pasta di riferimento (Figura 4-10). Alle brevi stagionature negli impasti con la maggiore percentuale di nanotubi (1.5 e 2.0%) questo incremento della resistenza a flessione viene, tuttavia, mitigato - se non annullato - dall'effetto ritardante conseguente al rilevante dosaggio di additivo superfluidificante utilizzato. Infatti, per l'impasto con 1.5% non si è condotta la prova ad 1 giorno e per quello con il 2.0% si è potuto eseguire il test solo dopo 7 giorni. Per quanto concerne i provini maturati in condizioni DRY, la situazione che si presenta è completamente diversa (Figura 4-11). I campioni, una volta estratti dal forno, presentavano un quadro fessurativo diffuso (*map-cracking*), che probabilmente ha inficiato negativamente i risultati della prova. La resistenza a flessione, infatti, indipendentemente dalla presenza o meno di nanotubi, è drasticamente diminuita rispetto ai valori determinati in condizioni WET. Si rileva, inoltre, che essendo fessure di ampiezza seppur limitata, ma comunque visibili ad occhio nudo, i provini non potevano beneficiare dell'azione di "cucitura" derivante dalla presenza dei nanotubi (*crack-bridging*) come si è riscontrato anche dall'analisi delle superfici di frattura al SEM (Figura 4-12). Nella si vede chiaramente una fessura che attraversa la superficie

della matrice cementizia; come evidente, contrariamente a quanto trovato in letteratura, non è stato riscontrato alcun comportamento di crack-bridging da parte dei CNTs probabilmente a causa delle dimensioni della frattura stessa.

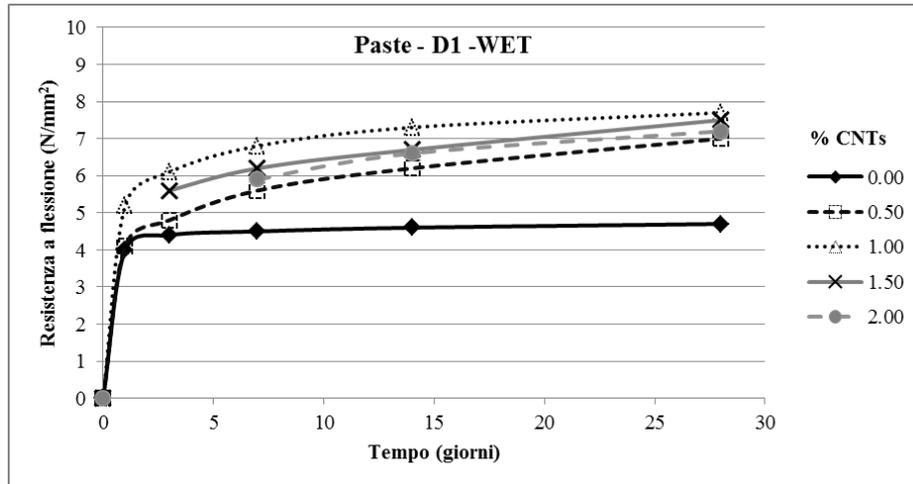


Figura 4-10 – Resistenza a flessione delle pasta cementizie confezionate con il metodo D1 in condizioni WET

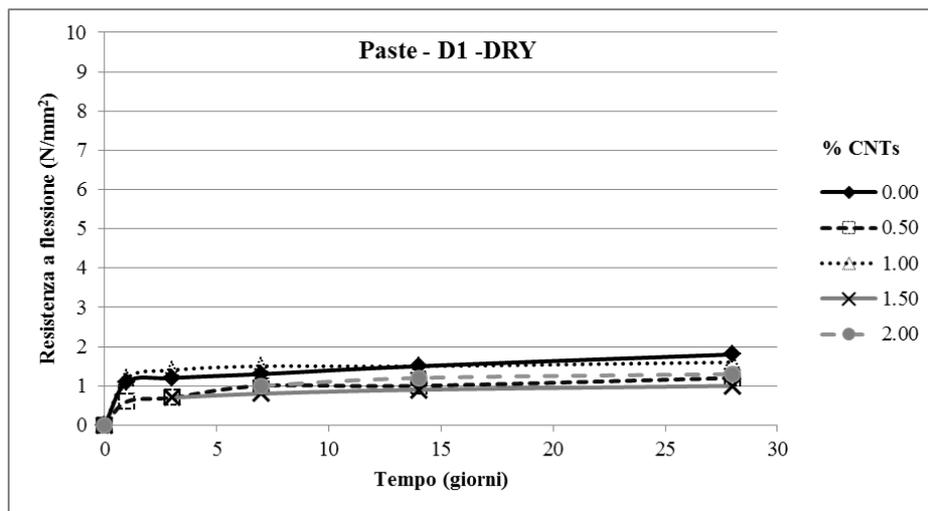


Figura 4-11 – Resistenza a flessione delle pasta cementizie confezionate con il metodo D1 in condizioni DRY

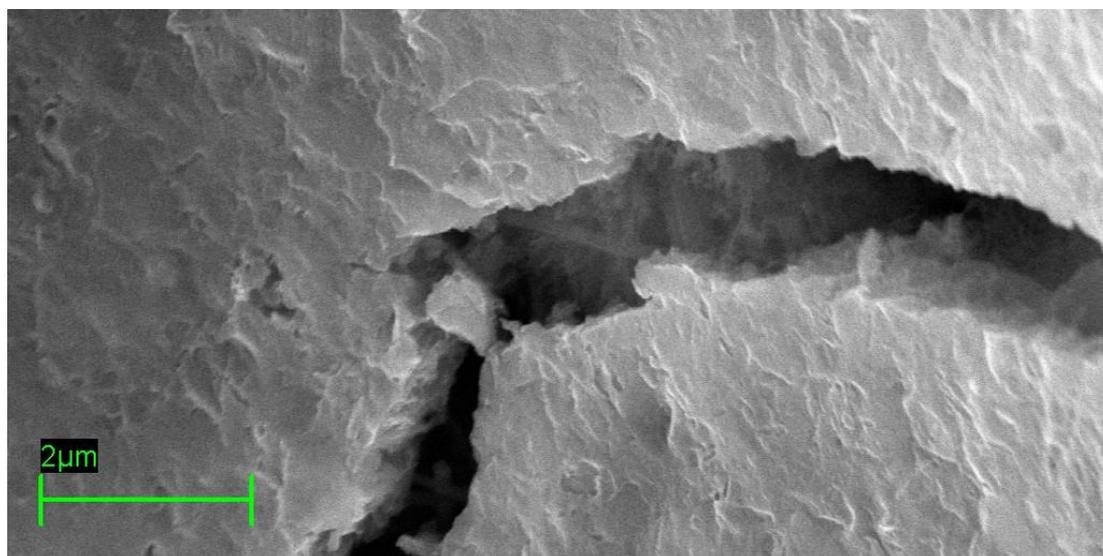


Figura 4-12 – Immagine SEM di una pasta cementizia con 1% CNTs: fessurazione della matrice cementizia [ingrandimento: 30000 X]

Fissando le condizioni di maturazione a 7 giorni, si riportano in Figura 4-13 i valori della resistenza a flessione ottenuti su paste cementizie confezionate con due diversi metodi di dispersione (D1= sonicazione; D3=tensioattivo), due rapporti a/c (0.4-0.6), diverse stagionature (WET-DRY) in funzione della percentuale di nanotubi aggiunta. A parità di rapporto a/c (=0.4) e metodo di dispersione (D1) si riconferma che la stagionatura in condizioni DRY crea una fessurazione diffusa nei provini che riduce drasticamente la loro resistenza a flessione. Mantenendo fisse le condizioni di maturazione (DRY) ed il rapporto a/c (=0.6) si nota come il metodo di dispersione D3, ossia mediante tensioattivo, generi un miglioramento delle prestazioni meccaniche. Infatti, i provini confezionati mediante D3 hanno una resistenza a flessione che aumenta all'aumentare del contenuto di CNTs; non solo, a seguito della stagionatura in forno, che di solito crea una fessurazione diffusa e una conseguente penalizzazione delle prestazioni meccaniche, tali provini hanno una resistenza a flessione maggiore rispetto a quelli stagionati in condizioni WET, con un rapporto a/c più elevato, ma dispersi con un metodo poco efficace. Le prestazioni meccaniche dei compositi cementizi rinforzati con i nanotubi sono fortemente influenzate dal grado di dispersione che si riesce a raggiungere all'interno della matrice. Infatti, solo se i CNTs sono distribuiti in maniera

omogenea nei provini, le prestazioni migliorano, altrimenti, se sono agglomerati in piccoli batuffoli, è stato dimostrato che non solo non migliorano, ma anzi peggiorano le caratteristiche delle miscele.

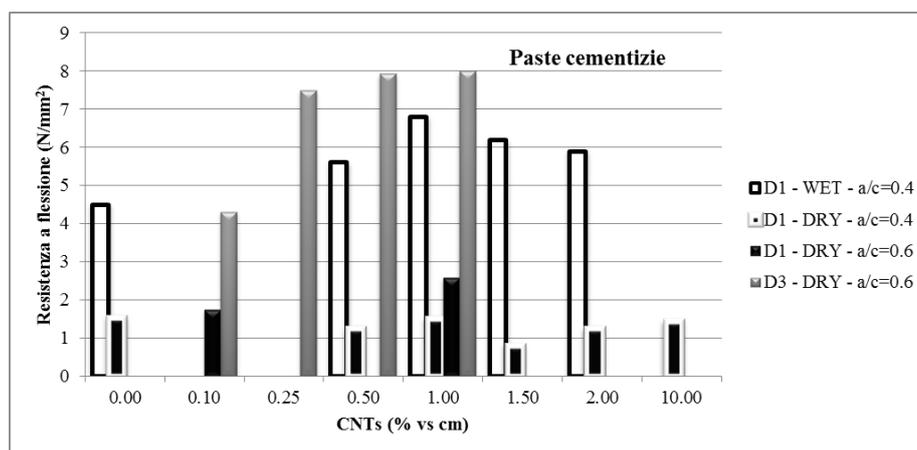


Figura 4-13 – Resistenza a flessione delle pasta cementizie dopo 7gg di stagionatura

4.3.1.2 Malte cementizie rinforzate con nanotubi in carbonio

Analogamente per le malte cementizie, fissate le condizioni di maturazione a 7 giorni, si riportano in Figura 4-14 i valori della resistenza a flessione ottenuti su compositi confezionati con due diversi metodi di dispersione (D1= sonicazione; D3=tensioattivo), due rapporti a/c (0.45-0.6), diverse stagionature (WET-DRY) in funzione della percentuale di nanotubi aggiunta. A parità di rapporto a/c (=0.45) e metodo di dispersione (D1) si riconferma che la stagionatura in condizioni DRY penalizza la resistenza anche se in questo caso è sicuramente meno pronunciata rispetto alle paste, in quanto l'aggiunta della sabbia mitiga l'effetto di ritiro creato dall'essiccamento in forno.

Mantenendo fisse le condizioni di maturazione (DRY) ed il rapporto a/c (=0.6) si nota che i valori di resistenza a flessione sono indipendenti dal metodo di dispersione e dalla percentuale di nanotubi aggiunti. In questo caso, a diversità rispetto a quanto riscontrato dall'analisi dei risultati ottenuti sulle paste, disperdendo i nanotubi mediante tensioattivo, non si registra alcun miglioramento in termini di resistenza a flessione. Probabilmente, l'eccessivo intrappolamento di aria negli impasti ha causato una penalizzazione delle prestazioni meccaniche.

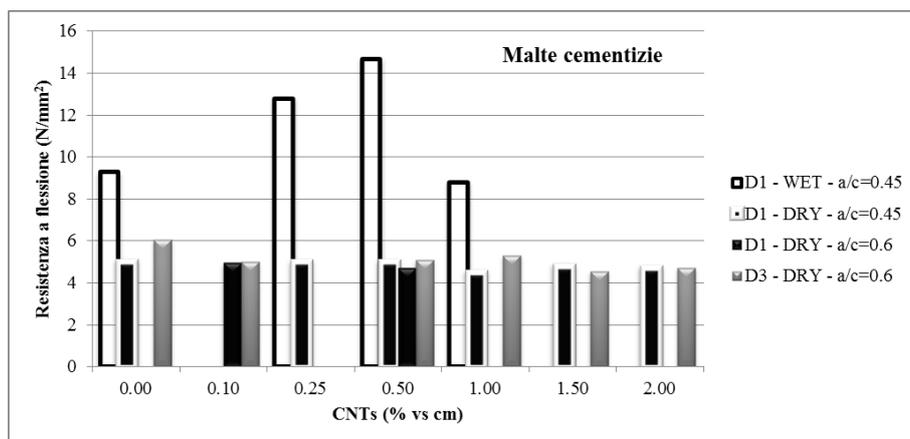


Figura 4-14 – Resistenza a flessione delle malte cementizie confezionate dopo 7gg di stagionatura

4.3.1.3 Malte cementizie fibrorinforzate

La resistenza a flessione (Figura 4-15) delle malte fibrorinforzate è stata valutata dopo 1, 7 e 28 giorni di stagionature in acqua (Figura 4-16). Tutti gli impasti, ad eccezione di quello con la sostituzione di parte della sabbia con la vetroresina, hanno dopo 28 giorni una resistenza a flessione di circa $9 \pm 0.5 \text{ N/mm}^2$. Gli impasti GRP hanno, dopo un giorno, valori di resistenza a flessione di circa il 40% in meno rispetto alla malta di riferimento; tale divario si attenua dopo 28 giorni riducendosi ad una penalizzazione del 28%.



Figura 4-15 – Provino di malta cementizia rinforzato con fibre di vetro dopo rottura a flessione

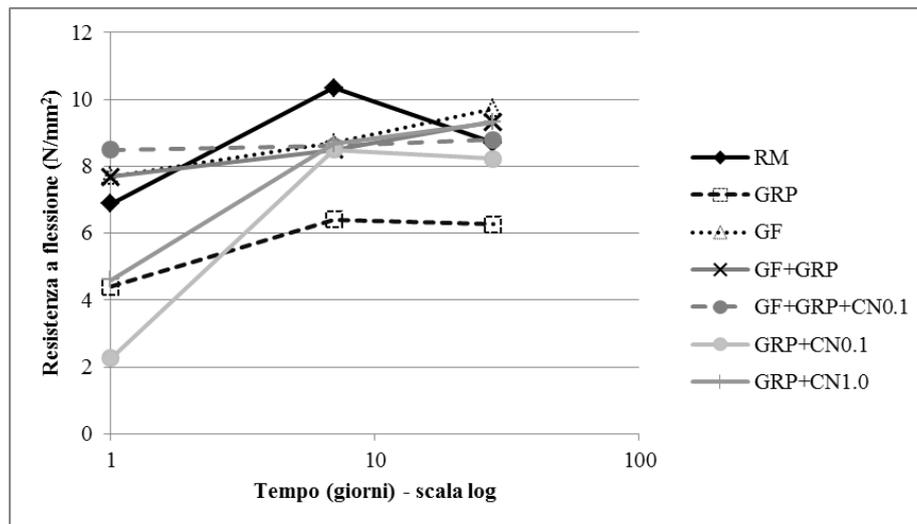


Figura 4-16 – Resistenza a flessione delle malte cementizie rinforzato con fibre in funzione del tempo.

Probabilmente, tali risultati sono dovuti sia per una minor resistenza di interfaccia tra le particelle di vetroresina e la matrice cementizia, sia per l'anomalo intrappolamento d'aria riscontrato nelle prove allo stato fresco. L'aggiunta delle fibre di vetro (GF), invece, aumenta la resistenza a flessione di circa il 12% in quanto il rinforzo fibroso migliora la duttilità del composito cementizio. Aggiungendo i nanotubi e la vetroresina (CN0.1% + GRP), eliminando le fibre di vetro, la resistenza a flessione diminuisce del 7.0% rispetto a quello con le fibre (GF+GRP+CN0.1%) e del 5.5% rispetto alla malta di riferimento. Inoltre un valore anomalo si registra dopo un giorno di maturazione in cui la resistenza a flessione misurata è pari a circa il 30% di quella di RM, probabilmente poiché l'impasto non era ancora sufficientemente indurito. Infine aumentando la percentuale di nanotubi fino allo 1.0% la resistenza a flessione aumenta fino ad attestarsi a valori di circa il 7% in più rispetto alla malta di riferimento dopo 28 giorni.

4.3.2 Prova di compressione

Si riportano i risultati ottenuti dalle prove di compressione (Figura 4-17) sia per gli impasti confezionati con i nanotubi che di quelli fibrorinforzati. Per i nanocompositi i risultati sono suddivisi in funzione del tipo di miscela, dosaggio di nanotubi, metodo di dispersione e modo e tempo di maturazione.

4.3.2.1 Paste cementizie rinforzate con nanotubi in carbonio

Il comportamento dei provini a compressione non è particolarmente influenzato dalle modalità di maturazione siano esse WET o DRY.



Figura 4-17 – Provini di malta cementizia rinforzato con nanotubi in carbonio dopo rottura a flessione.

Le prove di compressione hanno fornito risultati non influenzati dalle modalità di maturazione (Figura 4-18 e Figura 4-19): le micro fessure generate dall'asciugamento in forno sembrano non avere alcuna rilevanza su questa caratteristica prestazionale.

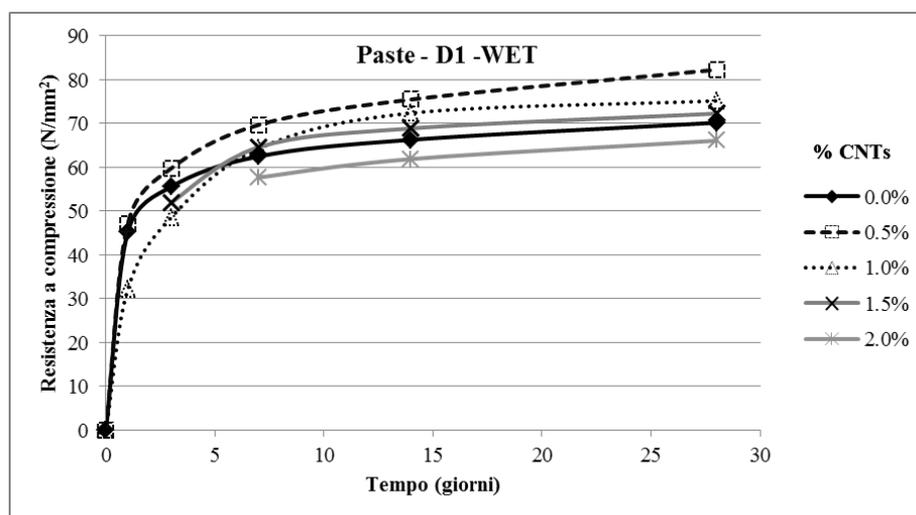


Figura 4-18 – Resistenza a compressione delle pasta cementizie confezionate con il metodo D1 in condizioni WET

I valori della resistenza a compressione dei provini con % di nanotubi dello 0.5 e 1 sono leggermente superiori rispetto a quelli della pasta di riferimento. Per i provini con l'1.5 e il 2% di CNTs, invece, prevale l'effetto ritardante causato dall'elevato dosaggio di

additivo. Pertanto, rispetto all'impasto di riferimento, i valori di resistenza a compressione delle paste con l'aggiunta di 1.5 e 2.0 % di CNTs sono inferiori alle brevi stagionature.

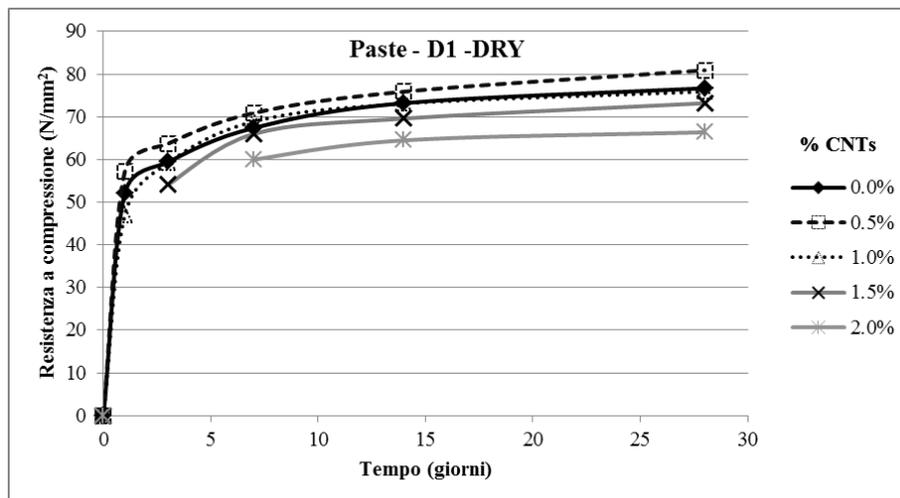


Figura 4-19 – Resistenza a compressione delle pasta cementizie confezionate con il metodo D1 in condizioni DRY

Fissando le condizioni di maturazione a 7 giorni, si riportano in Figura 4-20 i valori della resistenza a compressione ottenuti su paste cementizie confezionate con due diversi metodi di dispersione (D1=sonicazione; D3=tensioattivo), due rapporti a/c (0.4-0.6), diverse stagionature (WET-DRY) in funzione della percentuale di nanotubi aggiunta. A parità di rapporto a/c (=0.4) e metodo di dispersione (D1) si riconferma che il tipo di stagionatura non influenza i valori di resistenza a compressione in quanto la fessurazione diffusa che inficiava la prova a flessione non influenza invece i risultati a compressione.

Mantenendo fisse le condizioni di maturazione (DRY) ed il rapporto a/c (=0.6) si nota come il metodo di dispersione D3, ossia mediante tensioattivo, generi un miglioramento della resistenza a compressione. Infine, si evidenzia come inevitabilmente aumentando il rapporto a/c la resistenza a compressione diminuisca indipendentemente dal metodo di dispersione.

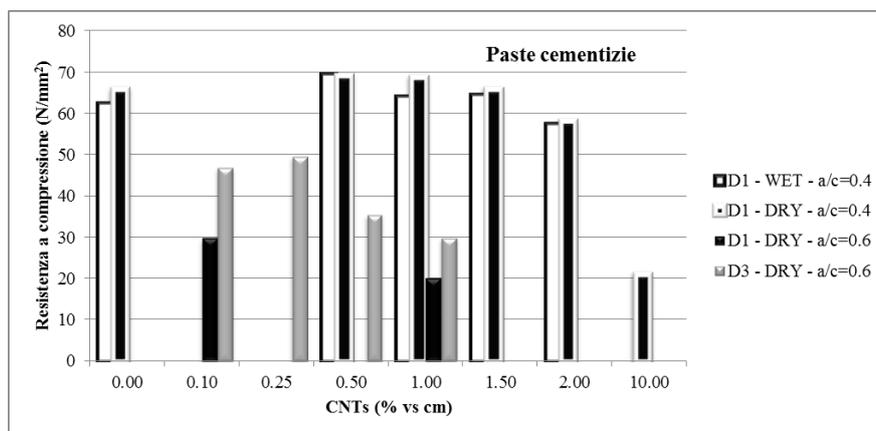


Figura 4-20 – Resistenza a compressione delle paste cementizie dopo 7gg di stagionatura

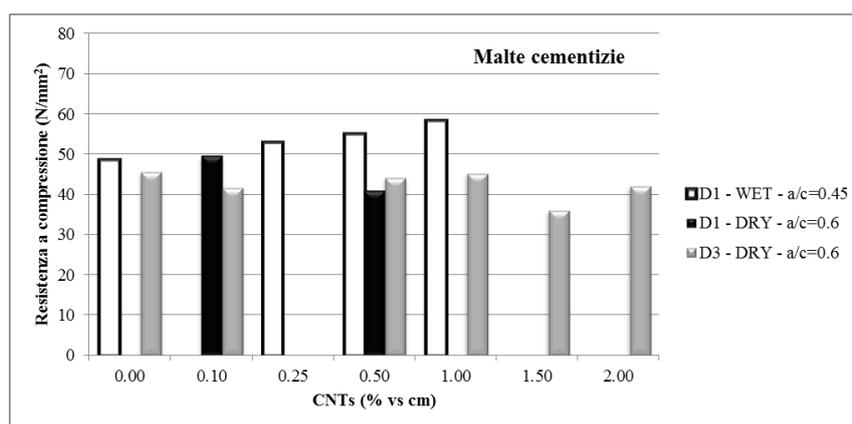


Figura 4-21 – Resistenza a compressione delle malte cementizie confezionate dopo 7gg di stagionatura

Mantenendo fisse le condizioni di maturazione (DRY) ed il rapporto a/c ($=0.6$) si nota che i valori di resistenza a compressione, come avveniva per la flessione, sono indipendenti dal metodo di dispersione e dalla percentuale di nanotubi aggiunti. Infatti, disperdendo i nanotubi mediante tensioattivo, non si registra alcun miglioramento in termini di resistenza a compressione, probabilmente sempre a causa dell'eccessivo intrappolamento di aria negli impasti.

4.3.2.2 Malte cementizie fibrorinforzate

La resistenza a compressione (Figura 4-22) delle malte fibrorinforzate è stata valutata dopo 1, 7 e 28 giorni di stagionature in acqua (Figura 4-23). Tutti gli impasti, dopo 28

giorni, raggiungono una resistenza a compressione superiore a 50 N/mm^2 ; fatta eccezione per la malta confezionata con la sostituzione di parte della sabbia con la vetroresina la quale presenta un valore di circa il 35% in meno rispetto a quello della malta di riferimento. Già in letteratura comunque si riporta che l'impiego della vetroresina influisce negativamente sulle prestazioni meccaniche, mentre come vedremo nel seguito tale aggiunta migliora le resistenze dinamiche. Come per la flessione, anche la compressione ad un giorno dell'impasto GRP+CN0.1% è molto bassa, indicando che l'idratazione del cemento in questo impasto era rallentata per via della contemporanea aggiunta di diversi additivi.



Figura 4-22 – Provino di malta cementizia rinforzato con fibre di vetro dopo rottura a compressione

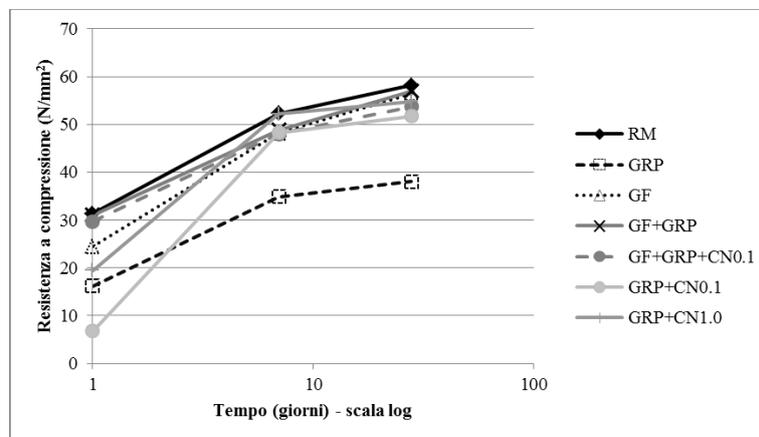


Figura 4-23 – Resistenza a compressione delle malte cementizie rinforzate con fibre in funzione del tempo.

4.3.3 Prova di trazione diretta

Presso il DynaMat Laboratory dell'Università di Lugano (SUPSI-University of Applied Sciences of Southern Switzerland) sono state effettuati i test relativi alla trazione diretta su provini stagionati per 28 giorni (Figura 4-24).

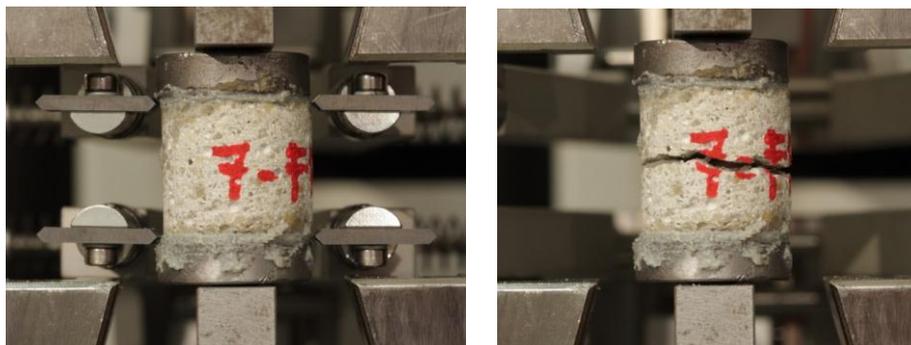


Figura 4-24 – Provino prima e dopo la prova di misura della resistenza a trazione diretta..

Si riportano in Figura 4-25 i risultati ottenuti. Rispetto alla resistenza a flessione e a compressione, la malta confezionata con la vetroresina (GRP) ha una resistenza a trazione diretta di circa il 30% superiore rispetto a quella della malta di riferimento.

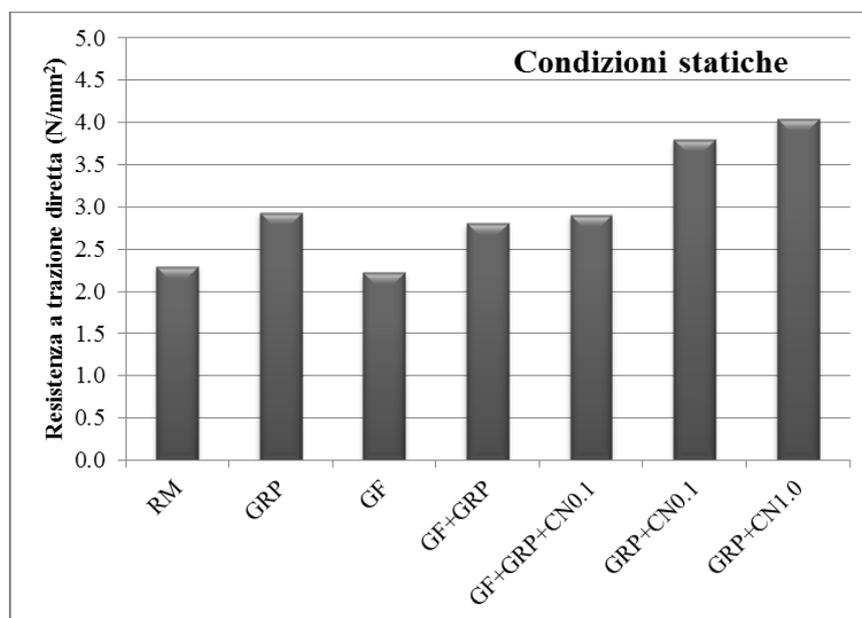


Figura 4-25 – Resistenza a trazione diretta in condizioni statiche della malte cementizie dopo 28 giorni.

Gli impasti in cui la resistenza a trazione diminuisce sono quelli contenenti le fibre di vetro a causa di un erroneo allineamento delle fibre. Infine, l'aggiunta dei nanotubi in carbonio aumenta in maniera considerevole la resistenza a trazione rispettivamente del 66% e del 76% rispetto a RM, all'aumentare del contenuto di CNTs.

4.3.4 Prove dinamiche (MHB)

Le prove sono state condotte presso il Laboratorio Dynamat di Lugano utilizzando le MHB. Per ogni tipo di miscela sono stati testati tre provini per la resistenza a trazione dinamica e tre provini per misurare l'energia di frattura. Successivamente, è stato calcolato il DIF (Dynamic Increase Factor) dato dalla percentuale di resistenza a trazione dinamica rispetto a quella statica.

La resistenza a trazione dinamica (Figura 4-26) per le malte fibrorinforzate sostanzialmente rimane invariata con l'aggiunta della vetroresina, migliori con i nanotubi, ma peggiora in maniera evidente aggiungendo le fibre di vetro. Il valore più alto è stato riscontrato dalla malta con aggiunta di vetroresina e 1% di nanotubi in carbonio (GRP+CN1.0%) probabilmente perché con questa combinazione di sistema fibroso si riducono al minimo le soluzioni di continuità che possono influenzare il test.

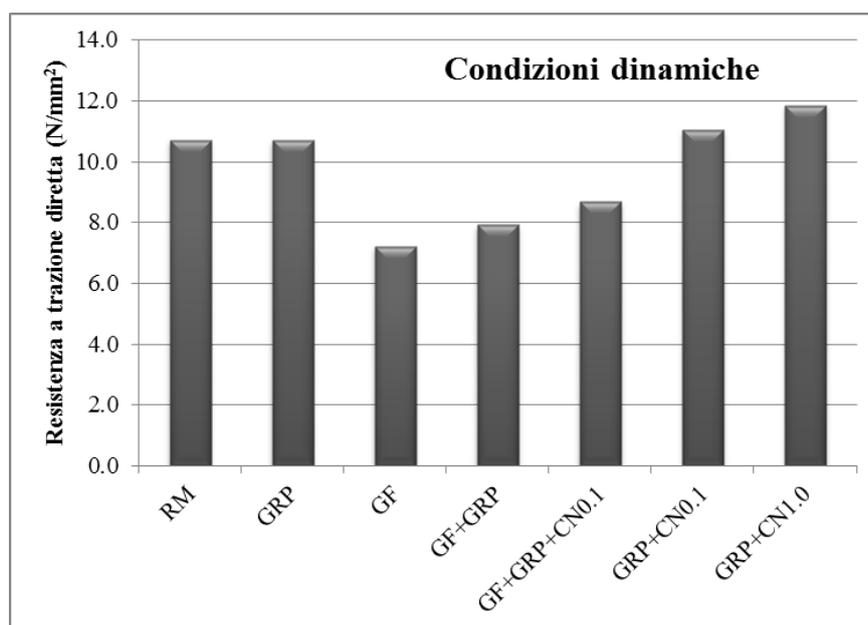


Figura 4-26 – Resistenza a trazione diretta in condizioni dinamiche della malte cementizie dopo 28 giorni.

Analizzando i provini rinforzati con le fibre di vetro dopo la rottura si nota come siano quest'ultime siano disposte parallelamente rispetto all'applicazione del carico, quindi assolutamente inefficaci nell'azione di cucitura (Figura 4-27). In tal modo le fibre non si distendono e generano delle soluzioni di continuità che abbattano drasticamente la resistenza a trazione dinamica (Figura 4-28).

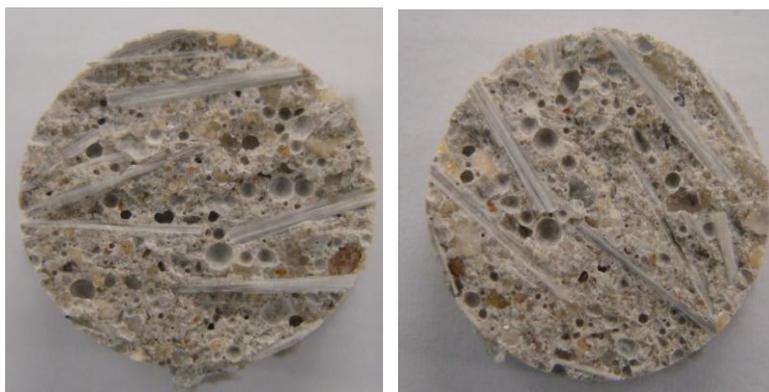


Figura 4-27 – Sezioni di un provino GF a seguito della prova di trazione dinamica.



Figura 4-28 – Provino contenente GF al termine delle prove dinamiche con le MHB: si nota come le fibre non si siano distese.

Il comportamento dei materiali soggetti a regimi di carico di tipo impulsivo differisce in modo sostanziale da quello registrato per regimi di tipo statico. Anche le proprietà meccaniche dei conglomerati cementizi sono dipendenti dalla velocità di deformazione e manifestano incrementi significativi rispetto ai valori quasi-statici. In genere tali dipendenze sono esplicitate in relazioni di tipo esponenziale di derivazione analitica

dalla meccanica della frattura, dalla termodinamica o dalla statistica. La velocità di deformazione è espressa in termini di deformazione per unità di tempo misurata in s^{-1} . Alle alte velocità di deformazione il comportamento del materiale è governato dalla propagazione di onde generate dall'impatto e che determina i transienti iniziali di carico. La resistenza a trazione del calcestruzzo ad alta velocità di deformazione, si riporta in letteratura che possa essere maggiore di 4–5 volte rispetto a quella misurata in regime quasi-statico. La spiegazione di questo può essere ritrovata nel differente processo fessurativo. Nel caso quasi-statico la fessura si enuclea e si propaga lungo un percorso che è dominato dalla presenza delle microfessure all'interfaccia tra aggregato e matrice cementizia. Nel caso dinamico, invece, ciò che governa è la propagazione delle onde, per cui il quadro fessurativo è differente e si presenta con fessure multiple e percorsi che molto spesso attraversano i granuli degli aggregati lapidei. Nel nostro caso, la resistenza a trazione dinamica rispetto a quella statica aumenti mediamente di circa 3 volte (Figura 4-29).

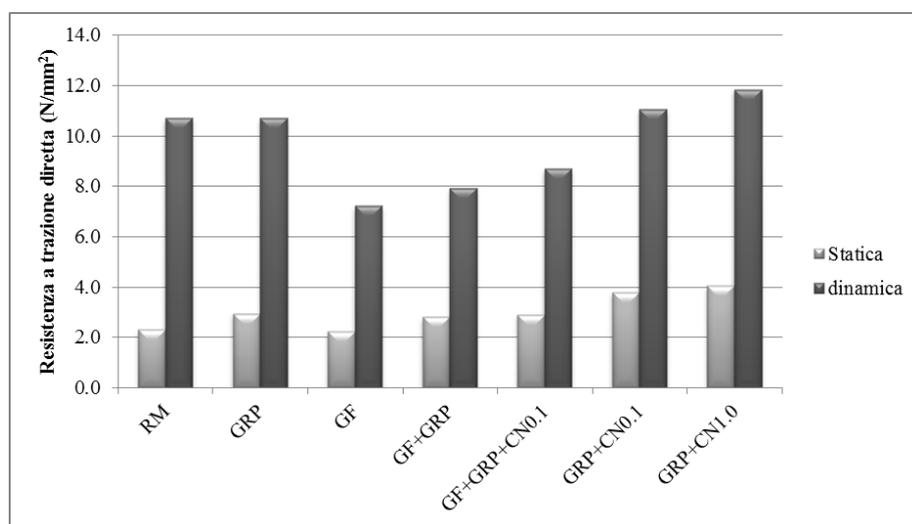


Figura 4-29 – Resistenza a trazione diretta in condizioni statiche e dinamiche delle malte cementizie..

Il DIF (Figura 4-30), infatti, alla velocità di deformazione di $50s^{-1}$ è sempre maggiore di tre, arriva a quattro per le malte rinforzate con GRP e nanotubi e ha il valore di cinque per l'impasto contenente solo vetroresina. I valori più bassi, a conferma di quanto detto si registrano per tutte le malte confezionate con le fibre di vetro.

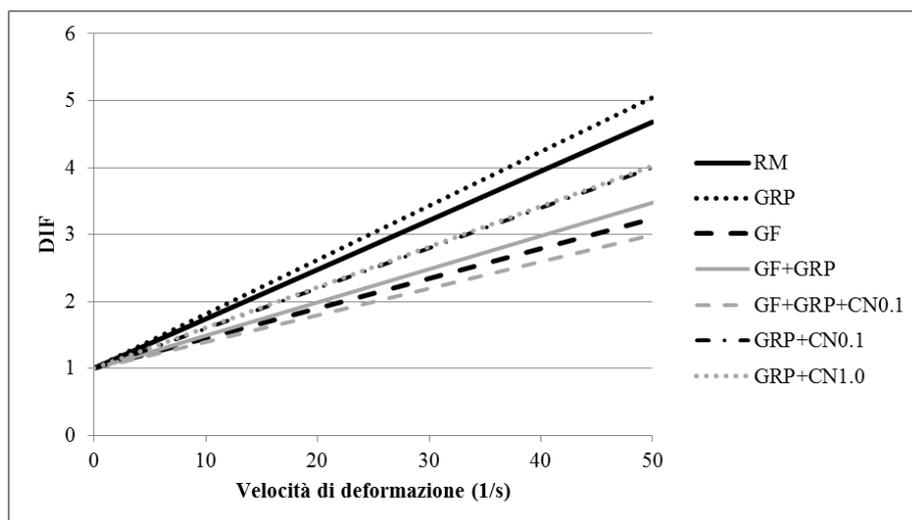


Figura 4-30 – DIF (Dynamic Increase Factor)

Infine è stata calcolata l'energia di frattura (Figura 4-31) integrando la curva sforzo/COD (crack opening displacement) dal picco fino a zero.

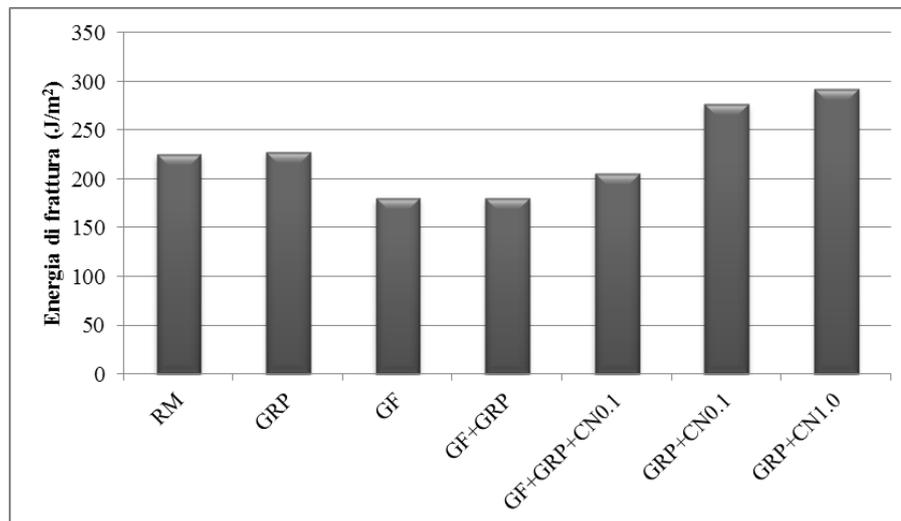


Figura 4-31 – Energia di frattura

La vetroresina non influenza l'energia di rottura rispetto alla malta di riferimento. Le fibre di vetro invece, come visto anche con la resistenza a trazione dinamica e con il DIF, la riducono sensibilmente. Si è concluso che i provini con queste fibre non hanno buone proprietà dinamiche. Questo è probabilmente dovuto al fatto che, all'interno della

matrice cementizia, le fibre di vetro si orientano lungo linee preferenziali (parallele alla direzione del carico). In questo caso, infatti, le onde e le propagazioni delle fessure aumentano la loro velocità. La presenza di nanotubi in carbonio aumenta sensibilmente l'energia di rottura. Questo è dovuto principalmente al fatto che, come detto, la mappa fessurativa deve attraversare anche gli aggregati che, nel caso del carbonio, hanno una alta resistenza a trazione. Infine la presenza di vetroresina diminuisce il ritiro igrometrico e quindi la rete di micro-fessure già intrinseche in una malta cementizia indurita.

4.4 CONCLUSIONI

4.4.1 Paste cementizie rinforzate con nanotubi

L'aggiunta di nanotubi alla pasta cementizia, dal punto di vista reologico, richiede il concomitante impiego di un additivo superfluidificante tale da compensare la maggiore richiesta di acqua a causa della loro elevata superficie specifica oppure l'aumento del rapporto a/c e l'impiego della dispersione mediante tensioattivo. I nanotubi si sono rivelati dei sistemi compatibili con la pasta cemento in quanto non causano anomali intrappolamenti di aria negli impasti. Nel caso in cui si utilizzi un tensioattivo per la dispersione, l'antischiuma aggiunto alla fine della miscelazione si è rivelato sempre efficace nell'eliminazione dell'aria in eccesso che sarebbe potuta rimanere intrappolata all'interno della matrice.

La presenza di CNTs nelle paste di cemento incrementa la resistenza a flessione nei provini maturati in condizioni bagnate di circa un 40%, anche se l'aumento non è direttamente correlabile alla percentuale di nanotubi aggiunti. Invece, nei provini maturati in condizioni DRY, la presenza dei nanotubi non dà alcun beneficio in termini di resistenza a flessione anche perché le fessure che erano insorte dall'asciugatura in forno avevano ampiezze di circa 10^{-1} mm (visibili ad occhio nudo) e quindi troppi grandi perché i CNTs potessero essere in grado di fare da cucitura tra i lembi (*crack-bridging*). A parità di rapporto a/c e metodo di dispersione, si nota che la resistenza a flessione aumenta all'aumentare della percentuale di nanotubi se dispersi mediante tensioattivo fino a circa il 70% in più rispetto ad una pasta cementizia non rinforzata. La resistenza a compressione, indipendentemente dalla modalità di maturazione, invece, non subisce significative variazioni. Migliorando l'omogeneità di dispersione dei CNTs

con il tensioattivo, la resistenza a compressione aumenta di circa il 50% rispetto ai valori ottenuti su provini rinforzati con la stessa percentuale di nanotubi, ma dispersi solo mediante sonicazione.

4.4.2 Malte cementizie rinforzate con nanotubi

L'aggiunta di nanotubi alla malta cementizia, dal punto di vista reologico, richiede il concomitante impiego di un additivo superfluidificante tale da compensare la maggiore richiesta di acqua a causa della loro elevata superficie specifica. L'aumento del rapporto a/c e l'impiego della dispersione mediante tensioattivo non sono sufficienti a mantenere lo stesso livello di fluidità degli impasti. Alla luce anche di questo fattore, l'aggiunta dei CNTs dispersi con il tensioattivo causa anomali intrappolamenti di aria negli impasti fino a valori di circa il 7.5%, evidenziando che l'utilizzo di un'antischiuma a fine miscelazione non sempre si rivela efficace nell'eliminazione dell'aria in eccesso.

La presenza di CNTs nelle malte di cemento incrementa la resistenza a flessione nei provini maturati in condizioni bagnate di circa un 50%, anche se l'aumento non è direttamente proporzionale alla percentuale di nanotubi aggiunti. Invece, non si registra alcuna variazione in funzione del metodo di dispersione proprio per via dell'eccessiva aria intrappolata che inevitabilmente peggiora le prestazioni meccaniche. Analogamente avviene per la resistenza a compressione che aumenta di circa un 20% con l'aggiunta dei CNTs nei provi WET, mentre rimane invariata in funzione del metodo di dispersione.

4.4.3 Malte cementizie fibrerforzate

Per quanto concerne la vetroresina possiamo concludere che la possibilità di riutilizzo in manufatti cementizi è concreta. Questo è dovuto non solo al fatto che l'utilizzo di materiali edili riciclati e sostenibili può portare a costruzioni più rispettosi dell'ambiente, ma anche alle ottime prestazioni meccaniche: diminuzione del ritiro igrometrico, nessuna perdita di resistenze meccaniche in presenza di antischiuma, ottime prestazioni dal punto di vista dinamico.

Per quanto riguarda le fibre di vetro purtroppo non è possibile giungere alle stesse conclusioni. Se il sistema di dispersioni è ottimale, l'aggiunta di fibre può incrementare la duttilità di un sistema fessurativo. Purtroppo, nel nostro caso, le fibre di vetro non

hanno dato alcun aiuto ai provini testati sotto sforzi dinamici. Come visto, esse generano delle soluzioni di continuità che abbattano sensibilmente sia la resistenza dinamica (-30%) sia l'energia di rottura dinamica (-20% rispetto alla malta di riferimento).

I nanotubi in carbonio, invece, si candidano come materiali di rinforzo eccellenti sia a regimi di carico di tipo impulsivo sia a regimi di carico di tipo statico. La loro capacità di inibire le fessure rende la malta rinforzata con 1.0% di CNTs più resistente sia dal punto di vista statico (con un incremento del 70% della resistenza a trazione diretta), sia dal punto di vista dinamico. La resistenza a trazione dinamica, infatti, aumenta sensibilmente rispetto alla malta di riferimento (+11%), così come l'energia di rottura (+30%).

BIBLIOGRAFIA

- Albertini C., Cadoni E., Labibes K. (1997). "Impact fracture process and mechanical properties of plain concrete by means of an Hopkinson bar bundle". *J.Phys III*(7) pag.915–920.
- Albertini C., Cadoni E., Labibes K. (1999). "Study of the mechanical properties of plain concrete under dynamic loading". *Exp Mech* 39, pag.137–141.
- Bishoff H. and Perry S. H (1991). "Compressive behavior of concrete at high strain rates". *Mater. Struct.* 24. pag. 425-450.
- Cadoni E. (2010). "Dynamic Characterization of Orthogneiss Rock Subjected to Intermediate and High Strain Rates in Tension". *Rock Mechanics and Rock Engineering* 43, pag. 667-676.
- Cadoni E., Labiebes K., Albertini C., Berra M. And Giangrasso M. (2001). "Influence of Aggregate size on strain-rate tensile behaviour of concrete". *Materials and structures*.
- Cadoni E., Labiebes K., Albertini C., Berra M. And Giangrasso M. (2001). "Strain rate effect on the tensile behaviour of concrete at different relative humidity levels". *Materials and structures* 34, pag. 21-27.
- Cadoni E., Solomos G., Berra M. and Albertini C. (Aug. 2005). "High Strain-Rate Behavior of Plain Concrete Subjected to Tensile and Compressive Loading" *Proceedings of the Third International Conference on Construction Materials: Performances, Innovations, and Structural Implication*, Paper no. 1.12.6. Vancouver, BC, Canada.
- Cadoni E.; Albertini C., Labibes K. and Solomos G.(2001). "Behavior of Plain Concrete Subjected to Tensile Loading at High Strain-Rate" *Proceeding of the Fourth International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures*. Cachan, France, pag. 341-348.
- Coppola L.. "Concretum". Milano: McGraw-Hill. Pag. 352-357 (2007).
- Gordon W., "Impact Loading and Dynamic Behavior of Materials", Eds. C.Chem. (1999)

- Grote L., Park S. and Zhou M.. (2001). “Dynamic behavior of concrete at high strain rates and pressures: I. experimental characterization”. International Journal of Impact Engineering, pag.869-886.
- Lai, JianZhong and Sun, Wei (2010). “Dynamic damage and stress-strain relations of ultra-high performance cementitious composites subjected to repeated impact”. Science China Technological Sciences 53, pag.1520-1525.
- Malvern L., Jenkins D., Tang T. and Ross C (1985). “Dynamic compressive testing of concrete”. Proc. of 2nd Symposium on the 'Interaction of non-nuclear munitions with structures; Florida, pag. 194-199.
- Mescall J.F., Olson G. And Azrin M. (1981). “Shock waves and high strain rate Phenomena”. New York: Materials and structures, pag. 221

▪ .

Capitolo 5 *PROVE FISICHE*

5.1 INTRODUZIONE

Nel presente capitolo verranno illustrati e commentati tutti i risultati ottenuti. Si ritiene opportuno, però, alla luce della delicatezza dell'argomento dare innanzitutto una breve illustrazione delle assunzioni che sono state fatte in termini di meccanismi di conducibilità all'interno dei compositi cementizi rinforzati con i nanotubi. Successivamente, alla luce di tali ipotesi è stata valutata la resistenza elettrica dei compositi sia in assenza di carico che soggetta a diverse condizioni di carico. Molti sono gli aspetti che possono influenzare i risultati e ognuno di essi richiede un'analisi dettagliata in modo da poter fornire delle spiegazioni plausibili su quanto avviene. Pertanto, il presente capitolo sarà suddiviso in funzione delle variabili considerate nella misura della resistività elettrica e della piezoresistività dei compositi cementizi rinforzati con i CNTS. Innanzitutto, si considerano il modo ed il tempo di stagionatura dei provini, il metodo di dispersione dei nanotubi, gli strumenti e le configurazioni adottate per prove, il dosaggio dei nanotubi ed il tipo di miscela (paste o malte cementizie) utilizzate cercando di arrivare alla definizione di un sistema in grado di conseguire gli obiettivi prefissati.

5.2 RESISTENZA ELETTRICA DEI COMPOSITI CEMENTIZI RINFORZATI CON I NANOTUBI

La resistenza elettrica dei compositi cementizi rinforzati con i nanotubi in carbonio deriva principalmente dalla somma di due contributi: la resistenza elettrica intrinseca dei CNTs e la resistenza di contatto (cioè la resistenza della matrice cementizia a contatto con i nanotubi attraverso cui avviene il *tunnelling* elettrico). La conducibilità elettrica dei singoli nanotubi è un valore noto e, in particolare per i MWNT che abbiamo utilizzato nella nostra ricerca è all'incirca 10^4 S/cm. Invece, la resistenza di contatto è una caratteristica difficile da determinare in quanto dipende da numerosi fattori tra cui le caratteristiche fisiche dei nanotubi, gli interspazi tra i CNTs per attivare il *tunneling* e le proprietà elettriche della matrice cementizia (Figura 5-1).

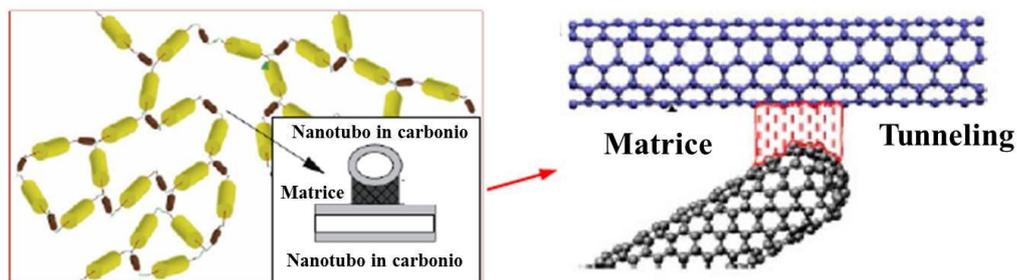


Figura 5-1 – Schema del network conduttivo che si crea all'interno della matrice cementizia rinforzata con i nanotubi in carbonio.

Inoltre, la resistenza elettrica dei compositi è strettamente correlata allo stato di sforzo cui possono essere assoggettati in quanto può modificare le caratteristiche dei nanotubi (in termini di lunghezza e diametro) e gli spazi tra i CNTs stessi all'interno della matrice e quindi tutto il network conduttivo interno. Il primo aspetto, ossia la variazione delle proprietà geometriche dei nanotubi è trascurabile in quanto i nanotubi subiscono delle deformazioni piccolissime. La resistenza di contatto, invece, riveste un ruolo primario poiché applicando un carico, la distanza tra i nanotubi immersi nella matrice può variare considerevolmente. Infatti, comprimendo il composito si riduce la distanza tra i nanotubi, ossia si riduce il gap della barriera di potenziale da superare per attivare il tunneling e, di conseguenza, diminuisce la resistenza elettrica del composito.

La piezoresistività dei compositi cementizi rinforzati con CNTs è legata principalmente a quattro fattori:

- [1] Conducibilità elettrica dei nanotubi: da letteratura si sa che la resistenza elettrica dei CNTs aumenta di circa 100 volte quando la deformazione passa da 0.0% a 3.2% applicando uno sforzo di trazione.
- [2] Numero di punti di contatto tra i nanotubi all'interno della matrice: che aumenta all'aumentare del carico di compressione e ovviamente provoca un aumento della conducibilità del composito.
- [3] Distanza che separa i nanotubi all'interno della matrice: il gap tra i CNTs diminuisce all'aumentare del carico di compressione applicato, riducendo la barriera di potenziale da superare per effetto tunnel e provocando, quindi, un aumento della conduzione.

[4] Emissioni di campo che aumentano all'aumentare del tunneling e, quindi, all'aumentare del carico a compressione applicato.

FINESTRA n.1 - EFFETTO TUNNEL

Uno dei fenomeni della fisica quantistica meno intuitivo è il cosiddetto effetto tunnel che nella maniera più semplice si può spiegare con un esempio. Se abbiamo di fronte a noi un muro alto diversi metri e lo dobbiamo superare pensiamo che l'unico modo è arrampicarci con pazienza fino in cima, ovvero portarci a una energia potenziale gravitazionale più alta rispetto a quella del muro. L'arrampicata ci costerà un'energia pari al guadagno di energia potenziale gravitazionale che riavremo nel momento in cui salteremo giù dalla parte opposta, sotto forma di energia cinetica. Tutto ciò avviene pensando ai concetti forniti dalla fisica classica, mentre se pensiamo in termini di fisica quantistica, scopriamo che c'è un altro metodo che potrebbe funzionare per oltrepassare il muro: se corriamo (con fiducia...) verso il muro, c'è una certa probabilità non nulla di riuscire ad attraversarlo (senza demolirlo) e di ritrovarci a correre indisturbati dalla parte opposta, come se avessimo attraversato un tunnel (da qui il nome). L'esperienza quotidiana ci suggerisce (anche senza provare) che questo fenomeno non avviene mai per gli oggetti macroscopici, ma può verificarsi solo a livello di particelle quantistiche. Quindi, l'effetto tunnel è ciò che consente ad un elettrone di superare una barriera di energia anche se non possiede l'energia sufficiente per superarla. In linea generale la probabilità che l'elettrone superi la barriera energetica senza avere l'energia sufficiente per farlo è molto bassa, ma c'è. Per essere un po' più precisi non si dovrebbe parlare di probabilità di trasmissione (o attraversamento) ma più semplicemente di probabilità che l'elettrone si trovi oltre la barriera, visto che, a causa del Principio di indeterminazione, non è possibile osservare l'elettrone mentre attraversa la barriera, ma solo subito prima e subito dopo averla attraversata. Alla luce delle spiegazione riportata sembra una situazione estremamente difficile se non quasi impossibile da verificarsi, invece, nella realtà avviene tanto che esistono dei diodi (componenti utilizzati anche in un alcuni computer) che funzionano grazie all'effetto tunnel, come pure alcune memorie flash, nonché la conduzione elettrica tra i nanotubi immersi in una matrice cementizia può avvenire grazie all'effetto tunnel.

In accordo alla teoria di *Fowler-Nordheim* che descrive il *Field Emission* (FE) ossia il processo di tunnel quanto-meccanico, in cui gli elettroni da un solido attraversano la barriera di potenziale all'interfaccia, i nanotubi hanno un elevato effetto di emissioni di campo se soggetti ad un campo elettrico esterno che aumenta al diminuire del diametro

dei CNTs. L'elevato campo elettrico locale che si crea nei compositi aumenta l'energia potenziale degli elettroni necessaria ad oltrepassare la barriera di potenziale per condurre la corrente mediante il tunneling, riducendo la resistenza elettrica del composito. Inoltre, quando i compositi si deformano a seguito dell'applicazione di un carico di compressione, lo spazio tra i nanotubi si riduce, cioè la barriera energetica che gli elettroni devono superare diminuisce e il campo indotto dall'effetto tunnel può verificarsi più facilmente.

5.3 CONTENUTO DI ACQUA

Il contenuto d'acqua nei composti cementizi rinforzati con i nanotubi influenza sia la conducibilità elettrica della matrice che le emissioni di campo dei nanotubi. Infatti, all'aumentare del contenuto d'acqua la matrice diventa più conduttiva e le emissioni di campo aumentano. Nella nostra ricerca sono state confezionate paste cementizie contenenti nanotubi in carbonio con percentuali che variavano da 0.0 a 2.0% vs il peso del cemento dispersi mediante sola sonicazione (D1), stagionate sia in condizioni WET (immersi in acqua) che in condizioni DRY (24h prima delle prove essiccati in forno a 50°C) per 1, 3, 7, 14 e 28 giorni. Si è misurata la conducibilità elettrica dei compositi utilizzando un conduttimetro a quattro elettrodi sia in condizioni di scarico che sottoponendo i provini a cicli di carico di 15kN.

In Figura 5-2 si riportano i valori di resistività elettrica di paste cementizie confezionate rispettivamente con 0.0% e 0.5% di CNTs rispetto al peso del cemento misurata su provini saturi di acqua (WET) e su quelli asciutti dopo il passaggio in forno (DRY).

Indipendentemente dall'aggiunta dei nanotubi, la resistenza elettrica dei compositi cementizi diminuisce all'aumentare della quantità d'acqua contenuta all'interno dei compositi, ossia i provini stagionati in condizioni WET hanno una resistività nettamente inferiore rispetto a quelli maturati in condizioni DRY. Gli impasti senza nanotubi, infatti, hanno una bassa resistività se stagionati in acqua, poiché in questo caso la corrente viaggia attraverso le fasi acquose presenti nella matrice, mentre se vengono asciugati prima della prova in forno, eliminando tutta l'acqua libera dalla matrice, la resistività aumenta di quasi il doppio evidenziando il comportamento isolante del materiale. Pur aggiungendo i nanotubi, la resistenza elettrica rimane minore per i provini maturati in acqua (WET) rispetto a quelli essiccati in forno (DRY), anche se in questo caso il divario risulta molto più contenuto. I CNTs. Infatti, aumentano la

conducibilità dei compositi cementizi creando al loro interno un circuito conduttivo anche in assenza della fase acquosa.

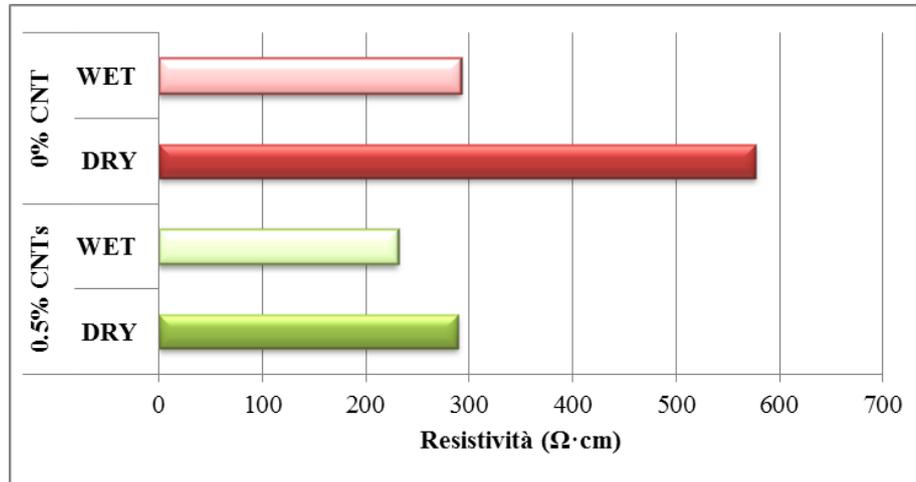


Figura 5-2 – Resistività elettrica di paste cementizie in funzione del contenuto di acqua e del tipo di stagionatura.

In merito alla piezoresistività, ossia alle variazioni di resistenza al variare delle condizioni di carico, il contenuto d'acqua può influenzare la conducibilità della matrice come abbiamo appena visto, ma può anche influire sulle emissioni di campo dei nanotubi. Infatti, l'aumento del contenuto di acqua oltre a ridurre la resistenza dei compositi, in quelli che contengono nanotubi può anche aumentare l'effetto di campo dei nanotubi. È stato applicato un ciclo di carico di 15 kN ed è stata monitorata la resistività. Con un elevato contenuto di acqua, la conducibilità della matrice cementizia che riempie i vuoti del tunneling e le emissioni di campo nelle estremità dei nanotubi aumentano. Ciò significa che la resistenza dei materiali compositi diminuisce ed il network conduttivo all'interno della matrice creato dai nanotubi si stabilizza e diventa difficile modificarlo pur applicandogli un carico. Di conseguenza, un contenuto di acqua elevato indurrà una resistenza del composito molto bassa e, nel contempo, una bassa sensibilità alle variazioni di carico (Figura 5-3). Inoltre la resistività e la piezoresistività dei compositi sono indipendenti dalla percentuale di nanotubi, poiché dipendono solo dalla quantità di acqua.

Quando il contenuto di acqua si riduce, se non si annulla, a seguito dell'essiccazione in forno, la conducibilità elettrica della matrice che riempie i vuoti del tunneling si abbassa

(cioè aumenta la resistenza) e l'effetto delle emissioni di campo sulle estremità dei nanotubi è molto debole.

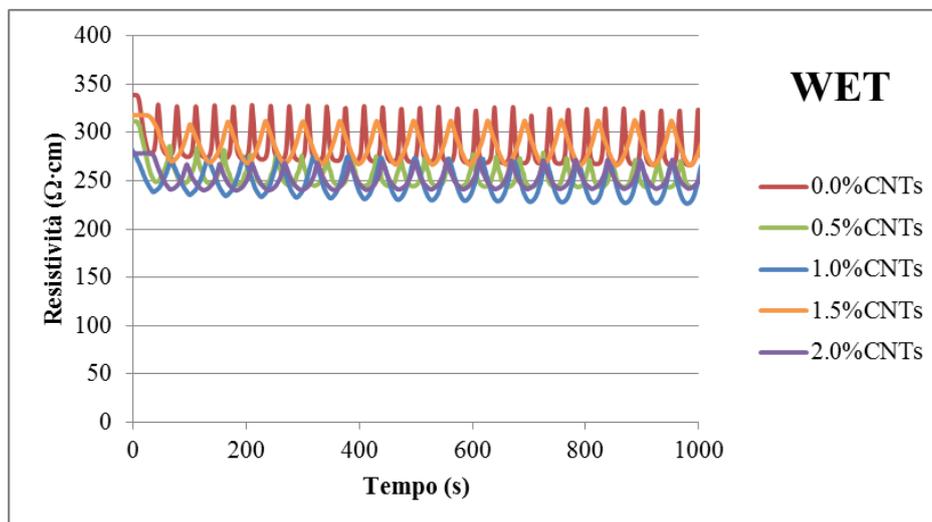


Figura 5-3 – Resistività elettrica nel tempo di paste cementizie maturate in condizioni WET sottoposte ad un ciclo di carico di 15kN in funzione della percentuale di nanotubi aggiunti.

In questa situazione, la formazione del network conduttivo è strettamente dipendente dalla percentuale di nanotubi aggiunti alla matrice cementizia (Figura 5-4). Infatti, applicando un carico di compressione la resistività varia solo se i nanotubi riescono ad entrare in contatto tra loro, ossia solo se la quantità è sufficiente a garantire la creazione di un percorso conduttivo che aumenti la conducibilità. In conclusione, riducendo il quantitativo di acqua e, nel contempo, aumentando la percentuale di nanotubi si ottengono dei compositi con bassa resistenza elettrica ed alta sensibilità alle variazioni di carico.

5.4 TEMPO DI STAGIONATURA

Pensando che la conducibilità elettrica all'interno della matrice cementizia sia connessa alla microstruttura del materiale, si ipotizza che al variare del tempo di maturazione varia anche la resistenza del composito. È stata misurata la resistività elettrica a diverse stagionature (1, 3, 7, 14 e 28 giorni) sia in condizioni WET (Figura 5-5) che DRY (Figura 5-6) di compositi cementizi rinforzati con nanotubi in percentuali comprese tra 0.0% e 2.0%. Dall'analisi dei risultati è possibile vedere come il tempo di idratazione e quindi la stagionatura non ha significanti effetti sulla conducibilità dei compositi, anche

se è possibile osservare una leggera tendenza a ridurre la conducibilità all'aumentare della stagionatura.

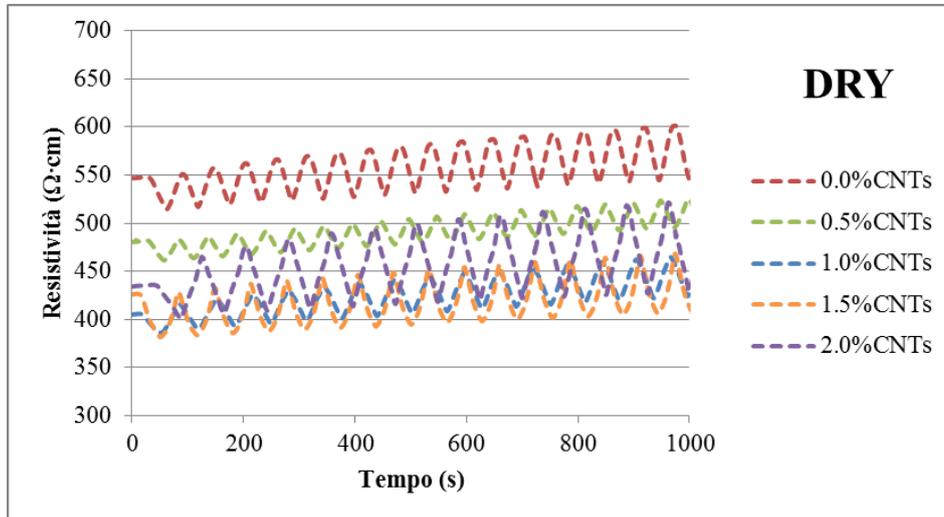


Figura 5-4 – Resistività elettrica nel tempo di paste cementizie maturate in condizioni DRY sottoposte ad un ciclo di carico di 15kN in funzione della percentuale di nanotubi aggiunti.

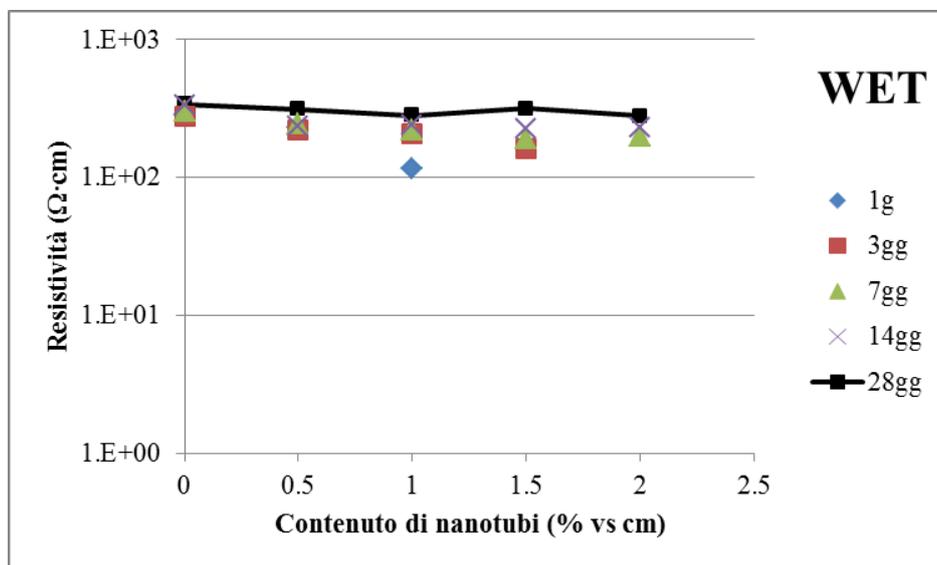


Figura 5-5 – Resistività elettrica di paste cementizie maturate in condizioni WET in funzione della percentuale di nanotubi e del tempo di stagionatura.

L'andamento della conducibilità in funzione del tempo di stagionatura è sostanzialmente indipendente dalla percentuale di nanotubi aggiunta e dal tipo di stagionatura.

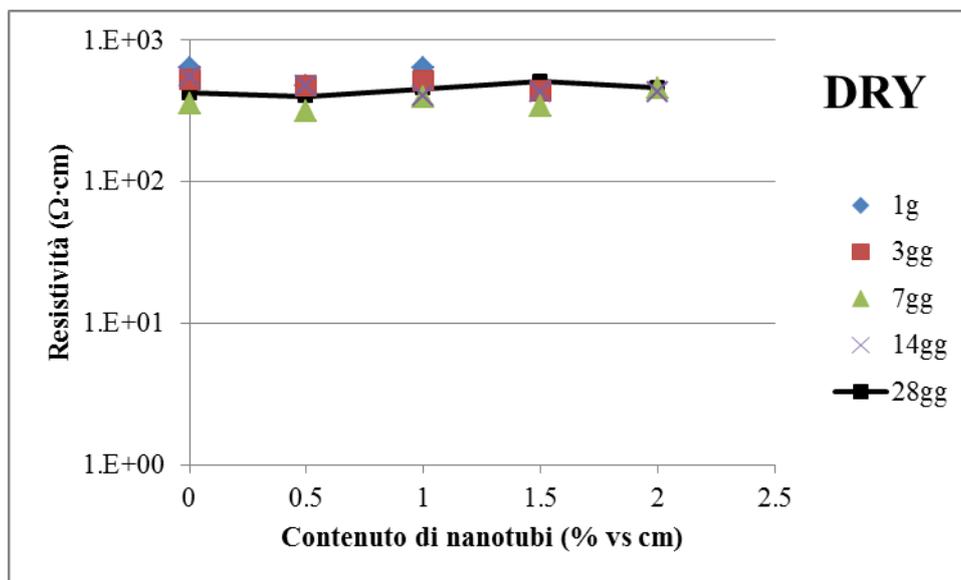


Figura 5-6 – Resistività elettrica di paste cementizie maturate in condizioni DRY in funzione della percentuale di nanotubi e del tempo di stagionatura.

5.5 METODO DI DISPERSIONE

Assicurare un'omogenea dispersione dei nanotubi nella matrice cementizia rappresenta un passo fondamentale per iniziare una ricerca costruttiva. Infatti, raggiungendo un buon grado di dispersione dei nanotubi nella matrice, si possono ottenere sia dei miglioramenti in termini di prestazioni meccaniche che sulla resistività e piezoresistività dei compositi. Nella nostra ricerca i CNTs sono stati dispersi utilizzando tre metodi diversi:

- D1) Sonicazione;
- D2) Carbossilazione;
- D3) Tensioattivo.

Nella prima fase si sono percorse parallelamente sia la dispersione mediante sonicazione sia funzionalizzando i nanotubi con gruppi carbossilici. Purtroppo però, la funzionalizzazione mediante l'immersione dei nanotubi in una miscela solfonitrica al fine di "agganciare" dei gruppi carbossilici agli stessi non è stata di facile esecuzione. Infatti,

dopo aver immerso i nanotubi nella miscela e man mano diluendo la soluzione acida ci sono state delle difficoltà nel filtraggio. Utilizzando delle tessiture molto fitte per non far colare anche i nanotubi non siamo stati in grado di separare completamente i nanotubi dalla soluzione. Pertanto i risultati riportati in seguito faranno riferimento solo alle matrici cementizie con l'aggiunta di nanotubi dispersi o con sola sonicazione (D1) oppure con l'aggiunta di un tensioattivo (D3). Come riportato nel paragrafo 3.3 come tensioattivo si è utilizzato l'Alchil benzene solfonato di Sodio Lineare (LAS), per eliminare l'aria intrappolata in eccesso, si è aggiunto un' antischiuma a fine miscelazione (Tributil fosfato).

In assenza di carico, è stata misurata la resistenza elettrica in funzione del tempo per provini confezionati con i due metodi di dispersione per due diverse percentuali di nanotubi aggiunti 0.1% (Figura 5-7) e 1.0% (Figura 5-8) rispetto al peso del cemento. Si nota come utilizzando il tensioattivo come disperdente, i nanotubi sono meglio dispersi nella matrice, ossia in maniera più omogenea. In tal modo, all'interno della matrice si crea un network conduttivo che consente un più agevole passaggio della corrente riducendo in tal moda la resistenza elettrica. Infatti, i provini confezionati con il metodo di dispersione D3, in assenza di carico, hanno una conducibilità maggiore, indipendentemente dalla percentuale di CNTs aggiunta.



Figura 5-7 – Resistenza elettrica di paste cementizie rinforzate con lo 0.1% CNTs in funzione del metodo di dispersione D1 (sonicazione) e D3 (tensioattivo).

Analizzando la resistenza nel tempo (Figura 5-9), in modo da evitare di incorrere in errori di stima della resistenza a causa di eventuali fenomeni di polarizzazione, si nota

come vengano confermati i risultati ottenuti come misura istantanea. Inoltre, si osserva come dopo 1500s, la resistenza dei provini confezionati con il metodo di dispersione D1 risulti maggiore nei compositi realizzati con una percentuale di nanotubi superiore (1.0% vs cm). Tale situazione può essere spiegata proprio in termini di non omogeneità nella distribuzione dei nanotubi all'interno della matrice.

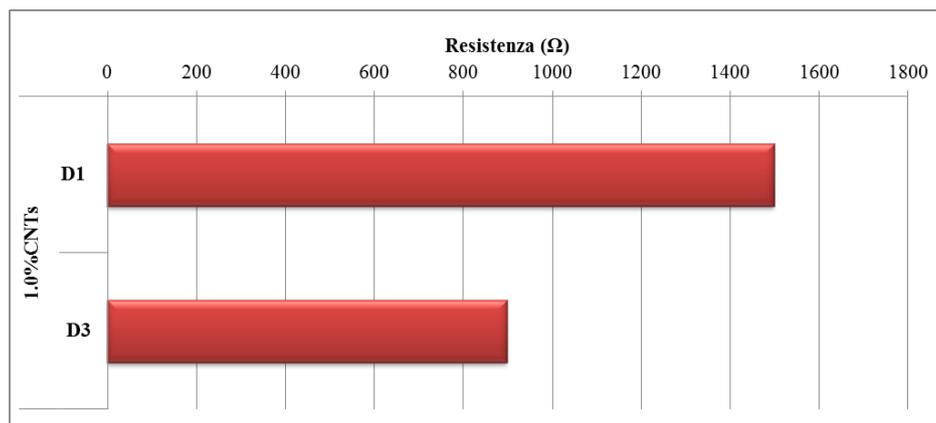


Figura 5-8 – Resistenza elettrica di paste cementizie rinforzate con lo 1.0% CNTs in funzione del metodo di dispersione D1 (sonicazione) e D3 (tensioattivo).

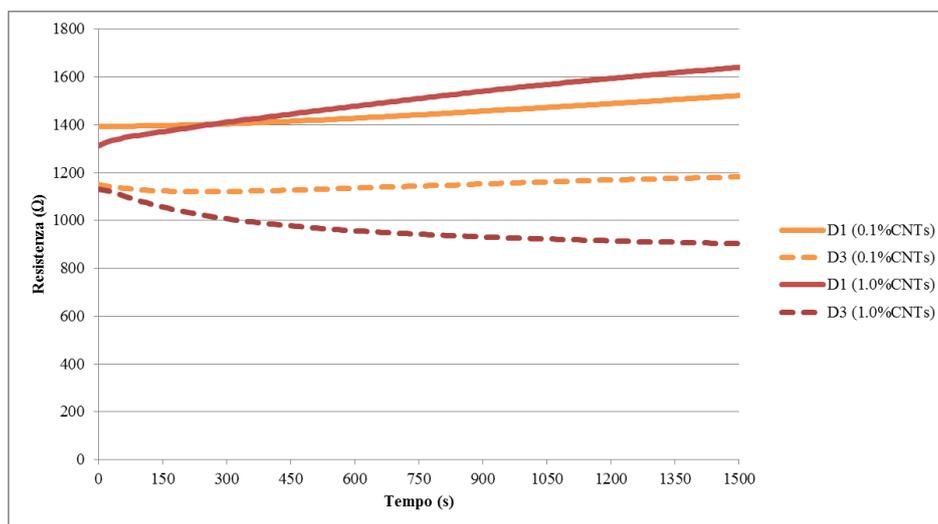


Figura 5-9 – Resistenza elettrica di paste cementizie in funzione del tempo in condizioni di scarico.

Analizzando ad occhio nudo delle sezioni dei provini (Figura 5-10), infatti, si può già notare come nei provini contenenti l'1.0% di CNTs i cluster presenti in quelli dispersi con la sola sonicazione si sono drasticamente ridotti utilizzando il tensioattivo.

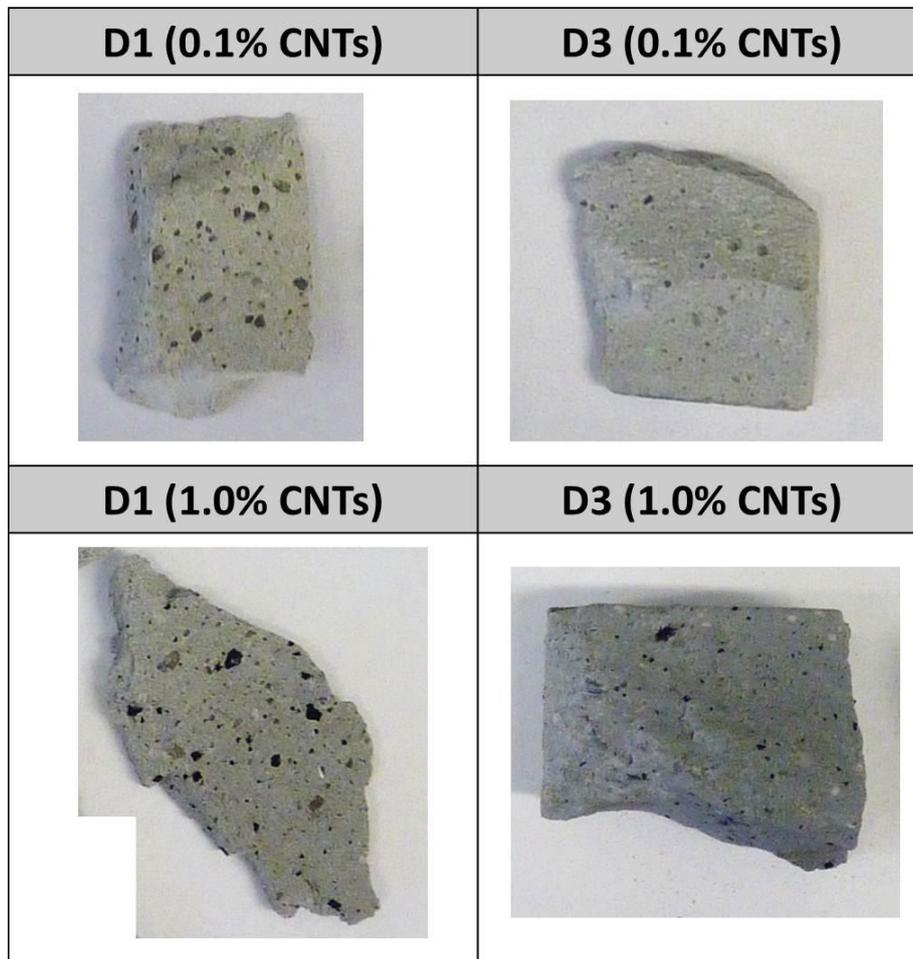


Figura 5-10 – Se zioni di provini di paste cementizie in funzioni del contenuto di nanotubi e del metodo di dispersione.

Per quanto riguarda i provini confezionati con lo 0.1% CNTs, essendo il contenuto troppo esiguo per vedere qualcosa ad occhio nudo, ci si è avvalsi di un microscopio ottico e del SEM (Figura 5-11). Nei provini in cui i nanotubi sono stati dispersi con sola sonicazione (D1) si notano degli agglomerati di CNTs, segnale inequivocabile della mal dispersione del sistema fibroso nella matrice. Negli impasti confezionati con il tensioattivo, la situazione migliora notevolmente e si notano solo alcuni piccoli cluster, anche se dalle immagini al SEM sono facilmente visibili i singoli nanotubi, a significare

che sono ben dispersi nella matrice. Infine, dalle immagini al microscopio ottico si vede come negli impasti confezionati con il tensioattivo, pur avendo aggiunto l'antischiuma alla fine dell'impasto, una piccola percentuale di aria è rimasta intrappolata nella matrice. Dalle prove meccaniche che sono state condotte, i cui risultati sono stati presentati nel capitolo precedente, per le paste cementizie la quantità d'aria intrappolata non ha comunque superato i limiti fisiologicamente accettabili, pertanto si ritiene non abbia ripercussioni neanche in termini di proprietà elettriche.

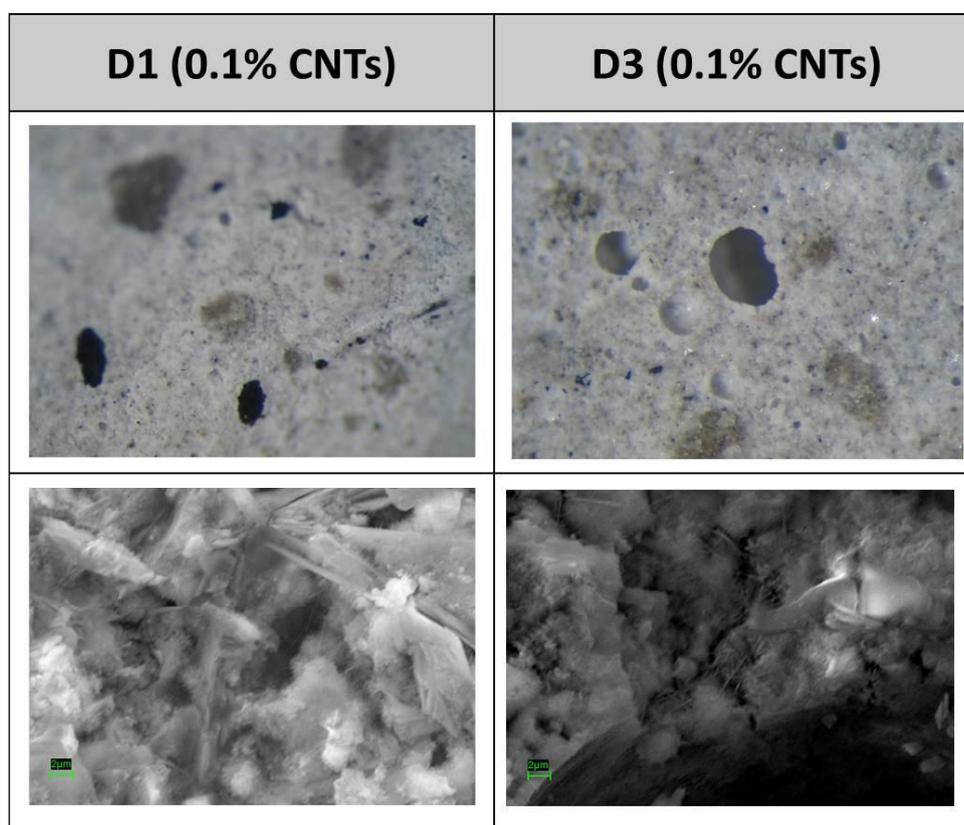


Figura 5-11 – Immagini al microscopio ottico e al SEM di paste cementizie confezionate con diversi metodi di dispersione.

Dopo aver valutato la resistenza elettrica in condizioni di scarico, sui provini sono state eseguite delle misurazioni di piezoresistività. I compositi confezionati con i due metodi di dispersione e con le due percentuali di aggiunte di nanotubi, sono stati sottoposti a tre diversi cicli di carico:

- (1) 8 cicli di ugual carico, calcolato come il 12% della resistenza a compressione del materiale (Figura 5-12);

- (2) un ciclo di carico/scarico al 4%, 8% e 12% della resistenza a compressione, rimanendo quindi in regime elastico (Figura 5-13);
- (3) un ciclo di carico/scarico al 12%, 20% e 30% della resistenza a compressione, andando in regime non elastico (Figura 5-14).

di cui si riportano in Tabella 5.1 i valori dei diversi carichi applicati.

Tabella 5.1 - Carichi per le prove di piezoresistività

CICLO 12% σ_R		CICLO ELASTICO		CICLO ANELASTICO	
Carico (kN)	Sforzo(%vs σ_R)	Carico (kN)	Sforzo(%vs σ_R)	Carico (kN)	Sforzo (%vs σ_R)
6.0	12%	2.0	4%	6.0	12%
		4.0	8%	9.5	20%
		6.0	12%	14.5	30%

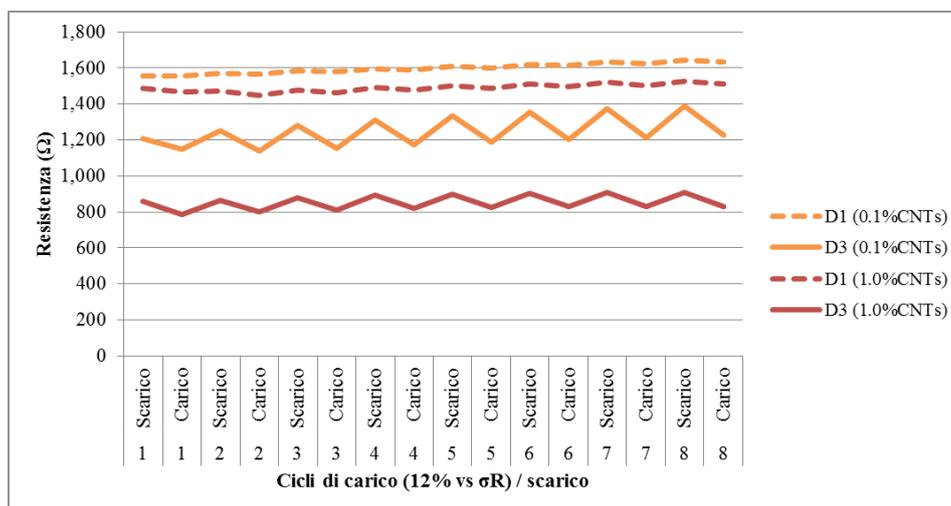


Figura 5-12 – Variazione della resistenza elettrica di paste cementizie sottoposte a cicli di carico fino ad un massimo del 12% vs resistenza compressione del materiale.

Analogamente ai risultati ottenuti in assenza di carico, i provini confezionati disperdendo i nanotubi con il tensioattivo (D3) sono molto più sensibili alle variazioni di carico in termini di variazioni di resistenza elettrica. Essendo i nanotubi dispersi in maniera più uniforme all'interno della matrice, quando si applica un carico di compressione, essi tendono ad avvicinarsi, formando in tal modo un circuito conduttivo interno che permette alla corrente di passare più velocemente, con meno resistenza. Il comportamento piezoresistivo rimane invariato rispetto alle condizioni di carico, ossia i

compositi in cui i nanotubi sono dispersi con D3 sono sicuramente quelli maggiormente sensibili alle variazioni di carico.

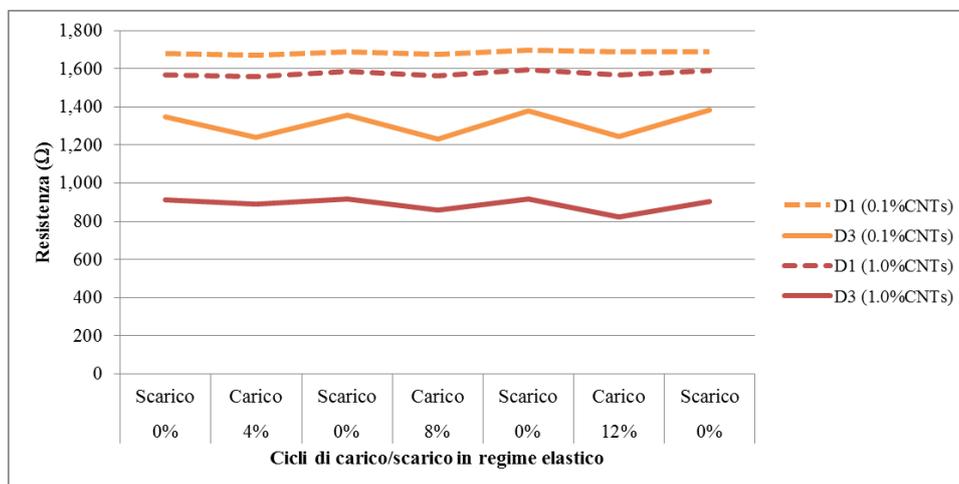


Figura 5-13 – Variazione della resistenza elettrica di paste cementizie sottoposte a cicli di carico variabile dal 4%, 8% e 12% vs resistenza compressione del materiale (regime ELASTICO).

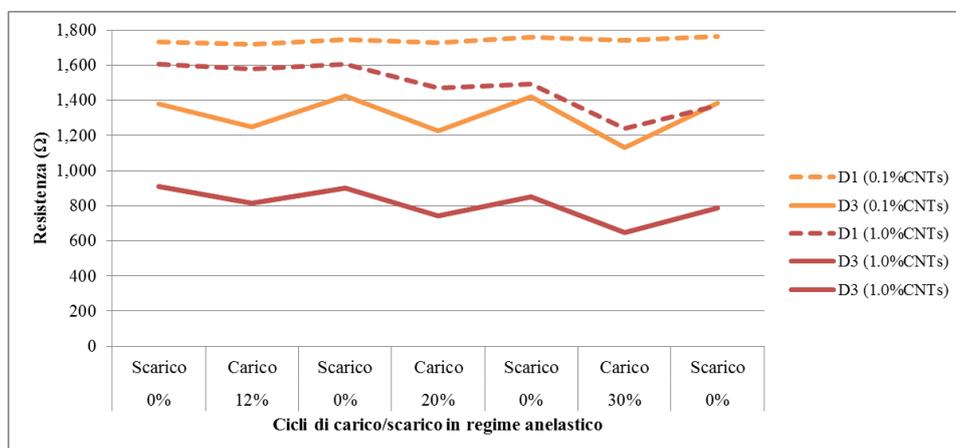


Figura 5-14 – Variazione della resistenza elettrica di paste cementizie sottoposte a cicli di carico variabile dal 12%, 20% e 30% vs resistenza compressione del materiale (regime ANELASTICO).

In conclusione, la sonicazione (D1) è un metodo fisico utilizzato per disperdere i CNTs che dall'analisi dei risultati si è dimostrato poco efficace in quanto da sola non è in grado di separare in maniera netta i nanotubi a causa della loro innata idrofobicità, permettendo quindi la creazione di agglomerati di grosse dimensioni all'interno della

matrice e compromettendo le caratteristiche piezoresistive dei compositi. L'utilizzo del tensioattivo combinato con gli ultrasuoni (D3) permette, attraverso una modifica non-covalente delle superfici dei CNTs, una buona dispersione del rinforzo fibroso nella matrice senza danneggiare i nanotubi. Infatti, la parte idrofobica del tensioattivo viene adsorbita sulle pareti laterali dei nanotubi grazie alle forze di Van der Waals, π - π o CH- π , e la parte idrofila si lega con l'acqua d'impasto creando un sistema stabile ed omogeneo. Quando i nanotubi sono ben dispersi nella matrice diminuisce la resistenza elettrica del composito, ma soprattutto la sensibilità alle variazioni di carico è più accentuata.

5.6 DOSAGGIO DI NANOTUBI E TIPO DI MISCELA

Secondo la teoria della percolazione (*par. 2.5.1.1*), il valore della conducibilità elettrica aumenta all'aumentare del dosaggio di nanotubi. Utilizzare una bassa percentuale di CNTs nell'impasto significa non creare un circuito conduttivo all'interno della matrice: se il numero fisiologico di nanotubi è talmente basso da non consentire di entrare in contatto l'un con l'altro, seppur ben dispersi, i nanotubi saranno tra loro separati. In questo caso la conducibilità del sistema è simile a quella della matrice cementizia priva di rinforzo. Aumentando la percentuale di CNTs, aumenteranno i punti di contatto e di conseguenza diminuirà la resistività. Si riportano i dati di resistività di paste (Figura 5-15) e malte (Figura 5-16) cementizie confezionate con differenti percentuali di nanotubi in assenza di carico. Innanzitutto si vede che la resistenza diminuisce all'aumentare della percentuale di nanotubi indipendentemente dal tipo di miscela, sia essa una pasta cementizia che una malta. Inoltre quando il dosaggio supera un determinato valore che per le paste si attesta all'incirca a 0.5% e per le malte all'1.5%, la resistenza non diminuisce ulteriormente. Tali valori, probabilmente, rappresentano un valore limite, detto soglia di percolazione al di sopra del quale non variano più le caratteristiche elettriche del composito. Ossia pur aumentando ulteriormente il dosaggio la conducibilità del sistema non varia. Nella teoria della percolazione, si ipotizza che esista un valore critico Φ_c a cui corrisponde la massima variazione di conducibilità del composito rispetto alla sola matrice. In realtà la soglia di percolazione non è identificata da un punto, ma da una zona nella quale l'incremento di conducibilità è graduale. Questa zona è detta zona di transizione limitata dai dosaggi di fibre Φ_{c1} e Φ_{c2} .

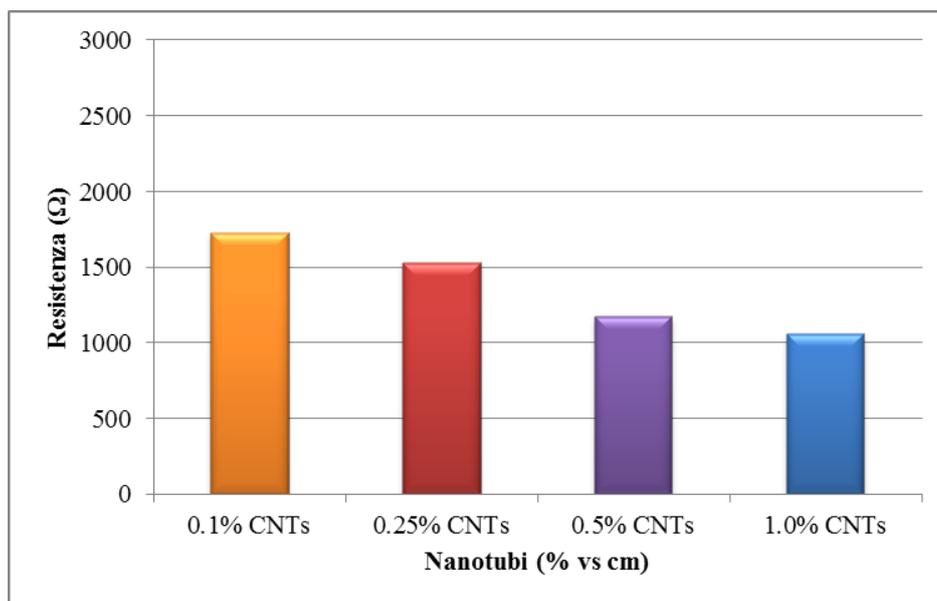


Figura 5-15 – Resistenza elettrica di PASTE CEMENTIZIE in funzione della percentuale di nanotubi.

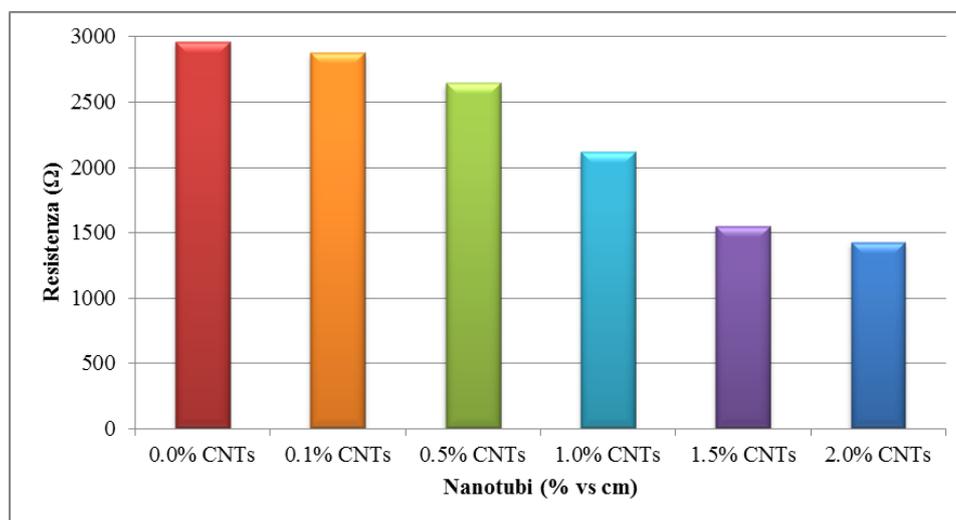


Figura 5-16 – Resistenza elettrica di MALTE CEMENTIZIE in funzione della percentuale di nanotubi.

Nel caso delle malte, con l'aggiunta della sabbia, la resistività a parità di dosaggio percentuale di nanotubi è maggiore rispetto a quella di una pasta cementizia, pur mantenendo costante il rapporto acqua/cemento. La diminuzione della conducibilità

sembra essere dovuta sia alla proprietà isolante della sabbia, la quale disponendosi tra le fibre crea un ostacolo, un'interruzione nel flusso di elettroni del circuito interno, diminuendo in tal modo la conducibilità globale del composito che all'effettivo minor dosaggio in termini di quantità dei nanotubi a pari dosaggio percentuale sul peso del cemento rispetto alle paste (Figura 5-17).

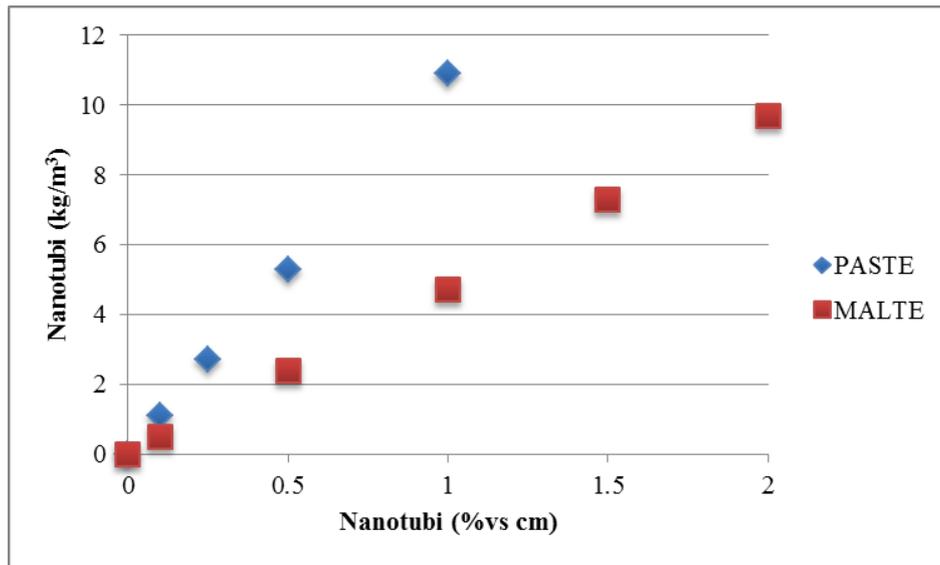


Figura 5-17 – Dosaggio dei nanotubi nella peste e nelle malte in percentuale sul peso del cemento e in quantità.

Applicando un carico, la resistività elettrica dei compositi contenenti nanotubi varia, evidenziando le caratteristiche piezoresistive. Secondo le ipotesi di base della nostra ricerca, questa variazione di resistenza al variare dello sforzo è dovuta all'aumento dei punti di contatto tra i CNTs quando i compositi vengono sottoposti a compressione. In questo modo le fibre si avvicinano, si crea un reticolo conduttivo continuo e di conseguenza si abbassa la resistenza del materiale (Figura 5-18).

Pertanto se il dosaggio di CNTs è insufficiente, pur applicando una forza di compressione, le fibre non riescono ad entrare in contatto l'una con l'altra e non si creerebbe il reticolo conduttivo necessario per il passaggio di corrente; al contrario, se il dosaggio è eccessivo già in assenza di carico la rete all'interno della matrice è continua quindi, pur sottoponendo ad un carico di compressione il composito non varierebbe in maniera considerevole la resistenza elettrica (Figura 5-19).

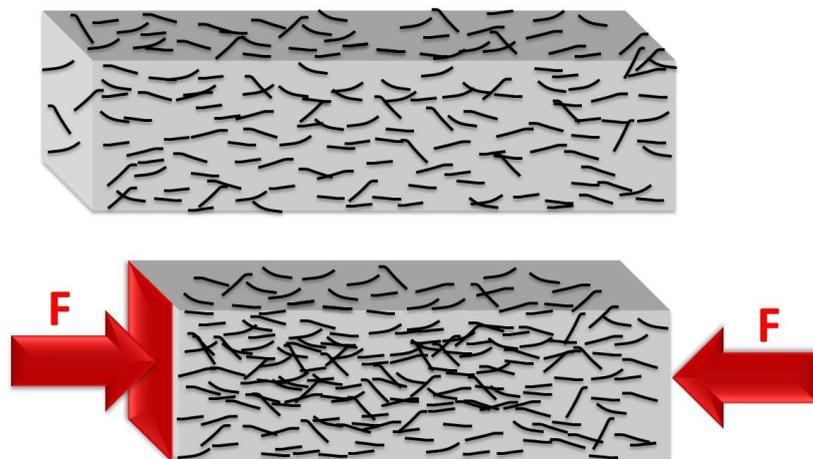


Figura 5-18 Schematizzazione del meccanismo piezoresistivo nei compositi cementizi rinforzati con nanotubi.

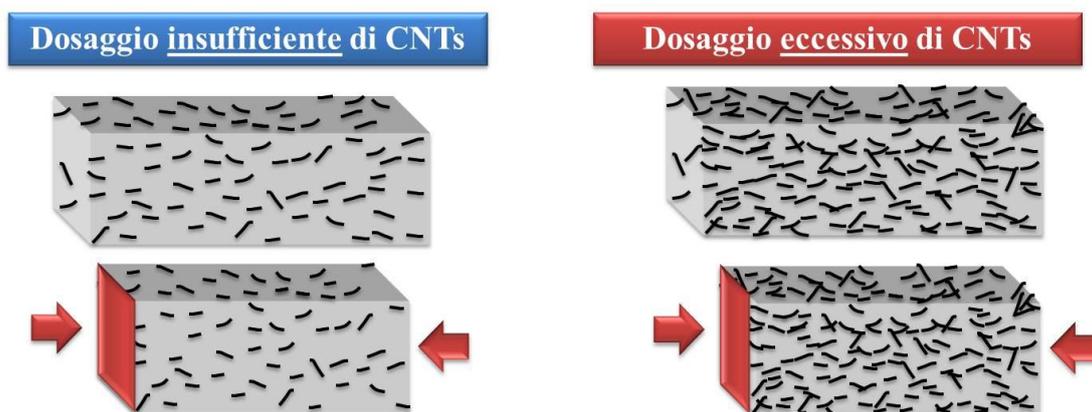


Figura 5-19 Schematizzazione del meccanismo piezoresistivo nei compositi cementizi rinforzati con un quantitativo insufficiente o eccessivo di nanotubi.

Sottoponendo i provini sia di paste che di malta cementizia con diversi dosaggi di nanotubi ai seguenti carichi:

- (1) sei cicli di carico-scarico, in cui il carico è pari al 10% della resistenza a rottura del materiale;
- (2) un periodo di 120 secondi in assenza di carico;
- (3) un carico finale pari al 50% della resistenza a rottura del materiale e successivo scarico

si ottengono i risultati riportati in Figura 5-20 e Figura 5-21 rispettivamente per le paste e per le malte.

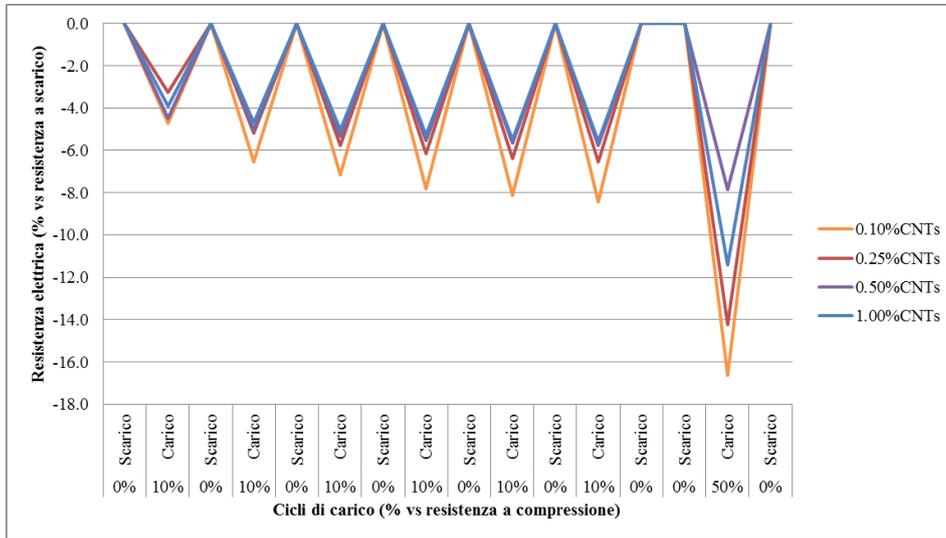


Figura 5-20 Variazione percentuale della resistenza elettrica di paste cementizie rinforzate con nanotubi al variare delle condizioni di carico.

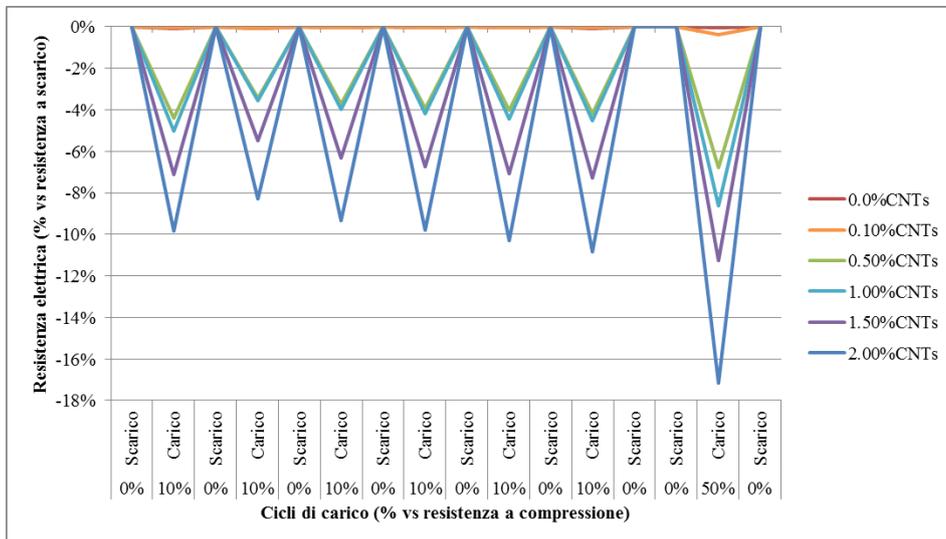


Figura 5-21 Variazione percentuale della resistenza elettrica di malte cementizie rinforzate con nanotubi al variare delle condizioni di carico.

Per le paste cementizie, si nota come la piezoresistività dei compositi non aumenti all'aumentare del dosaggio di nanotubi, anzi, si sono rivelati più sensibili alle variazioni di carico proprio i provini con l'aggiunta più bassa di nanotubi, lo 0.1%.

considerazioni sopra esposte, pertanto, si ritiene che già con un dosaggio pari allo 0.1% di CNTs sul peso del cemento, le paste cementizie acquistino proprietà piezoresistive, ossia la loro resistenza elettrica varia in funzione del carico applicato. Inoltre si nota che maggiore è lo sforzo applicato, maggiore è la variazione in termini di conducibilità elettrica. Aumentando il dosaggio, il composito riduce la sua sensibilità probabilmente alla luce del fatto che aumentando il contenuto all'interno della matrice si crea già un network conduttivo senza dovervi applicare un carico esterno. Per confermare queste nostre ipotesi è stata condotta un'analisi al SEM di paste cementizie contenenti l'1.0% di CNTs fotografando la situazione a diversi ingrandimenti: 5000 (Figura 5-22), 10000 (Figura 5-23) e 30000 (Figura 5-24).

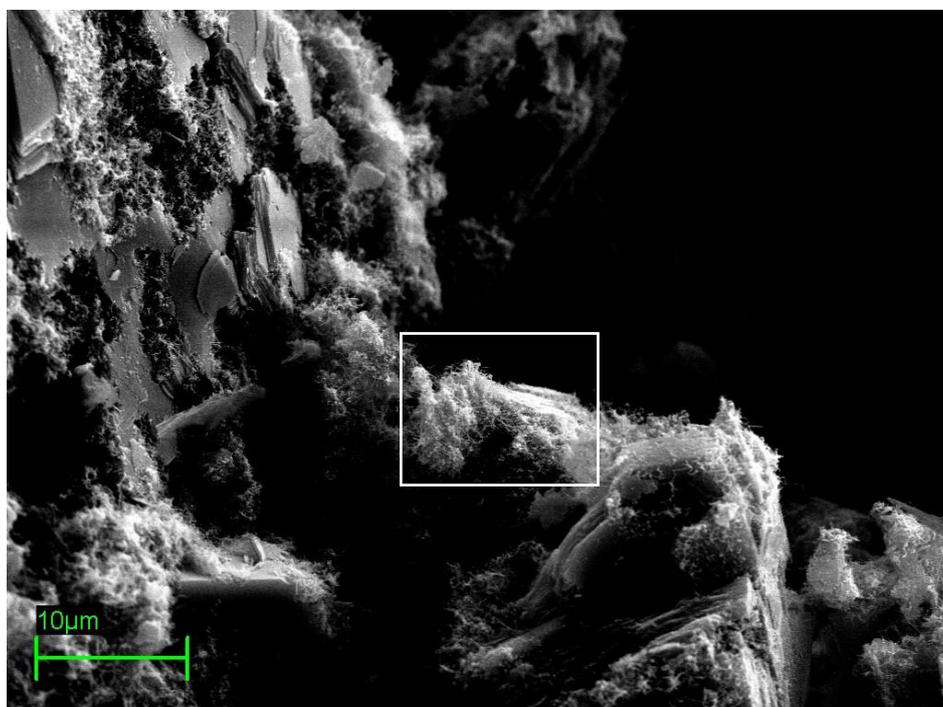


Figura 5-22 Immagine SEM di una pasta cementizia con 1% CNTs: agglomerato di nanotubi in carbonio sulla matrice cementizia [ingrandimento: 5000 X]

Si nota, come siano presenti nella matrice cementizia degli agglomerati di CNTs segno inequivocabile dell'eccessivo dosaggio e forse anche di alcuni problemi di dispersione. Questi impasti sono stati confezionati utilizzando il tensioattivo che sicuramente aiuta e favorisce la dispersione, ma certamente non garantisce di raggiungere i massimi livelli.

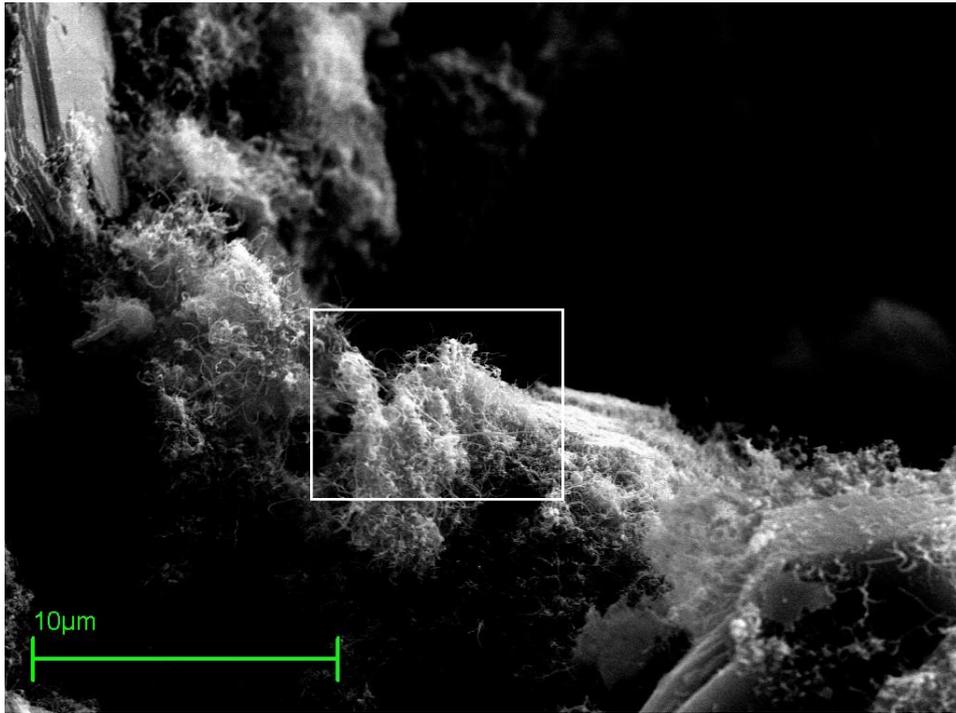


Figura 5-23 - Immagine SEM di una pasta cementizia con 1% CNTs: agglomerato di nanotubi in carbonio sulla matrice cementizia [ingrandimento: 10000 X]

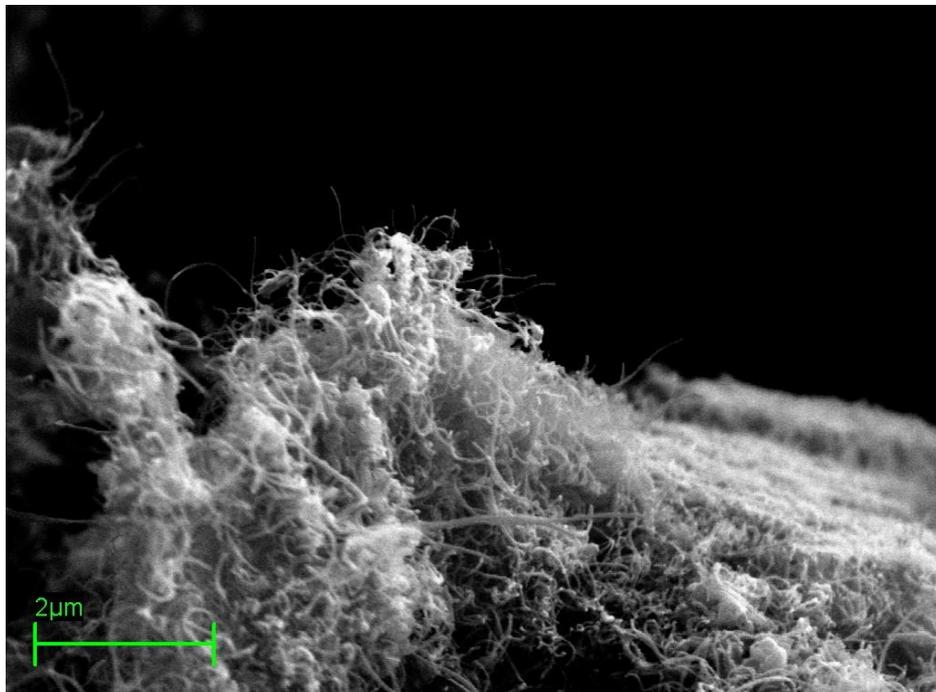


Figura 5-24 - Immagine SEM di una pasta cementizia con 1% CNTs: agglomerato di nanotubi in carbonio sulla matrice cementizia [ingrandimento: 30000 X]

Per quanto riguarda le malte cementizie bisogna fare delle considerazioni leggermente differenti in quanto la sensibilità aumenta all'aumentare della percentuale di nanotubi. Probabilmente in questo caso non è stata raggiunta la soglia di percolazione, ossia il dosaggio di nanotubi tale per cui al di sopra di esso la resistenza non cambia, ma soprattutto non si registrano più variazioni in funzione del carico applicato dato che il network conduttivo si è già creato. A conferma di quanto affermato sono state scattate delle fotografie e al SEM di malte cementizie con l'aggiunta dell'1.5% di CNTs a diversi ingrandimenti: 5000 (Figura 5-25), 10000 (Figura 5-26) e 20000 (Figura 5-27).

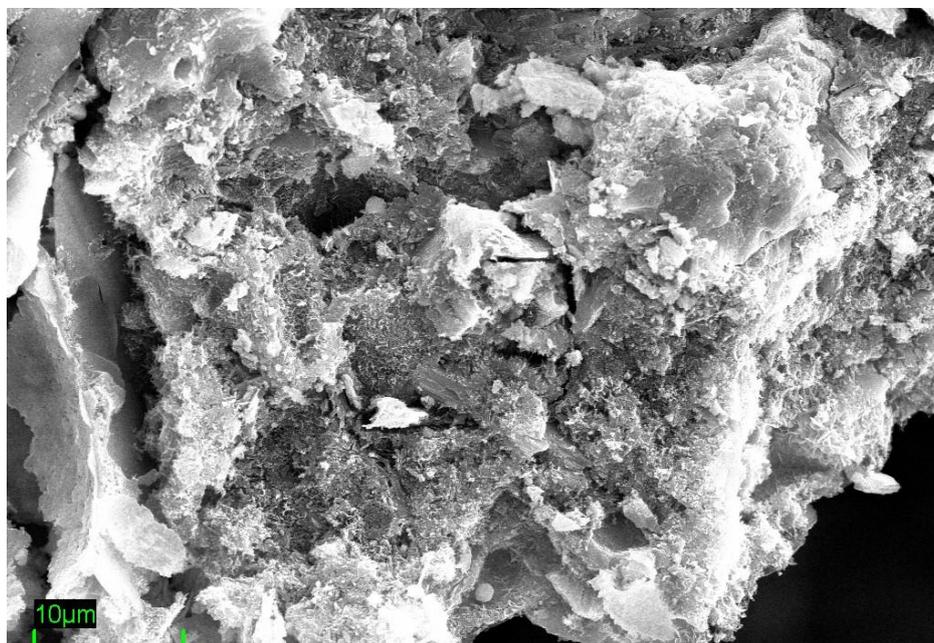


Figura 5-25 - Immagine SEM di una malta cementizia con 1.5% CNTs [ingrandimento: 5000 X]

Sono visibili solamente alcuni sporadici nanotubi (Figura 5-27), proprio alla luce del fatto che in questo caso il dosaggio si è rivelato insufficiente, nonché la presenza della sabbia che si interpone tra i nanotubi rende più difficoltosa la formazione di un network continuo all'applicazione di un carico di compressione.

Dalle osservazioni si può concludere che l'analisi della conducibilità elettrica, ma soprattutto della piezoresistività nei compositi cementizi rinforzati con i nanotubi in carbonio, debba essere eseguita seguendo i principi della teoria della percolazione

secondo cui la conducibilità del sistema nel caso in cui il dosaggio di fibre $\Phi > \Phi_c$ sarà pari a:

$$\sigma_f = c \cdot (\Phi - \Phi_c)^t$$

dove c e t sono due costanti da determinare in modo tale da minimizzare la deviazione tra i valori sperimentali e quelli teorici. Per determinare la conducibilità del sistema è importante conoscere il valore della soglia di percolazione Φ_c definito come il dosaggio tale per cui le fibre sono a contatto tra loro formando un circuito conduttivo all'interno del composito. Secondo quanto visto nella nostra ricerca, la soglia di percolazione Φ_c per le paste cementizie si attesta all'incirca intorno allo 0.1% mentre per le malte sarà sicuramente un valore uguale o maggiore del 2.0%.

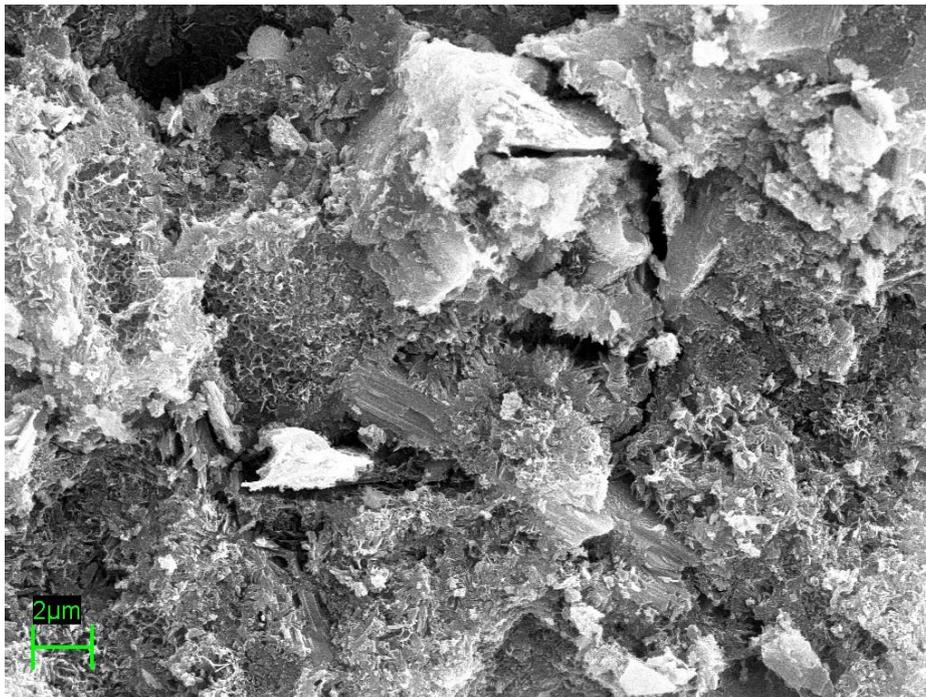


Figura 5-26 - Immagine SEM di una malta cementizia con 1.5% CNTs [ingrandimento: 10000 X]

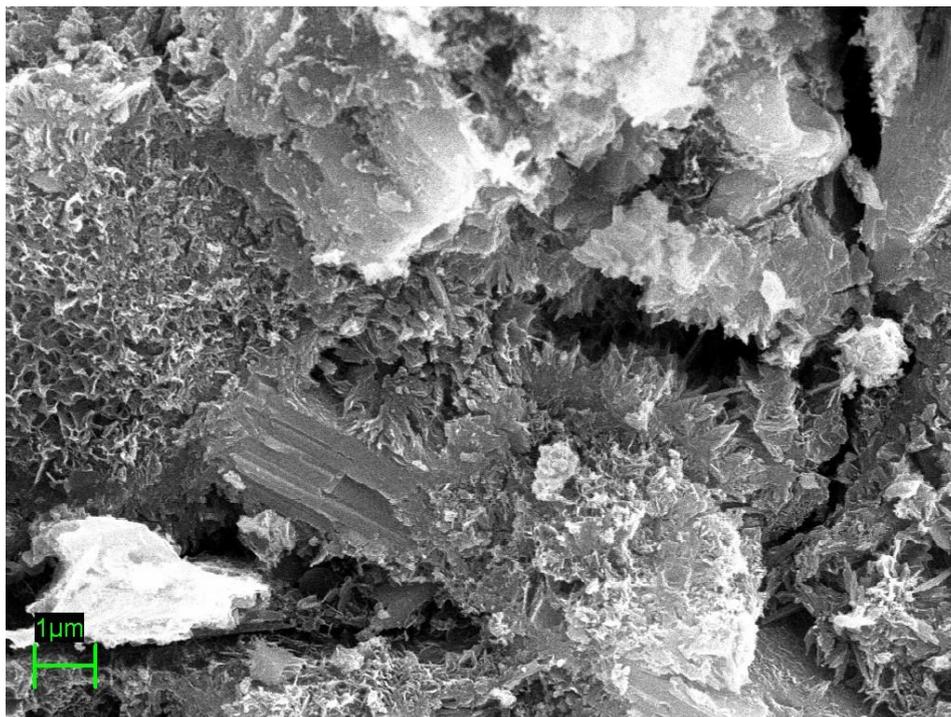


Figura 5-27 - Immagine SEM di una malta cementizia con 1.5% CNTs [ingrandimento: 20000 X]

5.7 CONFIGURAZIONE DEGLI ELETTRODI: LA POLARIZZAZIONE

La configurazione degli elettrodi annegati nelle paste cementizie rinforzate con i nanotubi in carbonio e gli strumenti di misurazione sono un altro aspetto chiave della ricerca in quanto si è visto che influenzano molto sia la precisione del segnale che i risultati ottenuti. Per avere un quadro completo della situazione, i composti cementizi rinforzati con i nanotubi sono stati testati sia con una configurazione a quattro elettrodi che a due, utilizzando il conduttimetro, il multimetro, la corrente continua e l'impedenza ad elettrodo variando il range di frequenze tra 1 e 20000z. In questo paragrafo l'attenzione sarà focalizzata sulla configurazione degli elettrodi, mentre le strumentazioni adottate verranno discusse successivamente.

Secondo quanto riportato in letteratura, la configurazione a quattro elettrodi (due immersi e due esterni) è quella maggiormente utilizzata per le misure di resistività sui composti cementizi rinforzati con CNTs. Nella prima fase della ricerca si era tentato di perseguire questa strada (Figura 5-28), utilizzando i provini aventi due elettrodi immersi

(fili di acciaio inox) e due piattine in acciaio al carbonio a contatto con le basi del provino interponendo del materiale conduttivo.



Figura 5-28 – Configurazione provini a quattro elettrodi (due interni + due esterni)

Sapendo che la resistenza dei compositi è data dalla somma dei seguenti contributi:

- (a) resistenza propria del composito;
- (b) resistenza degli elettrodi;
- (c) resistenza di contatto tra gli elettrodi e il composito cementizio rinforzato con CNTs.

Tra questi tre, la resistenza degli elettrodi può essere trascurata rispetto a quella dei compositi; pertanto la differenza tra la “vera” resistenza e quella misurata è pari a quella di contatto elettrodi/matrice. A parità di configurazione e di strumentazioni, maggiore è la resistenza misurata, maggiore sarà la resistenza di contatto. Alla luce di queste considerazioni e a seguito dei risultati ottenuti si può affermare che utilizzando gli elettrodi esterni, a contatto con le facce del provino si registrano valori più elevati della resistenza elettrica, cioè aumenta la resistenza di contatto. Inoltre anche il coefficiente di

variazione è elevato proprio a causa della resistenza di contatto che non può rimanere costante in quanto è molto difficile mantenere a stretto contatto gli elettrodi con le facce dei provini ed inevitabilmente si possono creare dei vuoti che fanno aumentare la resistenza. Pertanto, si considera migliore la configurazione con gli elettrodi immersi all'interno della matrice indipendentemente che siano due o quattro, anche alla luce del fatto che se i compositi saranno utilizzati come sensori dovranno essere inseriti nelle strutture in c.a. e con gli elettrodi interni si potrebbe altresì garantirne l'integrità e la durabilità.

Nella ricerca sono stati utilizzati come elettrodi inizialmente delle piattine di rame dello spessore di 2mm e successivamente delle reti in acciaio inox con un'apertura della maglia di 1.25x1.25mm in modo da aumentare il contatto tra elettrodi e matrice, ridurre la resistenza di contatto e limitare al massimo le zone di debolezza che si possono creare a causa della discontinuità data dalla presenza dell'elettrodo.

Nei compositi cementizi rinforzati con i nanotubi ci sono moltissimi ioni tra cui K^+ , Na^+ , Ca^{+} , OH^- , SO_4^{2-} , che se sottoposti ad una corrente esterna tendono a muoversi in direzione opposta rispetto al verso della corrente. Così gli ioni positivi e quelli negativi si legheranno rispettivamente all'elettrodo negativo e a quello positivo (Figura 5-29). Questi legami di carica genereranno un potenziale di polarizzazione opposto alla corrente esterna.

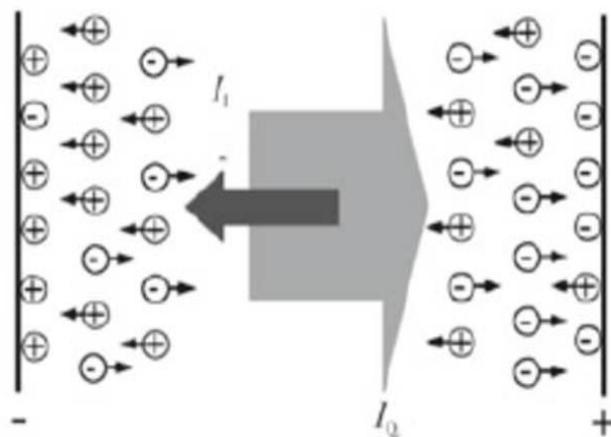


Figura 5-29 – Schematizzazione della polarizzazione nei compositi cementizi rinforzati con i nanotubi

La polarizzazione dei provini con gli elettrodi immersi sarà sicuramente minore rispetto a quella con gli elettrodi esterni e aumenterà all'aumentare dell'intensità della corrente. Sostanzialmente la polarizzazione corrisponde al processo di carica di un condensatore pertanto la relazione fra la capacità elettrica e la configurazione degli elettrodi è legata alla loro distanza e all'area effettiva secondo la relazione:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot S}{l}$$

dove C è la capacità elettrica, ε è la costante dielettrica, S l'area effettiva degli elettrodi ed l la loro distanza l'uno dall'altro. Quindi, a parità di distanza e configurazione, il potenziale di polarizzazione dei provini con gli elettrodi a rete sarà minore perché, a parità di corrente, accumulano meno carica.

Le misure di resistenza elettrica per i compositi cementizi in esame sono state condotte sia con il metodo a due che a quattro elettrodi immersi nel composito, mantenendo fissa la distanza tra quelli interni (40mm), in corrente continua utilizzando un multimetro. I circuiti equivalenti delle due configurazioni utilizzate sono riportati in Figura 5-30. La tensione misurata con i due elettrodi (U) è data dalla somma del contributo degli elettrodi (U_E), del composito (U_R) e della resistenza di contatto (U_C). La tensione degli elettrodi (U_E) è talmente bassa che può essere considerata trascurabile, per cui la tensione che si misura con il metodo a due elettrodi è data dalla somma della tensione del composito più quella di contatto tra matrice ed elettrodi. Mentre per quanto riguarda la configurazione a quattro elettrodi, la tensione misurata è solo quella del composito.

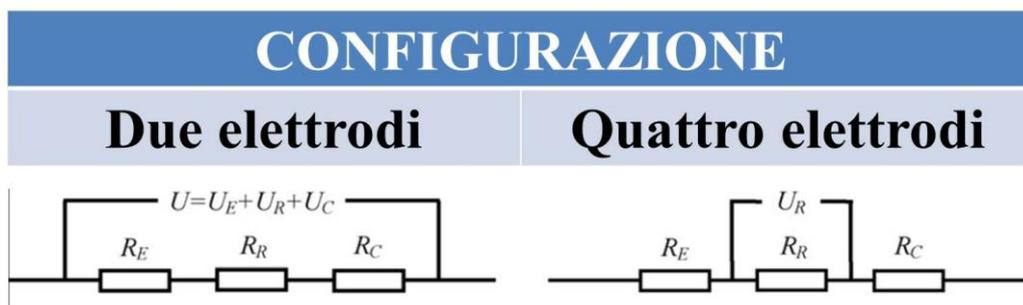


Figura 5-30 – Circuiti equivalenti della configurazione a due e a quattro elettrodi

A fronte di tali considerazioni, i valori di resistenza misurati con il multimetro nella configurazione a due elettrodi sono maggiori di circa tre ordini di grandezza rispetto a quelli misurati con la configurazione a due elettrodi sia per le paste (Figura 5-31) che per le malte (Figura 5-32), indipendentemente dalla percentuale di nanotubi.

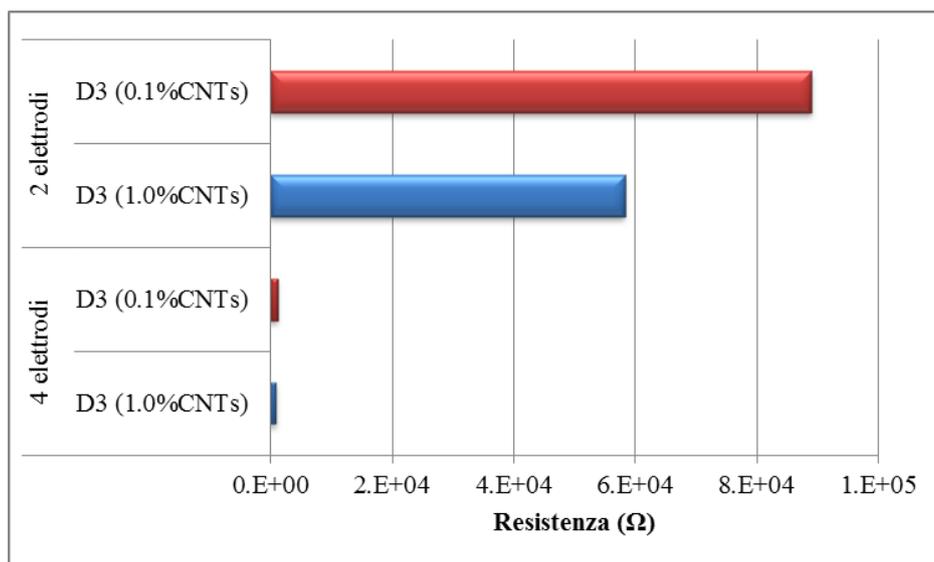


Figura 5-31 – Resistenza elettrica di paste cementizie in funzione della configurazione degli elettrodi.

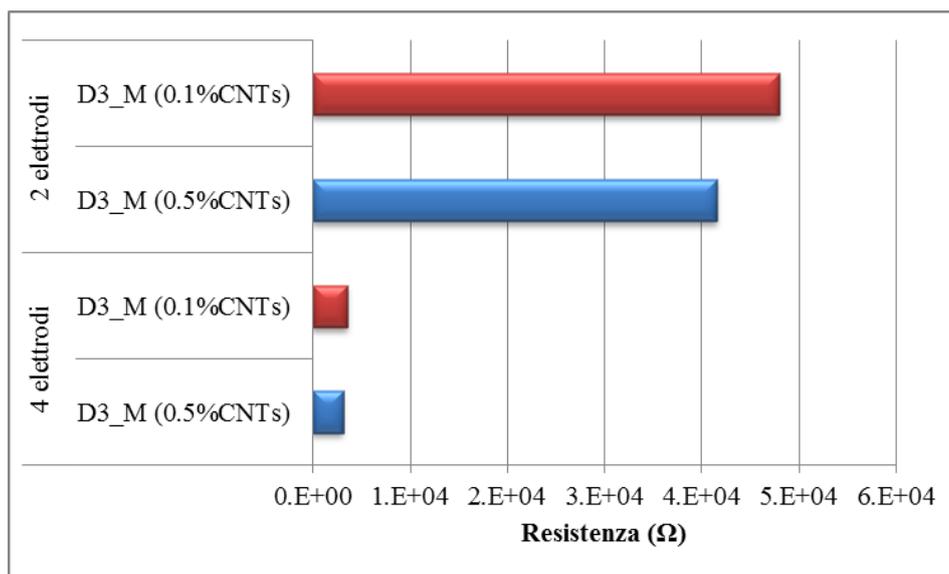


Figura 5-32 – Resistenza elettrica di malte cementizie in funzione della configurazione degli elettrodi.

Il movimento degli ioni generano dei legami di carica che, come anticipato creano un potenziale di polarizzazione opposto alla corrente esterna. Come risultato, la polarizzazione potrà avvenire nei compositi cementizi rinforzati con nanotubi in carbonio durante le misure di resistenza. Dato che la polarizzazione indotta nel campo elettrico dei materiali cementizi rinforzati con CNTs avviene in direzione opposta rispetto al campo applicato, causa un aumento delle misure di resistività elettrica (cioè resistività elettrica apparente, da distinguere dalla vera resistenza elettrica) nel tempo. Sono stati eseguiti dei monitoraggi della resistenza nel tempo per le due configurazioni, sia per le paste che per le malte con diverse percentuali di aggiunta di nanotubi. Innanzitutto, a riprova di quanto ipotizzato, la configurazione a quattro elettrodi eliminando la componente relativa alla resistenza di contatto non presenta fenomeni di polarizzazione sia per le paste (Figura 5-33) che per le malte (Figura 5-34) indipendentemente dalla percentuale di CNTs. La variazione di resistenza in termini assoluti per le paste durante i 1500 secondo della prova varia al massimo di 0.2 k Ω , per le malte di 0.1 k Ω , ossia dei valori tranquillamente trascurabili.

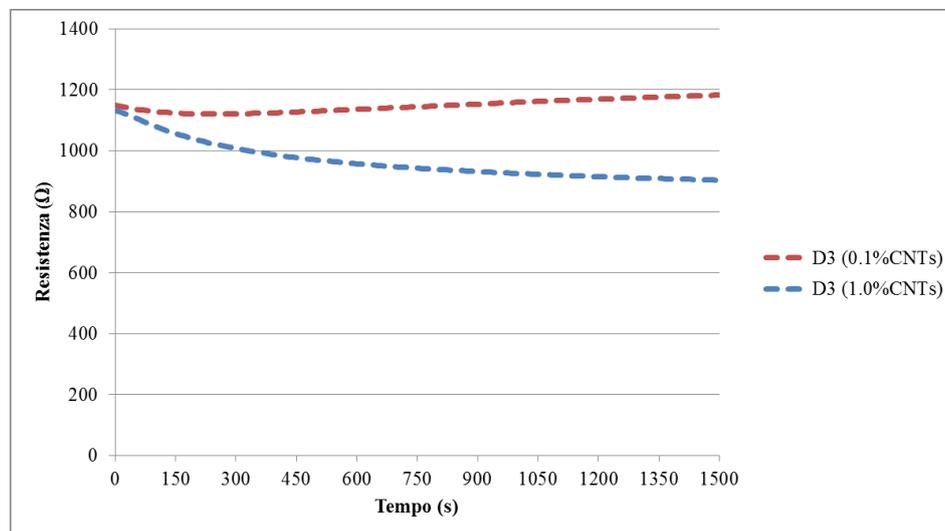


Figura 5-33 – Resistenza elettrica di paste cementizie in funzione del tempo misurata in corrente continua con la configurazione a quattro elettrodi.

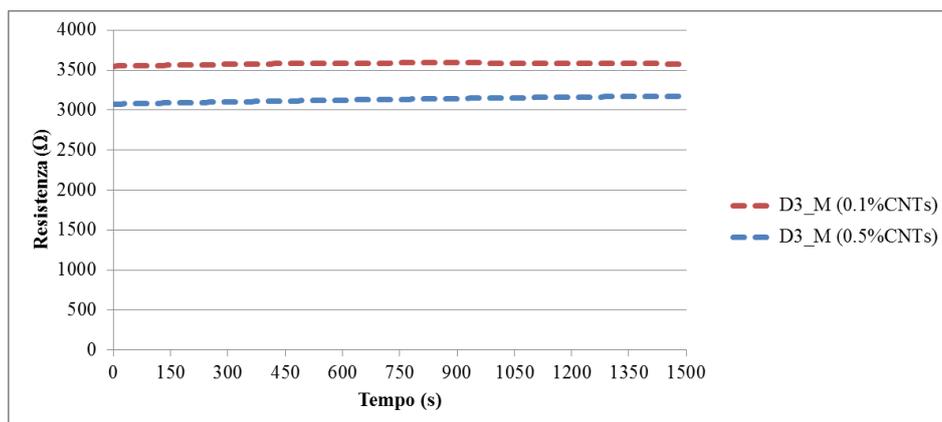


Figura 5-34 – Resistenza elettrica di malte cementizie in funzione del tempo misurata in corrente continua con la configurazione a quattro elettrodi.

Per la configurazione a due elettrodi, invece, lo scenario cambia completamente in quanto sia nelle paste (Figura 5-35) che nelle malte (Figura 5-36) la resistenza aumenta con il passare del tempo per effetto della polarizzazione. Si sono registrate delle variazioni per le paste al massimo di circa 22 kΩ e per le malte di 5 kΩ.

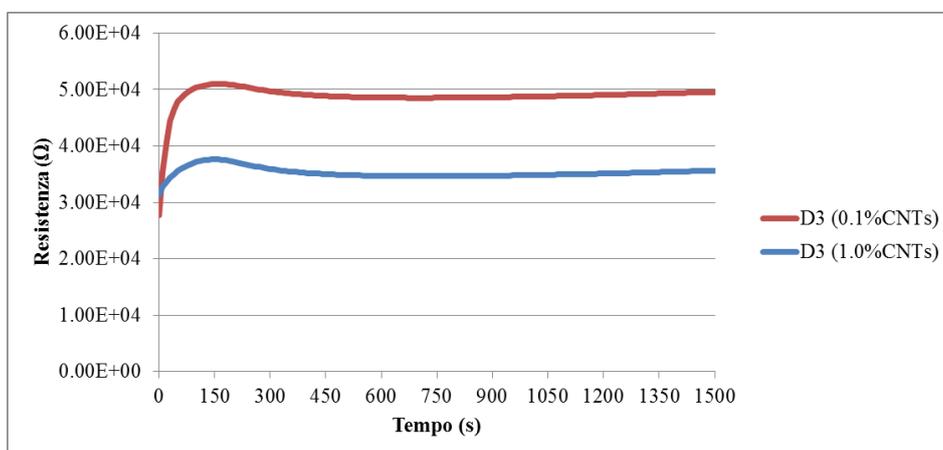


Figura 5-35 – Resistenza elettrica di paste cementizie in funzione del tempo misurata in corrente continua con la configurazione a due elettrodi.

In particolare, essendo lo spostamento degli ioni durante la fase iniziale molto rapido rispetto a quelle successive, la resistenza elettrica misurata (Figura 5-37) presenta tre diversi andamenti individuabili nelle curve:

- (1) istantaneo aumento nei primissimi secondi
- (2) rapido aumento
- (3) aumento più lento e costante.

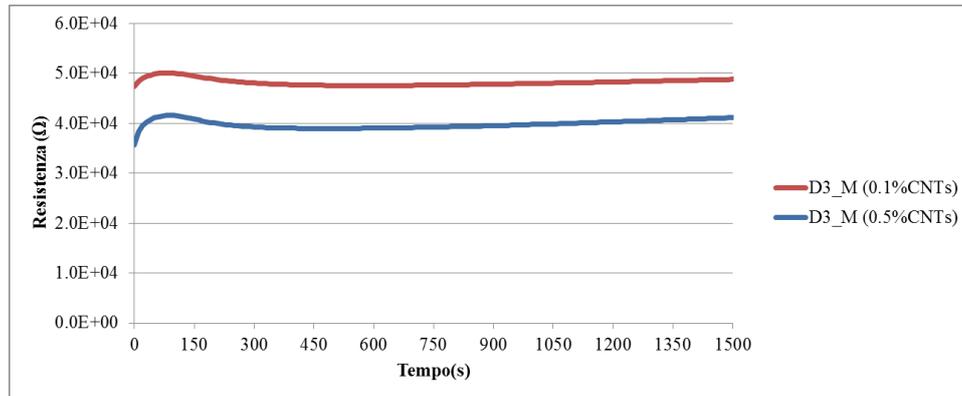


Figura 5-36 – Resistenza elettrica di malte cementizie in funzione del tempo misurata in corrente continua con la configurazione a due elettrodi.

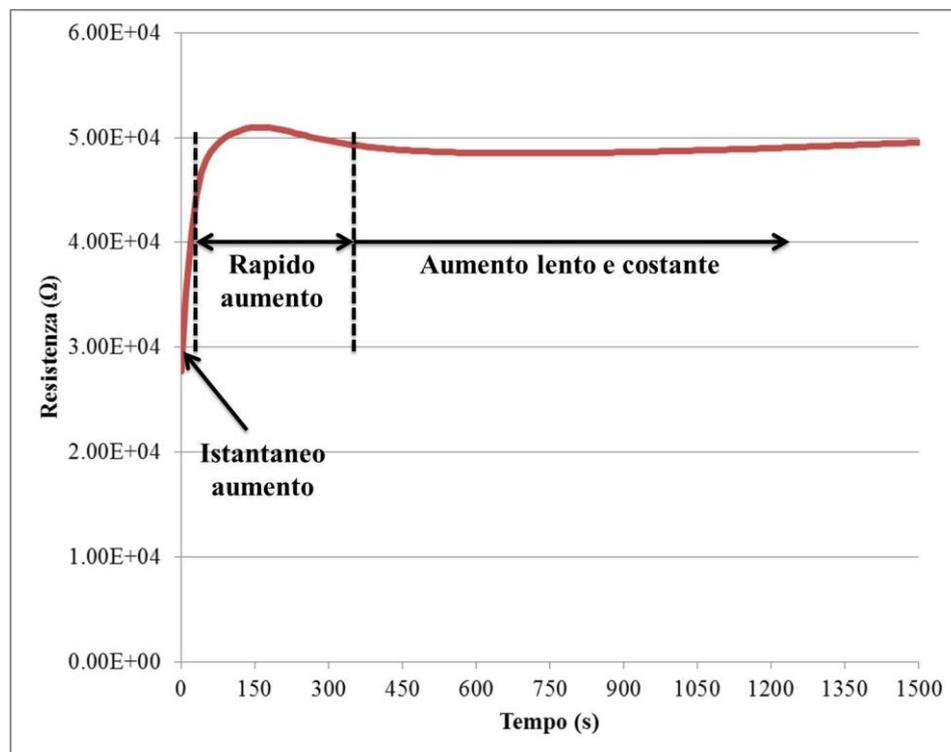


Figura 5-37 – Fasi dell'aumento di resistenza nel tempo per i compositi cementizi rinforzati con nanotubi.

La fase di lento e costante aumento può essere vista come il processo di carica del condensatore, pertanto la resistenza elettrica misurata durante l'ultima fase può essere suddivisa in due componenti: una resistiva e una capacitiva (Figura 5-38).

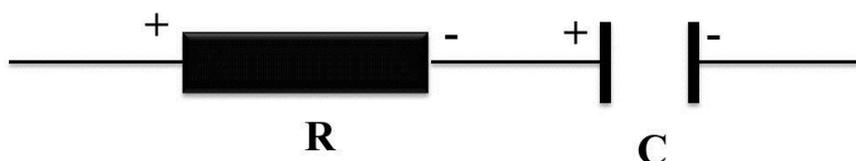


Figura 5-38 – Circuito equivalente per descrivere l'ultimo tratto della curva di polarizzazione.

Infine si osserva che, in linea generale, l'effetto di polarizzazione diminuisce all'aumentare della conducibilità del composito, pertanto all'aumentare del dosaggio di nanotubi, pur utilizzando una configurazione a due elettrodi per misurare la resistenza in corrente continua, l'effetto di polarizzazione si attenua.

Al termine della fase di polarizzazione, ossia da quando la resistenza rimane pressoché stabile nel tempo, sono stati applicati otto cicli di carico/scarico, al massimo fino a 6kN, e misurata la resistenza elettrica. Si nota che la resistenza diminuisce in condizioni di carico e aumenta quando il provino viene scaricato. Comunque, il valore iniziale di resistenza in ogni ciclo di carico/scarico aumenta all'aumentare dei cicli sia per le paste in configurazione a due elettrodi (Figura 5-39) e a quattro (Figura 5-40) sia per le malte in configurazione a due elettrodi (Figura 5-41) e a quattro (Figura 5-42). In particolare si nota come l'effetto di polarizzazione sia maggiore con la configurazione a due elettrodi. Inoltre le variazioni percentuali sono strettamente correlate al dosaggio di nanotubi che conferisce o meno la piezoresistività ai compositi per la cui spiegazione si rimanda al precedente paragrafo (par. 5.6).

Dato che il carico di compressione quasi mai provoca delle variazioni al contributo capacitivo dei provini, si ritiene che le variazioni siano in termini di resistenza del composito (R'_c). Inoltre, l'aumento dei valori iniziali nel tempo causato dalla carica del condensatore ha un andamento lineare e pertanto può facilmente essere eliminato in

modo da ottenere la risposta pressure-sensitive del composito (da Figura 5-43 a Figura 5-50).

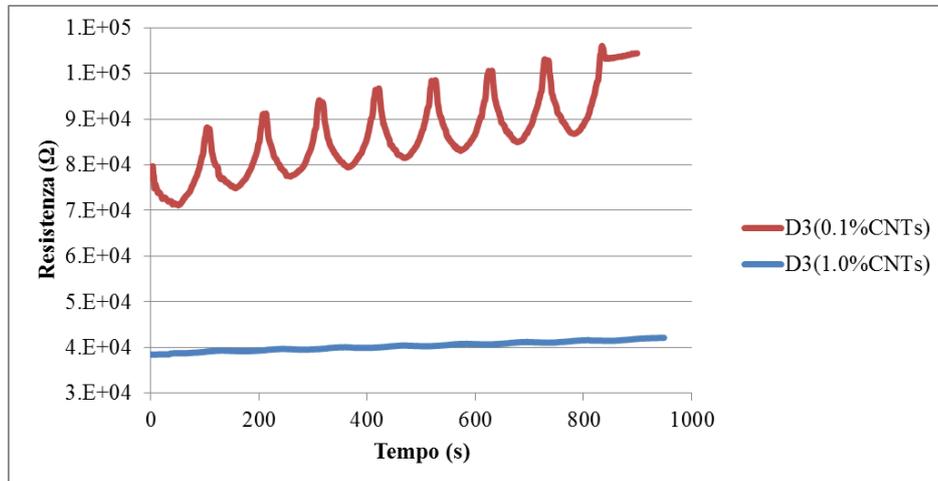


Figura 5-39 – Variazione della resistività in funzione del tempo a seguito di otto cicli di carico/scarico su paste cementizie rinforzate con nanotubi con una configurazione a due elettrodi.

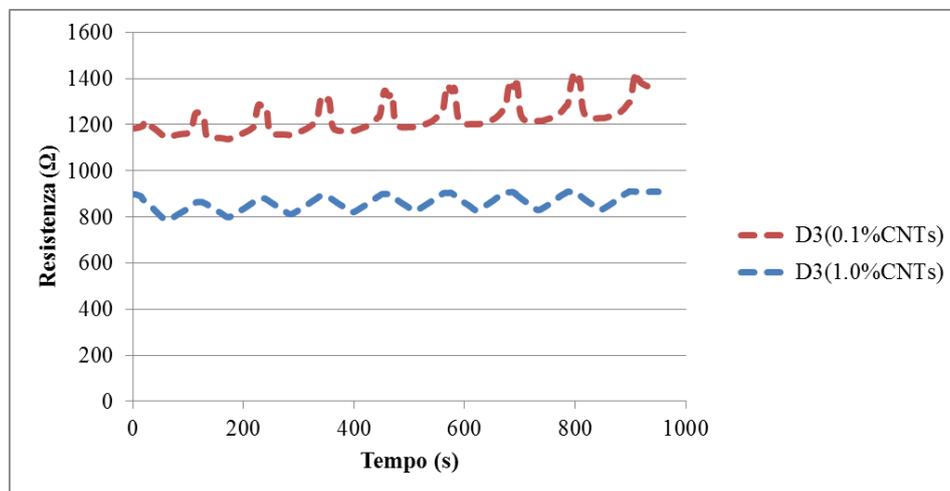


Figura 5-40 – Variazione della resistività in funzione del tempo a seguito di otto cicli di carico/scarico su paste cementizie rinforzate con nanotubi con una configurazione a quattro elettrodi.

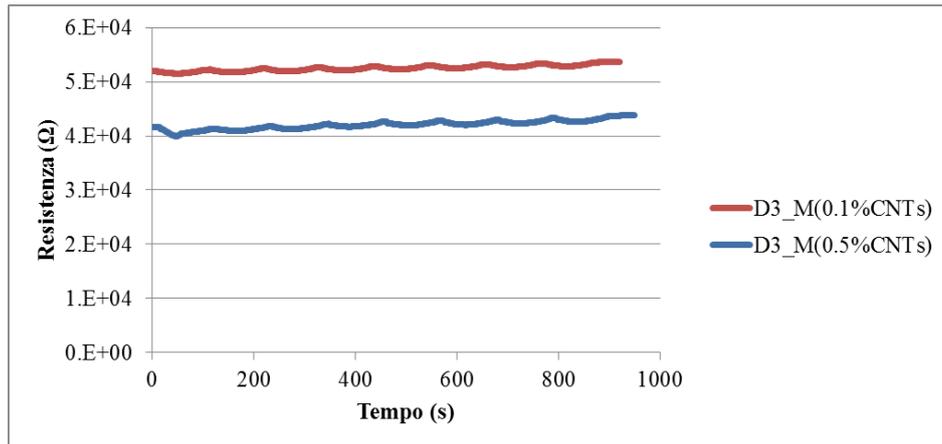


Figura 5-41 – Variazione della resistività in funzione del tempo a seguito di otto cicli di carico/scarico su malte cementizie rinforzate con nanotubi con una configurazione a due elettrodi.

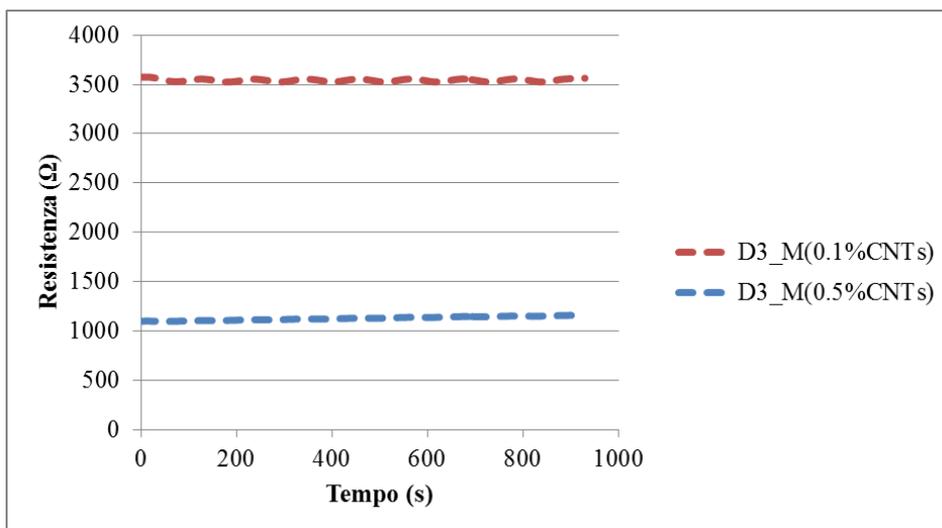


Figura 5-42 – Variazione della resistività in funzione del tempo a seguito di otto cicli di carico/scarico su malte cementizie rinforzate con nanotubi con una configurazione a quattro elettrodi.

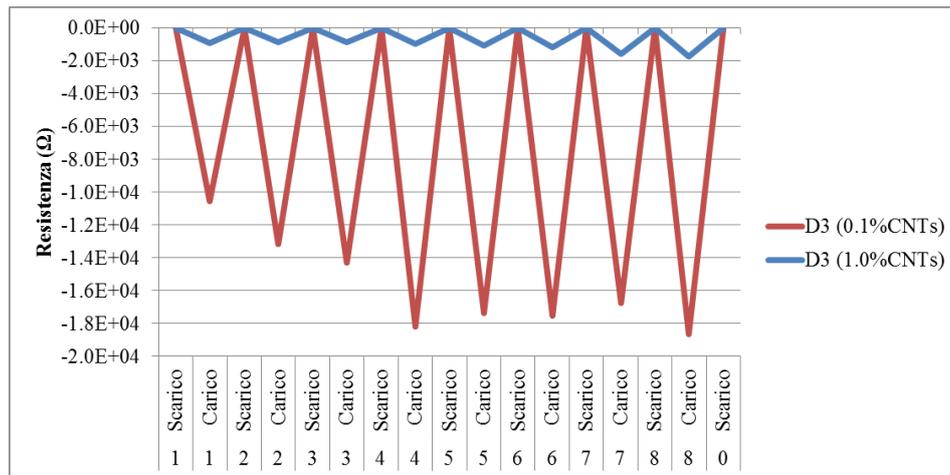


Figura 5-43 – Variazione assoluta della resistività al variare del carico di paste cementizie rinforzate con nanotubi con una configurazione a due elettrodi.

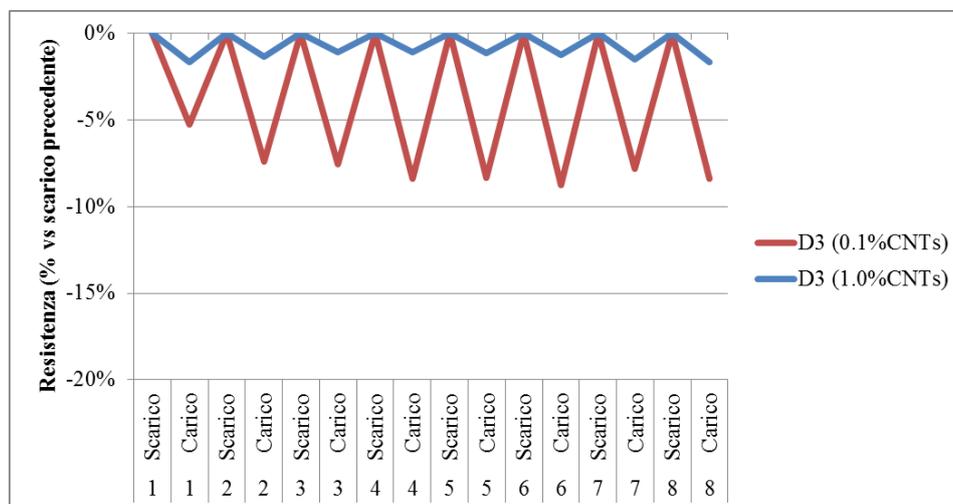


Figura 5-44 – Variazione percentuale della resistività al variare del carico di paste cementizie rinforzate con nanotubi con una configurazione a due elettrodi.

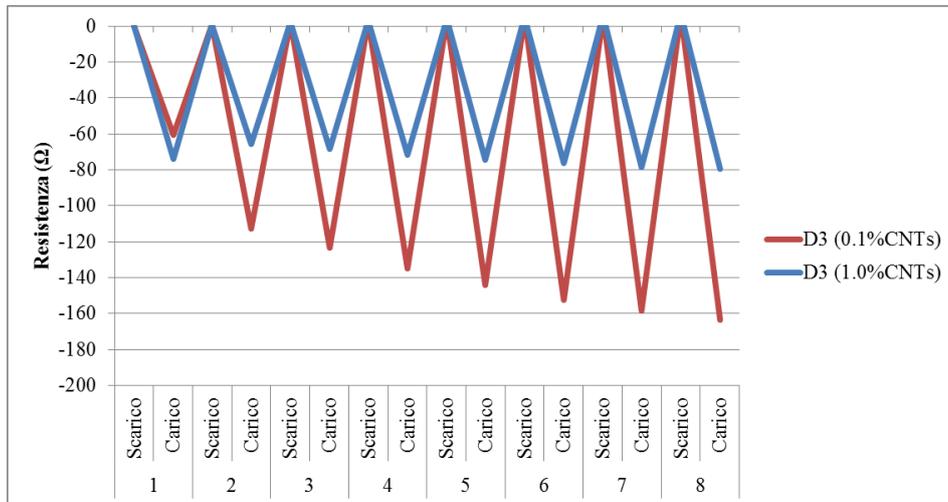


Figura 5-45 – Variazione assoluta della resistività al variare del carico di paste cementizie rinforzate con nanotubi con una configurazione a quattro elettrodi.

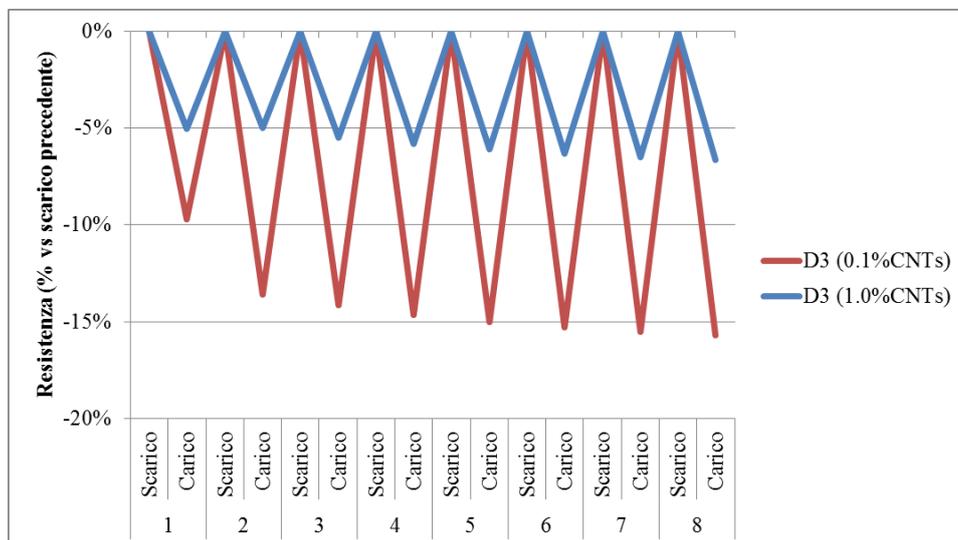


Figura 5-46 – Variazione percentuale della resistività al variare del carico di paste cementizie rinforzate con nanotubi con una configurazione a quattro elettrodi.

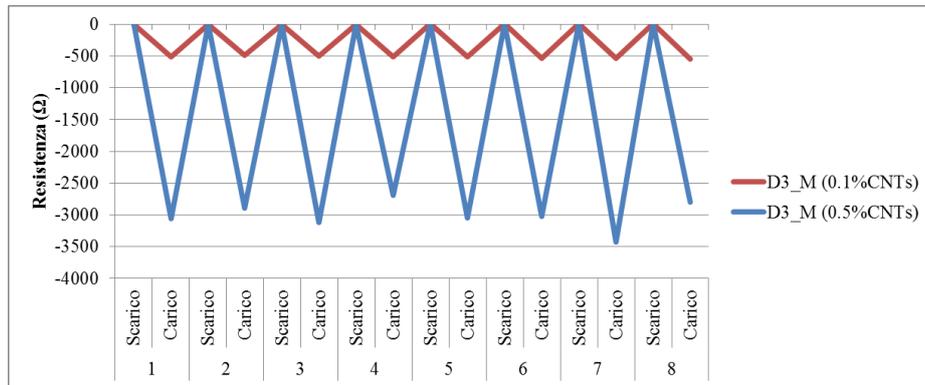


Figura 5-47 – Variazione assoluta della resistività al variare del carico di malte cementizie rinforzate con nanotubi con una configurazione a due elettrodi.

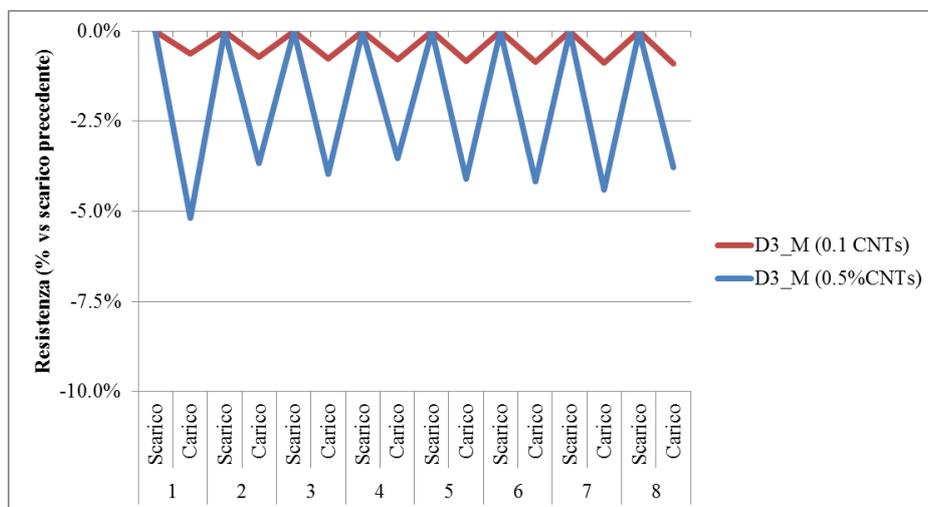


Figura 5-48 – Variazione percentuale della resistività al variare del carico di malte cementizie rinforzate con nanotubi con una configurazione a due elettrodi.

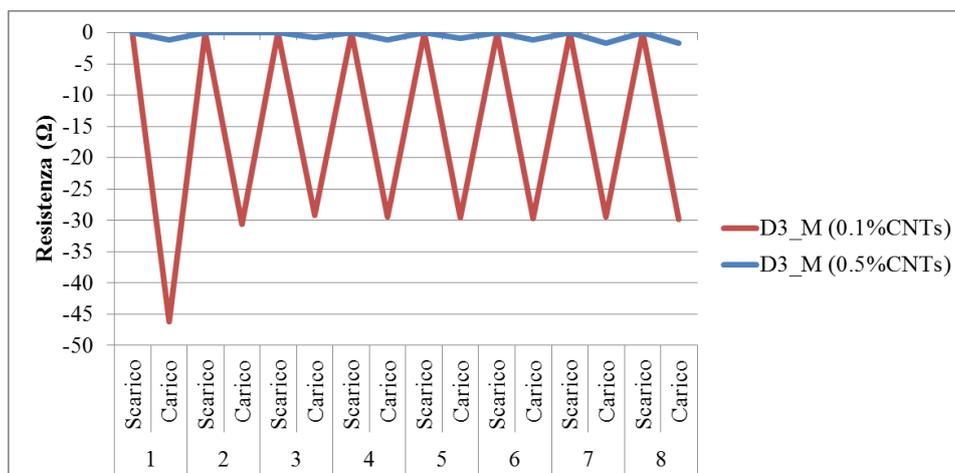


Figura 5-49 – Variazione assoluta della resistività al variare del carico di malte cementizie rinforzate con nanotubi con una configurazione a quattro elettrodi.

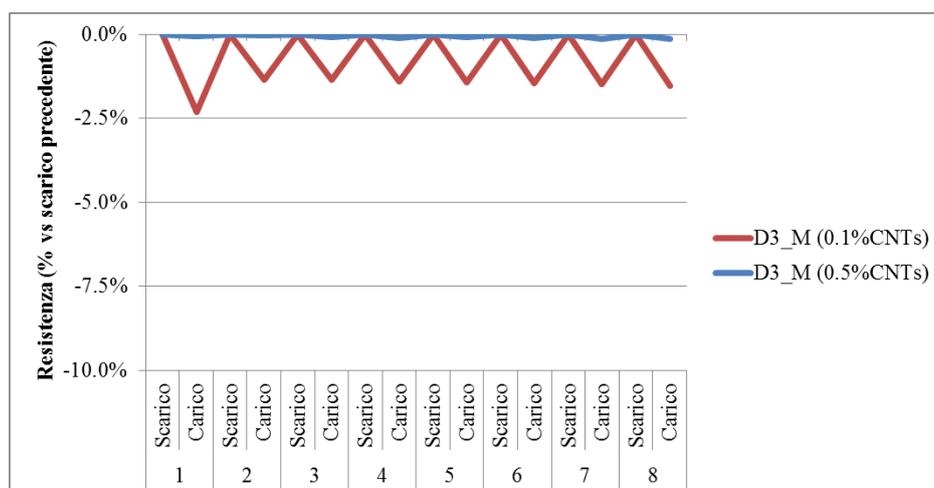


Figura 5-50 – Variazione percentuale della resistività al variare del carico di malte cementizie rinforzate con nanotubi con una configurazione a quattro elettrodi.

5.8 STRUMENTI DI MISURA

Fino a quanto visto sinora, esistono due tipi di conduzione elettrica nei materiali cementizi rinforzati con i nanotubi: la conduzione elettronica in cui gli elettroni sono liberi di muoversi tra i nanotubi e la conduzione ionica in cui il movimento degli ioni avviene principalmente nella soluzione dei pori del cemento idratato. La piezoresistività

dipende dalla conduzione elettronica, mentre la conduzione ionica causa la polarizzazione elettrica ed influenza l'andamento delle variazioni di resistività in funzione del carico applicato.

Su dei provini di pasta cementizia rinforzati con diverse percentuali di nanotubi è stato fatto uno spettro di impedenza (EIS) in assenza di carico, impostando una differenza di potenziale pari a 100mV e variando la frequenza da 1 a 20000 Hz; si sono ricavati sia i valori sia della componente reale (Z' = resistenza) che di quella immaginaria (Z'' = capacità). Si nota che sia la resistenza (Figura 5-51) che la capacità (Figura 5-52), indipendentemente dal dosaggio di nanotubi diminuisce all'aumentare della frequenza della corrente emessa. Questo effetto può essere attribuito alla capacità elettrica caratteristica dei compositi, comportamento assolutamente coerente con il meccanismo capacitivo. Inoltre, in accordo con il modello conduttivo ipotizzato dei compositi rinforzati con i nanotubi (Figura 5-53), le paste cementizie hanno una resistenza elettrica che diminuisce all'aumentare della percentuale di CNTs in quanto i nanotubi all'interno della matrice costituiscono un network conduttivo. Per quanto riguarda invece la capacità si nota che superato un certo dosaggio di nanotubi essa non diminuisce, ma anzi diventa maggiore, evidenziando quindi un aumento del contributo capacitivo.

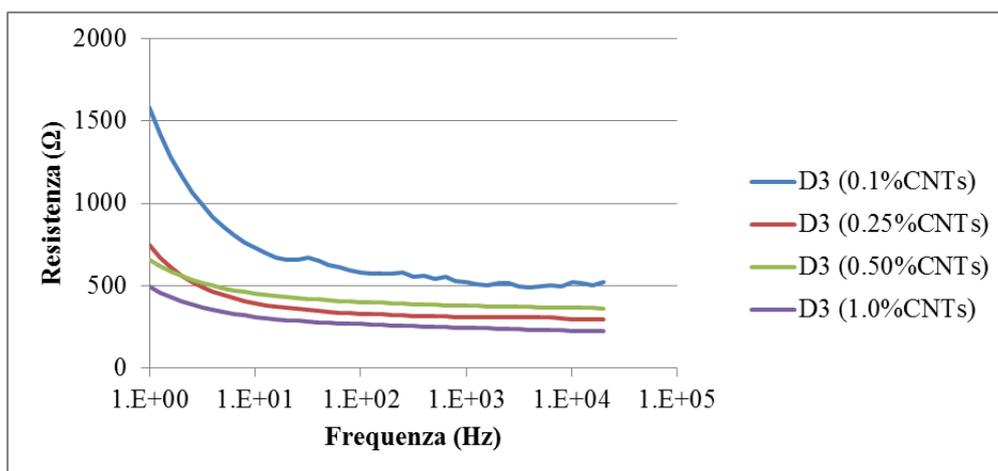


Figura 5-51 – Variazione della resistenza elettrica al variare della frequenza di paste cementizie rinforzate con nanotubi.

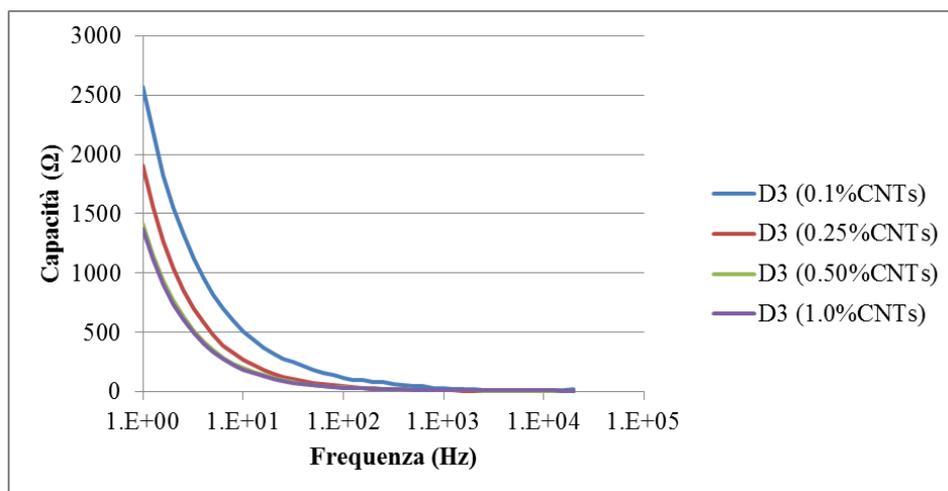


Figura 5-52 – Variazione della capacità elettrica al variare della frequenza di paste cementizie rinforzate con nanotubi.

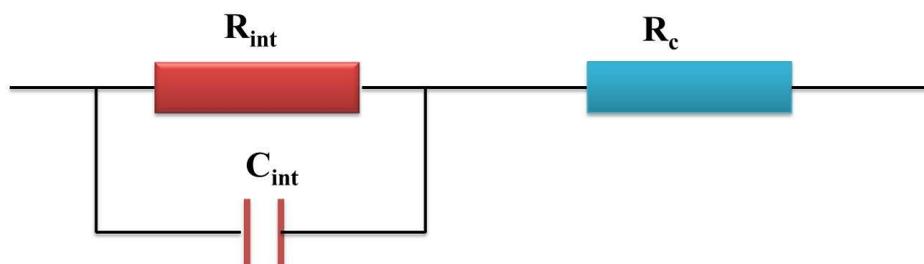


Figura 5-53 – Circuito equivalente del sistema cementizio più i nanotubi: R_c è la resistenza dei CNTs all'interno della matrice cementizia, R_{int} e C_{int} sono rispettivamente la resistenza e la capacità elettrica all'interfaccia nei compositi.

I provini sono stati sottoposti ad un ciclo di carico così composto:

- (1) sei cicli di carico-scarico, in cui il carico è pari al 10% della resistenza a rottura del materiale;
- (2) un periodo di 120 secondi in assenza di carico;
- (3) un carico finale pari al 50% della resistenza a rottura del materiale e successivo scarico

e monitorando in contemporanea l'impedenza a frequenza fissa di 20000Hz. La scelta della frequenza di prova è dettata dalle considerazioni sopra esposte, ossia monitorando il provino ad alta frequenza, è possibile ridurre, se non eliminare quasi completamente, il contributo capacitivo riuscendo a misurare solo la variazione di resistenza. Quindi,

applicando un carico la resistenza elettrica varia al variare dello stato di sforzo (Figura 5-54), mentre la capacità elettrica presenta solamente una piccola insensibile ed irregolare variazione (Figura 5-55).

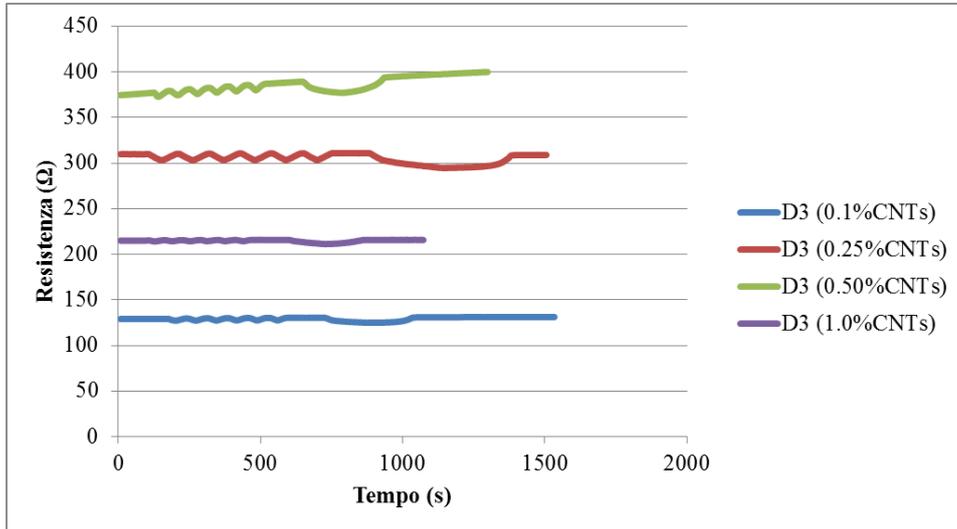


Figura 5-54 – Variazione della resistenza elettrica in funzione del tempo di paste cementizie con diversi dosaggi di nanotubi sottoposti a cicli di carico.

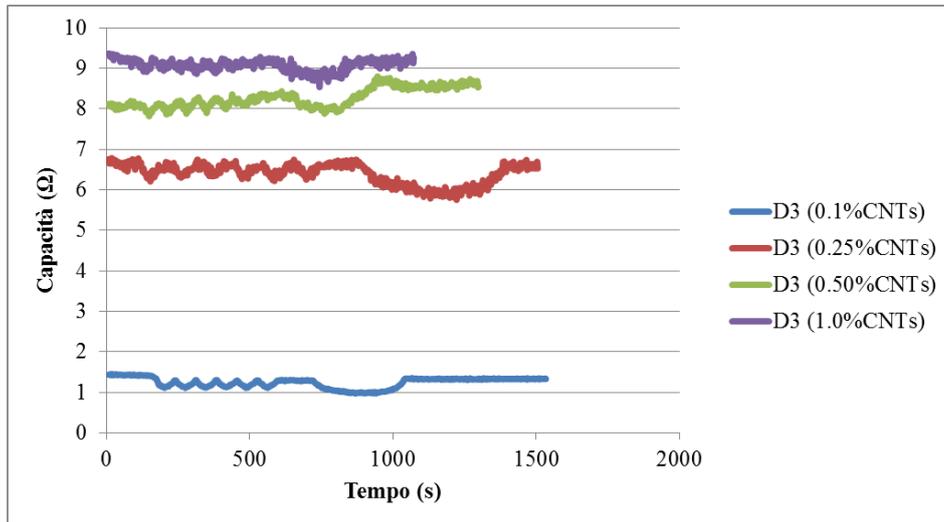


Figura 5-55 – Variazione della capacità elettrica in funzione del tempo di paste cementizie con diversi dosaggi di nanotubi sottoposti a cicli di carico.

Quindi, i cicli di carico applicati non provocano delle variazioni significative al contributo capacitivo dei compositi cementizi rinforzati con i nanotubi, ma influiscono

esclusivamente sulla resistenza dei compositi (R'_c). Si osserva inoltre che in corrente alternata (AC) ad alte frequenze si riduce notevolmente il lento, ma continuo, aumento dei valori iniziali nel tempo causato dalla carica del condensatore. Essendo il segnale più stabile, poiché il condensatore permette alla corrente alternata di passare ed evitando gli effetti di carica e scarica durante le prove, è possibile ragionare direttamente sulle variazioni della resistenza senza dover “pulire” il segnale (Figura 5-56). Anche con questo sistema di misurazioni si riconfermano le ottime proprietà piezoresistive dei compositi cementizi rinforzati con i nanotubi.

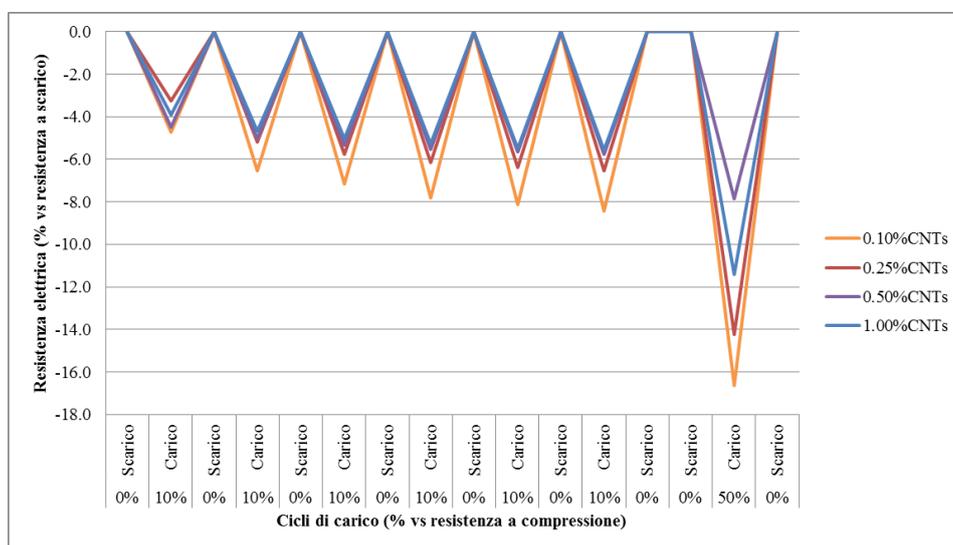


Figura 5-56 – Variazione percentuale delle resistenza elettrica di paste cementizie sottoposte a cicli di carico/scarico con diverse percentuali di nanotubi.

5.9 CONCLUSIONI

L'aggiunta dei nanotubi in carbonio ai compositi cementizi finalizzata al miglioramento delle proprietà piezoresistive della matrice è inevitabilmente influenzata da tantissimi aspetti, sia di carattere compositazionale (contenuto d'acqua, stagionatura, metodo di dispersione) sia di definizione del set up di prova (configurazione elettrodi, strumentazione). Innanzitutto si è visto che per garantire l'efficienza del nano-rinforzo sia in termini di miglioramento delle prestazioni meccaniche sia per la piezoresistività i nanotubi devono essere omogeneamente dispersi nella matrice. I provini devono essere asciutti o meglio contenere delle basse percentuali di acqua, altrimenti la conduzione non avviene più attraverso i nanotubi ma nella fase acquosa, alterando i risultati. La

stagionatura invece è sostanzialmente ininfluenza sulla sensibilità dei compositi alle variazioni di carico in termini di resistenza elettrica.

Rivestono invece fondamentale importanza la configurazione degli elettrodi e gli strumenti di misura. Cercando di riassumere brevemente, con i quattro elettrodi si misura sola la resistenza propria del composito, mentre con i due elettrodi si considera anche il contributo legato alla resistenza di contatto. Le misure in corrente continua sono soggette all'effetto di polarizzazione che richiede di depurare i risultati ottenuti in termini di piezoresistività. Infatti, con la corrente alternata ad alte frequenze si elimina il processo di carica/scarica del condensatore e si può valutare direttamente la variazione della resistenza elettrica del composito pur utilizzando una configurazione a due elettrodi.

BIBLIOGRAFIA

- Chiarello M., Zinno R., "Electrical conductivity of self-monitoring CFRC", *Cement & Concrete Composites* 27 (2005) 463-469
- Han, B.G., Guan, X.C., Ou, J.P., "Electrode design, measuring method and data acquisition system of carbon fiber cement paste piezoresistive sensors", *Sensors and Actuators: A physical* 135, 360–369 (2007)
- Han, B.G., Qiao G., Jiang H., "Piezoresistive Response Extraction for Smart Cement-based Composites/Sensors", *Vol.27 No.4 HAN Baoguo et al: Piezoresistive Response Extraction for Smart Cement*, doi:10.1007/s11595-012-0542-z
- Han, B.G., Yu, X., Ou, J.P., "Effect of water content on the piezoresistivity of CNTs/cement composites", *Journal of Materials Science* (2010), doi:10.1007/s10853-010-4414-7
- Han, B.G., Yu, X., Zhang K. et al., "Electrical characteristics and pressure-sensitive response measurements of carboxyl MWNT/cement composites", *Cement & Concrete Composites* 34, 794–800, (2012)
- Xun Y., Eil K., "Carbon Nanotube Based Self-sensing Concrete for Pavement Structural Health Monitoring".

▪

CONCLUSIONI

L'aggiunta dei nanotubi a compositi cementizi non è assolutamente una procedura banale come si potrebbe pensare. Questi nano-materiali, dalle eccellenti proprietà meccaniche, chimiche e fisiche inglobati all'interno della matrice cementizia tendono a formare degli agglomerati, senza distribuirsi uniformemente. La dispersione, infatti, ha rappresentato un aspetto chiave della nostra ricerca in quanto influenza le prestazioni sia meccaniche che fisiche dei compositi. La ricerca in questo settore è in continua evoluzione in quanto si sta cercando un metodo che riesca a garantire l'omogeneità dei nanotubi nelle matrici cementizie, la durabilità e le prestazioni dei compositi nonché sia di pratica fattibilità. Proprio nell'ottica della praticità, nella ricerca sperimentale condotta, i migliori risultati di dispersione si sono ottenuti utilizzando un tensioattivo (LAS) anche se di contro si sono riscontrati, specialmente nelle malte cementizie, degli anomali intrappolamenti d'aria che hanno penalizzato in termini meccanici le prestazioni dei compositi. In linea generale comunque i CNTs si sono rivelati dei materiali assolutamente compatibili con la matrice cementizia. Ci si augura che in un prossimo futuro sia messo a punto un sistema di dispersione sia efficace che fruibile anche per il confezionamento di grandi volumi di compositi, quale ad esempio per il calcestruzzo, lasciando inalterati i benefici prestazionali conferiti dall'aggiunta dei nanotubi.

La presenza di nanotubi negli impasti cementizi aumenta notevolmente la resistenza a flessione e, in maniera seppur più limitata, anche la resistenza a compressione però sicuramente non miglioramenti tali da giustificare l'uso per raggiungere tali scopi. Infatti, il costo dei nanotubi, che si aggira all'incirca intorno a 1,500€/kg, è ancora molto elevato e, seppur i dosaggi siano contenuti, le prestazioni meccaniche che si raggiungono aggiungendo i compositi cementizi non sono tali da approvare un dispendio economico di questa portata. Esistono già in mercato dei sistemi fibrosi che consentono agli impasti cementizi di aumentare la resistenza a flessione e sicuramente hanno un costo contenuto che permette di utilizzare questi materiali anche su larga scala. In maniera analoga anche la resistenza a compressione può essere migliorata operando in termini composizionali o utilizzando delle aggiunte capaci di incrementare questa caratteristica e raggiungere valori che superano agevolmente anche i 115 N/mm².

I nanotubi in carbonio si sono distinti anche come materiali di rinforzo eccellenti per i conglomerati cementizi soggetti a regimi di carico di tipo dinamico con un aumento della resistenza a trazione dinamica, di circa l'11% rispetto ai compositi non rinforzati e dell'energia di rottura di circa il 30%. Comunque, anche in questo caso, non si ritiene che i nanotubi riescano a garantire un rapporto prestazione/costo elevato al punto da giustificare la spesa.

Riguardo allo scopo principale della tesi, ossia quello di valutare se i nanotubi in carbonio sono in grado di conferire delle caratteristiche piezoresistive ai materiali cementizi, la ricerca è stata, nel corso dei tre anni, via via modificata in funzione dei risultati che si registravano. La sensibilità dei nanocompositi in termini di variazioni di resistenza elettrica in funzione dello stato di sforzo, infatti, è influenzata da tantissimi aspetti, sia di carattere compositazionale (contenuto d'acqua, stagionatura, metodo di dispersione) sia di definizione del set up di prova (configurazione elettrodi, strumentazione). Tutti i risultati sono riportati in funzione della variabile considerata rispetto alla quale si è tentato di definire sempre la soluzione migliore per raggiungere l'obiettivo prefissato. Ovviamente non risulta essere sempre possibile fare delle scelte indipendenti; ad esempio la misura della resistenza elettrica al variare dello stato di sforzo condotta in corrente continua con la configurazione a quattro elettrodi è meno sensibile rispetto a quella con due elettrodi che però a sua volta è soggetta all'effetto di polarizzazione. Pertanto, alla luce dei risultati ottenuti, i nanotubi, se ben dispersi nella matrice e aggiunti in quantità sufficienti, conferiscono ai compositi cementizi caratteristiche piezoresistive. In termini di configurazione e set up di prova, a mio giudizio, si deve ancora trovare il sistema ideale che riesca ad eliminare tutte le possibili variabili in termini di registrazione e monitoraggio della resistenza elettrica, ma soprattutto che permetta una riproducibilità dei risultati per tutti i tipi di compositi cementizi. Una soluzione potrebbe essere quella di spingere la frequenza a valori maggiori (che in questa ricerca era stata fissata al massimo a 20000Hz) eliminando completamente l'effetto di polarizzazione, quindi il contributo capacitivo, permettendo la misura della sola resistenza elettrica al variare dello stato di sforzo.