

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Materiali compositi a matrice cementizia autosensibilizzati con nanotubi di carbonio

Tesi di Laurea Magistrale



Relatori:

Prof. Matteo Pavese

Dott. Luca Lavagna

Candidato:

Bertaggia Marco

Ottobre 2020

Abstract

L'attenzione di questo elaborato è posta sugli steps produttivi necessari per la produzione di materiali compositi a matrice cementizia autosensorizzati attraverso nanotubi di carbonio (CNTs). Nel dettaglio sono state analizzate e confrontate le varie metodologie di funzionalizzazione dei CNTs (chimica, fisica e meccanica), necessarie per un'ottimale dispersione degli stessi nella matrice. Successivamente è stata studiata l'influenza del rinforzante su varie proprietà del materiale quali proprietà meccaniche, reologiche ed elettriche. Viene osservato un cambiamento nella reologia della pasta a causa della presenza dei nanotubi: i CNTs fungono da nucleanti per i prodotti dell'idratazione del cemento variandone così la microstruttura. Inoltre, la loro capacità igroscopica permette un maggior assorbimento di acqua, modificando ulteriormente la reologia del composito e il suo processo di idratazione. Per quanto riguarda le altre proprietà, si è riscontrato un aumento di quelle meccaniche (resistenza a trazione, resistenza a compressione, resistenza a flessione, energia di frattura, allungamento a rottura, modulo di Young e capacità di smorzamento) e l'insorgere di un comportamento piezoresistivo da parte del materiale composito. Per tale ragione è stato ipotizzato come questi compositi possano essere una validissima alternativa ai più comuni sistemi di sensoristica presenti in commercio (DOFS, piezoelettrici, magnetostrittivi, magnetoelettrici, MAC, CDF, MSCM), dal momento che non necessitano di secondi interventi, viste le loro proprietà elettriche sopra citate, per l'aggiunta di sensori quali estensimetri, celle di carico, ecc. Infine, sono stati analizzati modelli predittivi di proprietà meccaniche ed elettriche: nonostante lievi imprecisioni, suddetti modelli riescono a predire sufficientemente il comportamento del materiale.

Indice

1.	Introduzione	1
1.1	I nanotubi di carbonio (CNTs)	1
1.1.1	Geometria e struttura	1
1.1.2	Proprietà meccaniche	3
1.1.3	Proprietà elettriche	5
1.2	Il cemento	7
1.2.1	Tipologie di cemento	7
1.2.2	Proprietà meccaniche	8
1.2.3	Proprietà elettriche	9
1.3	Materiali compositi a matrice cementizia autosensorizzati con CNTs	12
2.	Funzionalizzazione dei CNTs	14
2.1	Funzionalizzazione chimica	14
2.1.1	Funzionalizzazione attraverso $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$	14
2.1.2	Funzionalizzazione attraverso KMnO_4	15
2.1.3	Funzionalizzazione attraverso dietanolamina (DEA)	16
2.1.4	Funzionalizzazione attraverso lisina	17
2.1.5	Funzionalizzazione attraverso acidi	18
2.2	Funzionalizzazione fisica	20
2.3	Funzionalizzazione meccanica	22
2.3.1	Calendering milling	22
2.3.2	Ultrasonicazione	23
3.	Proprietà reologiche	25
3.1	Proprietà reologiche della pasta cementizia tal quale	27
3.2	Proprietà reologiche della pasta cementizia contenente CNTs	30
4.	Meccanismo di presa e microstruttura	32
4.1	Meccanismo di presa e microstruttura del cemento tal quale	32
4.1.1	Silicato tricalcico C_3S	34
4.1.2	Silicato bicalcico C_2S	38
4.1.3	Alluminato tricalcico C_3A	39
4.1.4	Calcio alluminoferrite	40
4.2	Meccanismo di presa e microstruttura del cemento rinforzato con CNTs	41
5.	Proprietà meccaniche e meccanismo di rinforzo del materiale composito contenente nanotubi di carbonio	44
5.1	Proprietà meccaniche	44

5.1.1	Modulo di Young	44
5.1.2	Resistenza a compressione.....	47
5.1.3	Resistenza a trazione	48
5.1.4	Resistenza a flessione e tenacità	49
5.1.5	Capacità di smorzamento	50
5.2	Meccanismi di rinforzo dei CNTs	52
5.3	Previsione delle proprietà meccaniche	55
5.3.1	Il modello elasto-plastico di Huber-Hencky-Von Mises.....	55
5.3.2	Il modello di E. Voce	57
5.3.3	Modello di Campioni, Fossetti, Papia	59
6.	Proprietà elettriche del materiale composito contenente nanotubi di carbonio	63
6.1	Conducibilità e piezoresistività.....	63
6.2	Previsione delle proprietà elettriche.....	66
7.	Conclusioni	71
8.	Bibliografia.....	73

1. Introduzione

Questo elaborato intende analizzare criticamente le proprietà meccaniche ed elettriche di materiali compositi a matrice cementizia autosensORIZZATI con nanotubi di carbonio impiegati per applicazioni edili e civili. Tali materiali presentano il vantaggio di poter porre in opera un materiale già sensorizzato (grazie alla presenza di nanotubi di carbonio conduttivi) che non necessita di secondi interventi per l'installazione di sensoristica e che può essere monitorato per tutta la lunghezza dell'elemento. Infatti, in molti casi, tali interventi risultano ostici e/o molto pericolosi, e limitati a specifiche zone della struttura, dunque questi materiali compositi risultano essere anche una vantaggiosa alternativa ai convenzionali metodi edili di sensorizzazione di elementi strutturali.

In particolare, verranno confrontate le proprietà predette da modelli analitici presenti in letteratura con le proprietà ottenute in laboratorio da diversi gruppi di ricerca. A tale scopo vengono studiati e descritti nel dettaglio tutti gli steps necessari per la produzione di tali compositi previa descrizione generale dei materiali che li compongono.

1.1 I nanotubi di carbonio (CNTs)

I materiali compositi a matrice cementizia autosensORIZZATI con nanotubi di carbonio sono ottenuti miscelando correttamente due materiali: il calcestruzzo e i nanotubi di carbonio. Verranno di seguito analizzati i nanotubi di carbonio, primo componente necessario per la fabbricazione di questi materiali compositi autosensORIZZATI.

1.1.1 Geometria e struttura

I nanotubi di carbonio sono nanoparticelle con particolari strutture originate da un foglio di grafene arrotolato su se stesso secondo particolari direzioni (Figura 1). Si ottiene così un cilindro cavo che viene chiuso alle estremità da due strutture emifullereniche (Figura 2)^[1.1].

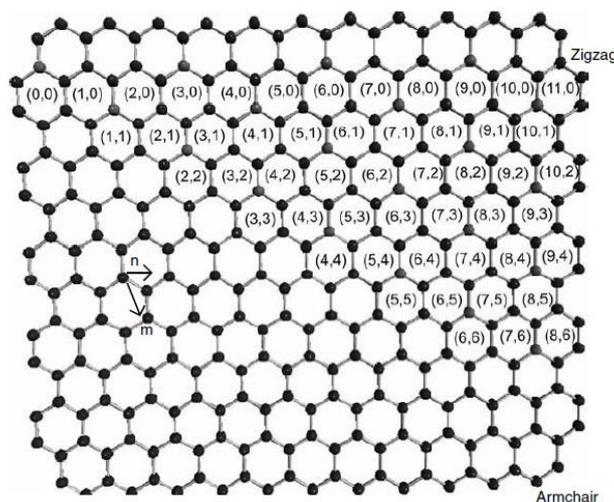


Figura 1 - Direzioni caratteristiche del nanotubo di carbonio ^[1.1]

Per descrivere tali strutture viene introdotta una grandezza C_h corrispondente al vettore che definisce la circonferenza sulla superficie del nanotubo che collega due atomi di carbonio equivalenti e definita come segue^[1.1]:

$$C_h = na_1 + ma_2$$

dove a_1 e a_2 sono due vettori di base del piano grafenico e n e m sono numeri interi. I due coefficienti n e m sono anche chiamati "indici" e determinano l'angolo ϑ di chiralità secondo la seguente relazione^[1.1]:

$$\theta = \tan^{-1} \sqrt{\frac{3n}{2m+n}}$$

In funzione del valore dell'angolo di chiralità possiamo dividere i nanotubi in^[1.1]:

- Armchair: $n=m$, $\theta=30^\circ$
- Zig-zag: $n>0$, $m=0$, $\theta=0^\circ$
- Chirali: $0<m<n$, $0^\circ<\theta<30^\circ$

Le geometrie sopra descritte influenzano sia la struttura (Figura 2) sia le proprietà elettriche di queste nanoparticelle: i nanotubi "armchair" si comportano da metalli (energy gap nullo) mentre i nanotubi "zig-zag" si comportano come semiconduttori oppure da semimetalli nel caso in cui venisse soddisfatta la seguente relazione:

$$n - \frac{m}{3} = i$$

dove i è un numero intero^[1.1].

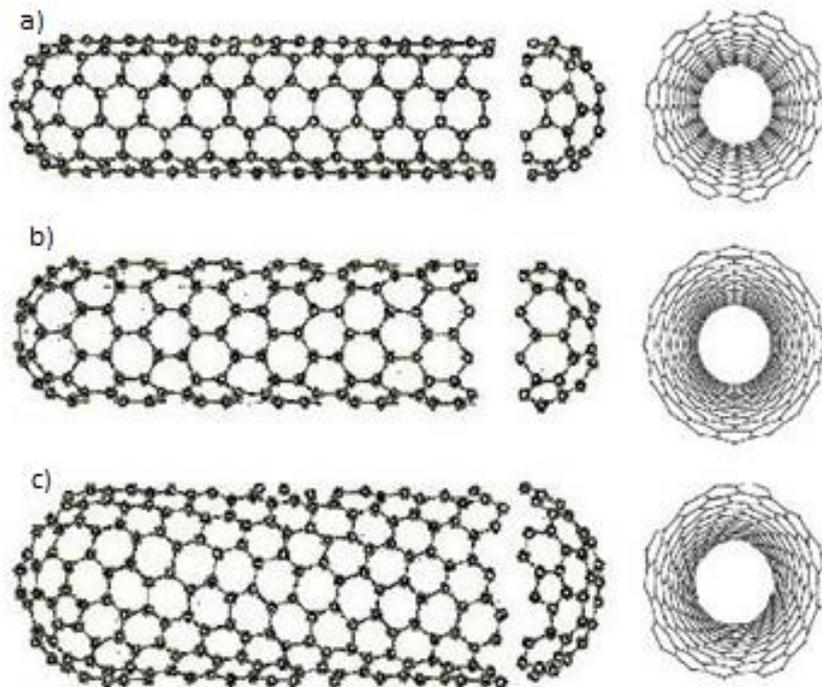


Figura 2 - Possibili strutture dei nanotubi di carbonio: a) armchair; b) zig-zag; c) chirale ^[1.2]

Un'ulteriore classificazione in base alla loro struttura prevede la distinzione tra SWCNTs (nanotubi di carbonio a parete singola) e MWCNTs (nanotubi di carbonio a parete multipla). Come si può intuire, la differenza consiste nel diverso numero di pareti (o cilindri) di cui è composto il nanotubo (Figura 3). E' opportuno sottolineare come queste due strutture differiscano non solo per il numero di pareti che le compongono ma anche per le dimensioni: i MWCNTs hanno un diametro di base molto maggiore (anche diverse decine di volte, Figura 4) rispetto ai SWCNTs (circa 1 nm)^[1.3]. Come si vedrà nel dettaglio nel paragrafo 1.1.2 ciò influisce sulle proprietà meccaniche, rendendo i MWCNTs molto più rigidi e più resistenti a trazione.

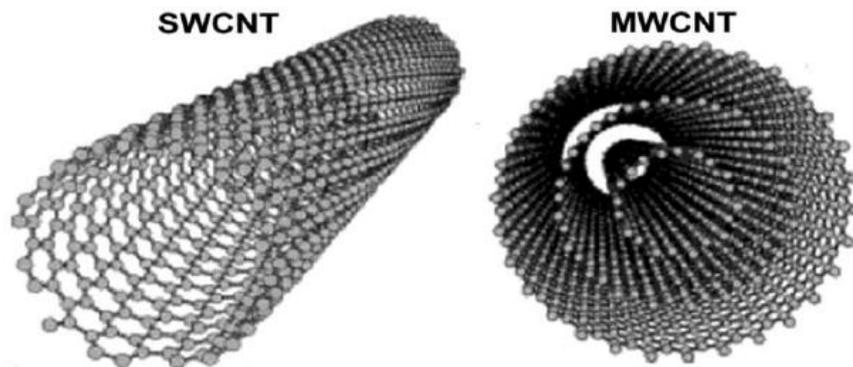


Figura 3 - Immagine rappresentativa di SWCNTs e MWCNTs ^[1.4]

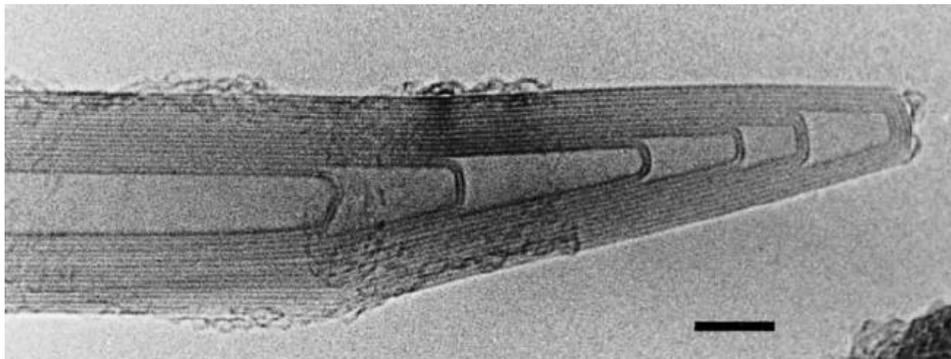


Figura 4 - Immagine TEM di un MWCNTs (scala = 5 nm) ^[1.3]

1.1.2 Proprietà meccaniche

Come scritto precedentemente, i nanotubi di carbonio si formano a partire da un piano grafenico che si chiude su se stesso formando un cilindro. Da ciò ne consegue che gli atomi di carbonio presenti su questa superficie non subiscono variazioni del tipo di legame, rimanendo ibridizzati sp^2 come sul piano di grafene^[1.5]. E' dunque intuibile come siano proprio questi legami covalenti a conferire i peculiari valori di resistenza meccanica e modulo di Young al nanomateriale^[1.6]. Al fine di portare una trattazione più precisa, vengono considerati distintamente SWCNTs e MWCNTs.

- SWCNTs:

Occorre innanzitutto fare una precisazione: vista la natura nanoscopica del materiale risulta complesso valutare direttamente le sue proprietà meccaniche. In letteratura vengono riportati diversi modelli e approcci per valutare le proprietà elastiche dei nanotubi^{[1.3],[1.5]}. Una prima valutazione (come anche per i MWCNTs) venne effettuata da Treacy et al. nel 1998. Fu utilizzato un microscopio TEM e, attraverso la misura dell'ampiezza di vibrazione intrinseca del nanotubo, si ottenne un valore del modulo di Young di 1,25 TPa^[1.7]. Dal momento che la valutazione diretta delle proprietà meccaniche dei nanotubi risultava praticamente complessa, si preferì ricavare tali proprietà da prove meccaniche effettuate su "nanotube ropes" attraverso l'utilizzo di un microscopio a forza atomica (AFM)^[1.8]. In questa maniera si ottennero valori del modulo di Young di 1 TPa, una resistenza meccanica a trazione di 30 GPa e un allungamento a rottura del 6% (valore molto inferiore rispetto al 20% ottenuto da previsioni puramente teoriche^{[1.9],[1.10]}). Altri gruppi di ricerca utilizzarono, negli anni, questo approccio ottenendo moduli di Young compresi tra 1 TPa e 1.2 TPa, resistenza a trazione prossima a 45 GPa e allungamento a rottura del 5.8%.

- MWCNTs:

Anche in questo caso furono impiegate svariate tecniche. Misurazioni meccaniche effettuate attraverso microscopia TEM permisero di registrare valori di modulo di Young prossimi a 1.8 TPa (molto maggiore rispetto a quello ottenuto per i SWCNTs)^[1.11]; diverse tecniche di microscopia AFM resero possibile sia l'ottenimento di un valore del modulo di Young di circa 1.28 TPa^[1.12] sia la registrazione di resistenza a trazione di circa 150 GPa^[1.13]. Invece, attraverso microscopia SEM, fu possibile osservare un particolare comportamento del MWCNTs durante sollecitazione a trazione. L'esperimento venne condotto facendo aderire le estremità del nanotubo a due sonde per microscopio AFM con l'ausilio di un substrato carbonioso nei due punti di contatto (Figura 5). Successivamente una delle due sonde AFM venne progressivamente allontanata dall'altra, tenuta ferma, in modo da esercitare uno sforzo tensionale al nanotubo. Vennero così registrati un modulo di Young di 900 GPa e una resistenza a trazione di 63 GPa (valori molto inferiori rispetto ai precedenti). Ciò è stato spiegato come segue: in questo tipo di prova solamente la parete esterna del nanotubo venne interessata dallo sforzo tensionale, lasciando scariche le pareti più interne. Una volta raggiunta una deformazione critica, la parete si fratturò generando così un tipo di rottura definito "sword-in-sheath"^[1.14].

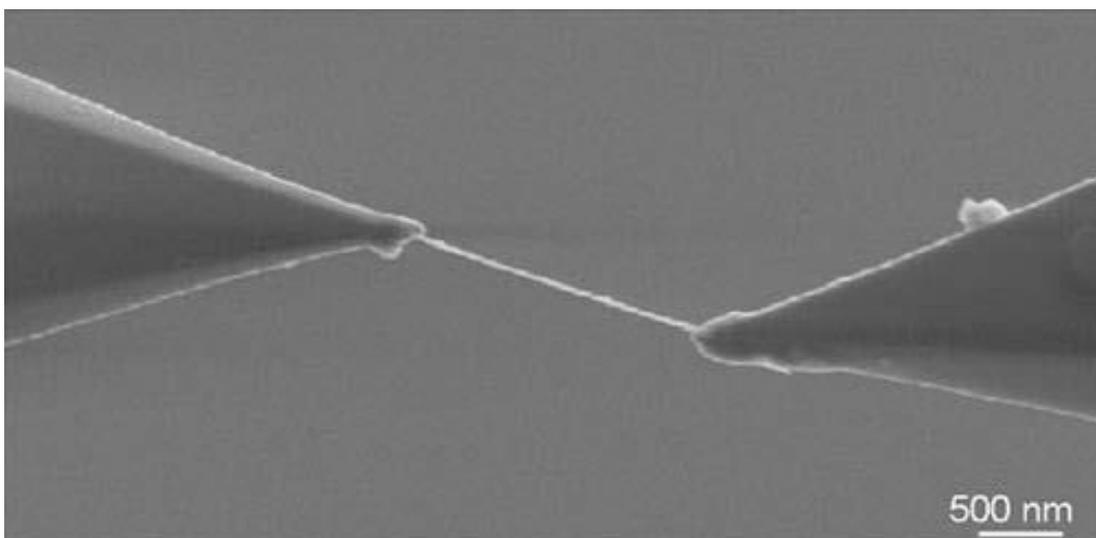


Figura 5 - Immagine SEM di un test a trazione su un MWCNTs ^[1.3]

1.1.3 Proprietà elettriche

Così come quelle meccaniche, anche le proprietà elettriche del nanotubo sono influenzate dalla sua struttura. Venne infatti osservato come la variazione di specifici parametri geometrici (diametro e chiralità) ne faccia variare il comportamento elettrico-resistivo^[1.15]. In Figura 6 si può notare:

- a) l'influenza della struttura sulla resistenza elettrica
- b) la variazione della densità degli stati elettronici
- c) la diminuzione dell'ampiezza dell'energy gap all'aumentare del diametro

di diversi nanotubi testati, numerati dal numero 1 (no. 1) al numero 7 (no. 7)^[1.15]. Osservando attentamente la Figura 6b si può notare come la densità degli stati elettronici dei nanotubi vari a seconda della struttura del nanotubo stesso (chirale, zig-zag o armchair), passando da un "gap" di 0.55 eV a un "gap" di 1.9 eV. Occorre precisare che questo "gap" non corrisponde al caratteristico energy gap dei materiali, tuttavia è indice del suo comportamento conduttivo. Infatti venne osservato come a determinati intervalli di valori del "gap" corrispondano specifici comportamenti conduttivi^[1.15]. Di conseguenza è possibile identificare due categorie di nanotubi di carbonio: i nanotubi a comportamento metallico ("gap" compreso tra 1.7 eV e 1.9 eV) e i nanotubi con comportamento semiconduttivo ("gap" compreso tra 0.55 eV e 0.65 eV). Tale "gap" (quindi anche il comportamento elettrico) è strettamente legato alla geometria del nanotubo in considerazione: i nanotubi zig-zag hanno comportamento prettamente metallico, mentre i nanotubi chirali hanno comportamento sia metallico che semiconduttivo^[1.15]. Per nanotubi armchair isolati, invece, non si riuscì ad osservare alcun "gap"; tuttavia un "gap" molto piccolo (detto "pseudogap") venne rilevato per "bundles" di essi^[1.16].

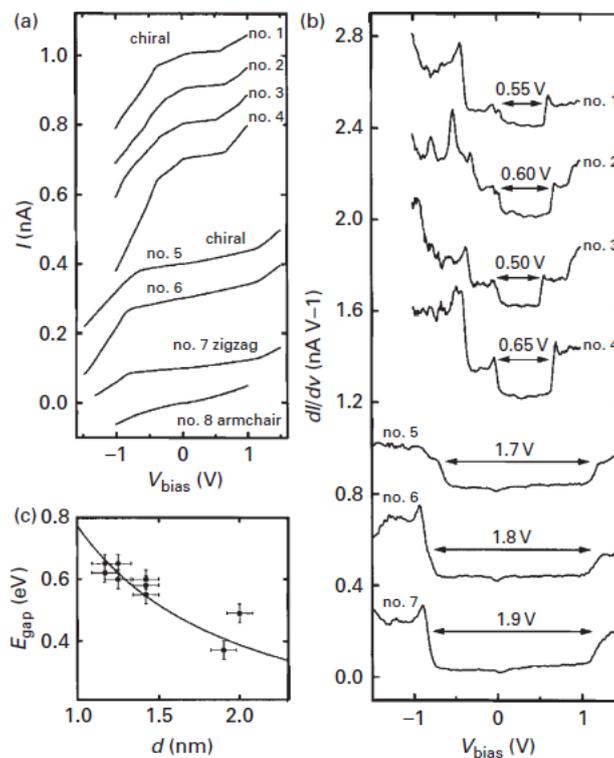


Figura 6 - Proprietà elettriche dei nanotubi in funzione di parametri geometrici ^[1.3]

Misure resistive furono effettuate utilizzando la configurazione riportata in Figura 7: vennero impiegati quattro elettrodi di tungsteno larghi 80 nm depositati su un nanotubo adagiato su un supporto di silicio ossidato^[1.17]. I CNTs con diverso diametro testati diedero valori differenti di resistività. Il valore massimo registrato fu di 8 mΩ*m, per un nanotubo con diametro di 10 nm, e il valor minimo fu di 0.051 μΩ*m, per un nanotubo con diametro di 18.2 nm. Si nota come tali valori siano confrontabili con quelli tipici del grafene (0.4 μΩ*m), dal momento che la struttura chimica dei due materiali è la medesima^[1.3]. Si può inoltre osservare e affermare, anche in questo caso, come questa proprietà dipenda da fattori dimensionali, geometrici e strutturali dal momento che al crescere della concentrazione di difetti sul nanotubo diminuisca la conducibilità elettrica dello stesso^[1.30]. Ciò accade poiché un sito di difetto prevede la presenza di un atomo di carbonio ibridizzato sp³ che presenta meno elettroni “liberi” rispetto all’ibridazione sp² e, di conseguenza, abbassa la conducibilità elettrica del materiale^[1.31].

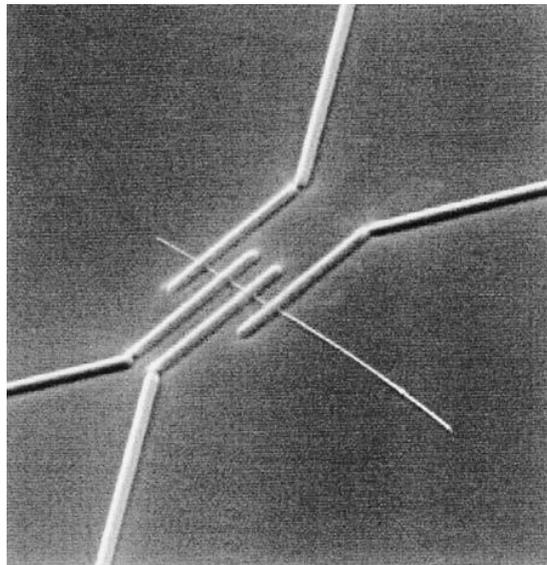


Figura 7 - Struttura del circuito di prova del test resistivo effettuato su un nanotubo di carbonio (immagine da microscopio a fascio ionico localizzato) ^[1.3]

1.2 Il cemento

Il secondo componente necessario per la fabbricazione di materiali compositi a matrice cementizia è il cemento. Viene classificato come “legante” ed è prodotto miscelando il clinker cementizio con acqua in opportune proporzioni^[1.18]. In funzione del clinker utilizzato si ottengono specifiche paste cementizie con peculiari caratteristiche meccaniche e chimiche.

1.2.1 Tipologie di cemento

Le proprietà e il tipo del cemento variano in funzione del clinker cementizio utilizzato (a parità di quantità di acqua introdotta). Secondo la norma UNI EN 197-1 i principali clinker sono:

- Clinker di cemento Portland (K)
- Pozzolane naturali (P) e naturali calcinate (Q)
- Ceneri volanti di tipo silicico (V) e calcico (W)
- Loppe granulate d’altoforno (S)
- Microsilici o fumo di silice (D)
- Calcari (L o LL)
- Scisti calcinati (T)

Sempre secondo la stessa UNI EN 197-1 i cementi possono essere divisi in 5 tipi, 27 sottotipi e 6 classi di resistenza:

I: Cemento Portland con una percentuale di clinker pari ad almeno il 95%

II: Cemento Portland composito con una percentuale di clinker di almeno il 65%; previsti 19 sottotipi:

- Cemento Portland alla loppa (S), sigla dei sottotipi: II/A-S e II/B-S
- Cemento Portland ai fumi di silice(D), sigla dei sottotipi: II/A-D
- Cemento Portland alla pozzolana, sigla dei sottotipi (P=naturale, Q=calcinata): II/A-P, II/B-P, II/A-Q e II/B-Q
- Cemento Portland alle ceneri volanti (V=silicee, W=calcareae), sigla dei sottotipi: II/A-V, II/B-V, II/A-W e II/B-W
- Cemento Portland allo scisto calcinato (T), sigla dei sottotipi: II/A-T e II/B-T
- Cemento Portland al calcare (L e LL), sigla dei sottotipi: II/A-L, II/B-L, II/A-LL e II/B-LL
- Cemento Portland composito, sigla dei sottotipi: II/A-M e II/B-M

III: Cemento d’altoforno con una percentuale di loppa d’altoforno (S) dal 36 al 95%; previsti 3 sottotipi: III/A, III/B e III/C

VI: Cemento pozzolanico con materiale pozzolanico (P e Q) dall’11 al 55%; previsti 2 sottotipi: IV/A e IV/B

V: Cemento composito ottenuto per simultanea aggiunta di clinker di cemento Portland (dal 20 al 64%), di loppa d’altoforno (dal 18 al 50%) e di materiale pozzolanico (dal 18% al 50%); previsti 2 sottotipi: V/A e V/B. Nei diversi cementi è ammesso un contenuto di costituenti secondari (fillers o altri materiali) non superiore al 5%.

Le composizioni regolate dalla norma UNI EN 197-1 sono riassunte in Tabella 1.

Tabella 1 - Tipi e sottotipi di cemento^[1.19]

Tipi principali	Denominazione dei 27 prodotti (tipi di cemento comune)		Composizione (percentuale in massa ^{a)})										Costituenti secondari	
			Costituenti principali											
			Clinker	Loppa di altoforno	Fumo di silice	Pozzolana		Cenere volante		Scisto calcinato	Calcare			
						naturale	naturale calcinata	silicea	calcarea					
K	S	D ^{b)}	P	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cemento Portland alla loppa	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland ai fumi di silice	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland alla pozzolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland alle ceneri volanti	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland allo scisto calcinato	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cemento Portland al calcare	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Cemento Portland composito ^{c)}	CEM II/A-M	80-88	←----- 12-20 -----→						-	-	-	-	0-5
CEM II/B-M		65-79	←----- 21-35 -----→						-	-	-	-	0-5	
CEM III	Cemento d'altoforno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cemento pozzolanico ^{c)}	CEM IV/A	65-89	-	←----- 11-35 -----→				-	-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	←----- 36-55 -----→				-	-	-	-	0-5	
CEM V	Cemento composito ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	-	←--- 18-30 ---→		-	-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-49	-	←--- 31-49 ---→		-	-	-	-	-	0-5	

a) I valori del prospetto si riferiscono alla somma dei costituenti principali e secondari.
b) La proporzione di fumi di silice è limitata al 10%.
c) Nei cementi Portland compositi CEM II/A-M e CEM II/B-M, nei cementi pozzolanici CEM IV/A e CEM IV/B e nei cementi compositi CEM V/A e CEM V/B i costituenti principali diversi dal clinker devono essere dichiarati mediante la designazione del cemento (per esempio vedere punto 8).

1.2.2 Proprietà meccaniche

Anche le proprietà meccaniche e fisiche del cemento sono regolate dalla stessa norma citata nel paragrafo precedente (UNI EN 197-1). Si riportano in Tabella 2 i valori normati. La classe di resistenza del cemento dipende dalla finezza di macinazione dello stesso e dalla percentuale di silicato tricalcico (C₃S) rispetto a quello bicalcico (C₂S); maggiore è la finezza di macinazione del cemento più è rapido lo sviluppo della resistenza meccanica. Per ogni classe di resistenza normalizzata si definiscono due classi di resistenza iniziale (2-7 gg): la prima con resistenza iniziale ordinaria contrassegnata con la lettera N e la seconda con resistenza

iniziale elevata contrassegnata con la lettera R. I tempi di inizio presa per ogni classe di resistenza normalizzata sono i seguenti: classe 32.5: $t \geq 75$ minuti; classe 42.5: $t \geq 60$ minuti; classe 52.5: $t \geq 45$ minuti.

Tabella 2 - Classi di resistenza del cemento^[1.19]

Classe	Resistenza a compressione (N/mm ²)			Tempo di inizio presa (min)
	Resistenza iniziale		Resistenza normalizzata	
	2 gg	7 gg		
32,5 N	-	≥ 16	$\geq 32,5$ $\leq 52,5$	≥ 60
32,5 R	≥ 10	-		
42,5 N	≥ 10	-	$\geq 42,5$ $\leq 62,5$	
42,5 R	≥ 20	-		
52,5 N	≥ 20	-	$\geq 52,5$	≥ 45
52,5 R	≥ 30	-		

Secondo letteratura, il tipo di cemento più utilizzato per la fabbricazione di materiali compositi a matrice cementizia autosensorizzati con CNTs è il cemento Portland. Il motivo è molto semplice: il cemento Portland è il più utilizzato in campo civile ed edile (si ricorda infatti che i materiali compositi in oggetto di studio sono stati ideati e progettati proprio per applicazioni edili e civili)^[1.21]. Dai test effettuati su tale cemento da varie equipe di ricerca sono stati ottenuti valori di resistenza meccanica a compressione che oscillano tra un valor minimo di 46 MPa^[1.22] e un valor massimo di 84.4 Mpa^[1.23]. Sono anche stati effettuati test di resistenza a flessione: in questo caso i risultati ottenuti oscillano tra un valor minimo di 4 MPa^[1.23] e un valor massimo di 6.69 Mpa^[1.24].

1.2.3 Proprietà elettriche

Come scritto precedentemente, il cemento è una miscela di clinker cementizio e acqua. Ciò comporta che variando il rapporto acqua/clinker varierà di conseguenza anche la sua resistività. Ovviamente tale parametro non è l'unico a influenzare la conducibilità elettrica; altri fattori che la influenzano sono, ad esempio, la densità e il tipo di clinker utilizzato. Tipici valori di resistività oscillano tra $10^4 \Omega \cdot m$ per cementi air-dried e $10^9 \Omega \cdot m$ per cementi oven-dried^{[1.20],[1.25]}. Si può notare, osservando tali valori, come il comportamento elettrico di tale materiale oscilli tra un comportamento isolante (tipico dei cementi oven-dried con basso tenore di acqua residua) e un comportamento semiconduttivo (tipico dei cementi air-dried con alto tenore di acqua residua). E' dunque deducibile che il fattore che ne influenza maggiormente la resistività sia la quantità di acqua contenuta in esso. Ciò fornisce anche un'ulteriore indicazione su come avvenga la conduzione elettrica: questa grande variazione della resistività del calcestruzzo in seguito alla rimozione dell'acqua indica come la corrente venga condotta principalmente per via elettrolitica, cioè attraverso lo spostamento di ioni presenti nell'acqua stessa come, ad esempio, lo ione Na^{2+} (Figura 8, Tabella 3)^[1.25].

Tabella 3 - Tipici valori di resistività del cemento Portland^[1.25]

Cement type	Equivalent Na ₂ O content, per cent	Water/cement ratio	Resistivity (at 1000 Hz, 4V), ohm-m at the age of:		
			7 days	28 days	90 days
Ordinary Portland	0.19	0.4	10.3	11.7	15.7
		0.5	7.9	8.8	10.9
		0.6	5.3	7.0	7.6
Ordinary Portland	1.01	0.4	12.3	13.6	16.6
		0.5	8.2	9.5	12.0
		0.6	5.7	7.3	7.9

Occorre inoltre precisare come anche la composizione chimica del clinker cementizio influenzi la resistività del cemento. Infatti, ad ogni tipo di clinker sono associate specifiche cariche disciolte nell'acqua contenuta nel cemento responsabili del comportamento conduttivo dello stesso. Vengono confrontati in Tabella 4 i valori di resistività del cemento Portland e del cemento ottenuto da high-allumina: si noti come la resistività di quest'ultimo sia 10-15 volte maggiore rispetto a quella del cemento Portland.

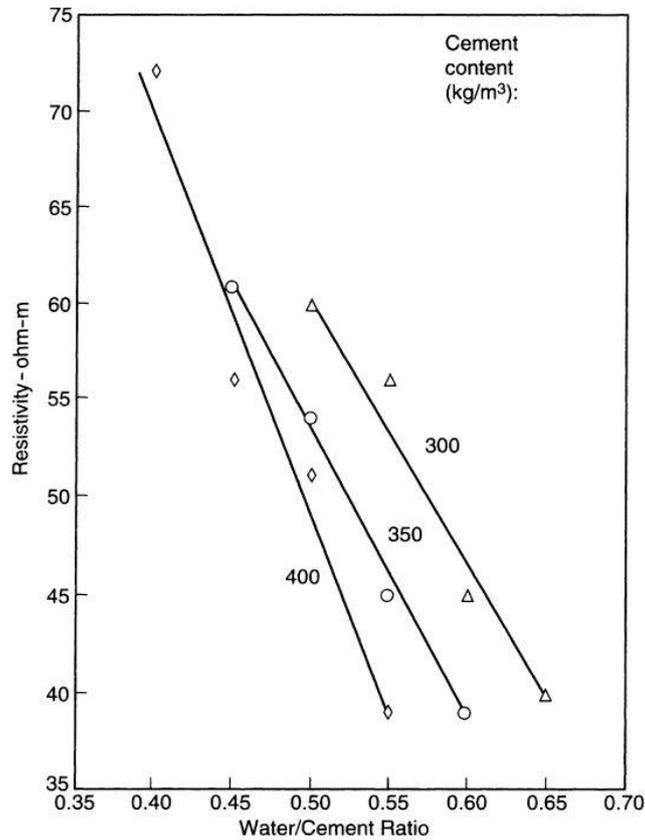


Figura 8 - Resistività del cemento vs rapporto acqua/cemento ^[1.25]

Tabella 4 - Confronto fra le resistività del cemento Portland e del cemento High-alumina^[1,25]

Mix and water/cement ratio	Type of cement	Period of air drying days	Resistivity (10^3 ohm-m)			
			d.c.	50 Hz	500 Hz	25 000 Hz
1:2:4* 0.49	Ordinary Portland	7	10	9	9	9
		42		31	31	30
	Rapid-hardening Portland	113	90	82	80	73
		39		28	27	27
	High-alumina	5		189	173	139
		18		390	351	275
40			652	577	441	
1:2:4† 0.49	Ordinary Portland	126		59	58	58
		123		47	47	46
	Rapid-hardening Portland	138		1236	1080	840
		182		1578	1380	1059
	High-alumina					
Cement paste‡ 0.23	Ordinary Portland	9	7	6	6	6
		9	5	5	5	5
	High-alumina	13	240	220	192	128

*102 mm cube; external electrodes.

†152 mm cube; embedded electrodes.

‡25 mm thick prism; external electrodes.

1.3 Materiali compositi a matrice cementizia autosensorizzati con CNTs

Come scritto precedentemente, i materiali compositi a matrice cementizia autosensorizzati con CNTs presentano il vantaggio di contenere già al loro interno un filler conduttivo (i nanotubi di carbonio) che consente di non effettuare ulteriori interventi di applicazione di sensoristica negli elementi strutturali da esso costituiti e di monitorare l'intero elemento in opera (non solamente specifiche zone come nel caso della sensoristica tradizionale). Gli interventi più comuni prevedono appunto l'installazione di celle di carico ed estensimetri, come i sensori FOSs, PZT e MsS. I primi (Fiber Optic Sensors) permettono il monitoraggio degli elementi strutturali attraverso la misurazione della differenza di diffusività della luce al loro interno (Brillouin scattering) oppure attraverso lo spostamento della lunghezza d'onda trasmessa (Reticoli di Bragg). I PZT (piezoelettrici) si basano invece sulla relazione che intercorre tra strain/stress e potenziale applicato al sensore: in questo modo è possibile rilevare la deformazione dell'elemento o lo stress ad esso applicato misurando la differenza di potenziale indotta da essi sullo strumento. Infine, i sensori MsS (Magnetostrictive Sensors) funzionano attraverso l'effetto inverso di magnetostrizione: i materiali ferromagnetici generano una variazione di flusso magnetico se sollecitati meccanicamente. Quindi, analogamente ai PZT, misurando l'induzione magnetica di questi è possibile rilevare la deformazione dell'elemento strutturale o lo stress ad esso applicato^[1.29]. Il motivo è il seguente: quando il filler è presente in quantità maggiori rispetto alla soglia di percolazione si osserva un comportamento piezoresistivo descrivibile da un modello che lega la resistenza elettrica del materiale allo stress meccanico applicato (si veda capitolo 6)^[1.26]. Ciò significa che monitorando la resistenza elettrica dell'elemento strutturale si può monitorare il carico applicato sullo stesso sapendo dunque se ci si trovi in condizioni di sicurezza di lavoro o meno. La presenza di questo filler nanometrico (CNTs) presenta un ulteriore vantaggio: i nanotubi agiscono da rinforzante e da tenacizzante del cemento. Si avrà dunque un aumento della resistenza meccanica e della tenacità del cemento (si veda capitolo 5), rendendo così più ostica la nucleazione e la propagazione di una cricca^[1.27]. Tuttavia, affinché ciò avvenga è necessario che i CNTs vengano ben dispersi all'interno della matrice cementizia. Per questo motivo vengono funzionalizzati attraverso surfactanti o acidi (funzionalizzazione fisica e chimica, rispettivamente) per permettere l'introduzione di gruppi funzionali (funzionalizzazione chimica) o molecole stericamente ingombranti (funzionalizzazione fisica) che li distanziano reciprocamente, interferendo con le forze di Van der Waals che tendono ad aggregarli, ottenendo una loro ottimale dispersione. I principali tipi di funzionalizzazione saranno descritti nel capitolo 2.

Questi materiali compositi sono stati finora prodotti utilizzando tecniche difficilmente riproducibili su larga scala. Tuttavia sono stati studiati particolari parametri del processo produttivo in modo da soddisfare le principali richieste di un'eventuale produzione massiva^[1.28]. Gli steps necessari alla produzione dei materiali in questione sono schematizzati in Figura 9. Gli studi si sono concentrati sugli steps che principalmente influiscono sulla qualità finale del materiale: la dispersione dei CNTs in soluzione e il mescolamento della stessa. Nel dettaglio sono stati impiegati 9 disperdenti e 2 metodi di mescolamento (sonicazione e agitazione meccanica) su diverse percentuali in peso di CNTs (da 0 a 1.5% wt)^[1.28]. I risultati più performanti sono stati ottenuti impiegando come disperdente il lignosulfonato di sodio (alte concentrazioni) e come metodo di dispersione la sonicazione (il mescolamento meccanico risulta essere performante se presente una concentrazione di nanotubi minore di 1 %wt). Tuttavia, è stato reputato come quest'ultima procedura (agitazione meccanica) possa essere più vantaggiosa in vista di una produzione su larga scala. Tale decisione è infatti avvalorata dal fatto che:

- 1) i provini prodotti tramite mescolamento meccanico esibiscono una simile soglia di percolazione (circa 1 %wt) e simile conducibilità elettrica ($10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) ai provini prodotti attraverso sonicazione
- 2) l'agitazione meccanica risulta più versatile per produzioni su larga scala.

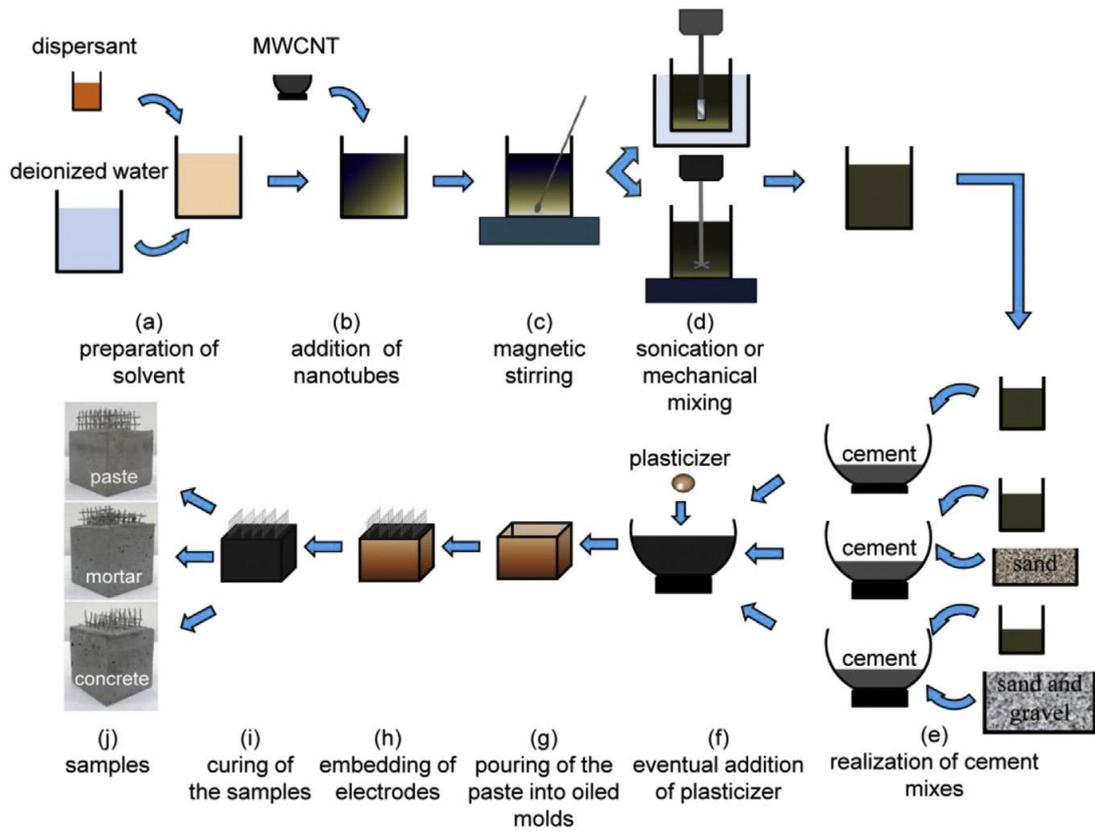


Figura 9 - Steps di produzione dei materiali compositi a matrice cementizia autosensORIZZATI con CNTs [1.28]

2. Funzionalizzazione dei CNTs

Con lo scopo di ottenere un materiale composito performante è necessario che i CNTs presentino una buona dispersione all'interno della matrice e una buona interazione con essa. Affinchè ciò avvenga i CNTs devono essere funzionalizzati. La funzionalizzazione consiste nella loro esposizione ad un agente disperdente (funzionalizzazione fisica) o ad un reagente (funzionalizzazione chimica) per un determinato intervallo di tempo. In questo modo i nanotubi vengono reciprocamente distanziati (attraverso meccanismi che verranno approfonditi nei successivi paragrafi), districando i bundles che li contengono, ottenendo così una loro ottimale dispersione nella soluzione acquosa e di conseguenza anche nella matrice cementizia. Perciò verranno descritte di seguito alcune delle tecniche più utilizzate per il raggiungimento di un'ottimale dispersione di CNTs in acqua.

2.1 Funzionalizzazione chimica

La funzionalizzazione chimica prevede l'esposizione dei nanotubi a uno o più reagenti (tipicamente acidi), per un determinato intervallo di tempo, affinché vengano depositati sulla superficie dei CNTs (principalmente siti di difetto del reticolo) determinati gruppi funzionali che interferiranno con le forze di Van der Waals che tendono ad attrarli, rendendo così possibile il loro districamento. La reazione a cui vengono sottoposti in questo processo è un'ossidazione che avviene nella maggior parte dei casi attraverso l'utilizzo di acidi (H_2SO_4 , HNO_3 , miscele di H_2SO_4 e HNO_3 dette soluzioni piranha) ma possono essere trovati in letteratura studi su funzionalizzanti di diverso tipo (non acidi e più sicuri da maneggiare) come ad esempio lisina, $KMnO_4$, NH_4OH/H_2O_2 e dietanolamina (DEA).

2.1.1 Funzionalizzazione attraverso NH_4OH/H_2O_2

In questo caso 0.3 g di MWCNTs sono stati dispersi in 25 ml di miscela di idrossido di ammonio (25% in peso) e perossido di idrogeno (30% in peso) in rapporto 1:1 in un pallone a fondo tondo da 100 ml dotato di condensatore. La dispersione è stata quindi riscaldata a 80 °C per 5 h prima di essere diluita in acqua e filtrata. Quindi il solido risultante è stato lavato fino a raggiungere pH neutro e il campione così ottenuto è stato essiccato sottovuoto a 40 °C per una notte. La sospensione così ottenuta risulta rimanere stabile anche dopo 100 giorni (non si ha agglomerazione e sedimentazione dei CNTs) come si evince da Figura 10^[2.1].



Figura 10 - Dispersione di CNTs funzionalizzati attraverso NH_4OH/H_2O_2 ^[2.1]

In questo caso la reazione tra i nanotubi e la miscela di NH_4OH e H_2O_2 ha portato al deposito di gruppi carbonilici e ossidrilici sulla superficie degli stessi permettendo un ottimale reciproco distanziamento, come si vede in Figura 11^[2.1].

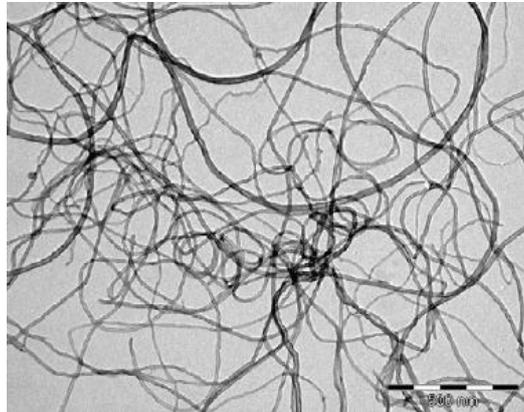


Figura 11 - Immagine TEM di CNTs funzionalizzati attraverso $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ ^[2.1]

2.1.2 Funzionalizzazione attraverso KMnO_4

Per funzionalizzare i nanotubi di carbonio, Wepasnik ha seguito la seguente procedura: il KMnO_4 è stato disciolto in 200 ml di H_2SO_4 0.5 M mentre 100 mg di MWCNTs venivano precedentemente sonicati per 30 minuti in 200 ml di H_2SO_4 in concentrazione 0.5 M. E' stato successivamente aggiunto KMnO_4 goccia a goccia alla soluzione di MWCNTs e H_2SO_4 preriscaldata a 150 °C e, una volta raffreddata a temperatura ambiente, vi sono stati aggiunti 10 ml di HCl concentrato per sciogliere il sottoprodotto MnO_2 . I nanotubi di carbonio così funzionalizzati risultano essere ossidati in quantità simile ai nanotubi comunemente funzionalizzati attraverso acido nitrico e solforico (rispettivamente 9% contro 10.2% secondo misurazioni XPS). Inoltre, è stato verificato, dallo stesso gruppo di ricerca di cui sopra, che il KMnO_4 , proprio come i precedentemente citati acidi, deposita sulla superficie dei CNTs gruppi carbossilici: ciò può portare ad affermare che il permanganato di potassio possa essere una valida alternativa di funzionalizzante ai più utilizzati acido solforico e nitrico. E' stato anche osservato come tale reagente risulti essere meno aggressivo nei confronti dei nanotubi: i CNTs trattati con il KMnO_4 presentano una difettosità di reticolo più contenuta rispetto ai CNTs trattati con HNO_3 e H_2SO_4 (Figura 12)^[2.2].

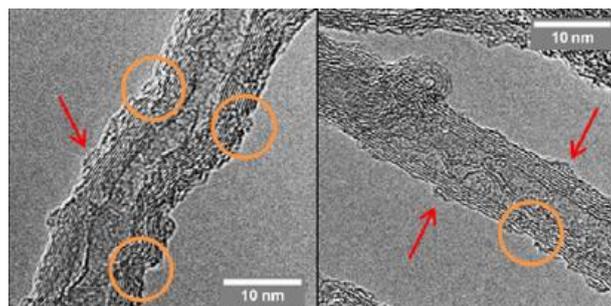


Figura 12 - Immagine TEM di CNTs funzionalizzati con $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (a sinistra) e con KMnO_4 (a destra): difetti di reticolo cerchiati e struttura amorfa indicata dalle frecce^[2.2]

2.1.3 Funzionalizzazione attraverso dietanolammina (DEA)

Un'ottimale funzionalizzazione attraverso DEA (dietanolammina) è stata raggiunta utilizzando il seguente metodo: in un pallone di vetro da 100 ml sono stati aggiunti 150 g di MWCNTs, 15 ml di acido solforico e 45 ml di acido nitrico, agitando per 12 ore con un agitatore magnetico a temperatura ambiente. La soluzione ottenuta è stata dunque filtrata utilizzando una membrana di PTFE e il deposito su di essa è stato lavato ripetutamente con acqua deionizzata fino al raggiungimento di pH=6. Il sedimentato così ottenuto è stato successivamente essiccato a 50 °C per 24 ore. Passate le 24 ore, i MWCNTs sono stati miscelati con 1 g di AlCl_3 e macinati per 5 minuti in un mortaio di agata. Questa miscela è stata quindi trasferita in un recipiente con 30 ml di DMF (dimetilformammide) e 15 ml di EA (etanolammina) e sonicato per 10 min a 50 °C, fino all'ottenimento di una sospensione omogenea. Quindi sono stati aggiunti 0.5 ml di HCl concentrato e il tutto è stato inserito in un forno a microonde in cui la temperatura è stata mantenuta costante. La sospensione è stata riscaldata per 15 min a 100 °C con una potenza di irradiazione di 800 W. La miscela è stata quindi filtrata attraverso una membrana in PTFE. Il solido risultante dal filtraggio è stato così accuratamente lavato con DMF e abbondante acqua deionizzata per rimuovere i residui di eccesso non reagito e reagenti per poi essere essiccato per una notte a 50 °C. Viene riportata in Figura 13 lo schema di reazione che porta alla funzionalizzazione dei CNTs: dal momento che la DEA contiene sia gruppi amminici che ossidrilici è opportuno ricordare come possano essere validi sia il meccanismo di ammidazione che il meccanismo di esterificazione. Si può inoltre notare (Figura 14) che, aggiunti in acqua, i CNTs così funzionalizzati originano una soluzione con una buona dispersione e stabilità: si raggiungono infatti valori di disperdibilità prossimi a 1 mg/ml^[2,3].

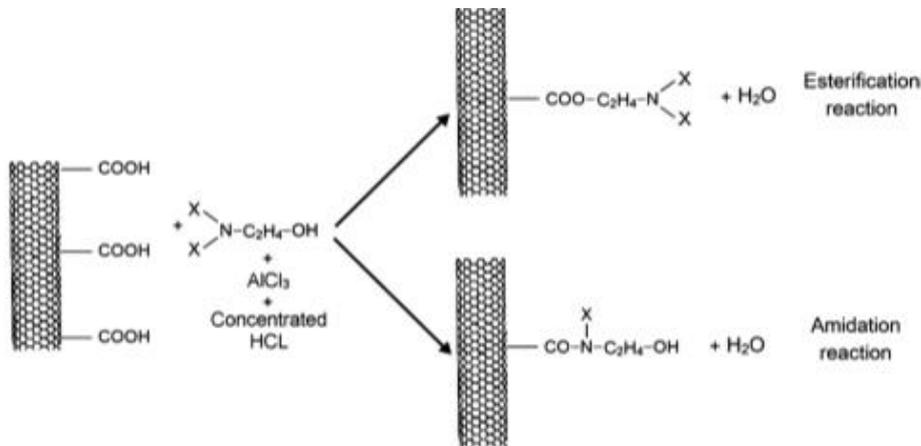


Figura 13 - Possibili meccanismi di reazione tra CNTs (dopo reazione con acido nitrico e solforico) e DEA ^[2,3]



Figura 14 - Soluzione acquosa di MWCNTs funzionalizzati attraverso DEA ^[2,3]

2.1.4 Funzionalizzazione attraverso lisina

In questo caso 1 g di MWNTs tal quali è stato sospeso in 40 ml di cloruro di tionile (SOCl_2) e 1 ml di dimetilformammide (DMF). Entrambe le sospensioni sono state agitate a $65\text{ }^\circ\text{C}$ per 24 ore prima di essere filtrate e lavate con tetraidrofurano anidro (THF). Successivamente il tutto è stato essiccato sottovuoto a temperatura ambiente per 1 ora. In seguito, 100 mg di MWNT con gruppi funzionali di cloruro di acile sono stati mescolati con 200 mg di lisina in dimetilacetammide (DMAc) distillata. La miscela è stata dunque ultrasonificata per diversi minuti e additivata con 1 ml di piridina, e poi agitata per 24 ore a temperatura ambiente. La sospensione è stata nuovamente separata per filtrazione con lo stesso filtro da $0.22\text{ }\mu\text{m}$ a membrana in PTFE e lavata accuratamente con DMAc, acqua e THF. Infine, è stata essiccata sottovuoto per una notte^[2,4]. Attraverso questa procedura è stato possibile raggiungere una disperdibilità di circa 10 mg/ml (Figura 15), due ordini di grandezza maggiore rispetto ai MWCNTs funzionalizzati attraverso acidi, in un range di pH compreso tra 5 e 14. Il focus sul pH si rivela essere di elevata importanza: si è osservato come soluzioni con pH inferiore a 5 tendano a sedimentare poche ore dopo la loro sospensione e tendano a disperdersi nuovamente nel caso il pH venisse riportato nel range di valori sopra indicato.

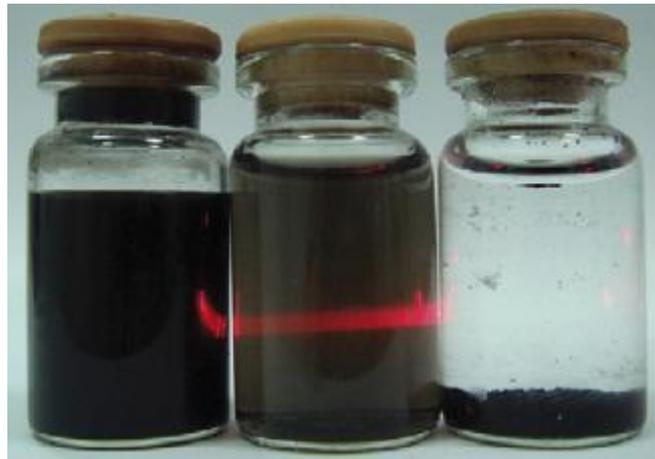


Figura 15 - Confronto tra soluzione 10 mg/ml di MWCNTs funzionalizzati (a sinistra), soluzione 0.05 mg/ml di MWCNTs funzionalizzati (al centro) e soluzione con MWCNTs tal quali (a destra) ^[2,4]

Attraverso spettroscopia FTIR è possibile osservare la presenza di gruppi amminici e carbossilici sulla superficie dei CNTs (Figura 16). Nel dettaglio si notino i picchi a 1633 cm^{-1} e a 1400 cm^{-1} caratteristici rispettivamente della vibrazione di gruppi amminici e dell'allungamento simmetrico di gruppi carbossilici deprotonati, indice dell'avvenuta funzionalizzazione dei nanotubi^[2,4].

Sorge dunque spontaneo il confronto fra la funzionalizzazione attraverso lisina e quella avvenuta attraverso dietanolammina, analizzata nel paragrafo precedente: la lisina permette una maggior disperdibilità dei nanotubi in acqua (dieci volte maggiore rispetto alla concorrente DEA), indice di una più efficace capacità disperdente. Inoltre risulta evidente come la lisina risulti essere anche un ottimo concorrente degli acidi, rendendola così una validissima alternativa ad essi soprattutto in applicazioni biomedicali^[2,4].

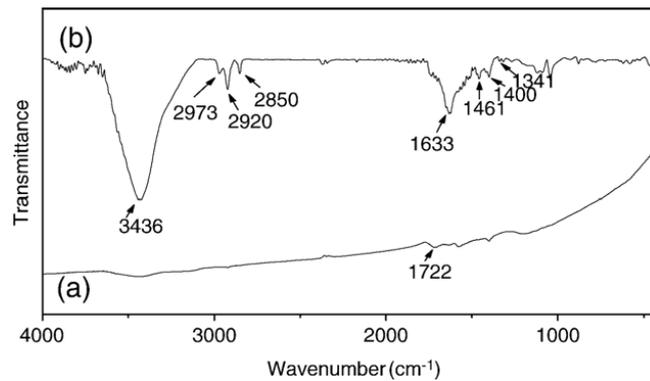


Figura 16 - Confronto tra analisi FTIR di MWCNTs funzionalizzati con acidi (a) e MWCNTs funzionalizzati con lisina (b)

2.1.5 Funzionalizzazione attraverso acidi

Gli acidi più comunemente utilizzati sono HNO_3 e H_2SO_4 . Tra i due, l'acido nitrico risulta il più utilizzato dal momento che, oltre a funzionalizzare la superficie dei nanotubi e riuscire ad eliminare eventuali zone amorphe sulla stessa, permette la rimozione di residui di metalli presenti nel reticolo derivanti dalla sintesi. Il meccanismo di ossidazione attraverso acido nitrico è riportato in Figura 17.

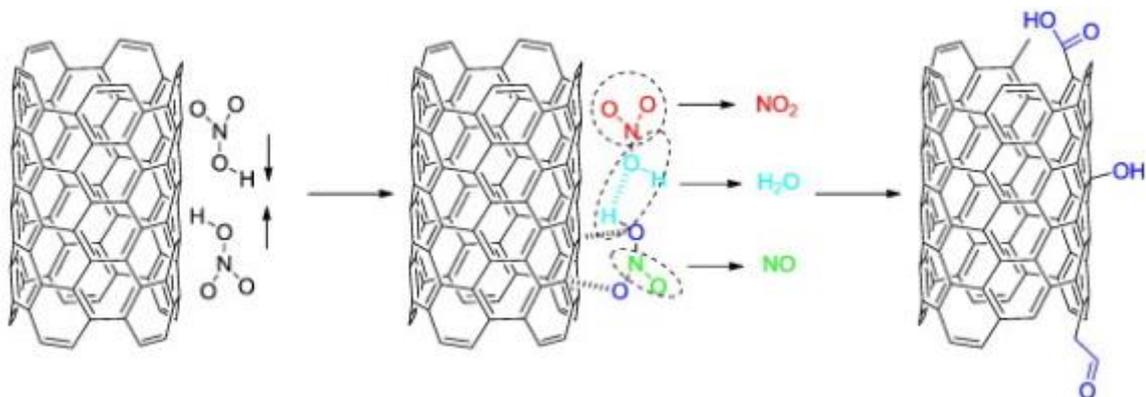


Figura 17 - Meccanismo di ossidazione dei CNTs attraverso acido nitrico [2.5]

In letteratura è stato dimostrato che la funzionalizzazione attraverso concentrazioni contenute di acido nitrico aumenta la presenza di gruppi contenenti ossigeno senza danneggiare la struttura del CNT aumentando, di conseguenza, la loro dispersione nei solventi polari^[2.6]. Tuttavia, un'esposizione prolungata a questo acido causerebbe un danneggiamento della struttura dei nanotubi modificando la loro struttura da cristallina grafite ad amorfa. Per eliminare tale struttura indesiderata, e per aumentare l'apporto di ossigeno depositato in superficie, è consigliato eseguire la reazione di funzionalizzazione a temperature sufficientemente elevate (111 °C). In questo modo i CNTs verranno anche depurati dalle varie impurezze metalliche derivanti dai processi di sintesi^[2.7].

Una prima valida alternativa al solo acido nitrico è l'acido solfonitrico: sono diversi gli studi reperibili in letteratura che vedono l'analisi e lo studio della funzionalizzazione dei CNTs attraverso questa miscela di

acido nitrico e acido solforico (in rapporto 1:3). A differenza del precedente acido, in questo caso la struttura grafite del nanotubo non viene intaccata o amorfizzata^[2.8]. Tuttavia, la reazione di ossidazione dei CNTs avviene solo su siti chimicamente attivi portando alla formazione di nuovi siti di difetto contenenti ossigeno, riducendo però la loro stabilità termica (l'onset della degradazione termica passa da 600 °C a 300 °C)^[2.1]. Nonostante questo abbassamento di proprietà termiche, la funzionalizzazione permette un notevole abbassamento dell'angolo di contatto, indice di incrementata bagnabilità, necessario per una buona dispersione in soluzione acquosa: è stato infatti notato come tale angolo di contatto passi da 176° per i CNTs tal quali (comportamento spiccatamente idrofobo) a 25° per i CNTs funzionalizzati attraverso acido sulfonitrico (comportamento spiccatamente idrofilo)^[2.9].

Una seconda alternativa al solo acido nitrico è la soluzione piranha, soluzione composta da H₂SO₄ e H₂O₂ in rapporto 3:1. Questa miscela reattiva non danneggia la struttura grafite dei CNTs e permette la formazione di gruppi funzionali carbossilici e idrossilici garantendo una buona disperdibilità in solventi polari e apolari (Figura 18)^[2.1]. Nel dettaglio la soluzione piranha libera un ossigeno reattivo che interagisce con un carbonio ibridizzato sp² portando alla formazione di un doppio legame con esso, rendendolo favorevole per la formazione di un gruppo idrossile mediante reazione con H₃O⁺.



Figura 18 - Soluzione di CNTs funzionalizzati attraverso soluzione piranha ^[2.1]

Tra queste tre alternative analizzate, le più efficaci risultano essere dunque quelle che prevedono l'utilizzo di acido solforico: soluzione piranha e acido sulfonitrico. Infatti queste ultime due soluzioni riescono ad apportare una maggior percentuale di gruppi funzionali sulla superficie dei CNTs rispetto al solo acido nitrico^[2.10]. In alternativa è possibile integrare la funzionalizzazione chimica attraverso acidi con la sonicazione: in questo modo verrà garantita l'innesto di un elevato quantitativo di gruppi funzionali^[2.11].

2.2 Funzionalizzazione fisica

Differentemente da quanto visto finora, attraverso questo metodo non si hanno interazioni di tipo chimico tra disperdente (tensioattivi) e soluto (nanotubi): la disperdibilità dei CNTs viene incrementata poiché i tensioattivi si dispongono in maniera tale da permettere migliori interazioni tra soluto e solvente. Nel dettaglio si può osservare che le code idrofobe del disperdente andranno a fisorbirsi sulla superficie del nanotubo al contrario delle teste idrofile che tenderanno ad avere interazioni con il solvente, in questo caso l'acqua. In Figura 19 vengono schematizzati i meccanismi più comuni di fisorbimento di surfattante intorno al soluto. Ad essi va aggiunto un ulteriore meccanismo osservato quando vengono impiegati tensioattivi di natura polimerica: il polymer wrapping (Figura 20)^[2.13]. In quest'ultimo caso la macromolecola polimerica si arrotola (come dice il nome stesso) intorno al nanotubo permettendo così ad esso di essere disperso nella soluzione nella quale è aggiunto. Le tipologie di tensioattivi impiegate per la funzionalizzazione sono tre: anionici, cationici e non ionici, e per ogni categoria è possibile trovare in letteratura svariati composti o molecole ugualmente efficaci; per questo motivo vengono citati rispettivamente alcuni tra i più utilizzati e con maggiore efficienza dispersiva: laurilsolfato di sodio (anionico), bromuro di cetil-trimetilammonio (cationico) e Triton (non ionico). Dal momento che l'interazione tra disperdente e soluto è solo di tipo fisico, si può affermare che, qualsiasi sia la natura del disperdente, esso interagirà con il soluto sempre secondo gli schemi riportati in Figura 19 e Figura 20.

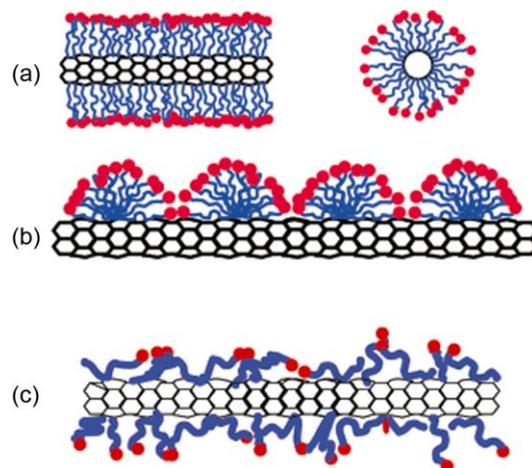


Figura 19 - Disposizione dei disperdenti dei CNTs: a) micelle cilindriche, b) micelle emisferiche, c) casuale ^[2.12]

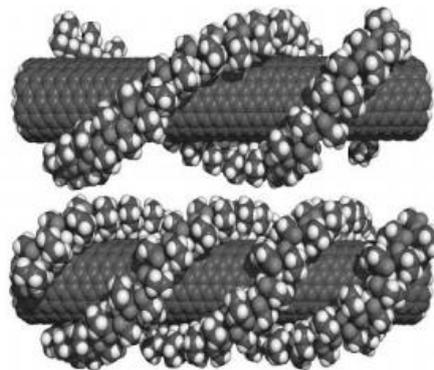


Figura 20 - Polymer wrapping su un nanotubo di carbonio: a doppia elica (sopra) e a tripla elica (sotto) ^[2.13]

Un vantaggio della funzionalizzazione fisica è riscontrabile nella sicurezza delle sostanze che vengono utilizzate: tipicamente i tensioattivi risultano essere meno pericolosi rispetto agli acidi o alle miscele di acidi viste in precedenza. Inoltre, non essendoci reazione chimica tra disperdente e soluto, non vi è possibilità di intaccare la struttura grafitica dei CNTs, evitando così il rischio di amorfizzazione della stessa. Tuttavia, a differenza della concorrente funzionalizzazione chimica, in questo caso sono necessarie maggiori quantità di tensioattivo in peso per ottenere un'ottimale dispersione^[2.13].

2.3 Funzionalizzazione meccanica

Per completezza di trattazione viene ora riportata una breve analisi della dispersione per via meccanica. Tuttavia, si vuole sottolineare che, per la produzione di materiali compositi a matrice cementizia autosensorizzati con nanotubi di carbonio, vengono principalmente impiegate le due tecniche viste precedentemente. Il motivo è dipendente dalla qualità del materiale composito finale: come detto all'inizio del documento, è necessario che l'interazione tra matrice e rinforzante sia ottimale per permettere il raggiungimento di adeguate proprietà meccaniche, e la presenza di un secondo elemento tra la superficie dei nanotubi e i grani di cemento la favorisce.

2.3.1 Calendering milling

In Figura 21 è riportato lo schema di funzionamento del calendering milling: il macchinario è costituito da tre cilindri rotanti che si muovono a tre velocità differenti e, per quanto riguarda il secondo e il terzo cilindro, anche in verso opposto. Il materiale che viene processato attraverso questa tecnica è tipicamente un materiale viscoso (es: matrici polimeriche) e viene inserito da una tramoggia tra il primo e il secondo rullo, dove il rinforzante viene disperso. La parte rimanente sul rullo centrale si muove attraverso la seconda linea di contatto tra il rullo centrale e il terzo rullo, dove lo sforzo di taglio è maggiore a causa della maggiore velocità di rotazione dello stesso. Come è possibile intuire, la frantumazione del disperdente avviene attraverso l'applicazione di sforzi di taglio. Per l'ottenimento di un prodotto ben disperso è possibile ripetere questa operazione diverse volte variando la distanza tra i rulli (gap).

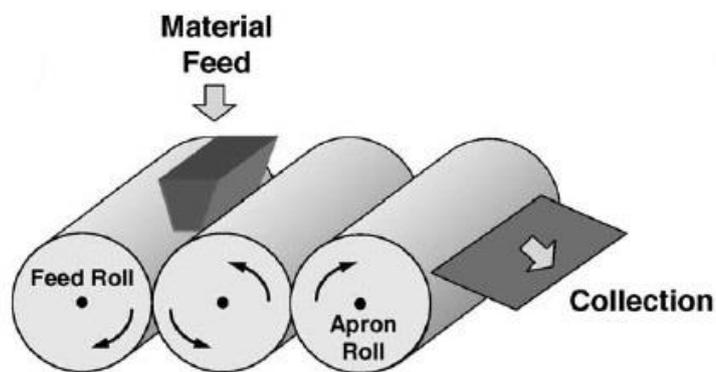


Figura 21 - Calendering milling ^[2,14]

Nel dettaglio possiamo considerare la seguente relazione tra le diverse velocità angolari dei cilindri per l'ottenimento di un'adeguata dispersione^[2,14]:

$$\omega_1 = 3\omega_2 = 9\omega_3$$

dove ω_1 è la velocità angolare del primo rullo, ω_2 quella del secondo e ω_3 quella del terzo. Nel dettaglio Thostenson ha utilizzato una velocità di 250 rpm, per il terzo rullo, e diversi gap decrescenti di 50, 30, 20, 10, 5 μm . Si può notare in Figura 22 come la dispersione maggiore sia stata ottenuta utilizzando un gap di 5 μm , dal momento che un gap di dimensioni minori genera sforzi di taglio maggiori sul materiale processato.

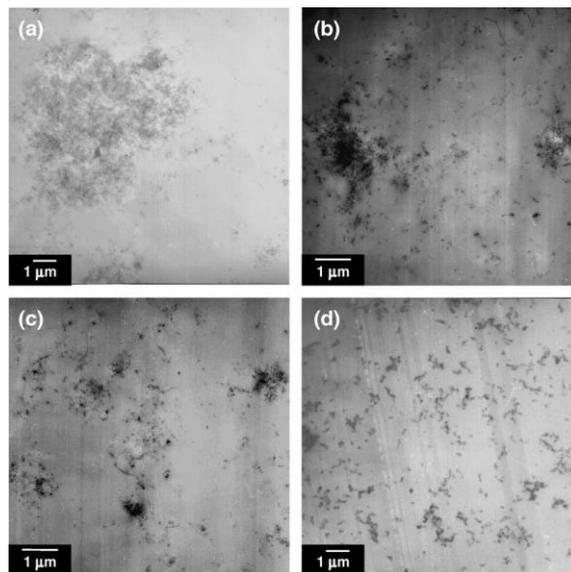


Figura 22 - Sezione della struttura dei nanocompositi dopo la processazione a diverse impostazioni di gap: (a) 50 μm , (b) 20 μm , (c) 10 μm e (d) 5 μm [2.14]

2.3.2 Ultrasonicazione

L'ultrasonicazione è un metodo di miscelazione meccanica largamente utilizzato per la dispersione di rinforzanti in liquidi a bassa viscosità^[2.15]. Tipicamente è una tecnica aggiuntiva alle precedenti viste, ovvero viene impiegata per il raggiungimento di ottime dispersioni in seguito alla previa funzionalizzazione dei CNTs, ma può anche essere impiegata come alternativa ad esse. Può essere di due tipi: diretta e indiretta. Quella diretta prevede l'utilizzo di un "sonicatore a sonda", mentre quella indiretta prevede l'utilizzo di un "bagno a ultrasuoni". E' riportato in Figura 23 un esempio di sonicatore a sonda. Lo strumento è composto da tre elementi: generatore, convertitore e sonda. Il generatore fornisce potenza, sotto forma di impulsi elettronici, al convertitore che li trasforma in vibrazioni meccaniche, alimentandone la sonda (fabbricata in metallo inerte come il titanio) che è posizionata nella soluzione da trattare. Tale modello di sonicatore è caratterizzato da frequenze di lavoro comprese tra i 20 kHz e i 29 kHz (potenze di lavoro di circa 100 W); i sonicatori indiretti (Figura 24) invece lavorano a frequenze e potenze maggiori (30-40 kHz, 300-600 W)^{[2.15],[2.16]}. Gli impulsi meccanici emessi permettono la formazione di bolle, all'interno della soluzione, e il loro successivo collasso (cavitazione). In questa maniera è possibile avere l'insorgenza di elevati sforzi di taglio in grado di disperdere i nanotubi^[2.17]. Tuttavia, questa tecnica può portare alla degradazione dei nanotubi stessi: l'elevata energia fornita dai sonicatori può portare all'insorgenza di siti di difetto sulla loro superficie o, nei casi peggiori, al disfacimento del piano grafenico che li compone^[2.18].

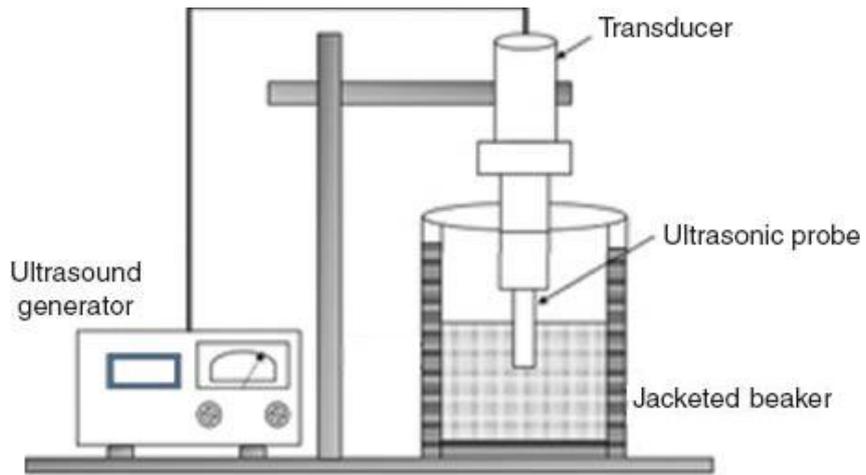


Figura 23 - Schema rappresentante un sonicatore diretto [2.19]

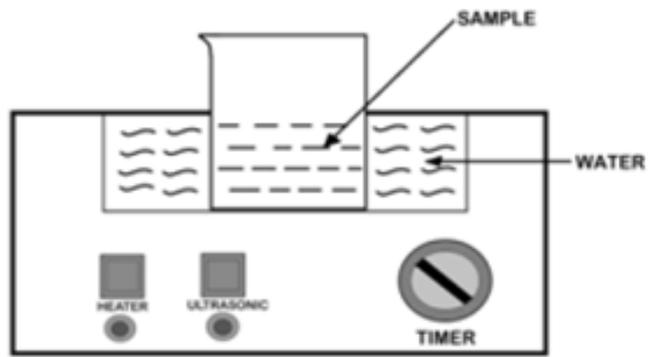


Figura 24 - Schema rappresentante un tipico sonicatore indiretto [2.19]

3. Proprietà reologiche

Dopo che i nanotubi sono stati dispersi in soluzioni acquose, e successivamente nella pasta cementizia, occorre valutare la viscosità e il comportamento reologico della pasta così ottenuta. Infatti, questa analisi permette di valutare la lavorabilità della pasta di cemento, ovvero quanto risulta agevole la sua lavorazione. Tuttavia, prima di trattarne nello specifico la reologia, si ritiene necessaria una breve introduzione generale su quest'ultima.

La reologia (dal greco rhei che significa "scorrere") è la scienza che studia lo scorrimento e la deformazione della materia, ricercando le cosiddette equazioni costitutive del materiale che legano stress e deformazione di un campione. Le grandezze normalmente utilizzate sono: stress di taglio (derivato dalla forza o dalla coppia applicata), deformazione o strain (ampiezza di oscillazione) e shear rate (velocità di deformazione). Definiamo dunque la viscosità (η) di un materiale come la sua capacità di resistere allo sforzo di taglio, e viene definita come il rapporto tra stress applicato e shear rate (Figura 25) espresso in Pa*sec.

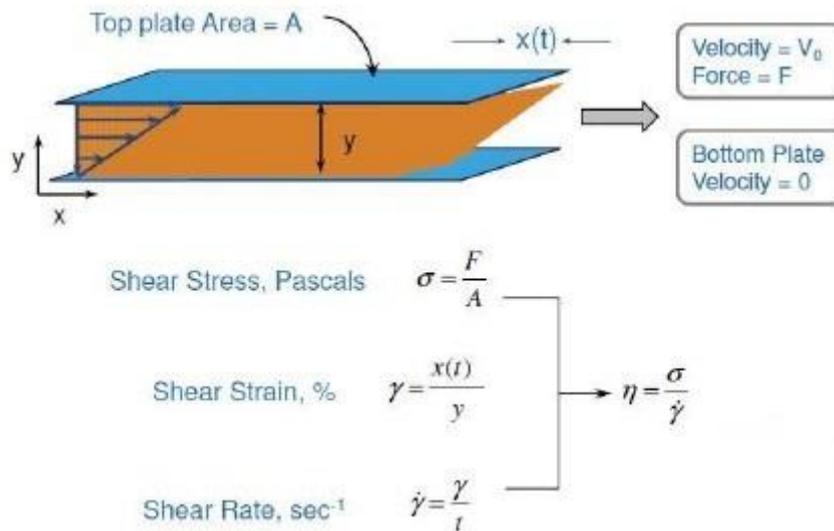


Figura 25 - Schema rappresentativo ed equazioni cardine della viscosità η [3.1]

In base alla risposta del materiale alla sollecitazione di taglio è possibile riconoscere i suddetti comportamenti reologici^[3.1]:

- FLUIDI NEWTONIANI: Fluidi in cui lo sforzo di taglio è proporzionale al gradiente di velocità e dove quindi la viscosità è costante al variare del gradiente di velocità dipendenza solo dalla temperatura (1 in Figura 26).
- FLUIDI NON NEWTONIANI: Fluidi in cui lo sforzo di taglio è funzione non lineare del gradiente di velocità e del tempo e dove quindi la viscosità è variabile al variare del gradiente di velocità. In funzione della relazione tra shear stress e shear rate possono essere individuati dei comportamenti caratteristici: pseudoplastico (2), plastico (3), di Bingham (4) e dilatante (5).

Tuttavia, nello studio del flusso dei materiali esistono altri fenomeni, detti "tempo-dipendenti", per i quali la variazione della viscosità dipende dal tempo in cui la sollecitazione è applicata; vengono denominati reopettici e tissotropici. In particolare, materiali reopettici (anche detti antitissotropici) aumentano la loro

viscosità all'aumentare del tempo di applicazione dello stress di taglio, mentre i materiali tixotropici diminuiscono la viscosità con l'aumentare del tempo di applicazione dello stress di taglio (Figura 27)^[3.1]. L'isteresi che si nota in Figura 27 è dovuta, ed è relativa, alla tempo-dipendenza del materiale.

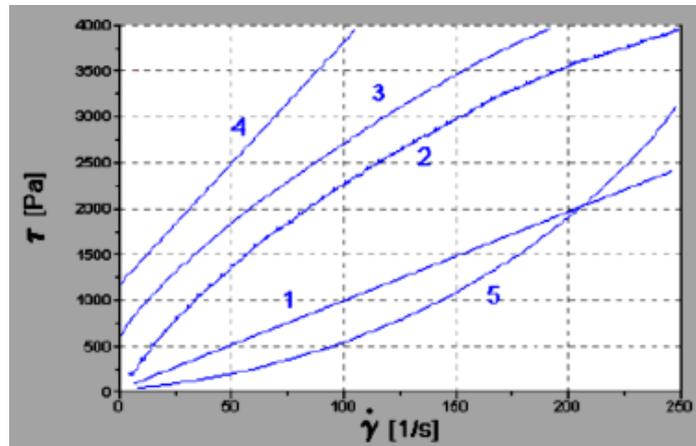


Figura 26 - Curve di flusso di fluidi con diverso comportamento reologico ^[3.1]

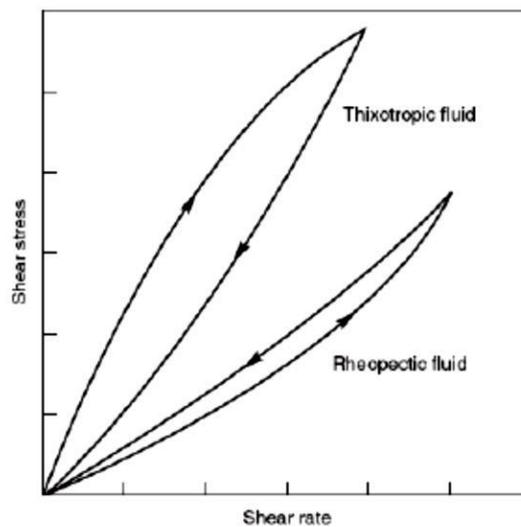


Figura 27 - Curva di flusso di materiali reopectici e tixotropici ^[3.1]

3.1 Proprietà reologiche della pasta cementizia tal quale

Le proprietà reologiche delle paste cementizie dipendono da svariati fattori, in primis dal rapporto acqua/cemento. Viene riportato in Figura 28 l'evoluzione da fluidi pseudoplastici a fluidi dilatanti delle paste cementizie (a valori crescenti di fase solida presente). Si evince che, quando il rapporto in volume della fase solida supera 0.6, la resistenza allo sforzo di taglio aumenta con la velocità di taglio e contemporaneamente si verifica un aumento del volume. Questo fenomeno è dovuto al cambio di impaccamento dei grani di cemento lungo il piano di scorrimento in seguito all'applicazione di uno sforzo di taglio: la distanza tra i grani aumenta perpendicolarmente alla direzione di taglio. A ciò è seguita intrusione di aria nella pasta, generando vuoti che incrementano la distanza tra grani contigui. Il rapporto acqua/cemento e la finezza del cemento sono i due fattori più importanti che determinano le proprietà della pasta di cemento, modificando la distanza reciproca tra grani di cemento. Una tra tutte il valore dello stress di snervamento, valore necessario affinché la pasta inizi a scorrere. Un valore tipico di stress di snervamento è circa $600 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ^[3.2].

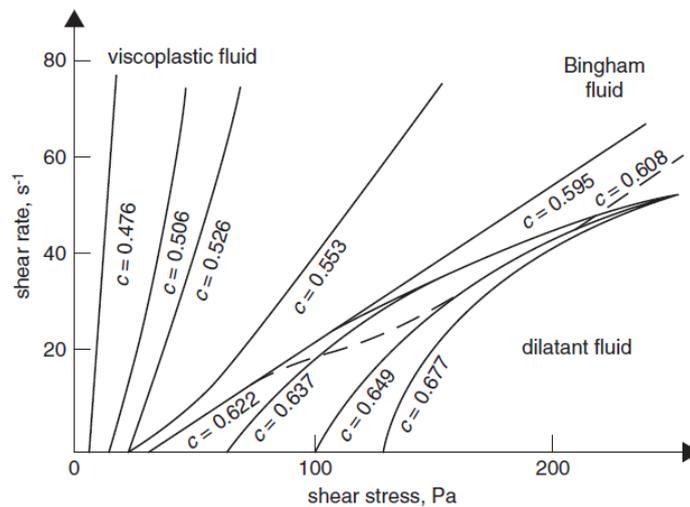


Figura 28 - Curve di flusso delle paste cementizie in funzione del contenuto in fase solida ^[3.2]

In letteratura si trovano svariati studi, basati su diversi metodi, sulle proprietà reologiche delle paste cementizie: acustici (basati sulla velocità di propagazione della stessa), rotazionali e attraverso indentatori. Il metodo più utilizzato è il metodo dinamico con cilindri coassiali, anche se non è in grado di misurare precisamente il valore di soglia dello sforzo di snervamento. Attraverso questi metodi è stato dimostrato come anche l'aggiunta di un plasticizzante, se non che il cambiamento della forma dei grani del cemento da prismatica a sferica, trasformi il comportamento della pasta da pseudoplastico a newtoniano. Inoltre, le proprietà reologiche della pasta sono fortemente influenzate anche dal contenuto e dal tipo di solfato di calcio aggiunto in essa contenuto: nei cementi a basso contenuto di C_3A la fase liquida è saturata di solfato di calcio, che agisce come un forte agente flocculante, riducendo la solubilità dell'alluminato di calcio e accelerando l'idratazione dei silicati, mentre ad alto contenuto di C_3A la cristallizzazione di ettringite e il contenuto di ioni solfato diminuiscono, diminuendo la viscosità di conseguenza. Per migliorare le proprietà reologiche della pasta e abbassare la viscosità della stessa, è possibile sostituire il gesso con una miscela di lignosolfonati e carbonato di sodio, raggiungendo così il comportamento di un fluido newtoniano^[3.2].

Per quanto riguarda la tempo-dipendenza, invece, le paste cementizie molto spesso mostrano proprietà tissotropiche anche se questo comportamento cambia rapidamente con il tempo a causa del progressivo tenore di idratazione, passando perciò da tissotropico ad antitossotropico. Le proprietà antitossotropiche dominano dopo un lungo periodo di idratazione e dipendono dalla composizione chimica della fase solida e dalla finezza del cemento. La varietà delle curve di flusso delle paste cementizie può essere spiegata sulla base dell'analisi dei processi di distruzione e ricostruzione della struttura, che si verificano durante la miscelazione e le altre operazioni di preparazione dei provini. In particolare, i fenomeni di tissotropia sono stati correlati al grado di flocculazione, dipendente dal tempo di miscelazione e dal tempo di conservazione dopo la miscelazione, definito come rapporto tra la dimensione media dei conglomerati e la dimensione media ponderata dei grani di cemento. Questi cambiamenti sono mostrati in Figura 29: la prima parte della curva superiore corrisponde alla miscelazione, eseguita a bassi sforzi di taglio durante il tempo M, seguita dalla ricostruzione della struttura una volta rimossa la sollecitazione. La curva inferiore, invece, rappresenta i cambiamenti della stessa pasta durante e dopo una miscelazione con più alti sforzi di taglio applicati. Il tempo necessario per la distruzione della struttura dei conglomerati è di circa 1 minuto mentre il tempo necessario alla ricostruzione, responsabile del cambiamento di comportamento da antitissotropico a tissotropico della pasta, oscilla tra 30 e 45 minuti. Dunque, le paste a maggiore velocità di ricostruzione della struttura (formazione di legami tra i grani), favoriscono il comportamento antitossotropico.

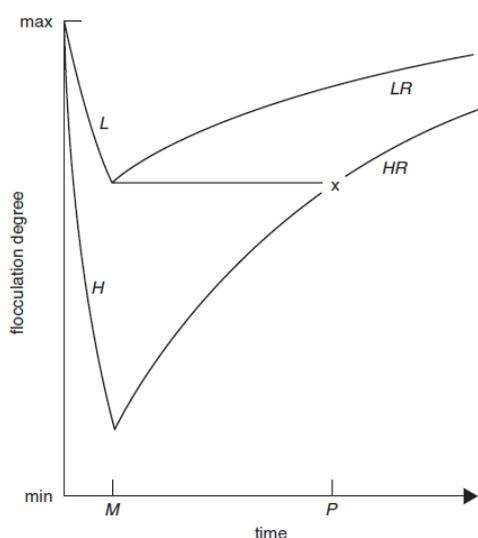


Figura 29 - Cambiamenti di grado di particelle di cemento flocculazione nella pasta durante miscelazione ^[3.2]

Le variazioni del grado di flocculazione durante la misurazione attraverso viscosimetro rotazionale sono mostrate in Figura 30. La variazione della velocità di taglio è mostrata nella parte inferiore della figura. La linea tratteggiata N mostra il cambiamento del grado di flocculazione della pasta, in cui si verifica una lenta distruzione della struttura a bassa velocità di taglio. Quindi il grado di flocculazione viene ridotto più rapidamente e nuovamente vengono mostrati cambiamenti più lenti durante la diminuzione della velocità di taglio. Nella pasta non sollecitata il grado di flocculazione aumenta rapidamente lungo la curva 0. L'effetto totale (curva S), ottenuto sovrapponendo le curve N e 0, fornisce le variazioni del grado di flocculazione. L'andamento di questa curva può variare e avvicinarsi alle curve N e 0, a seconda delle condizioni di misura: in questo modo la pasta cementizia rivelerà le sue proprietà tissotropiche o antitossotropiche^[3.2].

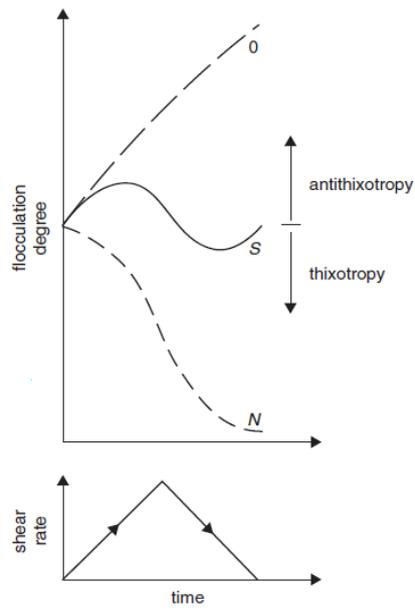


Figura 30 - Cambiamento del grado di flocculazione di particelle nella pasta di cemento durante la misurazione effettuata attraverso viscosimetro rotazionale ^[3.2]

3.2 Proprietà reologiche della pasta cementizia contenente CNTs

Particolarmente interessante risulta essere il comportamento reologico della pasta cementizia contenente CNTs. Infatti, quantità contenute di nanotubi ne diminuiscono la viscosità dinamica iniziale, al contrario elevate quantità di nanotubi la aumentano (Figura 31)^[3.3]. In particolare, si possono osservare 6 curve:

1. CNTs-0: pasta cementizia tal quale
2. CNTs-1: pasta cementizia con 0.00005% wt di CNTs dispersi
3. CNTs-2: pasta cementizia con 0.0005% wt di CNTs dispersi
4. CNTs-3: pasta cementizia con 0.005% wt di CNTs dispersi
5. CNTs-4: pasta cementizia con 0.05% wt di CNTs dispersi
6. CNTs-5: pasta cementizia con 0.5% wt di CNTs dispersi

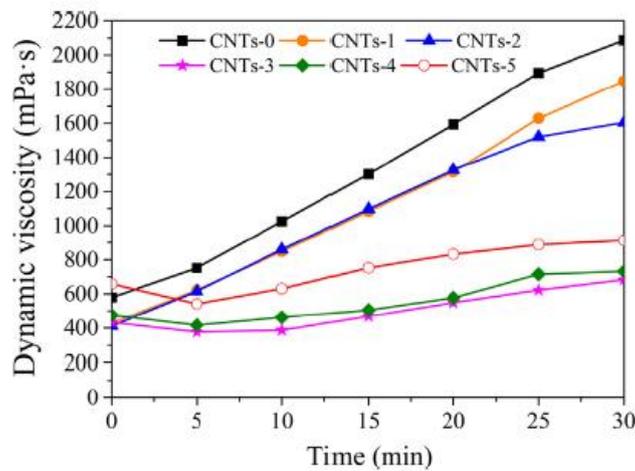


Figura 31 - Dipendenza della viscosità dinamica della pasta cementizia dalla quantità di CNTs in essa dispersi ^[3.3]

Si noti come la viscosità dinamica del campione CNTs-0 aumenti da 610 a 2100 mPa*s dopo essere stato miscelato per 30 min, dimostrando un comportamento prettamente antitotropico, a dimostrazione di quanto scritto nel paragrafo precedente. Tale comportamento è osservato anche per gli altri campioni, anche se occorre precisare come per concentrazioni più elevate di rinforzante (CNTs-3, CNTs-4, CNTs-5) l'aumento di viscosità nel tempo risulti essere meno marcato rispetto a campioni con minor rinforzante aggiunto. Ciò è dovuto alla capacità igroscopica dei CNTs che, sottraendo acqua alla pasta cementizia, variano il suo tenore di idratazione e quindi il suo comportamento reologico (si veda paragrafo 3.1)^[3.4]. Tale capacità risulta essere molto utile poiché, nel lungo periodo di miscelazione, permette di mantenere circa costante la viscosità della pasta: a differenza della pasta tal quale e dei campioni a minor tenore di CNTs, le paste con elevate quantità di rinforzanti dispersi evitano l'innalzamento della viscosità delle stesse, permettendo così di avere materiali più facilmente lavorabili. Infatti, si raggiungono, dopo 30 minuti di miscelazione, viscosità minori del 50% rispetto alle paste senza nanotubi (Figura 31). Inoltre, variano i valori di viscosità dinamica iniziale: quando quantità minime di CNTs (CNTs-1 e CNTs-2) vengono disperse nelle paste cementizie fresche, le viscosità dinamiche iniziali diminuiscono fino a 400 mPa*s (diminuzione del 20% circa), mentre aumentano quando si introducono quantità maggiori di rinforzante (CNTs-5).

Tuttavia, è possibile reperire in letteratura studi che affermano il contrario. E' il caso dell'equipe di Zou, dove dal loro studio si evince come ci sia un andamento opposto nella relazione tra viscosità e contenuto di CNTs

nella pasta cementizia testata. In Figura 32 si possono osservare tali risultati ottenuti da “mini-slump test” effettuati su paste di cemento Portland con un rapporto in peso di surfattante (policarbonato) e cemento di 0.55% (R1) e 0.70% (R2), e sulle stesse paste addizionate con lo 0.038% in peso di CNTs (CNT-1 series) e con lo 0.075% in peso (CNT-2 series) a cinque differenti energie di ultrasonificazione (UE).

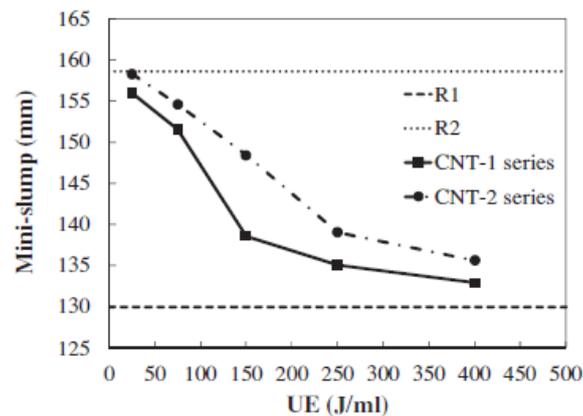


Figura 32 - Mini-slump test di paste cementizie contenenti diverse quantità di CNTs ^[3.5]

Presumibilmente, la differenza tra i risultati precedenti è dovuta dal tipo di tensioattivo utilizzato per disperdere i CNTs. Test condotti con due diversi tipi di tensioattivi utilizzati per la dispersione dei nanotubi, Pluronic F127 e sodio dodecilbenzensolfonato (SDBS), hanno infatti rivelato che l'uso di SDBS ha prodotto più agglomerati di CNTs, anche a basse concentrazioni di essi, mentre il Pluronic risulta più efficace nel disperdere e ridurre gli agglomerati di CNTs. Inoltre, è stato osservato che i fluidificanti poliacrilati, come il Pluronic, rendono acida in la soluzione acquosa nella quale sono dispersi, e quindi hanno un effetto disperdente maggiore rispetto a sospensioni disperse attraverso SDBS, che le rende alcaline, rendendo favorita o sfavorita la nucleazione di agglomerati di nanotubi (capitolo 2)^[3.6].

4. Meccanismo di presa e microstruttura

Nei successivi paragrafi verranno analizzate le differenze tra il meccanismo di presa del cemento tal quale e del cemento rinforzato con nanotubi di carbonio. Nel dettaglio verrà anche studiata l'influenza di questi ultimi sull'evoluzione microstrutturale dello stesso.

4.1 Meccanismo di presa e microstruttura del cemento tal quale

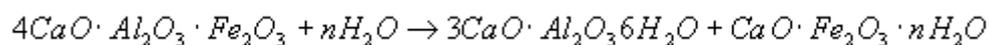
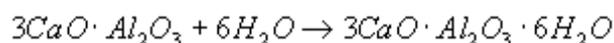
Come scritto nei capitoli iniziali, il tipo di cemento più utilizzato per la produzione di materiali compositi a matrice cementizia autosensorizzati con nanotubi di carbonio è il cemento Portland. Per questa ragione nei successivi paragrafi l'attenzione dell'analisi evolutiva della microstruttura del cemento sarà focalizzata su quest'ultimo.

Mescolando acqua e cemento in opportune proporzioni si ottiene un impasto che nel tempo subisce varie trasformazioni chimico-fisiche. La pasta nel primo stadio risulta plastica e lavorabile ma dopo un certo periodo dalla messa in opera diventa meno lavorabile (inizio presa) fino ad assumere una consistenza rigida (termine presa). Avvenuta la presa il processo di idratazione continua (indurimento) anche se con una velocità sempre minore che può durare mesi o anni. Convenzionalmente questa fase, chiamata "indurimento", si conclude dopo 28 giorni dalla posa in opera (si veda paragrafo 1.2.2, Tabella 2). Tuttavia, a questa scadenza corrispondono approssimativamente solo i 2/3 della resistenza meccanica teoricamente sviluppabile a tempo infinito. Questo meccanismo di indurimento avviene grazie alle reazioni di idratazione delle varie fasi contenute nella polvere cementizia. Queste fasi sono, per il cemento Portland^[4,5]:

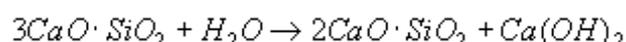
- Silicato tricalcico, chiamato "alite": 3CaOSiO_2 (C_3S)
- Silicato bicalcico, chiamato "belite": 2CaOSiO_2 (C_2S)
- Alluminato tricalcico: $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ (C_3A)
- Alluminato-ferrito tetracalcico: $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF)

Ad esse bisogna aggiungere ancora la "celite", che non è una fase vera e propria bensì una miscela di C_4AF e C_3A . Le reazioni che queste fasi appena elencate hanno con l'acqua vengono riportate di seguito^[4,5]:

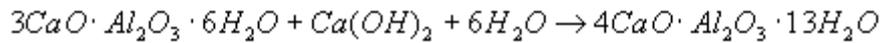
- Inizialmente si ha l'idratazione di C_3A e C_4AF con la formazione di una fase colloidale. Questo processo si compone di due reazioni (tante quante sono i componenti della stessa). La prima riguarda l'idratazione dell'alluminato tricalcico (C_3A) ed è molto rapida e fortemente esotermica, invece la seconda consiste in una scissione idrolitica dell'alluminato ferrite tricalcico (C_4AF)^[4,5]:



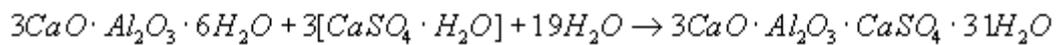
- Successivamente si ha l'idratazione e decalcificazione dell'alite (C_3S) con formazione di un composto avente la stessa composizione della belite (C_2S)^[4,5]:



- Dopo di che comincia ad idratarsi il silicato di calcio (C₂S) con gli ioni dell'idrossido di calcio formando una pellicola colloidale che riveste il granulo di cemento e lo protegge da un ulteriore attacco dell'acqua. In tal modo questa reazione iniziata molto rapidamente subisce un forte rallentamento. A questo punto si verifica l'idratazione dell'alluminato tricalcico^[4.5]:



- Questa reazione provoca una forte richiesta di calce idrata (portlandite) che non riesce ad essere soddisfatta, per l'elevata velocità cui procede, dalla sola decalcificazione dell'alite. Questo provoca una decalcificazione anche della belite che, però, determina una produzione di altri composti poveri di CaO e quindi peggiorerebbe le caratteristiche meccaniche. Per risolvere tale problema si aggiunge una piccola percentuale di gesso che reagisce preferenzialmente con l'alluminato tricalcico riducendo la richiesta di calce idrata rallentando la presa e l'indurimento^[4.5]:



Tali reazioni sono associate a particolari fenomeni esotermici e, analizzando il flusso di calore emesso nel tempo, è quindi possibile studiare nel dettaglio l'evoluzione microstrutturale del cemento. Viene riportato un esempio di analisi di flusso di calore in Figura 33. Risulta inoltre interessante osservare la variazione di resistenza meccanica in funzione del tenore di idratazione e del tempo trascorso dalla messa in opera del cemento (Figura 34).

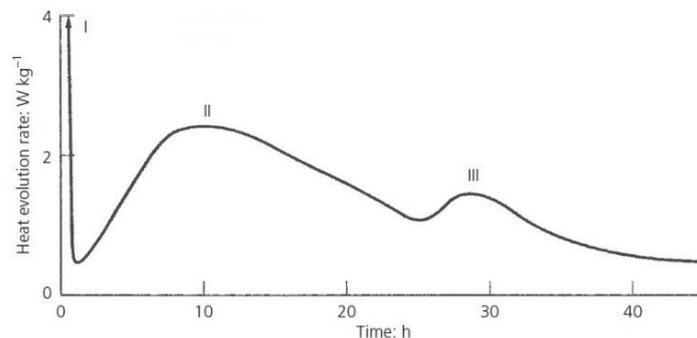


Figura 33 - Evoluzione di flusso di calore misurato a 20 °C per un cemento Portland contenente il 13% di C₃A in un rapporto acqua/cemento di 0,4 ^[4.1]

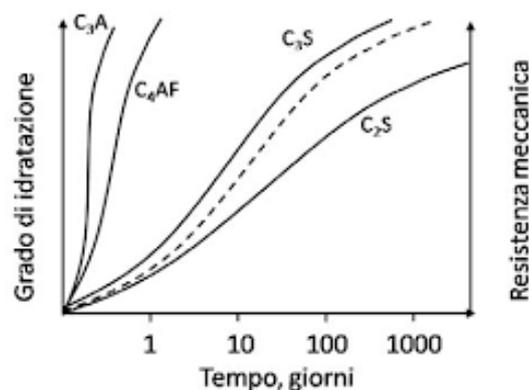


Figura 34 - Andamento di resistenza meccanica in funzione del tenore di idratazione e del tempo trascorso dalla messa in opera di un cemento Portland ^[4.6]

La schematica evoluzione della microstruttura, invece, viene riportata in Figura 35, dove Tgg è il tempo trascorso dalla messa in opera espresso in giorni, e i è il grado di idratazione del cemento.

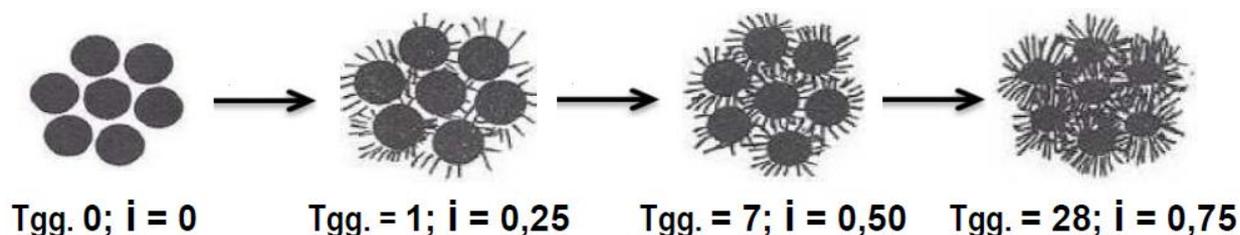
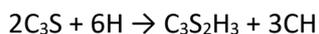


Figura 35 - Evoluzione microstrutturale del cemento Portland in funzione del grado di idratazione ^[4.7]

Per capire meglio l'evoluzione della microstruttura e dell'idratazione delle varie fasi contenute nel cemento Portland, esse verranno analizzate singolarmente nei successivi paragrafi.

4.1.1 Silicato tricalcico C₃S

Questa fase è un componente dominante nel cemento Portland: chiamata anche "alite" costituisce infatti più del 60% di esso. Si può quindi affermare che questa fase influisca maggiormente sulle proprietà del cemento rispetto alle altre che lo compongono. La reazione di essa con l'acqua si verifica con la formazione di silicato di calcio idrato (C-S-H) e idrossido di calcio^[4.2]. Viene riportata di seguito la reazione di idratazione dello stesso^[4.1]:



Quando C₃S si idrata, gli ioni ortosilicato (tetraedri monomerici SiO₄) sono i primi ad essere convertiti inizialmente in ioni disilicato (Si₂O₇⁶⁻) e poi successivamente in forme polimeriche gradualmente più complesse (Figura 34). Per comprendere il grado di polimerizzazione degli ioni disilicato è possibile utilizzare due metodi presenti in letteratura^[4.1]:

- 1) Trimetilsililazione (TMS): utilizzando una miscela di trimetilclorosilano ed esametildisilossano in dimetilformammide vengono convertiti gli ioni silicato meno polimerizzati nel campione in esteri sililici volatili, che vengono poi identificati mediante cromatografia gas-liquido utilizzando elio o azoto come gas di trasporto. Invece, gli ioni silicato non volatili più altamente polimerizzati possono essere identificati mediante cromatografia a permeazione di gel. La limitazione del processo TMS è dovuta al fatto che possono verificarsi reazioni collaterali e solo percentuali prossime a 80-90% del silicio di un campione possono essere recuperate.
- 2) Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR): viene osservato il momento magnetico nucleare di spin di particolari atomi. In questo caso tale analisi è resa possibile poiché l'isotopo ²⁹Si ha un momento magnetico intrinseco, così come alcuni isotopi di altri elementi importanti nella chimica del cemento, ovvero ¹H, ²⁷Al e ⁷O.

Tuttavia, per seguire la cinetica della reazione di idratazione del silicato tricalcico, quindi per comprendere il meccanismo che sta alla base dell'incremento di proprietà meccaniche del cemento, risulta più conveniente utilizzare un'analisi calorimetrica indicativa del grado di avanzamento della reazione. Si noti, in Figura 36, come il cemento Portland sia caratterizzato da un leggero picco iniziale (0 h), seguito da un periodo "dormiente" e solo alla fine (10-16 h) vi sia un picco notevole nell'evoluzione del calore di idratazione.

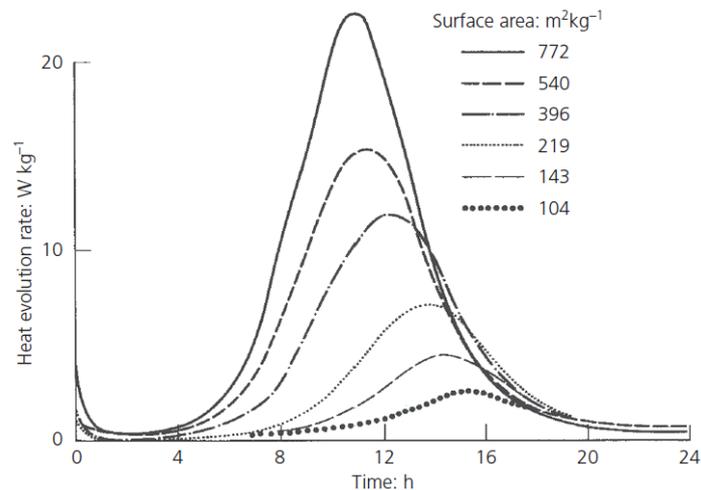


Figura 36 - Idratazione della fase C_3S in un calorimetro a conduzione: effetto della superficie ^[4.1]

Confrontando tali risultati con quelli di Figura 33 si può notare come vi sia una corrispondenza tra il picco II per C_3S e quello per il cemento, anche se quest'ultimo si presenta leggermente in anticipo. Tuttavia, è stato dimostrato che il solfato e gli alcali presenti nel cemento Portland commerciale accelerano l'idratazione di C_3S ed essa fornisce il contributo principale al picco II nell'idratazione del cemento stesso^[4.1]. Inoltre, l'esistenza di un periodo dormiente di bassa velocità di reazione tra due picchi è interessante poichè, sebbene le reazioni che coinvolgono i solidi spesso mostrino periodi di accelerazione e decelerazione, l'esistenza di accelerazione dopo un periodo di decelerazione risulta essere insolita. Fatti rilevanti riguardanti l'idratazione precoce di C_3S possono essere riassunti come segue^[4.1]:

- Immediatamente dopo il contatto di C_3S con l'acqua, sia la calce che la silice appaiono rapidamente in soluzione. Si noti che, sebbene i risultati analitici siano solitamente citati per calce e silice, le specie effettivamente presenti in soluzione sono gli ioni calcio, idrossile e silicato.
- È generalmente accettato che il prodotto di idratazione si formi rapidamente come uno strato protettivo sulla superficie delle particelle C_3S in questa fase e che sia responsabile della brusca caduta dell'evoluzione del calore.
- La concentrazione di ioni calcio e il pH nella fase acquosa aumentano fino a un massimo e successivamente segue un periodo di sovrasaturazione. Inoltre, persiste un tasso di idratazione molto basso, che ha dimostrato di produrre un silicato monomero idrato.
- Quando la superficie del C_3S o la temperatura di idratazione viene aumentata, il periodo di dormienza si riduce. Le aggiunte di silice colloidale e C_3S pre-idratato hanno invece un effetto accelerante.
- L'accelerazione nell'evoluzione del calore è accompagnata dalla formazione di quantità rapidamente crescenti di C-S-H.
- La reattività del C_3S può essere migliorata mediante un rapido raffreddamento dopo che si è formato ad alte temperature mediante sinterizzazione, abbreviando così il periodo di dormienza.

Tuttavia, per spiegare il motivo dell'esistenza di questo andamento conviene confrontare alcune teorie, ritrovabili in letteratura, che tentano di spiegare appunto la presenza di questo periodo dormiente e la sua conclusione^[4.1]:

- L'idrolisi superficiale iniziale di C_3S (picco I in Figura 33) produce uno strato a bassa permeabilità sulla superficie dei grani (come già scritto) e solo quando questo strato viene trasformato in particelle più stabili e discrete di C-S-H l'idratazione accelera.
- Uno strato di prodotto di idratazione iniziale agisce come una membrana semipermeabile dietro la quale l'idratazione procede per passaggio dell'acqua tramite osmosi. Il periodo di dormienza termina quando l'accumulo di pressione dietro la membrana è sufficiente per farla scoppiare, mentre la fase C-S-H cresce verso l'esterno dalla superficie delle particelle sotto forma di fibrille e tubuli.
- Il periodo dormiente è un classico periodo di induzione che coinvolge la nucleazione di C-S-H e termina quando la crescita dei nuclei prende gradualmente il sopravvento come processo di controllo della velocità.
- Il periodo dormiente deriva dall'avvelenamento dei nuclei di idrossido di calcio da parte della silice idrata e termina quando la sovrassaturazione della fase acquosa è sufficientemente alta da superare questo effetto e quando i cristalli di CH iniziano a crescere.

All'atto pratico è possibile distinguere due modelli che spiegano l'idratazione del silicato tricalcico. Entrambi sono schematizzati in Figura 37: (a) idratazione attraverso la soluzione che implica la cristallizzazione per dissoluzione-diffusione; (b) idratazione alla superficie che implica la diffusione di ioni attraverso uno strato di prodotto. Il meccanismo della "soluzione passante" (applicabile all'idratazione degli intonaci di gesso, ad esempio) è solitamente identificato dalla formazione di un prodotto in punti lontani dalla fase di dissoluzione. La soluzione può diventare sovrassatura rispetto al prodotto di idratazione e la nucleazione e la crescita di quest'ultimo diventano determinanti della velocità, se la velocità di dissoluzione della fase idratante è elevata. Infatti, la bassa solubilità del C-S-H e il rapido instaurarsi di un'elevata sovrassaturazione fanno sì che esso precipiti vicino alla superficie del C_3S come prodotto amorfo, rendendo difficile la distinzione tra i due meccanismi^[4.1].

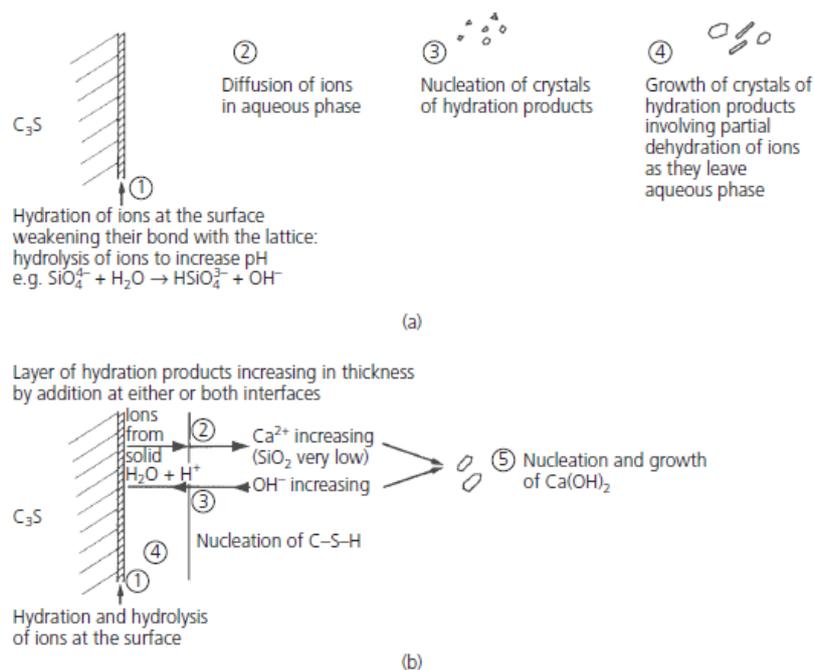


Figura 37 - Possibili meccanismi di idratazione della fase C_3S ^[4.1]

Come precedentemente scritto, le proprietà di base del cemento Portland sono attribuite al gel C-S-H, ottenuto dall'idratazione della fase C_3S secondo i meccanismi appena visti. La sua composizione, tuttavia, risulta essere variabile a causa della composizione della fase liquida, e principalmente della concentrazione di ioni calcio. Inoltre, la sua morfologia dipende dal tenore di idratazione e dalla maturazione del cemento stesso, ed è classificabile secondo il rapporto C/S (Figura 36 e Figura 37). E' stato possibile, grazie a tecniche XRD, distinguere 4 differenti strutture gerarchiche della fase C-S-H (Figura 40)^[4.2]:

- C-S-H I caratterizzata da una struttura fibrosa (d)
- C-S-H II caratterizzata da una struttura "a nido d'ape" (c)
- C-S-H III caratterizzata da una struttura composta da particelle isometriche (b)
- C-S-H IV caratterizzata da una struttura sferoidale (a)

Nel dettaglio è possibile individuare un'ulteriore struttura che sta alla base di quelle elencate precedentemente: fogli singoli ondulati da 1 a 2 nm di spessore che, mostrando un chiaro e preciso orientamento spaziale, formano geometrie multistrato quasi rettilinee (Figura 41), che si impacchettano successivamente fino a raggiungere lo spessore di 6 fogli^[4.2].

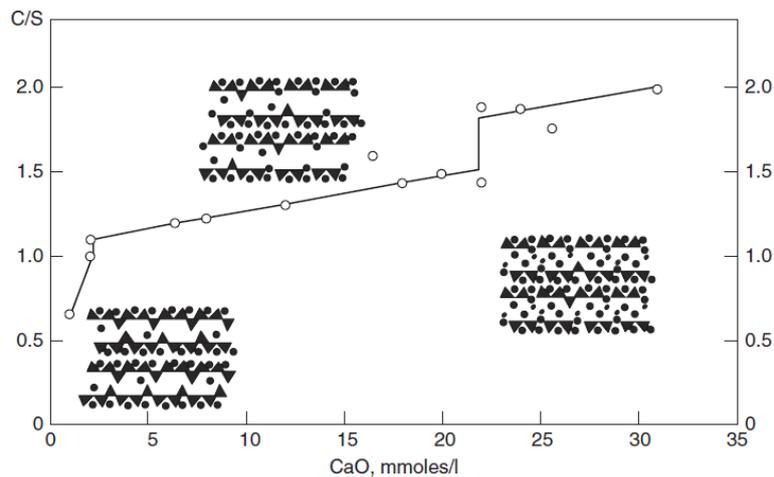


Figura 38 - Rapporto molare C/S della fase C-S-H ^[4.2]

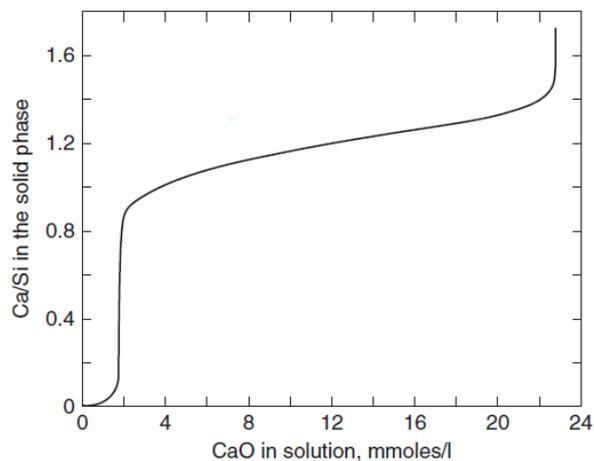


Figura 39 - Rapporto molare CaO/SiO_2 nella fase C-S-H in funzione della concentrazione di Ca^{2+} nella fase liquida ^[4.2]

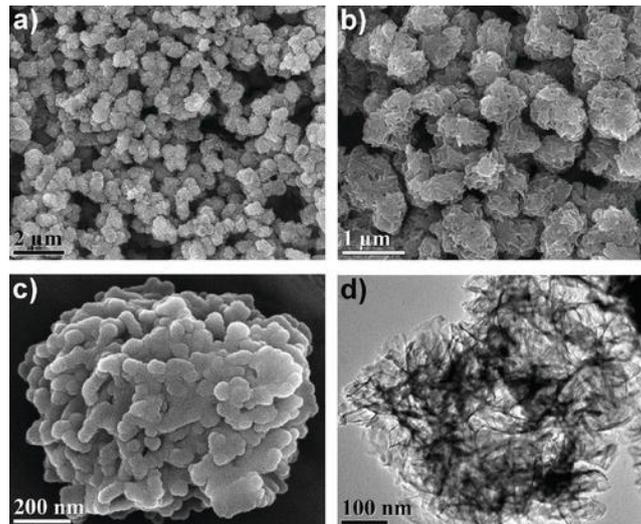


Figura 40 - Strutture gerarchiche della fase C-S-H [4.3]

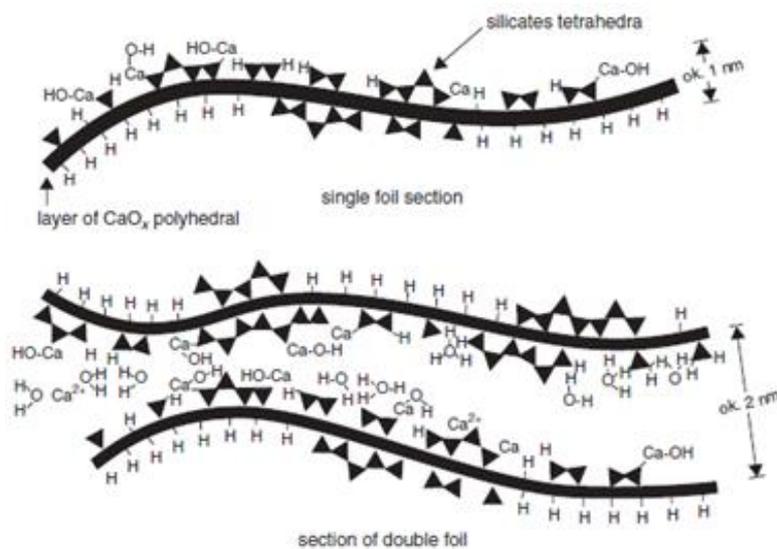
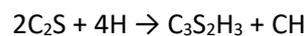


Figura 41 - La struttura del foglio di C-S-H [4.2]

4.1.2 Silicato bicalcico C₂S

Viene riportata di seguito la reazione di idrolisi del silicato bicalcico:



Come può essere notato anche il silicato bicalcico ha come prodotto di reazione la fase C-S-H. Tuttavia, a differenza di C₃S, la cinetica di quest'ultima risulta essere decisamente più lenta: si osserva che la superficie del C₂S dopo 24 ore di idratazione è identica a quella del C₃S dopo solo 5 minuti di idratazione^[4.2].

Nonostante sia una fase polimorfa (fase α, fase β e fase γ) la si può osservare all'interno del cemento sotto forma di fase β, detta "belite" (Figura 42). Tale fase è stata definita instabile ma stabile termodinamicamente ad alte pressioni^[4.2].

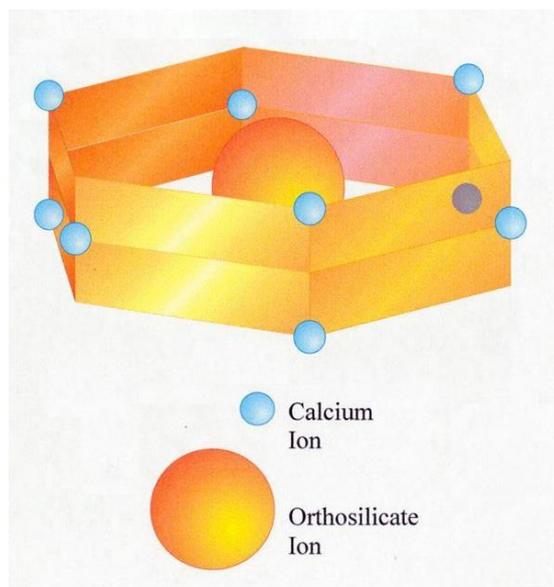
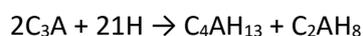


Figura 42 - Struttura della fase β del C_2S [4.4]

4.1.3 Alluminato tricalcico C_3A

A differenza della fase vista pocanzi, l'alluminato di calcio reagisce molto velocemente con l'acqua, dando come prodotti di reazione fasi con struttura a piastrine con simmetria esagonale. La reazione viene riportata di seguito^[4.2]:



Questa struttura a simmetria esagonale risulta essere metastabile rispetto alla struttura cubica C_3AH_6 . Tuttavia, se è presente della calce durante la sua idratazione, viene favorita la formazione di C_4AH_{13} , la sua conversione in C_3AH_6 è inibita e l'idratazione procede più lentamente, nonostante sia sufficientemente celere per indurre la "presa rapida" a meno che non venga aggiunto gesso per agire come regolatore^[4.1].

In presenza di solfato di calcio, il prodotto dell'idratazione è un solfoalluminato cristallino ($C_3A_3CSH_{31-32}$) noto come "ettringite". L'ettringite si dissolve quasi congruentemente in acqua a temperature ordinarie ma, in assenza di calce e solfato, sempre più incongruamente all'aumentare della temperatura formando gesso e gel di idrossido di alluminio^[4.2].

Nella pratica, dopo che la fase C_3A si trova a reagire con acqua e gesso, vi è un rapido ma calante progredire della reazione che porta a un periodo definito come "semidormiente". Se il solfato di calcio è insufficiente per la conversione completa di C_3A in ettringite, questo periodo è seguito da un improvviso e marcato aumento della velocità di reazione, in corrispondenza di un determinato rapporto S/A nella pasta (Figura 43)^[4.2]. L'altezza del picco iniziale dipende dalla reattività del gesso e dalla velocità di soluzione del solfato di calcio. Infatti, è stato notato come il solfato di calcio emi-idrato risulti essere molto più reattivo rispetto al gesso minerale e ciò si traduce in una maggiore sovrasaturazione rispetto al solfoalluminato. L'idratazione di una pasta contenente C_3A e gesso è stata osservata utilizzando un fascio di raggi X ad alta intensità generato in un sincrotrone. È stato osservato che l'ettringite si è formata dopo soli 50-100 secondi. Non è stato identificato alcun intermedio cristallino, ma un aumento dell'intensità di fondo nei modelli di diffrazione ha indicato la presenza di una fase amorfa^[4.2].

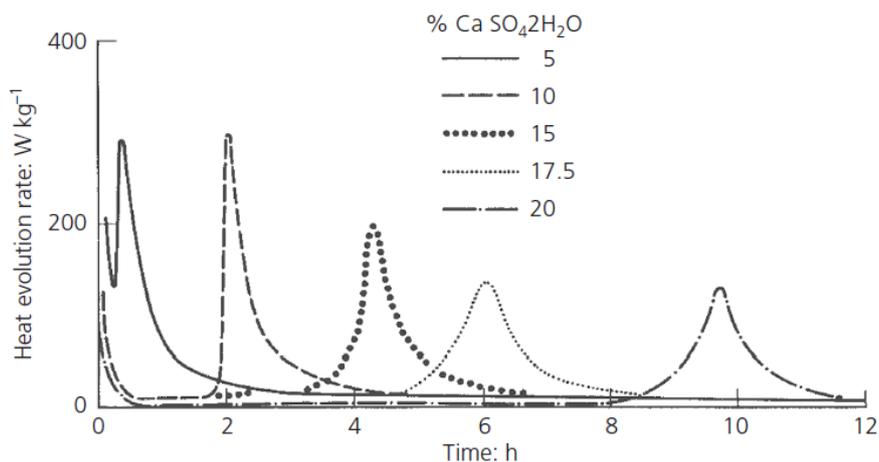


Figura 43 - Risultati di una prova calorimetrica mostrandoti l'effetto della proporzione di gesso sull'idratazione della fase C₃A [4.2]

L'osservazione di cui sopra suggerisce che possa verificarsi un processo di idratazione a due stadi: inizialmente inizierà la formazione di un prodotto metastabile con una composizione dipendente dalle condizioni sulla superficie di C₃A, seguita da una rapida dissoluzione al limite superiore dello strato d'acqua e cristallizzazione attraverso la soluzione per produrre ettringite^[4.2].

4.1.4 Calcio alluminoferrite

Le ferriti di calcio reagiscono con l'acqua più lentamente del C₃A, tuttavia si formano gli stessi prodotti di idratazione C₄FH₁₉, C₄FH₁₃, C₃FH₆ nei quali un atomo Al³⁺ viene sostituito da un atomo Fe³⁺. Gli idrati esagonali sono relativamente stabili a basse temperature, ma si trasformano in struttura cubica C₃FH₆ a temperature prossime a circa 38 °C. Tuttavia, questo processo è molto più lento che nel caso delle fasi alluminate, probabilmente a causa del minor calore di idratazione, che provoca una temperatura di idratazione più bassa. La fase C₃FH₆ si forma solo come risultato dell'idratazione di C₂F. Tuttavia, questa fase si decompone rapidamente in CH e idrossido di ferro. La ferrite bicalcica dà, come risultato dell'idratazione, gel C₄FH₁₃, C₄FH₁₉ e FH₃^[4.2].

L'idratazione della fase C₆A₂F a temperatura inferiore a 15 °C determina la formazione di fasi C₂AH₈ e C₄FH_x con elevato contenuto di ioni ferro (III). Con queste condizioni la transizione da idrati esagonali a cubici avviene dopo solo 5 minuti dall'inizio della reazione. Invece, in presenza di idrossido di calcio il processo è significativamente modificato: l'idratazione di C₂F procede con velocità maggiore e la transizione degli idrati esagonali in quelli cubici avviene dopo 4 mesi. Nel caso di C₂F la velocità di trasformazione di questi idrati è significativamente inferiore in presenza di Ca(OH)₂. Al contrario, in presenza di gesso si mantiene ulteriormente l'analogia con l'alluminato tricalcico. Dapprima si forma l'ettringite e successivamente, dopo l'esaurimento del gesso, essa si trasforma in monosolfato, poiché l'idratazione della fase ferritica è ostacolata nella fase liquida satura di idrossido di calcio e gesso. Come risultato dell'idratazione di C₄AF si forma un gel che dopo 30 minuti subisce la ricristallizzazione con la formazione di idrati esagonali che, a loro volta, dopo un giorno si ricoprono di gel Fe(OH)₃^[4.2].

4.2 Meccanismo di presa e microstruttura del cemento rinforzato con CNTs

L'aggiunta di nanotubi di carbonio alla pasta cementizia cambia notevolmente il suo processo di idratazione e, di conseguenza, il suo meccanismo di presa e la sua microstruttura. Nel dettaglio si è notato che i CNTs non interagiscono direttamente con le reazioni chimiche analizzate nel paragrafo 4.1, bensì ne modificano la cinetica agendo come nucleanti, dal momento che sono caratterizzati da un'elevata energia superficiale^[4.13], velocizzandola e anticipando l'idratazione delle fasi presenti^[4.12]. Si nota infatti in Figura 44 che il picco esotermico dovuto all'idratazione della pasta viene anticipato rispetto al comune cemento Portland. A sostegno di questa tesi è possibile riportare i risultati ottenuti dall'equipe di de Souza (Figura 45), dove si nota un'evidente anticipazione del processo di idratazione del cemento contenente lo 0.3% in peso di CNTs (CNT030) rispetto alla classica pasta cementizia Portland (REF). Questo fenomeno può essere spiegato se si tiene in considerazione il fatto che le paste di cemento contenenti nanotubi di carbonio, con concentrazioni dello 0.5% in peso, aumentano l'assorbimento di acqua del 1.6%, 1.2%, 9.8% e 8.7% dopo rispettivamente 30 minuti, 60 minuti, 90 minuti e 24 ore dalla colata^[4.15]. Tuttavia, anche se l'idratazione è accelerata dall'effetto di nucleazione, non si formano prodotti di idratazione aggiuntivi a causa della mancanza di affinità chimica tra i CNTs e i reagenti delle reazioni di idratazione^[4.8].

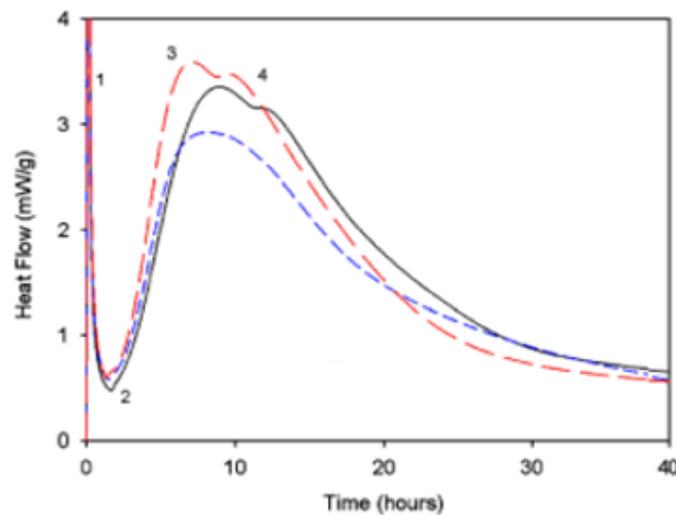


Figura 44 - Risultati del flusso di calore, ottenuto attraverso calorimetria, delle paste di cemento Portland con e senza CNT. Linea nera continua: ordinario cemento Portland (OPC); linea tratteggiata blu: OPC sonicato; linea tratteggiata rossa: OPC sonicato con nanotubi di carbonio ^[4.14]

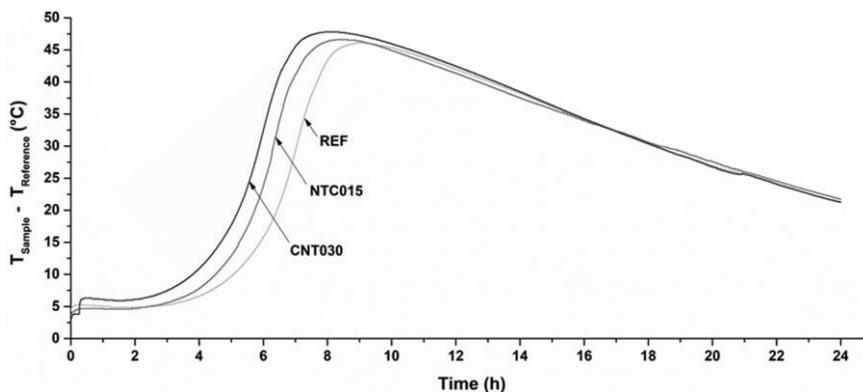


Figura 45 - Confronto tra i profili di temperatura differenziale per paste cementizie studiate fino a 24 ore dopo la colata ^[4.10]

Nonostante a inizio paragrafo si fosse scritto che i CNTs non interferiscono direttamente con le reazioni di idratazione delle fasi costituenti la pasta cementizia, è stato osservato come vi siano ottime interazioni tra i gruppi funzionali presenti sulla superficie dei nanotubi funzionalizzati e alcuni prodotti di idratazione. Nel dettaglio è stato scoperto, tramite spettroscopia FTIR (Figura 46), che la banda di assorbimento a 3643 cm^{-1} (caratteristica della modalità vibrazionale di $(-\text{OH})$ derivante da $\text{Ca}(\text{OH})_2$) scompare in paste miscelate con CNTs funzionalizzati con gruppi $-\text{OH}$. Ciò indica che si sono verificate interazioni tra gruppi COOH o COH , appartenenti a CNTs adeguatamente funzionalizzati, e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o C-S-H . Inizialmente non vi erano prove sperimentali conclusive che confermassero questa ipotesi^[4.11], ma negli anni successivi è stato mostrato come vi sia una preferenziale interazione tra CNTs e la fase C-S-H ^{[4.9],[4.16],[4.17]}.

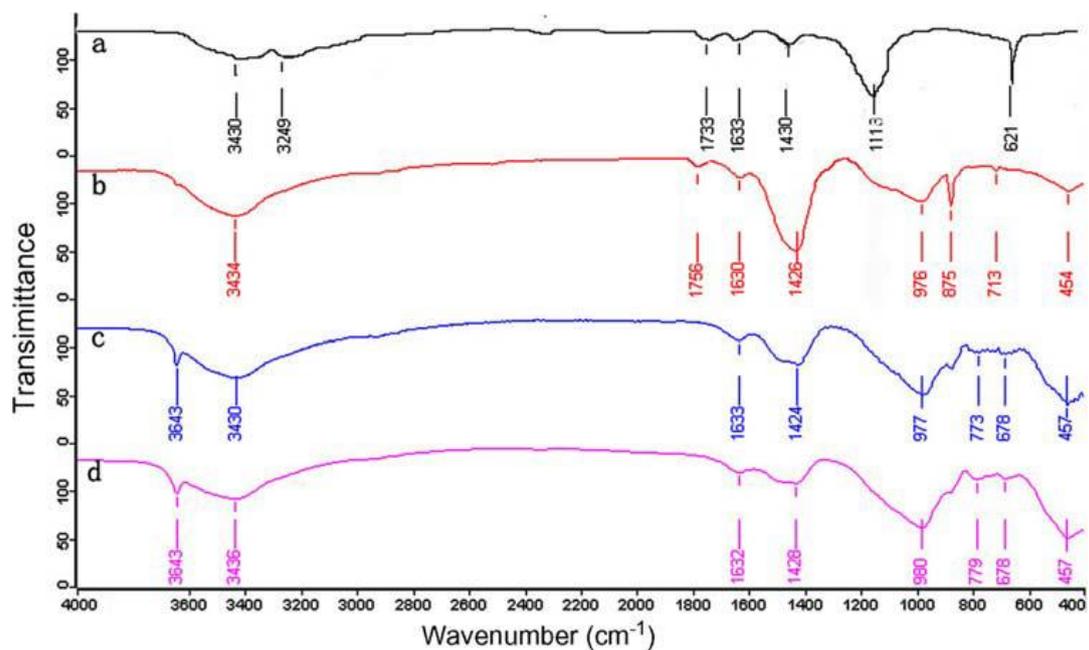


Figura 46 - Analisi FTIR di: a) nanotubi di carbonio funzionalizzati con gruppi funzionali carbossilici; b) nanotubi di carbonio miscelati in pasta di cemento; c) fibra di carbonio miscelata in pasta di cemento; d) pasta di cemento semplice ^[4.11]

Invece i nanotubi si comportano in maniera diametralmente opposta con la fase C_3A : se, da una parte, i CNTs risultano agevolare la formazione di C-S-H , dall'altra, inibiscono la crescita dei prodotti di idratazione di C_3A modificando il rapporto di forma di questi ultimi, poiché la reazione di idratazione iniziale della pasta di cemento Portland (OPC) con essi produce una minor copertura della superficie della pasta stessa esposta ai prodotti di idratazione di C_3A rispetto a quella senza rinforzante. Questo fenomeno suggerisce che i CNTs presenti sulla superficie dell'OPC potrebbero aver occupato molti dei siti di nucleazione nelle fasi cementizie che sarebbero stati altrimenti assorbiti dai prodotti di idratazione di C_3A . Inoltre, la presenza dei nanotubi sulla superficie del grano del cemento Portland può anche aver inibito la crescita longitudinale dei prodotti di idratazione. Di conseguenza, il cambiamento osservato nel rapporto di forma è stato determinato dalla formazione della stessa quantità di prodotti di idratazione di C_3A in un'area significativamente più ristretta rispetto a una pasta di cemento tal quale^[4.14].

I CNTs, inoltre, hanno lo stesso effetto inibitivo nei confronti delle porosità: è stato infatti verificato, attraverso micrografie SEM, come campioni di cemento contenenti nanotubi di carbonio mostrassero una porosità residua inferiore rispetto a campioni di cemento tal quale, dal momento che il rinforzante occupava preferenzialmente gli spazi vuoti lasciati da C-S-H e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figura 47)^[4.12]. Tuttavia, è possibile reperire in letteratura studi dove viene affermato il contrario. Infatti, secondo Makar e Chan, la cinetica di

idratazione del silicato tricalcico porterebbe a un aumento della velocità di formazione di pori sulla superficie dei grani di cemento aumentandone così la porosità^[4.14].

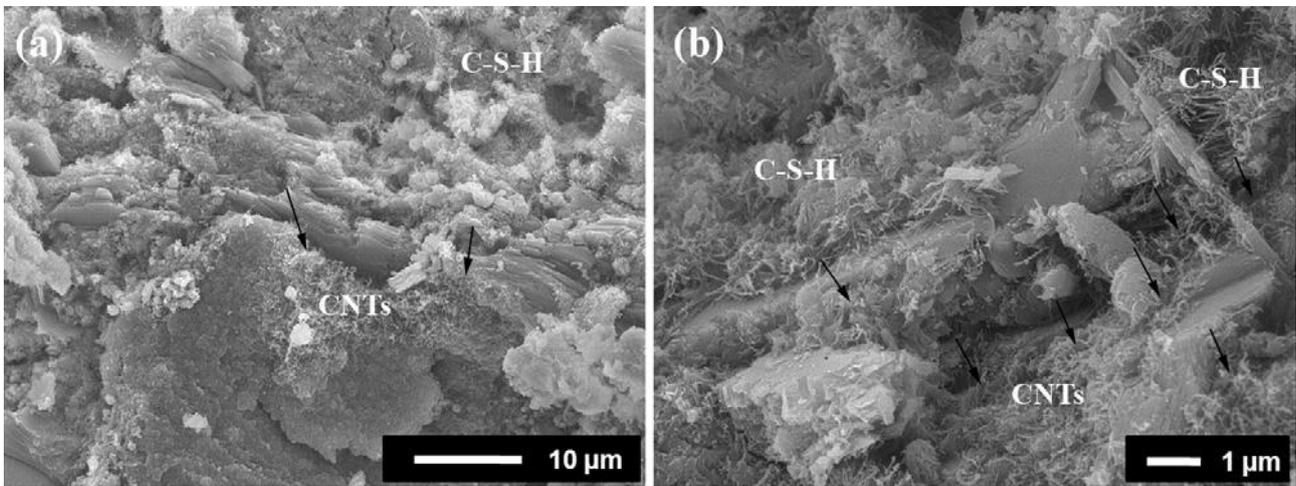


Figura 47 - Micrografia SEM di campioni di cemento contenenti 1%wt di CNTs a ingrandimento (a) 2000x e (b) 10000x ^[4.9]

5. Proprietà meccaniche e meccanismo di rinforzo del materiale composito contenente nanotubi di carbonio

Come anticipato nel capitolo 1 (paragrafo 1.3) di questo elaborato, i nanotubi di carbonio hanno un notevole effetto rinforzante sulla matrice cementizia. Nel dettaglio verranno discusse nei seguenti paragrafi le proprietà meccaniche dei materiali compositi così costituiti. Inoltre, verrà analizzato il meccanismo di rinforzo dei CNTs, ovvero verrà studiato secondo quale (o quali) meccanismi i nanotubi di carbonio riescano a rinforzare la matrice cementizia.

5.1 Proprietà meccaniche

Con un elevato aspect ratio e un'area superficiale altrettanto elevata, con eccellenti proprietà meccaniche e stabilità chimica, i CNT sono riconosciuti più efficaci di altri materiali di rinforzo tradizionali, come ad esempio fibre di carbonio e fibre di vetro. In particolare, si osservano incrementi di proprietà meccaniche quali: modulo di Young, resistenza a trazione, resistenza a compressione, resistenza a flessione, ecc. Le principali proprietà meccaniche dei materiali compositi rinforzati con CNTs verranno discusse nei seguenti paragrafi.

5.1.1 Modulo di Young

In letteratura è possibile reperire diversi studi sull'influenza che hanno i nanotubi di carbonio sul modulo elastico del composito che costituiscono. In essi la conclusione che viene raggiunta è la seguente: i CNTs aumentano notevolmente il modulo di Young del solo cemento^[5.1]. Tuttavia, a differenza di quello che si può pensare, non è possibile affermare che maggiore sia il contenuto in peso dei CNTs dispersi, maggiore sarà il contributo rinforzante di questi ultimi, come è possibile notare in Figura 48. Infatti, per rinforzanti di maggior lunghezza, il composito contenente una frazione in peso di quest'ultimo minore rispetto ad altri provini dimostra un maggiore modulo di Young a presa terminata (28 giorni). Nel dettaglio sono riportate in Tabella 5 le specifiche dei rinforzanti dei provini i cui risultati sono riportati in Figura 48.

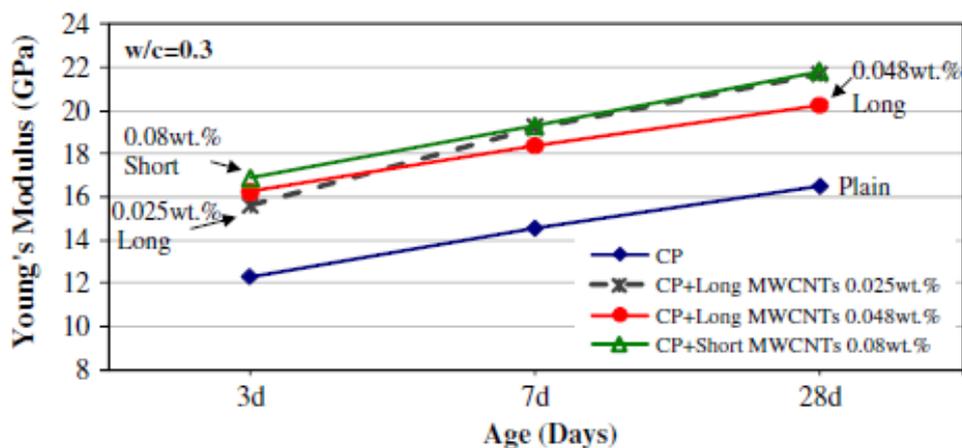


Figura 48 - Influenza dei CNTs sul modulo di Young del cemento Portland (rapporto acqua/cemento = 0.5) [5.2]

Tabella 5 - Specifiche dei CNTs usati come rinforzanti dei provini di Figura 48 e Figura 49 [5.2]

	Aspect ratio	Diameter (nm)	Length (μm)	Purity (%)	Surface area (m^2/g)
Short	700	20-40	10-30	>95	110
Long	1600	20-40	10-100	>97	250-300

Per spiegare tale fenomeno bisogna fare riferimento al rapporto di forma (aspect ratio) dei nanotubi e alla loro conseguente capacità dispersiva. Più precisamente si può affermare che CNTs con lunghezze maggiori saranno più difficilmente disperdibili all'interno della matrice rispetto a nanotubi di lunghezza minore. Di conseguenza maggiore sarà la quantità di rinforzante introdotto, minore sarà l'omogeneità di dispersione e quindi sarà minore il contributo di rinforzo dello stesso (Figura 48). L'inverso accadrà con nanotubi più corti: essendo più facilmente disperdibili saranno necessarie quantità maggiori per ottenere lo stesso effetto rinforzante dei CNTs più lunghi (Figura 49) e quantità sempre crescenti per ottenere un maggior effetto rinforzante (Figura 50) [5.2],[5.3],[5.5].

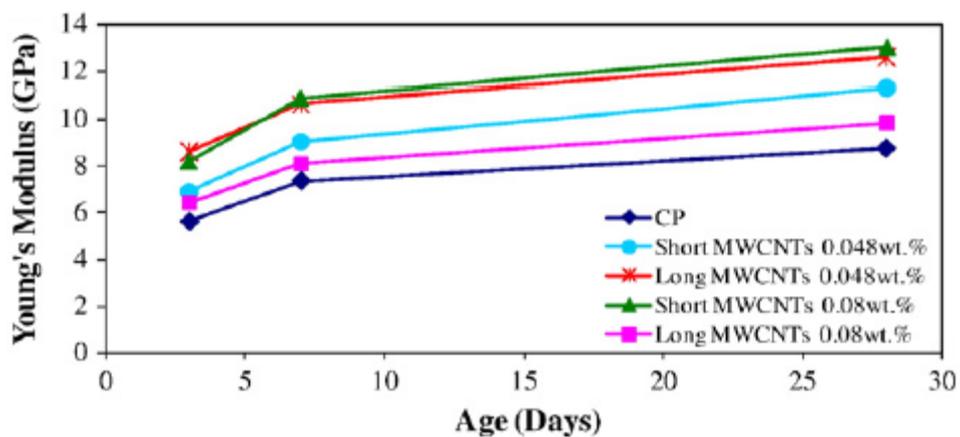


Figura 49 - Influenza della lunghezza dei CNTs sul modulo di Young del materiale composito a matrice cementizia (rapporto acqua/cemento = 0.5) [5.3]

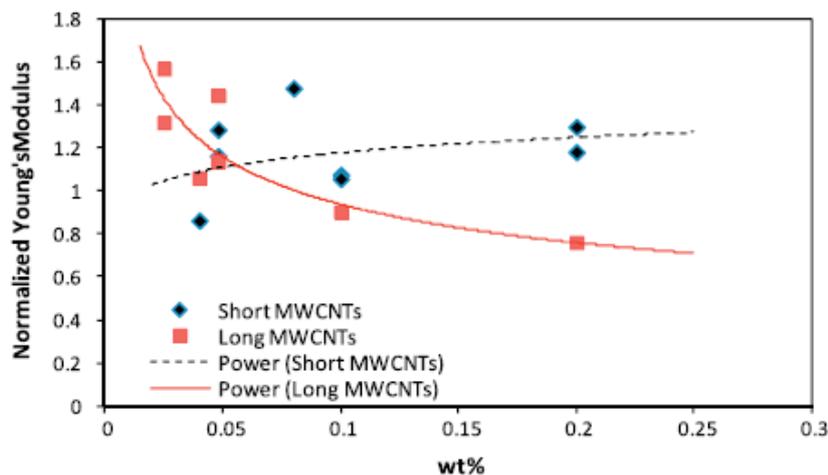


Figura 50 - Effetto della lunghezza dei CNTs sul modulo elastico del materiale composito [5.5]

Un secondo fattore che influenza l'incremento del modulo elastico del composito è la dispersione, a parità di lunghezza, del rinforzante: come è ovvio pensare, migliore è la dispersione dei CNTs nella matrice, maggiore sarà l'effetto rinforzante. A sostegno di questa tesi, è possibile osservare Figura 51: sono riportati i moduli elastici calcolati per diversi campioni ottenuti attraverso diverse tecniche di dispersione. Nel dettaglio si ha: pasta di materiale composito mescolata attraverso ultrasonificazione (curva azzurra continua), pasta di materiale composito mescolata attraverso rotore oscillante (curva rossa tratteggiata), pasta di materiale composito mescolata attraverso rotore ad angolo fisso (curva verde tratteggiata). Si può notare come sia maggiore il modulo di Young del provino ottenuto attraverso dispersione effettuata utilizzando un rotore oscillante (maggiore capacità dispersiva rispetto ai concorrenti metodi di prima elencati)^[5.4].

Per concludere questa prima trattazione è possibile affermare che i CNTs incrementano notevolmente il modulo di Young della matrice cementizia nella quale sono dispersi (si ha un buon aumento di tale proprietà anche nel caso non lo siano perfettamente^[5.4]). Nel dettaglio si può notare come vi sia un aumento di circa il 30%-50% del modulo elastico rispetto alla sola pasta cementizia, con picchi del 70% e anche del 230% di incremento (ultimo valore riferito a SWCNTs aventi 2 nm di diametro e 20 µm di lunghezza dispersi previa funzionalizzazione attraverso gomma arabica)^[5.1]. Per completezza di trattazione, alcuni valori del modulo di Young di materiali compositi a matrice cementizia rinforzati con differenti concentrazioni in peso di nanotubi di carbonio sono riportati in Tabella 6.

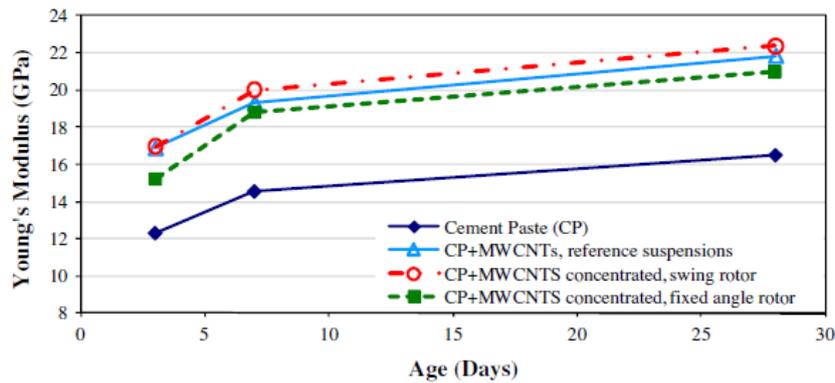


Figura 51 - Confronto fra moduli di Young di diversi provini ottenuti utilizzando diversi metodi di dispersione del rinforzante in paste cementizie aventi un rapporto acqua/cemento = 0.3 ^[5.4]

Tabella 6 - Valori del modulo di Young di materiali compositi a matrice cementizia rinforzati con CNTs ^[5.5]

CNTs: % weight of cement	Nanocomposite Young's modulus (MPa)	Water/cement ratio	Aspect ratio
<i>Short CNTs</i>			
0.048	19.4	0.3	300
0.048	11.3	0.5	300
0.08	13	0.5	300
0.1	15.9	0.4	150
0.2	19.2	0.4	150
0.04	12.4	0.4	150
0.1	15.2	0.4	150
0.2	16.98	0.4	150
<i>Long CNTs</i>			
0.025	22	0.3	1600
0.048	19	0.3	1600
0.025	13.8	0.5	1600
0.048	12.7	0.5	1600
0.2	17.5	0.4	2500
0.04	15.25	0.4	2500
0.1	12.99	0.4	2500

5.1.2 Resistenza a compressione

Anche in questo caso si verifica un aumento della resistenza a compressione rispetto alla singola pasta cementizia indurita. Tuttavia, a differenza del caso precedente, l'incremento non è così fortemente marcato: circa 10%-25% rispetto al cemento tal quale, con picchi del 50%-70% (ad ogni modo minori rispetto a quelli del modulo di Young)^{[5.1],[5.6]}. Viene anche ripresentata la dipendenza dell'effetto rinforzante dal rapporto di forma del nanotubo: oltre la concentrazione di 0.15% in peso si osserva una diminuzione della resistenza meccanica del materiale composito (come si vedrà più approfonditamente nei paragrafi dedicati a resistenza trazione e a flessione)^[5.7]. Si nota infatti, in Figura 52 e figura 53, un calo della resistenza a trazione per provini contenenti CNTs lunghi in concentrazioni maggiori di 0.13% in peso e 0.15% in peso.

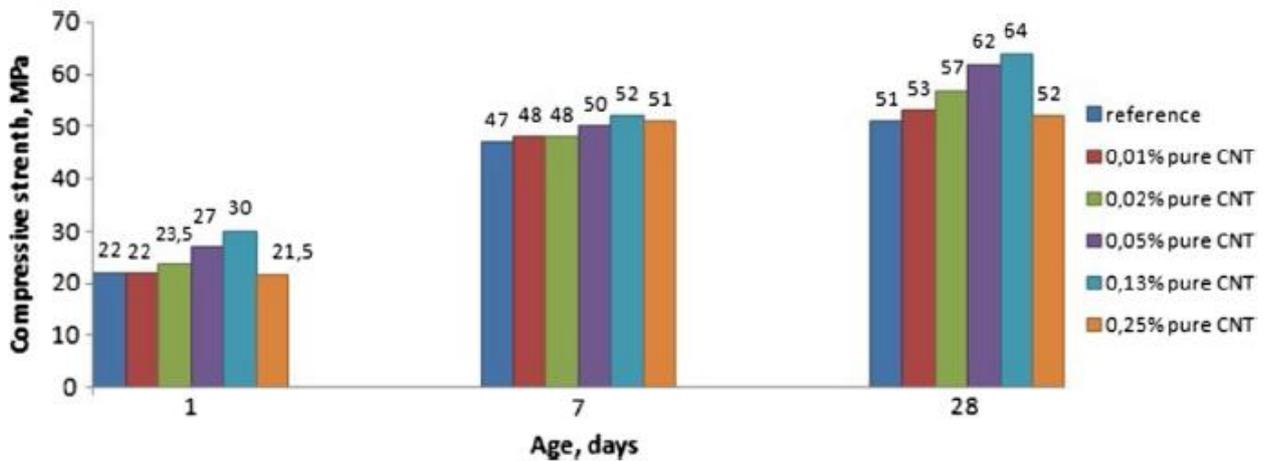


Figura 52 - Confronto tra provini a matrice cementizia (rapporto acqua/cemento = 0.4) contenenti differenti percentuali in peso di rinforzante ^[5.1]

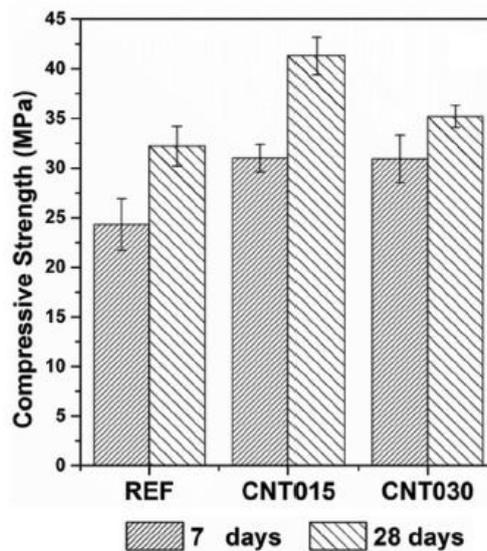


Figura 53 - Confronto tra provino costituito da solo cemento (rapporto acqua/cemento = 0.4) (REF), provino contenenti lo 0.15% in peso (CNT015) e provino contenente lo 0.3% in peso di CNTs (CNT030) ^[5.7]

5.1.3 Resistenza a trazione

Come verrà analizzato più nel dettaglio nel paragrafo 5.2, la resistenza a trazione del materiale in questione risentirà maggiormente dell'effetto rinforzante dei CNTs rispetto alla precedente resistenza a compressione. Infatti, si ha tipicamente un incremento di circa il 20%-35% rispetto al valore tipico di tale proprietà del cemento tal quale. Ciò dipende dal fatto che, per un materiale fragile come il cemento, il rinforzante agisce come se fosse un legante o un ponte che ostacola il distanziamento di due microzone divise del materiale a causa della presenza di una cricca o di propagazione di essa^[5.1]. A dimostrazione di ciò è possibile osservare in Figura 54 come CNTs lunghi rendano il materiale composito più "duttile": rispetto al materiale composito rinforzato con CNTs corti mostra un allungamento a rottura maggiore di circa il 60%-70%. Invece, rispetto alla pasta di cemento tal quale si ha un incremento di duttilità di circa l'80%-86%^[5.1]. Inoltre, anche in questo caso, è possibile osservare come percentuali di rinforzante di lunghezza minore mostrino un incremento di resistenza a trazione maggiore rispetto a percentuali maggiori di rinforzanti di lunghezza maggiore. Tuttavia, a causa delle differenti lunghezze dei rinforzanti, è possibile osservare in Figura 54 come i CNTs di lunghezza maggiore riescano ad avere un effetto di pull-out più marcato rispetto ai concorrenti più corti^[5.5]. Ad ogni modo, nonostante l'ottimo effetto rinforzante dovuto alla presenza dei nanotubi di carbonio, non ci si può aspettare resistenze a trazione troppo elevate: tipici valori sono contenuti nell'intervallo compreso tra 3 MPa e 5 MPa^[5.1].

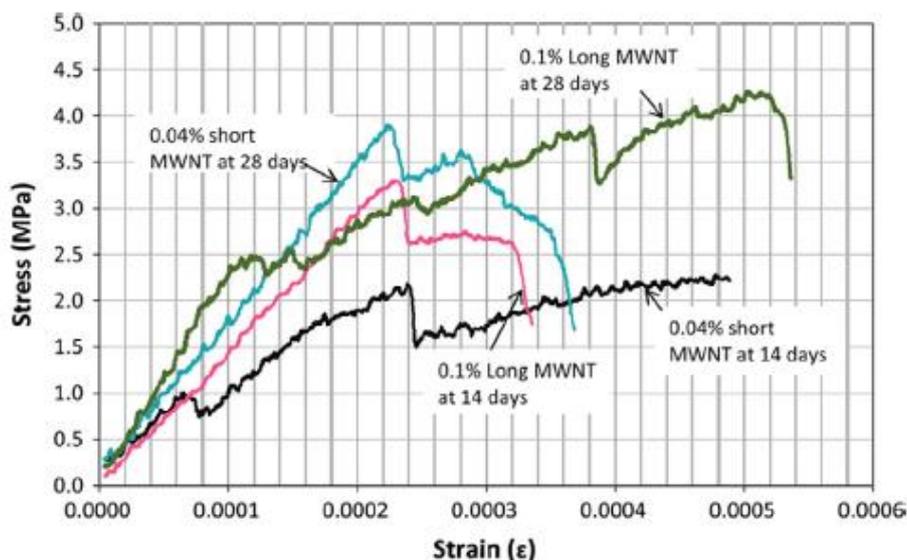


Figura 54 - Curva Strain-Stress di provini di materiale composito a matrice cementizia (rapporto acqua/cemento = 0.3) contenenti differenti frazioni di CNTs rinforzante ^[5.8]

Per concludere si vuole far notare, alla stregua delle proprietà meccaniche precedenti, come, superata una certa soglia di concentrazione di rinforzante lungo, la resistenza meccanica di trazione diminuisce per l'effetto discusso nel paragrafo 5.1.1 (Figura 55).

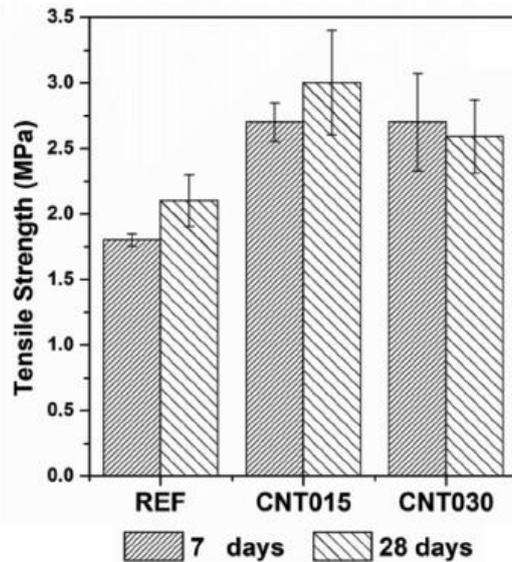


Figura 55 - Resistenza a trazione di materiali compositi a matrice cementizia (rapporto acqua/cemento = 0.4) contenenti lo 0.15% in peso e lo 0.30% in peso di rinforzante CNTs [5.7]

5.1.4 Resistenza a flessione e tenacità

Tra tutte le proprietà meccaniche viste finora, la resistenza a flessione è quella sulla quale è possibile reperire il maggior numero di studi scientifici. Il motivo è presto detto: la maggior parte degli elementi strutturali sono posti in flessione a causa degli equilibri di forze e momenti che agiscono su di essi. A differenza dei casi precedenti, in questo non si osserva la presenza di una concentrazione di rinforzante di soglia: all'aumentare della percentuale in peso di CNTs aumenta di conseguenza anche la resistenza a flessione (Figura 56 e Figura 57). Inoltre, si osserva un incremento sostanziale di resistenza rispetto al cemento tal quale: si parla infatti di un aumento compreso tra il 25 % e il 65 % [5.1],[5.9]. Tuttavia, risulta essere fondamentale un'ottimale dispersione per ottimizzare l'incremento di proprietà [5.10]. Nel dettaglio si osserva in Figura 56 come all'aumentare del tempo di sonicazione dei CNTs aumenti anche la resistenza a flessione del composito che li contiene. Di conseguenza con l'aumento della resistenza a flessione si nota anche un aumento notevole del modulo di flessione e della tenacità di flessione. Più precisamente si parla di un aumento del 35%-70% per il primo, a seconda della lunghezza dei CNTs utilizzati (CNTs più lunghi hanno un maggior effetto rinforzante), e del 25%-30% per il secondo [5.1]. Sicuramente si sarà notato come ci siano discrepanze tra i valori indicati in Figura 56 e i valori indicati in Figura 57. Ebbene ciò dipende essenzialmente dall'interazione tra il rinforzante carbonioso e la matrice cementizia: migliore sarà l'interazione tra i due elementi del composito e maggiore sarà la resistenza a flessione del materiale. Il tipo di interazione, come già discusso nel capitolo 2, dipende essenzialmente dal funzionalizzante utilizzato per i CNTs. E' proprio questo elemento che consente un'ottimale adesione tra la matrice e i nanotubi di carbonio, oltre a permettere una buona dispersione di questi in essa. Infatti, più elevati valori di resistenza a flessione sono stati ottenuti proprio quando i CNTs sono stati funzionalizzati con ottimi disperdenti come polycarbossilati e PVP (polivinilpirrolidone) [5.1],[5.12].

Così come la tenacità di flessione, anche la tenacità a frattura del materiale composito risulta essere incrementata dalla presenza di CNTs: risulta infatti comune avere un incremento di circa il 60% rispetto al cemento tal quale [5.1]. Il meccanismo attraverso il quale questa e le altre proprietà, vengano incrementate sarà discusso nel paragrafo 5.2, nel quale si analizzerà dettagliatamente il meccanismo tenacizzante dei CNTs.

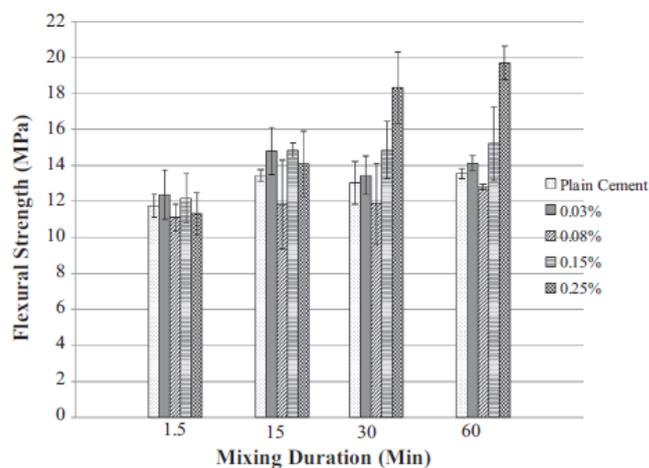


Figura 56 - Variazione della resistenza a flessione di provini a matrice cementizia (rapporto acqua/cemento = 0.4) in funzione del tempo di sonicazione e del contenuto di CNTs [5.9]

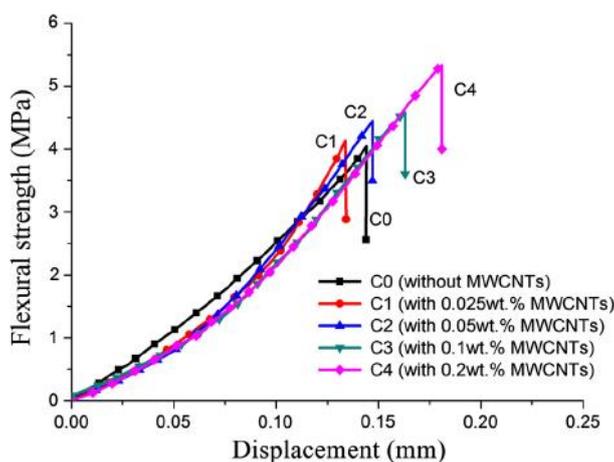


Figura 57 - Test di flessione effettuato su provini di materiale composito a matrice cementizia (rapporto acqua/cemento = 0.33) rinforzato con CNTs [5.11]

5.1.5 Capacità di smorzamento

L'ultima caratteristica analizzata in questo capitolo è la capacità di smorzamento del materiale composito. Sperimentalmente viene sottoposto un provino di geometria nota a una forza o deformazione sinusoidale e vengono registrati lo sfasamento della forza sinusoidale e dello spostamento sinusoidale per ottenere il fattore di perdita del materiale. Ovviamente maggiori saranno tali valori, maggiori saranno le proprietà smorzanti del materiale così testato. La capacità di smorzamento rappresenta la capacità di un materiale sottoposto a un carico esterno di convertire l'energia meccanica in energia termica, dissipandola. Nel dettaglio, Liew ha testato materiali compositi a matrice cementizia rinforzati con CNTs funzionalizzati attraverso PVP (polivinilpirrolidone) e TNWDIS (Figura 58).

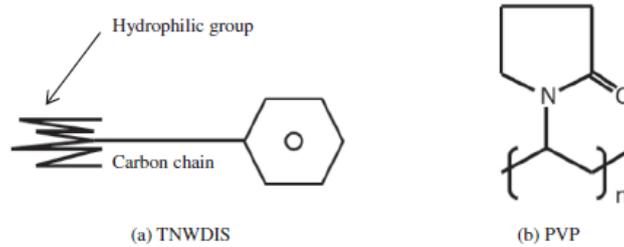


Figura 58 - Funzionalizzanti dei CNTs usati da Liew [5.12]

Il fattore di perdita dei compositi cementizi rinforzati con CNTs è riportato in Figura 59. Tutti i campioni hanno mostrato il fattore di perdita più basso a 0.5 Hz e il più alto a 1 Hz. Il fattore di perdita dei compositi è diminuito dopo 1 Hz con l'aumentare della frequenza di vibrazione. È stato calcolato che i campioni contenenti lo 0.05% e 0.10% in peso di CNTs dispersi da PVP hanno incrementato il loro fattore di perdita (a 1 Hz) di 8.8% e 13.4% rispettivamente, mentre i provini contenenti le stesse percentuali in peso di rinforzante ma funzionalizzato attraverso TNWDIS hanno migliorato il loro fattore di perdita (sempre calcolato a 1 Hz) di 18.3% e 25.9% rispettivamente. È stato osservato come il tasso di aumento di questo parametro diminuisce con l'aumentare del contenuto di CNTs. Più precisamente i CNTs dispersi attraverso TNWDIS mostrano un aumento quasi del doppio (rispetto alla matrice cementizia tal quale) se confrontati con lo stesso contenuto di CNTs dispersi dal PVP. Si può osservare in Figura 59 che lo 0.05% in peso di CNT dispersi da TNWDIS ha un fattore di perdita ancora maggiore dello 0.1% in peso di CNT dispersi da PVP. I fattori di perdita sono stati migliorati in misura simile ad altre frequenze rispetto a 1 Hz, indicando che il grado di rinforzo fornito dal fattore di perdita non è associato alla frequenza di vibrazione, ma alla qualità dell'interazione tra CNTs e matrice [5.12].

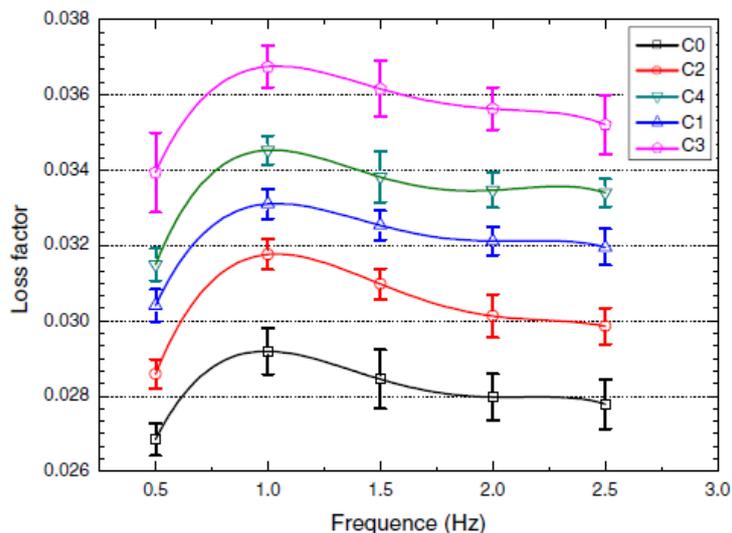


Figura 59 - Fattore di perdita vs frequenza di provini a matrice cementizia (rapporto acqua/cemento = 0.4): 0% in peso di CNTs (C0); 0.05% in peso di CNTs funzionalizzati attraverso TNWDIS (C1); 0.05% in peso di CNTs funzionalizzati attraverso PVP (C2); 0.10% in peso di CNTs funzionalizzati attraverso TNWDIS (C3); 0.10% in peso di CNTs funzionalizzati attraverso PVP (C4) [5.12]

5.2 Meccanismi di rinforzo dei CNTs

E' stato visto come la presenza di nanotubi di carbonio incrementi notevolmente le proprietà meccaniche del cemento puro. Resta da chiarire però quale fenomeno fisico o chimico sia alla base di tale incremento di proprietà. In letteratura, sono stati individuati a tal proposito diversi meccanismi di rinforzo dei CNTs nelle matrici cementizie. Il principale è il meccanismo di "crack bridging"^[5.13]. I CNT possono colmare i pori nanometrici, micrometrici e le eventuali lacune, nell'intervallo compreso tra 10 nm e 103 nm, che si formano tra i prodotti di idratazione del cemento (Figura 60). L'effetto ponte dei nanotubi fornisce quindi un efficiente trasferimento del carico dalla matrice al rinforzante ritardando, ed ostacolando così la crescita di fessure, di pori e di lacune, perciò ipotizzato che le proprietà meccaniche del materiale composito siano fortemente influenzate dalla quantità di trasferimento del carico dalla matrice ai CNTs. Inoltre, da un punto di vista energetico, il processo di crescita delle cricche della matrice cementizia è un processo energivoro, quindi sarà necessaria una forza di intensità maggiore (energia maggiore) per poter rompere il ponte formato dai CNTs^[5.1].

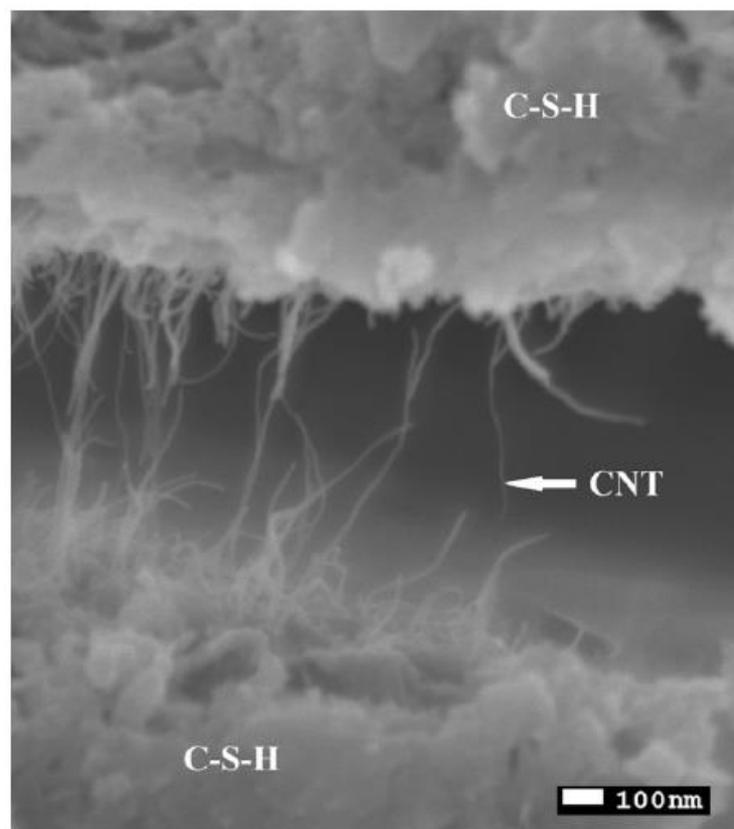


Figura 60 - Immagine SEM rappresentante il meccanismo di rinforzo di "crack bridging" dei nanotubi di carbonio ^[5.5]

Il secondo meccanismo rinforzante dipende dalla capacità dei nanotubi di carbonio di fungere da inibitori di porosità residua. Nel dettaglio, i CNTs riducono la nanoporosità della pasta di cemento riempiendo i pori e gli spazi contenuti nel gel idrato. Sono infatti queste porosità le principali responsabili del comportamento meccanico del cemento. Li et al. hanno dimostrato che l'aggiunta di CNTs alla pasta cementizia riduce drasticamente la porosità dei compositi e limita le dimensioni dei pori, aumentando di conseguenza le proprietà meccaniche. Viene inoltre riportato che i CNTs di dimensioni più fini sono più efficienti nel riempire lo spazio dei nanopori e quindi aumentano maggiormente le proprietà meccaniche

del materiale composito che costituiscono rispetto a nanotubi di dimensioni maggiori^[5.1]. Come visto precedentemente per le proprietà meccaniche, anche questo fenomeno è spiegabile con la migliore capacità dispersiva dei nanotubi più fini rispetto a quelli di dimensioni maggiori^[5.5].

Un ulteriore effetto rinforzante è dovuto al fatto che la presenza di CNTs può modificare la microstruttura dei prodotti di idratazione. È stato proposto come la microstruttura di interfase (la regione adiacente alla superficie del CNT lungo tutto il nanotubo stesso), che influenza il comportamento meccanico dei compositi, fosse influenzata dal meccanismo di interazione dei CNTs con la pasta di cemento (come l'interfaccia legami chimici, forze di van der Waals e interblocco meccanico)^[5.15]. Inoltre è stato riscontrato, attraverso nanoindentazione, che la rigidità della fase C-S-H risulta essere maggiore quando vengono incorporati CNTs in un materiale cementizio (come mostrato in Figura 61). La figura afferma che i compositi sembrano avere una quantità maggiore di gel C-S-H ad elevata rigidità^[5.16].

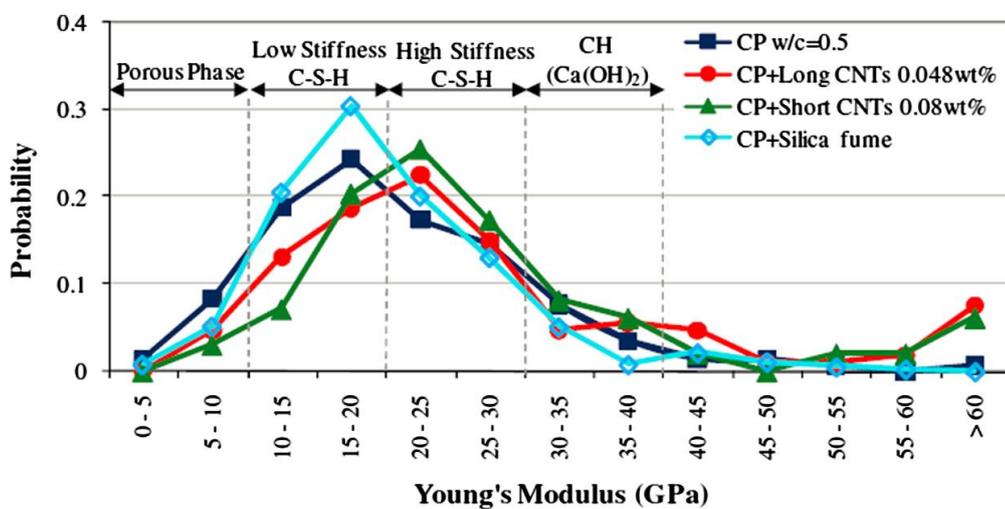


Figura 61 - Grafico delle probabilità del modulo di Young calcolato della pasta di cemento a 28 giorni ^[5.16]

Infine, i CNT possono svolgere un ruolo nucleante per il gel C-S-H. Infatti, la natura idrofilica della superficie dei CNTs indotta da gruppi funzionali (o tensioattivi) adsorbiti consentiva all'acqua di essere efficacemente adsorbita su di essa, in modo da agevolare lo sviluppo di prodotti di idratazione. Esistono principalmente due meccanismi di rinforzo degli agenti nucleanti. Il primo dipende dal fatto che tali agenti nucleanti possono migliorare il processo di idratazione portando a una microstruttura più densa e più resistente (come appena osservato); il secondo dipende invece dalla superficie di contatto maggiore osservata sul gel C-S-H incorporante CNTs: una maggiore area di contatto si traduce in un più forte legame tra matrice e rinforzante, e di conseguenza in più elevate prestazioni meccaniche^[5.1].

Per quanto riguarda la capacità di smorzamento è possibile elencare le ragioni di incremento di tale proprietà come segue^[5.12]:

- Viscoelasticità: il comportamento viscoso ed elastico dei CNTs domina e porta a diversi gradi di dissipazione dell'energia sotto forma di calore a frequenze variabili. Inoltre, i CNTs hanno un notevole modulo di Young e alta deformabilità, indicando un'elevata capacità di smorzamento intrinseca. Un singolo MWCNT contiene diversi tubi concentrici e lo scorrimento dell'interfaccia e l'attrito tra i tubi si traducono in dissipazione di energia^[5.12].

- Interfaccia matrice-tubo: utilizzando l'analisi SEM, è stata osservata una traccia di scorrimento dei CNTs nella matrice che indicava l'esistenza di regioni non legate tra i nanotubi e la matrice stessa. Lo scorrimento dei CNTs produce uno smorzamento per attrito non trascurabile, poiché alcuni legami molto deboli potrebbero essere distaccati aumentando l'attrito interfacciale o provocando slittamento, in caso di sollecitazione ciclica, dissipando energia^[5.12].
- Smorzamento dovuto all'interfase: l'interfase è la regione, lungo tutto il nanotubo, in cui il CNT è a contatto con i prodotti idratati del cemento. Lo smorzamento dovuto all'interfase è influenzato dai meccanismi di interazione della superficie del CNT con i prodotti idrati adiacenti, come i legami chimici interfacciali, le forze di van der Waals e l'interblocco meccanico. Un'interfase troppo rigida rischierebbe di fratturarsi in maniera fragile, mentre una troppo debole rischierebbe di non apportare sufficiente rinforzo al materiale. Come per i materiali compositi convenzionali è necessario che l'interfase sia ottimizzata per l'ottenimento di adeguate capacità di smorzamento^[5.12].

5.3 Previsione delle proprietà meccaniche

Nel corso dei decenni si è sempre cercato, tra la comunità scientifica, di formulare un modello analitico in grado di prevedere le proprietà di taluni materiali compositi. Analogamente anche i materiali compositi a matrice cementizia rinforzati con CNTs sono stati oggetto di interesse in questo senso. Risulta infatti molto vantaggioso, in termini di tempo e praticità, prevedere alcune proprietà di interesse prima di porre in opera un certo tipo di materiale. Se di nuovo si pensa ai materiali di cui sopra, risulterebbe molto pratico e comodo prevederne il comportamento meccanico precedentemente alla messa in opera in applicazioni civili. In questo capitolo si cerca appunto di identificare un modello, o più di uno, in grado di prevedere con un minimo margine di errore il comportamento meccanico dei materiali compositi a matrice cementizia rinforzati con nanotubi di carbonio.

5.3.1 Il modello elasto-plastico di Huber-Hencky-Von Mises

Il modello elasto-plastico di Huber-Hencky-Von Mises, abbreviato HHM, si basa sulla considerazione che il fenomeno dello snervamento non è influenzato dalla parte idrostatica dello sforzo applicato all'elemento in oggetto. Perciò la funzione di snervamento è rappresentata, nello spazio delle tensioni principali, da una superficie cilindrica avente per asse la trisettrice del primo ottante, il cui raggio è pari alla tensione di snervamento uniassiale (σ_0). A partire dall'ipotesi di piccoli spostamenti e deformazioni vale la scomposizione additiva delle parti elastiche e plastiche degli incrementi di deformazione^[5.20]:

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \dot{\epsilon}_{ij}^e + \dot{\epsilon}_{ij}^p$$

Equazione 1

Il legame elastico, non necessariamente lineare, è formulato in termini differenziali rispetto al tempo "ordinativo" e non a quello fisico ("rates")^[5.20]:

$$\dot{\epsilon}_{ij}^e = C_{ijkl} \dot{\sigma}_{kl}$$

Equazione 2

$$C_{ijkl} = C_{ijkl}(\sigma_{kl})$$

Equazione 3

Per definire il legame plastico è necessario calcolare il tensore deviatore dello stato di sforzo che vale^[5.20]:

$$s = \sigma'_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3} \sigma_{kk} \delta_{ij}$$

Equazione 4

La funzione di snervamento è definita come radice quadrata dell'invariante secondo del tensore deviatore degli sforzi; tale invariante è proporzionale all'energia di deformazione elastica dovuta alla sola parte deviatorica della deformazione, da cui si perviene all'espressione in forma vettoriale e tensoriale^[5.20]:

$$f(\sigma) = \sqrt{3J_2^i(s)} = \sqrt{\frac{3}{2} \cdot s^T \cdot s} = \sqrt{(\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_x - \sigma_z)^2 + (\sigma_y - \sigma_x)^2 + 3\tau_{xy}^2 + 3\tau_{yz}^2 + 3\tau_{zx}^2} \leq \sigma_0$$

Equazione 4

Perciò:

$$f(\sigma_{ij}) = \sqrt{\frac{3}{2} \cdot s_{hk} \cdot s_{hk}} \leq \sigma_0$$

Equazione 5

Se lo stato di sforzo è tale da verificare l'uguaglianza nell'Equazione 5, allora divengono possibili plasticizzazioni, il cui comportamento è governato dalla legge di normalità o legge di scorrimento associata^[5.20]:

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^p = \frac{\partial f}{\partial \sigma_{ij}} \dot{\lambda}$$

Equazione 6

dove il parametro λ è detto moltiplicatore plastico e deve essere tale da soddisfare le relazioni di complementarità^[5.20]:

$$f \leq \sigma$$

Equazione 7

$$\dot{\lambda} \geq 0$$

Equazione 8

$$f \cdot \dot{\lambda} = 0$$

Equazione 9

Si considera un problema piano negli sforzi: a partire da questa considerazione, l'ellissoide che rappresenta la superficie di snervamento di un materiale isotropo in stati piani (piano xy) è il seguente^[5.20]:

$$\sigma_y^2 + \sigma_x^2 - \sigma_x \sigma_y + 3\tau_{xy}^2 = \sigma_0^2$$

Equazione 10

Al legame appena descritto può essere associata una legge d'incrudimento esponenziale descritta dalla seguente equazione, rappresentata in Figura 62^[5.20]:

$$\sigma = \sigma_\infty - (\sigma_\infty - \sigma_0) \cdot \exp \left[-\frac{E}{\sigma_\infty - \sigma_0} \cdot \left(\varepsilon - \frac{\sigma_0}{E} \right) \right]$$

Equazione 11

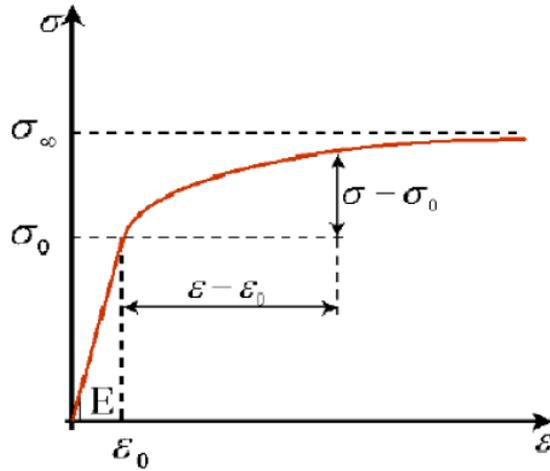


Figura 62 - Legge esponenziale dell'incrudimento [5.20]

5.3.2 Il modello di E. Voce

Tale modello si basa sul precedente ed è stato modificato per potersi adattare al comportamento di materiali metallici. L'equazione che correla stress e deformazione, secondo tale modello, è la seguente^[5.17]:

$$\sigma = \sigma_s - (\sigma_s - \sigma_1) \exp \left[- \frac{(\varepsilon - \varepsilon_1)}{\varepsilon_c} \right]$$

Equazione 12

dove σ_s è lo stress di saturazione, σ_1 e ε_1 sono rispettivamente il vero stress e la vera deformazione plastica all'inizio della deformazione plastica e ε_c è una costante del materiale. Per la deformazione plastica iniziale $\varepsilon_1=0$, Equazione 1 si riduce a^[5.17]:

$$\sigma = \sigma_s - (\sigma_s - \sigma_1) \exp (n_v \varepsilon)$$

Equazione 13

con $n_v=1/\varepsilon_c$. Nella relazione di Voce, la curva di flusso è vista come un transitorio della sollecitazione di flusso da un valore iniziale al valore di saturazione corrispondente alla struttura di equilibrio a una data velocità di deformazione e temperatura. La costante n_v nell'Equazione 2 determina la velocità alla quale la sollecitazione dal suo valore iniziale tende a raggiungere lo stato stazionario o il valore della sollecitazione di saturazione (σ_s). Nell'approccio fenomenologico, l'evoluzione della struttura di dislocazione con deformazione a velocità di deformazione costante è assunta come un singolo parametro strutturale responsabile del flusso plastico. L'incrudimento del lavoro è controllato dalla competizione tra immagazzinamento e riarrangiamento delle dislocazioni, che si presume si sovrappongano in maniera additiva. Si presume anche che il percorso libero medio delle dislocazioni sia determinato esclusivamente dagli ostacoli localizzati associati alle dislocazioni e dall'evoluzione della densità di dislocazione totale come parametro determinante che definisce il corso della deformazione. Di conseguenza, la diminuzione del tasso di incrudimento istantaneo ($\theta=d\sigma/d\varepsilon$) con l'aumento della tensione reale nel linear hardening è espressa come^[5.17]:

$$\theta = \theta_0 \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_s} \right)$$

Equazione 14

dove θ è la velocità di incrudimento a qualsiasi sollecitazione σ , θ_0 è la velocità di incrudimento iniziale a $\sigma=0$ e σ_s è la sollecitazione di saturazione a deformazioni elevate corrispondente alla condizione in cui la velocità di incrudimento istantanea è uguale a zero, cioè $\theta=0$. L'analogia tra l'equazione di Voce e l'approccio fenomenologico può essere mostrata usando la forma differenziale dell'equazione di Voce (Equazione 2) come segue^[5.17]:

$$\theta = -\sigma_s \cdot n_V \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_s} \right)$$

Equazione 15

Il tasso di incrudimento iniziale θ_0 può essere ottenuto dall'analogia tra l'Equazione 3 e l'Equazione 4 come segue^[5.17]:

$$\theta_0 = -n_V \cdot \sigma_s$$

Equazione 16

Sindu e Saptarshi Sasmal hanno utilizzato tale formulazione per prevedere il comportamento flessionale di provini di materiale composito a matrice cementizia rinforzato con CNTs, in modo da calcolare anche la tenacità a frattura dei provini stessi. In particolar modo è stato usato un protocollo ciclico di carico e scarico del materiale, come si può notare in Figura 63. E' stato scoperto che se i picchi di ogni ciclo ciclico sono collegati, si è in grado di tracciare il comportamento osservato dal singolo test monotono. In questo modo, il percorso di indurimento e rammollimento può essere ottenuto senza alcun problema di rigidità negativa. Inoltre, per ottenere numericamente la curva carico-apertura della cricca (detta "load-CMOD"), viene formulata una cronologia di carico ciclico: il materiale viene sottoposto a carico fino al raggiungimento del carico di punta. Viene quindi scaricato e quindi ricaricato fino a raggiungere un altro punto della curva di load-CMOD. Ciò è possibile perché il materiale è modellato come elasto-plastico, in particolare il comportamento plastico è modellato utilizzando la legge di indurimento isotropo lineare di Voce vista precedentemente^[5.18].

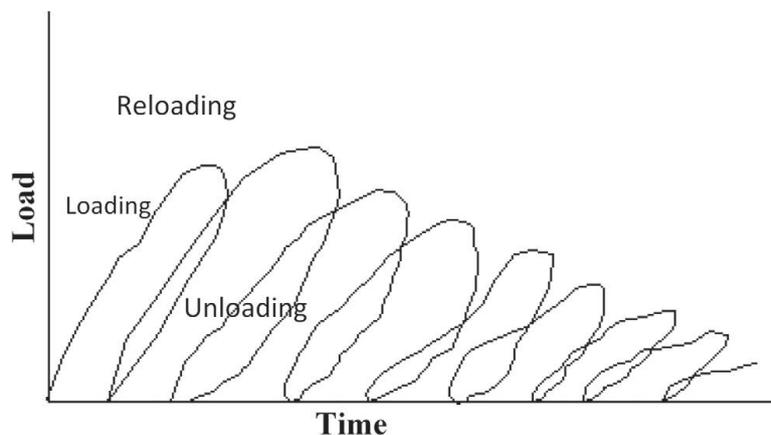


Figura 63 - Ciclo di carico e scarico per una prova di flessione condotta da Sindu e Saptarshi Sasmal ^[5.18]

I risultati ottenuti dall'equipe di cui sopra sono riportati in Figura 64. La curva in blu rappresenta la curva ottenuta attraverso dati sperimentali, mentre quella in arancione rappresenta il modello teorizzato da Voce. Si nota come i picchi della curva arancione descrivano più che discretamente il comportamento meccanico effettivo del materiale composito.

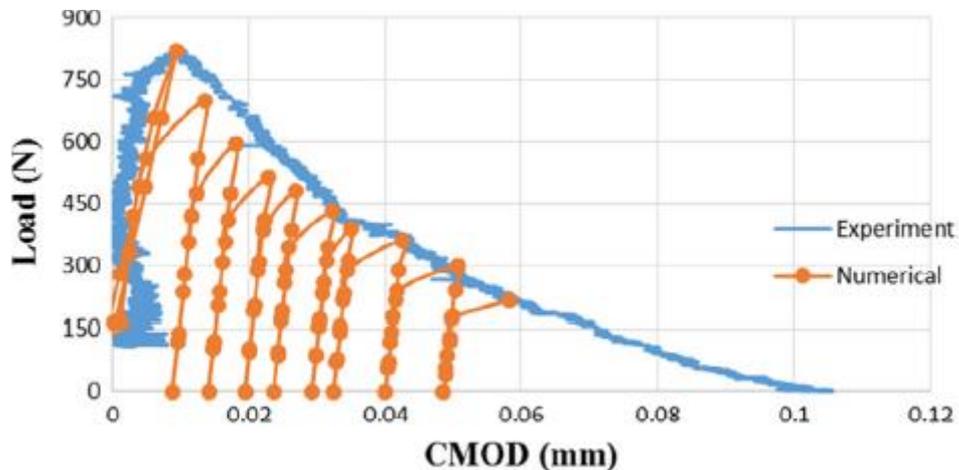


Figura 64 - Curva load-CMOD per un provino di materiale composito a matrice cementizia (rapporto acqua/cemento = 0.4) rinforzato con CNTs [5.18]

Come è possibile notare, il modello sottostima leggermente i valori di carico ottenuti sperimentalmente. Tuttavia, occorre ricordare come esso sia stato adattato al materiale composito in questione: è molto probabile che tale formulazione non riesca a tener conto di tutti quei fenomeni rinforzanti di crack-bridging, pull-out e deviazione della cricca nella zona di interfaccia matrice-rinforzante tipici dei materiali compositi.

5.3.3 Modello di Campioni, Fossetti, Papia

L'equipe di Campioni, Fossetti, Papia ha utilizzato un modello di calcolo, basato su quello di Hognestad, basato su una discretizzazione a strisce di una generica sezione di colonna di calcestruzzo rinforzata per prevedere il comportamento del materiale composito a matrice cementizia. L'espressione analitica del modello è espressa dalle relazioni^[5.19]:

$$f_c = f'_c \left[2 \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{co}} - \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{co}} \right)^2 \right] \quad 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_{co}$$

Equazione 17

$$f_c = f'_c \left(1 - 0.15 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{co}}{\varepsilon_{085} - \varepsilon_{co}} \right) \quad \varepsilon_{co} \leq \varepsilon \leq \varepsilon_u$$

Equazione 18

dove f_c è la resistenza meccanica del composito, f'_c è la resistenza del cemento, ε_{co} è la deformazione massima raggiungibile dal cemento, ε è la deformazione del composito, $\varepsilon_{0.85}$ è la deformazione corrispondente all' 85% di quella massima e ε_u è la deformazione di rottura. Relativamente al comportamento in trazione, per il calcestruzzo ordinario, la risposta del materiale è espressa da un ramo lineare crescente (in valore assoluto) fino al valore di resistenza massima; segue un ramo lineare decrescente fino a che la tensione non assume valore nullo, quando la deformazione specifica, in valore assoluto, diventa pari a 2 volte la deformazione specifica di snervamento dell'armatura longitudinale ε_{sl} (calcestruzzo armato). Assumendo il modulo di resistenza a trazione pari alla metà di quello in compressione, si ha^[5.19]:

$$E_{ct} = \frac{5000}{2} \sqrt{f'_c}$$

Equazione 19

$$f_{ct} = 0.7 \sqrt{f'_c}$$

Equazione 20

$$\varepsilon_{ct} = \frac{f_{ct}}{E_{ct}}$$

Equazione 21

dove con il pedice ct si indicano le proprietà del calcestruzzo armato. e pertanto il legame tensione deformazione del calcestruzzo ordinario in trazione si esprime come segue^[5.19]:

$$f_c = E_{ct} \varepsilon$$

Equazione 22

per $-\varepsilon_{ct} < \varepsilon < 0$, e

$$f_c = f_{ct} \frac{\varepsilon + \varepsilon_{sl}}{\varepsilon_{ct} - \varepsilon_{sl}}$$

Equazione 23

per $-\varepsilon_{sl} < \varepsilon < -\varepsilon_{ct}$. Nel caso di calcestruzzo rinforzato la prima della Equazione 6 si mantiene valida mentre la seconda assume una pendenza ridotta, dovendosi considerare una resistenza residua $f_{t,res}$ che si attinge per $\varepsilon = -\varepsilon_{sl}$ che è dovuta alla presenza del rinforzante stesso. Le grandezze da cui dipende tale resistenza sono: il rapporto in volume V_f , un fattore di orientamento del rinforzante, il rapporto lunghezza/diametro della fibra e la modalità di aderenza fibra-calcestruzzo. Pertanto, per il calcestruzzo fibroso in trazione valgono le seguenti relazioni^[5.19]:

$$f_c = E_{ct} \varepsilon$$

Equazione 24

per $-\varepsilon_{ct} < \varepsilon < 0$, e

$$f_c = -f_{t,res} + (f_{ct} - f_{t,res}) \frac{\varepsilon + \varepsilon_{s1}}{\varepsilon_{ct} - \varepsilon_{s1}}$$

Equazione 25

per $\varepsilon_{s1} < \varepsilon < -\varepsilon_{ct}$, e

$$f_c = -f_{t,res}$$

Equazione 26

per $\varepsilon < -\varepsilon_{s1}$.

Per testare la veridicità di tale modello, sono state effettuate delle prove di compressione centrata ed eccentrica su colonne di cemento rinforzato. La macchina utilizzata per le prove di carico sulle colonne è una pressa Zwick/Roell & Toni Technik da 4000 kN a gestione servo-idraulica, operante a controllo di spostamento e gestita da una centralina elettronica (Tonitroll) interfacciata con l'utente tramite un PC dotato del software (Testxpert). Il carico verticale, nel caso di prova a compressione centrata, è stato applicato sul campione tramite due piastre di adattamento in acciaio dello spessore di 20 mm, ciascuna interposta tra il piatto della pressa e la faccia di estremità della colonna al fine di garantire la distribuzione uniforme del carico applicato. Nel caso di compressione eccentrica, il carico verticale è stato trasmesso al campione tramite due cilindri in acciaio del diametro di 50 mm, ciascuno posizionato tra il piatto della pressa e la faccia di estremità del provino mediante due piastre di alloggiamento dello spessore di 30 mm, opportunamente sagomate (Figura 65). In questo modo è stato possibile, posizionando convenientemente i cilindri, assegnare l'eccentricità di carico desiderata.

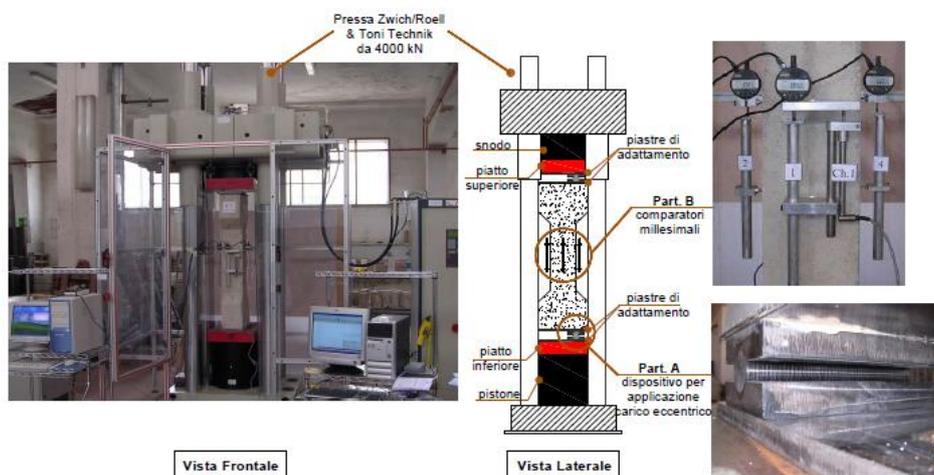


Figura 65 - Macchinario utilizzato per le prove di compressione centrata ed eccentrica [5.19]

Attraverso tale configurazione è stato possibile analizzare il comportamento flessionale del materiale composito. Successivamente i dati ottenuti dalle prove sperimentali sono stati confrontati con quelli previsti dal modello sopra descritto. In particolare, sono state confrontate le curve momento/curvatura ottenute dalle prove di compressione eccentrica. Come si nota in Figura 66 il modello sembra prevedere in maniera precisa il comportamento del materiale, anche se sembra sovrastimare i valori di picco di resistenza del

composito. Si può affermare che queste leggere discrepanze possono essere dovute alla mancanza di un contributo eccentrico dello stesso: non viene infatti considerata nelle equazioni sopra citate.

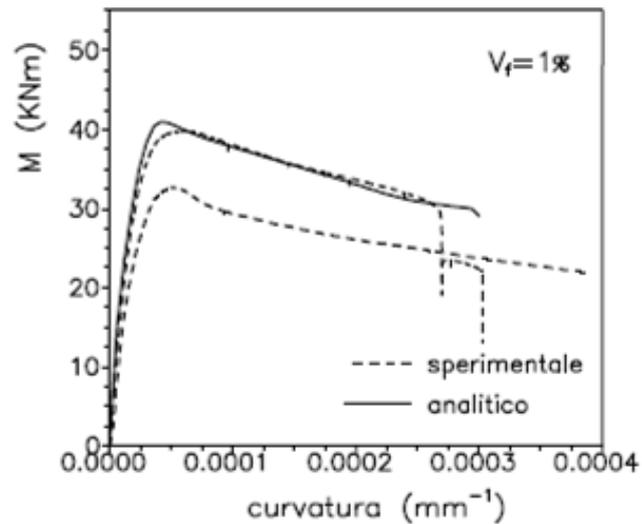


Figura 66 - Confronto tra dati analitici e sperimentali [5.19]

Sorge dunque spontaneo un confronto con il modello meccanico della sezione precedente. Si può notare come il modello proposto da Campioni, Fossetti, Papia (che chiameremo CFP) risulti combaciare meglio rispetto a quello proposto da Voce. Anzi, osservando Figura 66, sembra essere discretamente ottimistico dal momento che sovrastima leggermente il valore di picco di resistenza. Dal punto di vista matematico, dunque, sembrerebbe che questo ultimo modello presentato possa essere una migliore alternativa rispetto al precedente di Voce. Tuttavia, non bisogna dimenticare il motivo per il quale questi modelli vengono formulati: prevedere le proprietà di un materiale (meccaniche e non) in vista di future applicazioni. Per tale motivo si ritiene che la miglior alternativa ingegneristica tra i due sia il modello di Voce: esso tende a sottostimare leggermente la resistenza del materiale, inducendo così la messa in opera di un materiale leggermente sovrastimato. Ciò consegue naturalmente una condizione di lavoro in maggior sicurezza della struttura o dell'elemento, condizione ingegneristicamente voluta.

6. Proprietà elettriche del materiale composito contenente nanotubi di carbonio

6.1 Conducibilità e piezoresistività

Come descritto nel capitolo 1, i materiali cementizi hanno generalmente una bassa conduttività elettrica (si oscilla in un intervallo compreso tra 10^6 - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)^[6.1]. Come per le proprietà meccaniche, anche con le proprietà elettriche si è cercato di impartire un aumento della conducibilità attraverso l'introduzione di CNTs alla matrice prettamente isolante. E' stato osservato che i CNTs dispersi nella matrice possono formare una rete elettricamente conduttiva e migliorare la conduttività elettrica della stessa. Infatti, con l'aggiunta in peso del 15% di CNTs è stata ottenuta una conducibilità superiore a 10 S/cm e una riduzione di 10^6 volte della resistenza elettrica con l'aggiunta di solo lo 0.5% in peso di nanotubi. Risulta ridondante affermare che, anche in questo caso, è necessario avere un'ottima dispersione dei CNTs per l'ottenimento di così elevati incrementi di conducibilità elettrica, anche perché in caso contrario si verificherebbe il fenomeno indicato in Figura 67: in presenza di un agglomerato di CNTs, durante sollecitazione, questo si deformerebbe plasticamente abbassando ulteriormente l'omogeneità di dispersione del rinforzante stesso e, di conseguenza, alzando la resistività del materiale.^[6.2] Tuttavia, diversamente dalle proprietà meccaniche, la conduttività elettrica della pasta di cemento può essere aumentata notevolmente solo quando il dosaggio di CNT raggiunge un certo valore (soglia di percolazione elettrica)^[6.3]. L'aggiunta di CNTs implica una forte diminuzione della resistenza elettrica e, allo stesso tempo, l'aumento della piezoresistività intrinseca del cemento. E' stato osservato come vi siano due fonti di resistenza alla conduzione nei compositi: la resistenza intrinseca dei CNTs (fattore trascurabile) e la resistenza di contatto alle giunzioni tra CNTs e differenti (fattore principale)^[6.4]. Quest'ultimo contributo è il principale responsabile delle proprietà piezoresistive del materiale composito^[6.5]. Questa proprietà è stata studiata sotto diverse ampiezze di sollecitazione di compressione e velocità di carico ed è stato notato che, quando l'ampiezza della sollecitazione era inferiore a 10 MPa, il che assicurava al sensore un regime elastico, la resistenza elettrica era linearmente proporzionale alla sollecitazione di compressione e le risposte piezoresistive erano stabili e reversibili^{[6.4],[6.6]}. Tuttavia, uno stress maggiore ha provocato danni all'interno del sensore e un cambiamento irreversibile della resistenza. Si è optato anche come le risposte piezoresistive del materiale non fossero influenzate dalla velocità di carico quando inferiore a 0,20 cm/min. Al contrario, quando la velocità di carico era superiore a 0,20 cm/min, le risposte piezoresistive dei provini avevano una correlazione positiva con la velocità di carico^[6.6]. E' stata inoltre misurata la variazione delle risposte piezoresistive al variare delle frequenze di carico (Figura 68). A basse frequenze, queste risposte sono state leggermente influenzate dai fenomeni di polarizzazione del materiale, ma è stato sufficiente portarsi a frequenze maggiori per veder diminuire questo effetto indesiderato^[6.2].

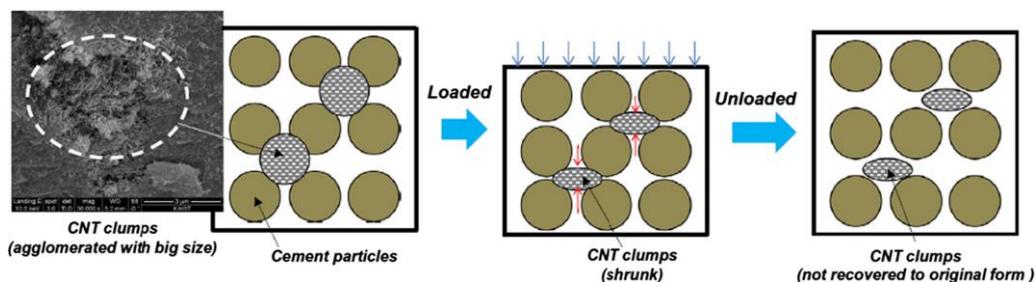


Figura 67 - Effetto impoverente degli agglomerati di CNTs sulla resistività del materiale composito (deformazione plastica dello stesso)^[6.2]

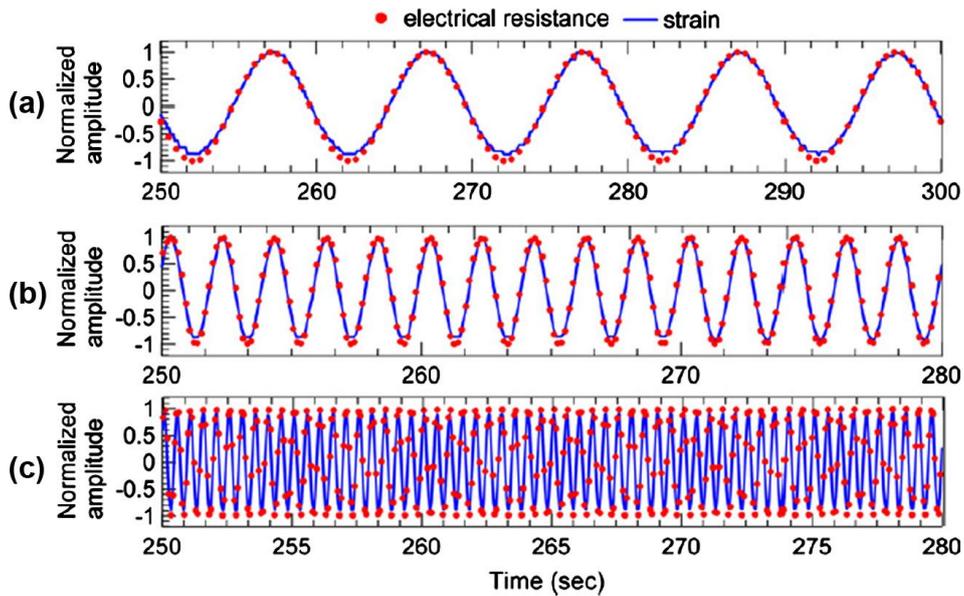


Figura 68 - Deformazione normalizzata e resistenza elettrica di provini costituiti da materiale composito a matrice cementizia rinforzato con CNTs rispetto al tempo per diverse frequenze di carico: (a) 0.1 Hz; (b) 0.5 Hz; (c) 2.0 Hz [6.2]

Si è investigato anche l'influenza che possono avere i funzionalizzanti (in particolare tensioattivi) dei CNTs sulla conducibilità del materiale composito. Ebbene non sono state trovate correlazioni tra il tipo di tensioattivo e la resistività del materiale composito^[6.7]. Tuttavia, è stato ipotizzato che il metodo di dispersione del tensioattivo potesse influenzare negativamente la piezoresistività dei compositi. Infatti, a causa delle interazioni tra CNTs e tensioattivo (paragrafo 2.2), vengono ostacolati i contatti tra nanotubi contigui (Figura 69). A tal proposito è stato formulato come la funzionalizzazione dei CNTs attraverso acidi potesse non avere effetti così impoverenti di tale proprietà^[6.8]. Ma è stato scoperto che il trattamento con acido sui CNTs danneggiava l'effetto degli stessi sulla conducibilità elettrica del materiale composito a causa della crescita degli idrati di cemento sui nanotubi e dei danni causati dal trattamento (alterava i punti di contatto tra i CNTs) anche se i CNTs trattati hanno un effetto più marcato sul miglioramento delle proprietà sensibili alla pressione^[6.2].

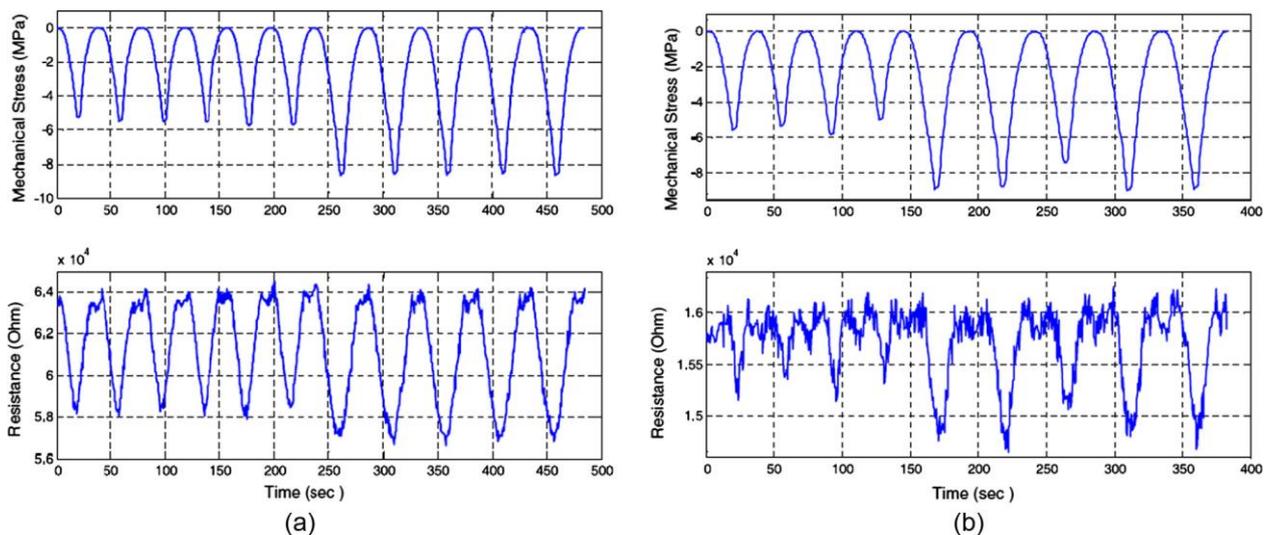


Figura 69 - Risposta piezoresistiva del composito CNTs/cemento fabbricato con (a) trattamento con acido e (b) trattamento con tensioattivo (polymer wrapping). I CNTs sono lo 0.1% in peso del cemento [6.8]

Anche la temperatura di essiccazione del cemento influisce sulla conducibilità: i valori di resistenza elettrica dopo l'essiccazione a 60 °C per 3 giorni erano quasi 14 volte inferiori a quelli essiccati a 95 °C (Figura 70), questo perché l'alta temperatura ha permesso la rimozione dell'acqua dai pori del materiale. Inoltre, una matrice più densa diminuisce la distanza reciproca tra nanotubi, favorendo la conduzione per effetto tunnel tra CNTs contigui^[6.10].

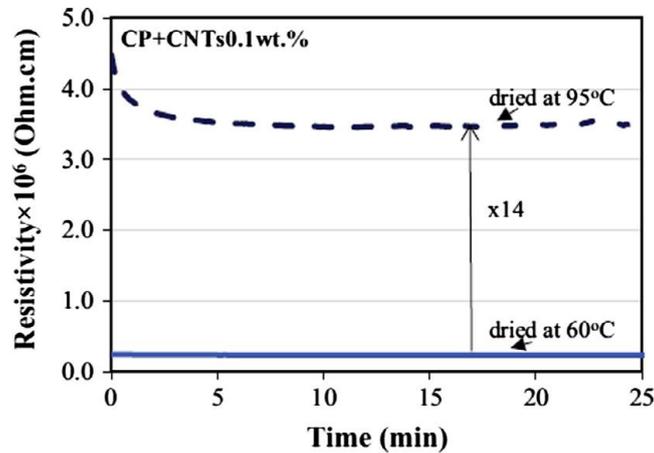


Figura 70 - Resistività elettrica della pasta di cemento rinforzata con CNTs (0.1% in peso) essiccata a diverse temperature ^[6.10]

Se è voluto un ulteriore incremento della conducibilità del materiale composito contenente CNTs, è sufficiente introdurre ulteriori rinforzanti quali, ad esempio, fumi di silice, nerofumo, polvere di grafite e polvere di metallo. Tuttavia, occorre prestare attenzione poiché, con la presenza di secondi rinforzanti, è possibile che i nanotubi di carbonio tendano a formare nuovi agglomerati, diminuendo la conducibilità a causa di un non ottimale miscelamento^[6.2].

6.2 Previsione delle proprietà elettriche

Così come per le proprietà meccaniche, è possibile ritrovare in letteratura diversi modelli in grado di prevedere il comportamento elettrico dei materiali compositi rinforzati con CNTs. Nel dettaglio in questo paragrafo essi verranno discussi e ne verrà analizzata la veridicità. Nel dettaglio viene ora analizzato un modello basato su un approccio micromeccanico, dove viene considerato un materiale composito bifasico costituito da una matrice cementizia e da una frazione di volume f di CNTs rettilinei rinforzanti e orientati casualmente, come mostrato nell'elemento di volume rappresentativo (RVE) in Figura 71 (un RVE rappresenta un punto macroscopico nel composito che è rappresentativo per la microstruttura del materiale).

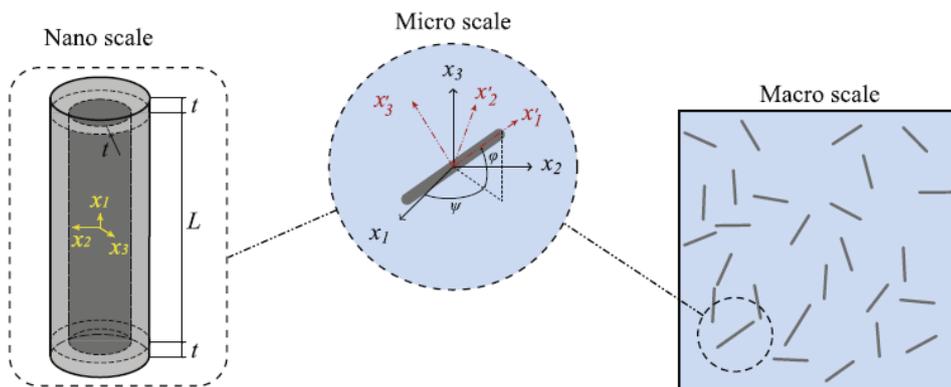


Figura 71 - RVE di un materiale composito a matrice cementizia rinforzato con CNTs [6.13]

Mediante l'ipotesi di inclusioni non interagenti del metodo Mori-Tanaka^[6.11], può essere stimata la conducibilità elettrica complessiva del RVE attraverso la media su tutti i possibili orientamenti dei rinforzanti^[6.12]:

$$\sigma_{eff} = \sigma_m + f_{eff} \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi p(\varphi, \psi) (\sigma_{cnt} - \sigma_m) \mathbf{A} \sin \varphi d\varphi d\psi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi p(\varphi, \psi) \sin \varphi d\varphi d\psi}$$

Equazione 27

dove $p(\varphi, \psi)$ è la funzione di distribuzione dell'orientamento (ODF), f_{eff} è la frazione di volume effettiva del riempitivo equivalente, σ_{cnt} e σ_m sono i tensori di conducibilità elettrica del riempitivo effettivo e della matrice, rispettivamente e \mathbf{A} è il tensore della concentrazione del campo elettrico.

Come discusso in precedenza, la conducibilità elettrica dei compositi rinforzati dai CNTs è governata da due distinti meccanismi schematizzati in Figura 72: effetto tunnel tra nanotubi vicini e percorsi conduttivi. Il primo meccanismo è caratterizzato da un fenomeno di tunneling quantistico attraverso il quale gli elettroni possono essere trasferiti tra i nanotubi vicini. Questo effetto può essere incluso nel modello micromeccanico attraverso un'interfase conduttiva che circonda i CNTs formando un cilindro solido equivalente^[6.14]. La distanza limite per gli effetti di tunneling (detta "distanza di cut-off"), cioè la massima separazione possibile tra due CNTs adiacenti all'interno della matrice cementizia che consente il verificarsi di tunneling degli elettroni, è considerata come $d_c=0.5 \text{ nm}$ ^[6.13].

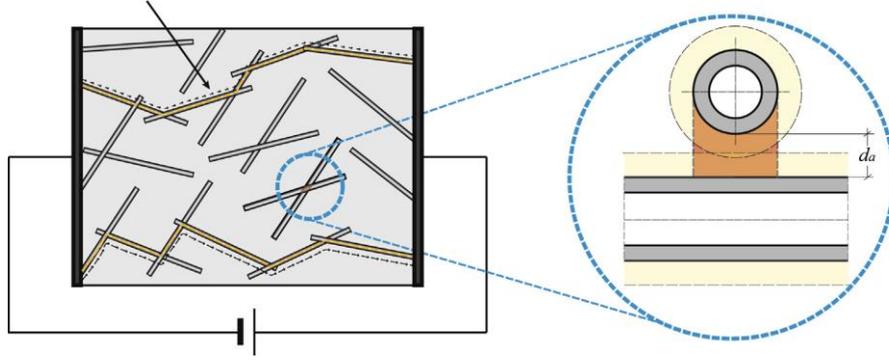


Figura 72 - Metodi di conduzione dei CNTs quando inseriti in una matrice di materiale cementizio [6.13]

Per una frazione di rinforzante f inferiore rispetto alla soglia di percolazione f_c , i CNTs sono elettricamente indipendenti e la conducibilità complessiva del composito è controllata dal salto di elettroni per effetto tunnel. In questo caso, la distanza media di separazione tra CNTs contigui senza contatti elettrici (d_a) dovrebbe essere maggiore di d_c , tuttavia, a causa della mancanza di informazioni reperibili in letteratura, si presume che $d_a = d_c$ [6.14]. Una volta che la frazione di volume dei nanotubi raggiunge la soglia di percolazione, iniziano a formarsi reti conduttive e la conducibilità elettrica del composito è controllata da entrambi i meccanismi contemporaneamente. In questo caso la relazione tra d_a e d_c è regolata da una legge di potenza proposta da Deng e Zheng [6.15]:

$$d_a = \begin{cases} d_c & 0 \leq f < f_c \\ d_c \left(\frac{f}{f_c}\right)^{1/3} & f_c \leq f \leq 1 \end{cases}$$

Equazione 28

Di conseguenza, la resistenza elettrica dell'interfase (R_{int}) può essere stimata dalla formula generalizzata di Simmons come segue [6.13]:

$$R_{int}(d_a) = \frac{d_a \hbar^2}{ae^2 (2m\lambda)^{1/2}} \exp\left(\frac{4\pi d_a}{\hbar} (2m\lambda)^{1/2}\right)$$

Equazione 29

dove m ed e sono rispettivamente la massa e la carica elettrica di un elettrone, λ è l'altezza della barriera di potenziale di tunneling, a l'area di contatto dei CNT e \hbar è la costante di Planck ridotta. Tipicamente l'altezza della barriera di potenziale λ è considerata pari a 0.36 eV [6.13]. Lo spessore (t) e la conducibilità elettrica σ_{int} dell'interfase che circonda un nanotubo di carbonio possono essere ottenuti da [6.13]:

$$t = \frac{1}{2} d_a$$

Equazione 30

e da [6.13]:

$$\sigma_{int} = \frac{d_a}{a R_{int}(d_a)}$$

Equazione 31

Si definisce ora il cilindro composito equivalente: è un cilindro costituito da un CNT (lunghezza L e diametro $D=2r_c$) e dall'interfase circostante di spessore t . Il tensore di conducibilità elettrica trasversale del cilindro composito equivalente (σ'_{cnt}) è definito dalla conducibilità elettrica longitudinale e trasversale effettiva del cilindro equivalente, rispettivamente σ^L e σ^T , che può essere calcolata applicando le equazioni di Maxwell e la legge della miscela come segue^[6.14]:

$$\bar{\sigma}^L = \frac{(L + 2t) \sigma_{int} [\sigma_c^L r_c^2 + \sigma_{int} (2r_c t + t^2)]}{2\sigma_c^L r_c^2 t + 2\sigma_{int} (2r_c t + t^2) t + \sigma_{int} L (r_c + t)^2}$$

Equazione 32

$$\bar{\sigma}^T = \frac{\sigma_{int}}{L + 2t} \left[L \frac{2r_c^2 \sigma_c^T + (\sigma_c^T + \sigma_{int}) (t^2 + 2r_c t)}{2r_c^2 \sigma_{int} + (\sigma_c^T + \sigma_{int}) (t^2 + 2r_c t)} + 2t \right]$$

Equazione 33

Invece, la frazione volumica f_{eff} dei rinforzanti solidi efficaci può essere ottenuta in termini di frazione volumica di CNTs (f) nella matrice mediante^[6.13]:

$$f_{eff} = \frac{(r_c + t)^2 (L + 2t)}{r_c^2 L} f$$

Equazione 34

Come scritto precedentemente, per le frazioni volumiche di CNTs al di sotto del valore critico di percolazione ($f < f_c$) la conducibilità complessiva del composito è controllata dall'effetto tunnel, e la frazione di CNT percolati ξ è nulla. Tuttavia, una volta che inizia la percolazione, $f = f_c$, e un numero sempre crescente di nanotubi inizia a formare reti conduttive. Quindi, al di sopra della percolazione, c'è una frazione ξ di CNTs che sono collegati fra loro formando dunque percorsi conduttivi, mentre il resto ($1 - \xi$) contribuisce ancora esclusivamente per mezzo del meccanismo di tunneling degli elettroni. Come osservato da Deng e Zheng, la frazione di CNTs percolati, ξ , può essere stimata come segue^[6.15]:

$$\xi = \begin{cases} 0 & 0 \leq f < f_c \\ \frac{f^{1/3} - f_c^{1/3}}{1 - f_c^{1/3}} & f_c \leq f \leq 1 \end{cases}$$

Equazione 35

Da questa trattazione ne consegue che la conducibilità elettrica del materiale composito a matrice cementizia rinforzato con CNTs è data dalla somma di entrambi i meccanismi fin qui analizzati. Perciò si può formulare che^[6.13]:

$$\sigma_{eff} = \sigma_m + (1 - \xi) \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \{f_{eff} (\sigma_{EH} - \sigma_m) \mathbf{A}_{EH}\} p(\varphi, \psi) \sin \varphi d\varphi d\psi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi p(\varphi, \psi) \sin \varphi d\varphi d\psi} + \xi \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \{f_{eff} (\sigma_{CN} - \sigma_m) \mathbf{A}_{CN}\} p(\varphi, \psi) \sin \varphi d\varphi d\psi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi p(\varphi, \psi) \sin \varphi d\varphi d\psi}$$

Equazione 36

dove i pedici EH e CN si riferiscono rispettivamente al tunneling di elettroni (electron hopping) e ai meccanismi di rete conduttiva (conductive network).

Garcia-Marcias ha avuto modo di testare la validità di tale modello. In particolare, è stato dimostrato come tale modello descriva in maniera distinta l'andamento della conducibilità del materiale composito in funzione del contenuto di rinforzante (Figura 73).

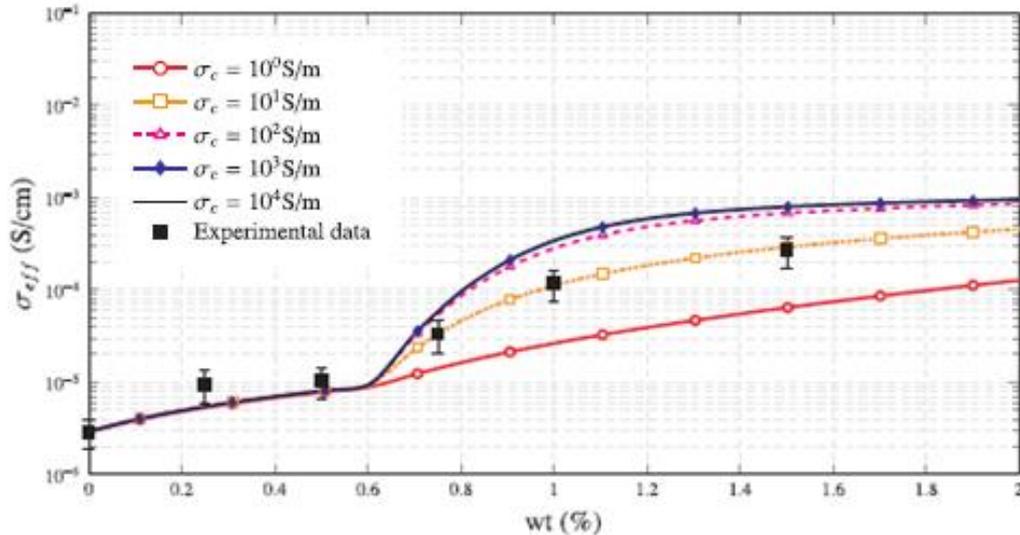


Figura 73 - Confronto tra dati sperimentali e modello analitico riguardo la conducibilità effettiva del materiale composito a matrice cementizia rinforzato con CNTs [6.13]

Inoltre, è anche stato dimostrato come questo modello riesca a descrivere in maniera ottimale il comportamento piezoresistivo del materiale. Tuttavia, esso non riesce a prevedere l'andamento non lineare a basse deformazioni della curva resistenza-deformazione (R-ε) anche se coincide perfettamente con la curva sperimentale ottenuta a deformazioni maggiori (Figura 74)^[6.13]. Molto probabilmente questa incapacità di prevedere il comportamento piezoresistivo a basse deformazioni è dovuta alle assunzioni sul valore della distanza tra nanotubi contigui d_o . Più precisamente è stato ipotizzato a inizio paragrafo che, a concentrazioni di rinforzante minori rispetto alla soglia di percolazione, tale distanza sia uguale a quella di cut-off. In questo caso, anche in seguito a minime deformazioni indotte sul materiale, tale distanza verrebbe diminuita (deformazione dovuta a prove di compressione) rendendo possibile la conduzione per effetto tunnel. Risulta infatti in Figura 74 che la resistenza predetta dal modello micromeccanico sia minore rispetto a quella ricavata da prove sperimentali. Si può dunque affermare che convenga considerare una d_o ben maggiore della distanza di cut-off quando si considerano concentrazioni di rinforzante minori della soglia di percolazione. Si vuole concludere precisando che sarebbero necessari studi sperimentali più approfonditi per indagare tali parametri del modello e che tali osservazioni correttive sono state fatte meramente su basi teoriche.

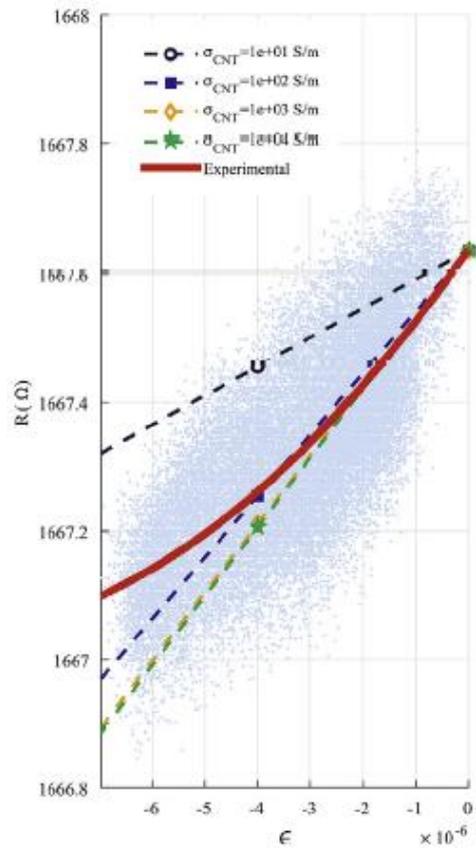


Figura 74 - Confronto fra modello micromeccanico e dati sperimentali [6.13]

7. Conclusioni

In questo elaborato sono stati analizzati e studiati i materiali compositi a matrice cementizia autosensorizzati con nanotubi di carbonio. È stato visto quali fossero i passaggi produttivi più importanti della loro produzione e come potessero influire sulle proprietà finale degli stessi. In particolare, è stato sottolineato come una insufficiente dispersione del rinforzante potesse provocare un peggioramento delle proprietà meccaniche ed elettriche. Successivamente è stata studiata l'influenza della presenza del rinforzante sul meccanismo di idratazione: i CNTs contribuiscono ad anticipare il fenomeno dell'idratazione e la agevolano agendo da nucleanti per i prodotti idratati. Inoltre, i nanotubi conferiscono anche ottime proprietà meccaniche al composito poiché, agendo come dei veri e propri ponti tra i differenti grani di cemento, consentono un più efficace trasferimento degli sforzi in caso di sollecitazione meccanica. A tal proposito è stata verificata un notevole innalzamento delle proprietà meccaniche quali modulo di Young, resistenza a trazione (anche se in misura minore), resistenza a compressione, resistenza a flessione e soprattutto duttilità (allungamento a rottura) e tenacità a frattura. Ciò si è visto che fosse dovuto a quattro meccanismi di rinforzo dei CNTs: crack bridging, riempimento dei vuoti, la modifica della microstruttura e gli effetti di nucleazione. L'effetto rinforzante sulle proprietà meccaniche dei compositi cementizi può essere influenzato da molti fattori relativi alla dispersione dei nanotubi nella pasta di cemento e al legame che esiste tra essi e la pasta stessa, compresa la loro lunghezza, la loro concentrazione e il tipo di tensioattivi utilizzati. I nanotubi lunghi hanno consentito un miglioramento del crack bridging e dell'interazione con i prodotti di idratazione a loro limitrofi, ma hanno mostrato un minor grado di dispersione, con rischio di agglomerazione nel caso di concentrazioni elevate. I nanotubi corti, invece, risultano essere più facilmente disperdibili nella matrice anche se è necessario introdurre concentrazioni maggiori rispetto a quelli lunghi per avere un effetto rinforzante comparabile. Ad ogni modo risulta essere indubbio l'effetto rinforzante dei CNTs sulla sola matrice cementizia: questo fatto risulta essere molto utile nelle applicazioni edilizie e civili dove l'utilizzo di un materiale molto simile al cemento per facilità di preparazione e di manovra ma con proprietà meccaniche più elevate consente di ottenere strutture più sicure e più resistenti. Proprio a tale proposito è anche molto utile l'incremento che i CNTs forniscono sulla conducibilità elettrica: viene infatti a formarsi una rete elettricamente conduttiva nella matrice di cemento (se si raggiunge la soglia di percolazione). Ma l'effetto di rinforzo e la sensibilità del materiale agli stimoli elettrici possono essere modificati da molti fattori: contenuto di CNTs, grado di dispersione, ampiezze di carico (piezoresistività), velocità e frequenze di sollecitazione, agglomerati e temperatura di polimerizzazione. In tal caso è possibile l'aggiunta di altri materiali, come la fibra di carbonio e il fumo di silice, in modo da migliorare ulteriormente l'effetto rinforzante dei CNTs sulle proprietà sia meccaniche che elettriche del composito. In questo modo è possibile porre in opera un materiale che, vista il suo comportamento elettrico, non necessita di ulteriore sensoristica esterna per essere monitorato. Ciò si traduce in una maggior comodità e maggior efficienza di monitoraggio dal momento che non sono necessari secondi interventi di installazione di sensoristica (basti pensare a strutture o elementi strutturali posti in luoghi ostici da raggiungere) oltre che avere la possibilità di monitorare l'elemento in oggetto per tutta la sua estensione. Diversi esempi di possibili applicazioni possono essere: monitoraggio dello stato strutturale in zone sismiche, oppure la progettazione di nuove strutture intelligenti. Si può citare in tal senso lo studio dell'equipe di Han et al[7.1]. In esso è stato ipotizzato l'impiego di questi materiali compositi per monitorare lo stato del traffico (sia qualitativo che quantitativo) su specifiche autostrade: pavimentazione self-sensing. 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 sia sul tipo di veicoli che transitano (Figura 75). Un altro studio invece ipotizzava l'intera costruzione di ponti e autostrade con questo materiale composito in modo da avere sia la possibilità di monitorare l'intera infrastruttura, sia la possibilità di avere informazioni precise su tipo e quantità di veicoli presenti in essa.

Si è inoltre osservato come, alla stregua di ogni materiale composito, le proprietà varino al variare della quantità e del tipo di rinforzante (nanotubi lunghi o corti). Per questa ragione sono stati analizzati modelli predittivi di proprietà meccaniche e proprietà elettriche: in questa maniera sarà più facile prevedere il comportamento meccanico o elettrico di tali materiali senza dover necessariamente effettuare test (ad esempio distruttivi) prima della loro messa in opera. Tali modelli risultano essere alquanto affidabili nei confronti dei comportamenti meccanico ed elettrico del materiale composito. Risultano tuttavia alcune discrepanze: il modello meccanico approssima con un modello ciclico di carico e scarico un test continuo; il modello elettrico non riesce a prevedere correttamente il comportamento piezoresistivo a basse deformazioni imposte sul materiale. Tuttavia, nonostante tali imprecisioni, è più che possibile prevedere l'andamento di codeste proprietà del materiale.

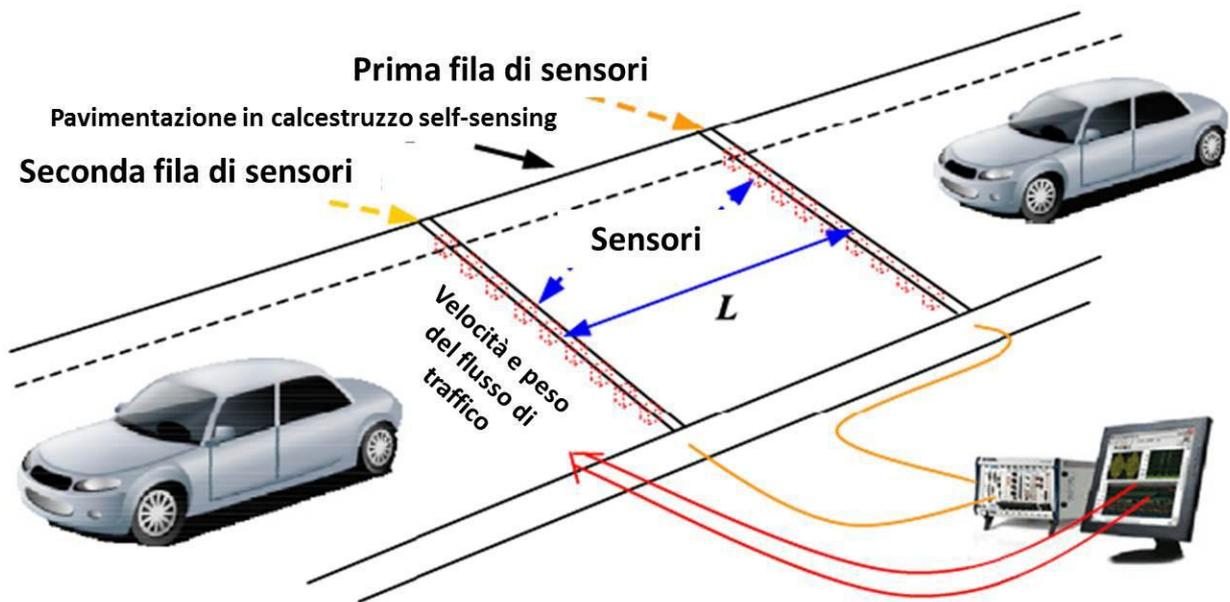


Figura 75 – Pavimentazione self-sensing [7.2]

8. Bibliografia

- [1.1]: *Carbon nanotubes*; Michael J. O'Connell, Taylor & Francis Group, 2006
- [1.2]: <https://semplimentescienza.wordpress.com> (visionato il 08/05/2020)
- [1.3]: *Carbon nanotubes science*; Peter J. F. Harris, Cambridge, 2009
- [1.4]: <https://www.researchgate.net> (visionato il 08/05/2020)
- [1.5]: *Carbon nanotubes: properties and application*; Valentin N. Popov, Materials Science and Engineering R43, 2004, 61-102
- [1.6]: *Energetics of nanoscale graphitic tubules*; D.H. Robertson, D.W. Brenner and J.W. Mintmire, Phys. Rev. B45, 1992
- [1.7]: *Young's modulus of single-walled nanotubes*; A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos and M.M.J. Treacy; Phys. Rev. B58, 1998
- [1.8]: *Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties*; M.F. Yu, B.F. Files, S. Arepalli and R.S. Ruoff; Phys. Rev. Lett. 84, 2000
- [1.9]: *Ultimate strength of carbon nanotubes: a theoretical study*; Q.Z. Zhao, M.B. Nardelli and J. Bernholc; Phys. Rev. B65, 2002
- [1.10]: *Mechanism of strain release in carbon nanotubes*; M.B. Nardelli, B.I. Yakobson and J. Bernholc; Phys. Rev. B57, 1998
- [1.11]: *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*; M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen and J.M. Gibson; Nature 381, 1996
- [1.12]: *Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes*; E.W. Wong, P.E. Sheehan and C.M. Lieber; Science 277, 1997
- [1.13]: *Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes*; B.G. Demczyk, Y.M. Wang and J. Cumings; Mater. Sci. Eng. A334, 2002
- [1.14]: *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load*; M.F. Yu, O. Lourie and M.J. Dyer; Science 287, 2000
- [1.15]: *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*; J.W.G. Wildöer, L.C. Venema and A.G. Rinzler; Nature 391, 1998
- [1.16]: *Electronic density of states of atomically resolved single-walled carbon nanotubes: van Hove singularities and end states*; P. Kim, T.W. Odom and J.L. Huang; Phys. Rev. Lett. 82, 1999
- [1.17]: *Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*; T.W. Ebbesen, H.J. Lezec and H. Hiura; Nature 382, 1996
- [1.18]: *Scienza e tecnologia dei materiali ceramici*; Prof. David Milanese; Slides del corso, Politecnico di Torino, 2017
- [1.19]: Norma UNI EN 197-1
- [1.20]: *Portland Cement*; Bye Gerry; ICE Publishing, 2011

- [1.21]: <https://www.edilizialavoro.com> (visionato il 22/05/2020)
- [1.22]: *Mechanical and damping properties of CNT-reinforced cementitious composites*; K.M. Liew, M.F. Kai and L.W. Zhang; *Composites structures* 160, 2017
- [1.23]: *Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste*; Shilang Xu, Jintao Liu and Qinghua Li; *Construction and building materials* 76, 2015
- [1.24]: *Mechanical behaviour and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes*; Geng Ying Li, Pei Ming Wang and Xiaohua Zhao; *Carbon* 43, 2005
- [1.25]: *Properties of concrete*; A.M. Neville; Pearson, 2011
- [1.26]: *Micromechanics modeling of the uniaxial strain-sensing property of carbon nanotube cement-matrix composites for SHM applications*; Enrique García-Macías, Antonella D'Alessandro, Rafael Castro-Triguero, Domingo Pérez-Mira and Filippo Ubertini; *Composite Structures* 163, 2017
- [1.27]: *Cement-based composites containing functionalized carbon fibers*; Luca Lavagna, Simone Musso, Giuseppe Ferro and Matteo Pavese; *Cement Concrete Composites* 88, 2018
- [1.28]: *Investigations on scalable fabrication procedures for self-sensing carbon nanotube cement-matrix composites for SHM applications*; Antonella D'Alessandro, Marco Rallini, Filippo Ubertini, Annibale Luigi Materazzi and Josè Maria Kenny; *Cement and Concrete Composites* 65, 2016
- [1.29]: *Smart Sensing Technologies for Structural Health Monitoring of Civil Engineering Structures*; M. Sun, W. J. Staszewski and R. N. Swamy; *Advances in Civil Engineering*, 2010
- [1.30]: *Effect of electric field on the electrical conductivity of defected carbon nanotube: Multifractal properties of the wavefunctions*; S. Behnia and F. Rahimi; *Physics Letters A* 382, 2018
- [1.31]: *Defect-induced electrical conductivity increase in individual multiwalled carbon nanotubes*; S. Agrawal, M. S. Raghuvver, H. Li, and G. Ramanath; *Applied Physics Letters* 90, 2007
- [2.1]: *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*; V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis and C. Galiotis; *Carbon* 46, 2008
- [2.2]: *Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments*; Kevin A. Wepasnick, Billy A. Smith, Kaitlin E. Schrote, Hannah K. Wilson, Stephen R. Diegelmann D. and Howard Fairbrother; *Carbon* 49, 2011
- [2.3]: *Microwave-induced high surface functionalization of multi-walled carbon nanotubes for long-term dispersion in water*; M. Davarpanah, M. Maghrebi and E. Hosseinipour; *Material science and processing*, 2013
- [2.4]: *Efficient direct water dispersion of multi-walled carbon nanotubes by functionalization with lysine*; Nantao Hu, Guodong Dang, Hongwei Zhou, Jing Jing and Chunhai Chen; *Materials Letters* 61, 2007
- [2.5]: *Adsorption of Cu (II) ions from water by carbon nanotubes oxidized with UV-light and ultrasonication*; Şahika Sena Bayazit and İsmail İnci; *Journal of Molecular Liquids* 199, 2014
- [2.6]: *Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization*; F. Avilés, J.V. Cauch-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat and R. Vargas-Coronado; *Carbon* 47, 2009
- [2.7]: *Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid*; I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo and T. Akasaka; *Carbon* 43, 2005

- [2.8]: *The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation*; Y.C. Chiang, W.H. Lin and Y.C. Chang; Applied Surface Science 257, 2011
- [2.9]: *An analysis of carbon nanotube structure wettability before and after oxidation treatment*; M. Pavese, S. Musso, S. Bianco, M. Giorcelli and N. Pugno; Journal of Physics: Condensed Matter 20, 2008
- [2.10]: *H₂SO₄/HNO₃/HCl Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media*; A.G. Osorio, I.C.L. Silveira, V.L. Bueno and C.P. Bergmann; Applied Surface Science 255, 2008
- [2.11]: *Sonochemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes*; Y. Xing, L. Li, C.C. Chusuei and R.V. Hull; Langmuir 21, 2005
- [2.12]: *Carbon nanotube reinforced cementitious composites: an overview*; K.M. Liew, M.F. Kai and L.W. Zhang; Composites: Part A 91, 2016
- [2.13]: *Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping*; M.J. O'Connell, P. Boul, L.M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K.D. Ausman and R.E. Smalley; Chemical Physics Letters 342, 2001
- [2.14]: *Processing structure multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites*; Erik T. Thostenson and Tsu-Wei Chou; Carbon 44, 2006
- [2.15]: <https://www.laboratory-equipment.com> (visionato il 16/09/2020)
- [2.16]: <https://www.leelaelectronics.in> (visionato il 16/09/2020)
- [2.17]: *Non-covalent dispersed carbon nanotube–benzocyclobutene composites as a bonding interface material for three-dimensional integration*; Xiangming Xu and Zheyao Wang; Microelectronic Engineering 91, 2012
- [2.18]: *Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties*; Y.Y. Huang and E.M. Terentjev; Polymers 4, 2012
- [2.19]: <https://hal.archives-ouvertes.fr> (visionato il 16/09/2020)
- [3.1]: *Corso di Ingegneria dei materiali*; Chiara Vitale Brovarone; Politecnico di Torino, A.A. 2019/2020
- [3.2]: *Cement and Concrete Chemistry*; Wieslaw Kurdowski; Springer, 2014
- [3.3]: *The effect of multi-walled carbon nanotubes on the rheological properties and hydration process of cement pastes*; Dainius Leonavicius, Ina Pundiene, Giedrius Girskas, Jolanta Pranckeviciene, Modestas Kligys and Agne Kairyte; Construction and Building Materials 189, 2018
- [3.4]: *Evaluation of the rheological behaviour, hydration process, and mechanical strength of Portland cement pastes produced with carbon nanotubes synthesized directly on clinker*; Tarcizo C. de Souza, Guilherme Pinto, Victor S. Cruz, Matheus Moura, Luiz O. Ladeira and José M. Calixto; Construction and Building Materials 248, 2020
- [3.5]: *Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes*; Bo Zou, Shu Jian Chen, Asghar H. Korayem, Frank Collins, C.M. Wang and Wen Hui Duan; Carbon 85, 2015
- [3.6]: *Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using novel dispersion technique*; P. Shama, R. Sohel, F. Raul and P.M. Conceição; Cement and Concrete Research 71, (2015)

- [4.1]: *Portland Cement*; Bye Gerry; ICE Publishing, 2011
- [4.2]: *Cement and Concrete Chemistry*; Wieslaw Kurdowski; Springer, 2014
- [4.3]: <https://www.intechopen.com> (visionato il 28/08/2020)
- [4.4]: <https://it.wikipedia.org> (visionato il 28/08/2020)
- [4.5]: <https://digilander.libero.it> (visionato il 28/08/2020)
- [4.6]: <https://wps.pearsoned.it> (visionato il 28/08/2020)
- [4.7]: <https://www.azichem.it> (visionato il 28/08/2020)
- [4.8]: *A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites*; Oscar Aurelio Mendoza Reales and Romildo Dias Toledo Filho; *Construction and Building Materials* 154, 2017
- [4.9]: *Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials*; Thanongsak Nochaiya and Arnon Chaipanich; *Applied Surface Science* 257, 2011
- [4.10]: *Evaluation of the rheological behavior, hydration process, and mechanical strength of Portland cement pastes produced with carbon nanotubes synthesized directly on clinker*; Tarcizo C. de Souza, Guilherme Pinto, Victor S. Cruz, Matheus Moura, Luiz O. Ladeira and José M. Calixto; *Construction and Building Materials* 248, 2020
- [4.11]: *Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes*; Geng Ying, Pei Ming Wang and Xiaohua Zhao; *Carbon* 43, 2005
- [4.12]: *Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cementitious composites under the early-age freezing conditions*; Xinchun Guan, Shuai Bai, Hui Li and Jinping Ou; *Construction and Building Materials* 233, 2020
- [4.13]: *Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste*; Shilang Xu, Jintao Liu and Qinghua Li; *Construction and Building Materials* 76, 2015
- [4.14]: *Growth of Cement Hydration Products on Single-Walled Carbon Nanotubes*; Jonathan M. Makar and Gordon W. Chan; *Journal of the American Ceramic Society* 92, 2009
- [4.15]: *The effect of multi-walled carbon nanotubes on the rheological properties and hydration process of cement pastes*; Dainius Leonavicius, Ina Pundiene, Giedrius Girskas, Jolanta Pranckeviciene, Modestas Kligys and Agne Kairyte; *Construction and Building Materials* 189, 2018
- [4.16]: *Nanocomposite of cement/graphene oxide: Impact on hydration kinetics and Young's modulus*; E. Horszczaruk, E. Mijowska, R.J. Kalenczuk, M. Aleksandrak and S. Mijowska; *Construction and Building Materials* 78, 2015
- [4.17]: *Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites*; G.Y. Li, P.M. Wang and X. Zhao; *Cement Concrete Composites* 29, 2007
- [5.1]: *Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview*; K.M. Liew, M.F. Kai and L.W. Zhang; *Composites Part A* 91, 2016
- [5.2]: *Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high-performance carbon nanotube/cement nanocomposites*; Maria S. Konsta-Gdoutos, Zoi S. Metaxa and Surendra P. Shah; *Cement & Concrete Composites* 32, 2010

- [5.3]: *Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement-based materials*; Maria S. Konsta-Gdoutos, Zoi S. Metaxa and Surendra P. Shah; *Cement and Concrete Research* 40, 2010
- [5.4]: *Highly concentrated carbon nanotube admixture for nano-fiber reinforced cementitious materials*; Zoi S. Metaxa, Jung-Woo T. Seo, Maria S. Konsta-Gdoutos, Mark C. Hersam and Surendra P. Shah; *Cement & Concrete Composites* 34, 2012
- [5.5]: *On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites*; Rashid K. Abu Al-Rub, Ahmad I. Ashour and Bryan M. Tyson; *Construction and Building Materials* 35, 2012
- [5.6]: *Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites*; Baoguo Han, Shengwei Sun, Siqi Ding, Liqing Zhang, Xun Yu and Jinping Ou; *Composites: Part A* 70, 2015
- [5.7]: *Evaluation of the rheological behavior, hydration process, and mechanical strength of Portland cement pastes produced with carbon nanotubes synthesized directly on clinker*; Tarcizo C. de Souza, Guilherme Pinto, Victor S. Cruz, Matheus Moura, Luiz O. Ladeira and José M. Calixto; *Construction and Building Materials* 248, 2020
- [5.8]: *A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites*; Oscar Aurelio Mendoza Reales and Romildo Dias Toledo Filho; *Construction and Building Materials* 154, 2017
- [5.9]: *Effect of mixing duration on flexural strength of multi walled carbon nanotubes cementitious composites*; Mohamed O. Mohsen, Nasser Al-Nuaimi, Rashid K. Abu Al-Rub, Ahmed Senouci and Khaldoon A. Bani-Hani; *Construction and Building Materials* 126, 2016
- [5.10]: *Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites*; Forood Torabian Isfahani, Weiwen Li and Elena Redaelli; *Cement and Concrete Composites* 74, 2016
- [5.11]: *Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste*; Shilang Xu, Jintao Liu and Qinghua Li; *Construction and Building Materials* 76, 2015
- [5.12]: *Mechanical and damping properties of CNT-reinforced cementitious composites*; K.M. Liew, M.F. Kai and L.W. Zhang; *Composite Structures* 160, 2017
- [5.13]: *Mechanism of cement/carbon nanotube composites with enhanced mechanical properties achieved by interfacial strengthening*; Guoxing Sun, Rui Liang, Zeyu Lu, Jinrui Zhang and Zongjin Li; *Construction and Building Materials* 115, 2016
- [5.14]: *Mechanical behaviour and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes*; Geng Ying Li, Pei Ming Wang and Xiaohua Zhao; *Carbon* 43, 2005
- [5.15]: *Interfacial damping characteristics of carbon nanotube-based composites*; X. Zhou, E. Shin, K. Wang and C. Bakis; *Composites Science and Technology* 64, 2004
- [5.16]: *Nanoscale modification of cementitious materials*; S. P. Shah, M. Konsta-Gdouto, Z. Metaxa, P. Mondal; *Nanotechnology in construction* 3, 2009
- [5.17]: *Applicability of Voce equation for tensile flow and work hardening behaviour of P92 ferritic steel*; G. Sainath, B.K. Choudhary, J. Christopher, E. Isaac Samuel and M.D. Mathew; *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 132-133, 2015
- [5.18]: *Properties of carbon nanotube reinforced cement composite synthesized using different types of surfactants*; B.S. Sindu and Saptarshi Sasmal; *Construction and Building Materials* 155, 2017

- [5.19]: *Analisi teorico-sperimentale del comportamento flessionale di colonne in calcestruzzo fibrorinforzato*; Giuseppe Campione, Marinella Fossetti and Maurizio Papia; *Meccanica dei Materiali e delle Strutture* 1, 2009
- [5.20]: *Caratterizzazione meccanica di fogli sottili e calibrazione del modello di Hill mediante analisi inversa*; Luca Novara and Marcello Mainardi; Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Milano, 2010
- [6.1]: *Properties of concrete*; A.M. Neville; Pearson, 2011
- [6.2]: *Processing and properties of carbon nanotube/alumina nanocomposites: a review*; S. Sarkar and P. K. Das; *Reviews on Advanced Materials Science* 37, 2014
- [6.3]: *The influence of AC and DC electrical resistance and piezoresistivity measurements of CNTs/Cement composites*; L. Coppola, A. Buoso and F. Corazza; *Résumé & Actes – abstracts & proceedings international congress on materials & structural stability-Congrès International Matériaux & Stabilité Structurale*; 2013
- [6.4]: *Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview*; K.M. Liew, M.F. Kai and L.W. Zhang; *Composites Part A* 91, 2016
- [6.5]: *Sensing mechanism of self-monitoring CNT cementitious composite*; S. Sun, X. Yu and B. Han; *Journal of Testing and Evaluation* 42, 2014
- [6.6]: *Performance of cement-based sensors with CNT for strain sensing*; C. Camacho-Ballesta, E. Zornoza, P. Garcés; *Advances in Cement Research* 28, 2015
- [6.7]: *The effect of different surfactants/plastisizers on the electrical behaviour of CNT nano-modified cement mortars*; P.T. Dalla, P. Alafogianni, I.K. Tragazikis, D.A. Exarchos, K. Dassios and N.M. Barkoula; volume 9436, 2015
- [6.8]: *A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties*; X. Yu and E. Kwon; *Smart Materials and Structures* 18, 2009
- [6.9]: *Self-sensing carbon nanotube (CNT) and nanofiber (CNF) cementitious composites for real time damage assessment in smart structures*; M.S. Konsta-Gdoutos and C.A. Aza; *Cement and Concrete Composites* 53, 2014
- [6.10]: *Carbon nanotube reinforced alumina-based ceramics with novel mechanical, electrical, and thermal properties*; G.D. Zhan and A.K. Mukherjee; *International Journal of Applied Ceramic Technology* 1, 2004
- [6.11]: *Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions*; T. Mori and K. Tanaka; *Acta Metallurgica* 21, 1973
- [6.12]: *Constitutive modeling of nanotube/polymer composites with various nanotube orientations*; G.M. Odegard and T.S. Gates; *The Journal of Applied Mechanics*, 2002
- [6.13]: *Micromechanics modeling of the uniaxial strain-sensing property of carbon nanotube cement-matrix composites for SHM applications*; Enrique García-Macías, Antonella D'Alessandro, Rafael Castro-Triguero, Domingo Pérez-Mira and Filippo Ubertini; *Composite Structures* 163, 2017
- [6.14]: *A micromechanics model for the electrical conductivity of nanotube-polymer nanocomposites*; G.D. Seidel and D.C. Lagoudas; *Journal of Composite Materials* 43, 2009
- [6.15]: *An analytical model of effective electrical conductivity of carbon nanotube composites*; F. Deng and Q. Zheng; *Applied Physics Letters* 92, 2008
- [7.1]: *Embedded piezoresistive cement-based stress/strain sensor*; B.G. Han and J.P. Ou; *Sensors and Actuators A: Physical* 138, 2007

[7.2]: *La piezoresistività dei compositi cementizi rinforzati con nanotubi di carbonio*; A. Buoso; Dottorato di Ricerca in Meccatronica, Informazione, Tecnologie Innovative e Metodi Matematici; Facoltà di ingegneria di Bergamo, A.A. 2011/2012

