

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Materiali cementizi con incrementata resistenza e conduttività elettrica



**Politecnico
di Torino**

Relatori:

Prof. Matteo Pavese

Dr. Luca Lavagna

Candidato

Andrea Giuseppe Santagati

INDICE

1 Introduzione	10
1.1 Durabilità dei materiali da costruzione	11
1.2 Monitoraggio strutturale.....	12
1.3 Tecniche NDT tradizionali nell'ingegneria civile.....	13
1.3.1 Tecnica ad Ultrasuoni.....	14
1.3.2 Emissioni acustiche	16
1.3.3 Radiografia	16
1.4 Tecniche NDT innovative	17
1.4.1 I piezoelettrici.....	17
2 Il Cemento: produzione e proprietà	19
2.1 Produzione cemento Portland.....	20
2.2 Idratazione del cemento portland	23
2.3 Composizione del clinker	23
2.4 Reazioni Chimiche coinvolte nell'idratazione	24
2.5 Presa del cemento Portland	38
2.6 Porosità.....	39
2.7 Proprietà meccaniche dei sistemi a base cemento Portland	41
3 Materiali a base carbonio	43
3.1 Grafene	43
3.1.1 Tecniche di preparazione	44
3.1.2 L'esfoliazione meccanica	45
3.1.3 Esfoliazione chimica	46
3.1.4 Esfoliazione meccanica in fase liquida	46
3.1.5 Proprietà elettriche	47
3.1.6 Proprietà meccaniche	49
3.1.7 Proprietà termiche	50
3.2 Nanotubi di carbonio	50
3.2.1 Metodi di sintesi dei nanotubi di carbonio	53
Arco elettrico.....	53
3.2.2 Ablazione Laser.....	55
3.2.3 Chemical Vapour deposition.....	55
3.2.3 Chemical vapour deposition assistita da plasma	57

3.2.4 Chemical vapour deposition: tecniche alternative	57
3.2.5 Solar beam deposition	59
3.2.6 Proprietà elettriche	60
3.2.7 Proprietà meccaniche	61
3.3 Fibre di carbonio	62
3.3.1 Fibre di Carbonio derivanti da PAN	64
3.3.2 Fibre di carbonio derivanti da pece	67
3.3.3 Fibre di carbonio derivanti da pece isotropa	68
3.3.4 Fibre di carbonio derivanti da pece mesofasica	69
3.3.4 Fibre di carbonio a basa di rayon	70
3.3.5 Proprietà termiche ed elettriche delle fibre di carbonio	71
3.3.6 Proprietà meccaniche delle fibre di carbonio	72
3.4 Materiali compositi	72
3.4.1 Materiali compositi cementizi con rinforzi a base carbonio	73
3.4.2 Effetto delle cariche di carbonio miste sulle prestazioni dei compositi	74
4 Metodi di dispersione e funzionalizzazione dei materiali a base carbonio	75
4.1 Tecniche di dispersione	75
4.1.1 Ultrasonicazione	75
4.2 Funzionalizzazione	76
4.2.1 Ossidazione superficiale	76
4.2.2 Funzionalizzazione non covalente	78
5 Materiali e metodi	79
5.1 Materiali	79
5.2 Caratterizzazione dei materiali carboniosi	79
5.2.1 Analisi termogravimetrica (TGA)	79
5.2.2 Spettroscopia Raman	81
5.3 Funzionalizzazione dei materiali carboniosi	83
5.4 Mix-design campioni cementizi	85
5.5 Mix-design compositi cementizi-materiali a base carbonio	87
5.6 Caratterizzazione dei compositi	88
5.6.1 Prova a flessione a tre punti	88
5.6.2 Prova a compressione	91
5.6.3 Caratterizzazione elettrica	91
6 Analisi dei risultati	95

6.1 Ossidazione termica dei materiali carboniosi.....	95
6.2 Spettroscopia Raman.....	98
6.3 Test Meccanici	99
6.3.1 Resistenza a flessione.....	99
6.3.2 Energia di frattura.....	101
6.3.3 Resistenza a compressione	102
6.4 Resistività elettrica	104
7 Conclusioni.....	106
Bibliografia	108

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1: Blocco di cemento armato che a causa della degradazione espone le armature ad attacchi chimici causando formazione di ruggine	11
Figura 2: Modalità propagazione delle onde: a) diretta, b) semi-indiretta, c) indiretta	15
Figura 3: Rilevazione tramite trasduttori piezoelettrici del danneggiamento [6].....	17
<i>Figura 4: Cemento Portland</i>	19
Figura 5: Rappresentazione schematica della produzione del Cemento Portland.....	20
Figura 6: Idratazione schematica del C ₃ S: subito dopo il mescolamento con acqua (A),.....	26
Figura 7: A) Andamento schematico del grado di idratazione dei silicati in funzione del tempo;	27
Figura 8: Rappresentazione schematica di come, a parità di cemento, il sistema con meno acqua risulti.....	28
Figura 9: Morfologia dei cristalli C-A-H	30
Figura 10: Andamento della resistenza a compressione dei diversi costituenti del cemento Portland in	31
Figura 11: Grafico dell'andamento dell'idratazione in relazione al tempo di reazione dei principali.....	32
Figura 12: Curva calorimetrica rappresentante la velocità di idratazione del cemento Portland in funzione.....	33
Figura 13: Immagine SEM di un grano C ₃ S. Si noti che il C-S-H non forma uno strato continuo intorno al	35
Figura 14: Immagini di due dimensioni di particelle di alite, idratate separatamente, prese in prossimità del picco di velocità di reazione. a) la dimensione originale delle particelle è di 38 micron, b) la dimensione originale delle particelle è di 6 micron. È possibile notare che lo spessore dello strato di prodotti dopo l'idratazione intorno ai grani piccoli è molto maggiore di quello intorno ai grani grandi.	37
Figura 15: Struttura cristallina della Tobemorite e della Jennite [46].....	38
Figura 16: Rappresentazione schematica dei pori capillari e dei pori del gel.....	40
Figura 17: Curve di resistenza e di porosità per la preparazione del cemento a temperatura ambiente [8].....	42
Figura 18: Struttura del grafene	44
Figura 19: Tecniche di sintesi del grafene	44
Figura 20: Esfoliazione meccanica del grafene.....	45

Figura 21: Esfoliazione meccanica in fase liquida.....	47
Figura 22: a) Dispersione nello spazio k delle bande di energia del grafene, b) Rappresentazione bidimensionale della banda di valenza (banda π) e di conduzione (banda π^*) del grafene. Le due bande sono degeneri in corrispondenza dei 6 punti K e K' (punti di Dirac), c) L'ingrandimento evidenzia il cono di Dirac. [53].....	49
Figura 23: Effetto dei difetti sulla resistenza a trazione del grafene.	50
Figura 24: Schema che mostra come un foglio esagonale di grafene viene arrotolato per formare una CNT con	51
Figura 25: Struttura schematica dei SWCNT e dei MWCNT.....	52
Figura 26: A sinistra i tre modelli di strutture di SWCNTs con diversa chiralità, A destra la vista trasversale della comune struttura di tubi concentrici di MWCNTs (a) e del raro modello a pergamena (b).....	53
Figura 27: Schema dello strumento per la produzione di nanotubi di carbonio con l'arco elettrico [63].	54
Figura 28: Ablazione laser [65].....	55
Figura 29: Meccanismi di crescita per i CNT: (a) meccanismo di crescita sulla punta, (b) meccanismo di crescita alla base [63].	56
Figura 30: Apparato per crescita di CNT mediante CVD [66].	57
Figura 31 : Schema apparato per CVD assistita da plasma [69].....	57
Figura 32: Schema dei reattori con possibile separazione del prodotto liquido prima della sintesi dei CNT [63].	58
Figura 33: Schema solare beam deposition.....	60
Figura 34: struttura del PAN	64
Figura 35: Wet spinning delle fibre di carbonio a base di PAN	65
Figura 36: Produzione delle Fibre di carbonio a base di PAN.....	66
Figura 37: Carbonizzazione delle fibre di carbonio a base di PAN	67
Figura 38: apparato per la centrifugazione.....	68
Figura 39: struttura lamellare della mesofase	69
Figura 40: Struttura dei pori per le fibre di carbonio attivate derivanti da rayon e quelle derivanti da carbonio	71
Figura 41: Relazione fra la resistività elettrica e la conducibilità termica delle fibre di carbonio derivanti da.....	71
Figura 42: Proprietà meccaniche delle fibre di carbonio	72

Figura 43: Diagramma schematico con i possibili gruppi superficiali contenenti ossigeno su uno strato	76
Figura 44: Strumento per analisi TGA.....	80
Figura 45: Esempio di curva TGA.....	81
Figura 46: Confronto tra i fenomeni di spettroscopia IR e Raman.....	82
Figura 47: Grafene, nanotubi di carbonio e fibre di carbonio dopo funzionalizzazione.....	85
Figura 48: Stampo riempito con la pasta di cemento dopo la miscelazione con l'acqua.....	86
Figura 49: Schema del processo di maturazione in forno dei materiali cementizi.....	87
Figura 50: A sx procedimento per intagliare i provini prima di effettuare la prova a flessione in CMOD con.....	89
Figura 51: Geometria del provino utilizzato per la prova di resistenza alla flessione con le rispettive dimensioni e intaglio.....	89
Figura 52: Posizionamento estensimetro.....	90
Figura 53: Prova a compressione	91
Figura 54: Strumento utilizzato per la valutazione della resistività elettrica.....	92
Figura 55: Area del campione di cemento interessata dal flusso di corrente per il calcolo della resistività	92
Figura 56: Segmento circolare	94
Figura 57. Analisi TGA dei campioni GNPs funzionalizzati e sonicati per tempi differenti. .	96
Figura 58: Analisi TGA dei CNTs.....	97
Figura 59: Analisi TGA delle CFs.....	97
Figura 60: Andamento del rapportoID/IG in funzione del tempo di funzionalizzazione dei GNPs	98
Figura 61: Risultati prova a flessione.....	100
Figura 62: Fracture energy misurata durante la prova a flessione	102
Figura 63: Risultati prova a compressione.....	103
Figura 64: Risultati test elettrici	105

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1: Componenti principali del cemento Portland.....	24
Tabella 2: Composizione media del Clinker [18]	24
Tabella 3: Principali reazioni di idratazione del cemento Portland	25
Tabella 4: Confronto tre le diverse tecniche di sintesi dei CNT	59
Tabella 5: Differenti tempi di funzionalizzazione per i campioni contenenti GNPs	83
Tabella 6: Quantitativo di additivi in grammi nei campioni contenenti cariche di carbonio miste	88
Tabella 7: Stress massimo sopportato dai campioni prima della rottura durante prova a flessione	99
Tabella 8: Fracture energy compositi misurata durante la prova a flessione	101
Tabella 9: Sforzo di compressione massimo dei compositi	102
Tabella 10: Valori di resistività elettrica dei diversi compositi	104

Abstract

Structural monitoring is becoming increasingly important in engineering, where the aim is to be able to intervene in a timely manner to prevent damage that may endanger the environment and civil structures. Effective monitoring tools, especially in areas with a high seismic risk, can make it possible to assess the working conditions of monitored structures and identify any anomalies in their behaviour due to incipient damage. Traditional sensors can only be applied at a limited number of points, providing partial information for the subsequent diagnostic phase. Recent studies have shown that the addition of carbon-based materials within a cement matrix can give rise to composite materials capable of diagnosing their state of deformation and tension as well as improving certain mechanical properties. The present work concerns the study of new self-sensing composite materials with improved mechanical and electrical properties. Cement-based composite materials were produced with the addition of graphene, carbon nanotubes and carbon fibres. The carbon materials before being mixed with cement were subjected to an acid functionalisation process in order to investigate possible improvements in the interaction with the cement matrix due to the formation of oxygen groups on the surface of the different additives. The functionalisation process is exploited to achieve a better dispersion of the charges within the cementitious composites in order to obtain an improvement in the mechanical properties and the formation of a network that increases the electrical conductivity. By exploiting the functionalisation process, it was possible to obtain cementitious composites that had a marked improvement in the response to mechanical stress and a reduction in electrical resistivity. In particular, by exploiting the combined effect of different charges within the same composite, it was possible to obtain an increase in flexural strength of 80%, and a substantial increase in fracture energy. The ability to self-diagnose is achieved by correlating the change in deformation of the composite with the change in electrical properties. Through the measurement of these electrical characteristics, the performance and working conditions of the element can then be monitored. These new sensors can transform the structures themselves into widespread sensors.

1 Introduzione

Il monitoraggio strutturale sta acquistando una rilevanza sempre crescente nell'ingegneria civile ed in quella industriale. Le soluzioni attualmente offerte dal mercato per il monitoraggio delle strutture hanno in alcuni casi elevati costi e poca affidabilità, pertanto la ricerca in questo settore è ancora molto attiva ed aperta. La soluzione ai problemi di affidabilità risiede nella capacità di prevedere con soddisfacente precisione lo stato di sollecitazione e di deformazione interni alla struttura, in maniera da poter correlare tali parametri con l'eventuale insorgenza e propagazione del danno strutturale. Efficaci strumenti di controllo possono permettere di valutare nelle strutture monitorate le condizioni di lavoro ed individuare eventuali anomalie di comportamento dovute a danneggiamenti incipienti. I sensori tradizionali possono essere applicati solo in un numero ristretto di punti fornendo un'informazione parziale per la successiva fase di diagnosi. Studi recenti hanno mostrato come l'aggiunta di opportuni materiali conduttivi all'interno di una matrice cementizia possa dare origine a materiali compositi capaci di diagnosticare il proprio stato di deformazione e di tensione.

Il presente lavoro riguarda la realizzazione di materiali compositi cementizi con incrementate proprietà meccaniche e ridotta resistività elettrica rispetto al materiale vergine per la realizzazione di sensori. Questi compositi sono stati ottenuti additivando al cemento materiali a base di carbonio. In particolare sono stati realizzati compositi cementizi con opportune quantità di nanotubi di carboni, grafene e fibre di carbonio. Proprietà meccaniche come la resistenza a compressione e a flessione o la tenacità possono aumentare significativamente quando vengono aggiunte quantità basse di questo tipo di rinforzi. Tale effetto è una conseguenza della combinazione di una migliore nucleazione degli idrati di cemento e della prevenzione della propagazione delle cricche. Il miglioramento delle proprietà del cemento può essere ottenuto solo se gli additivi sono ben dispersi nella matrice, ovvero se questi rimangono dispersi durante l'intero processo di preparazione della pasta di cemento e di presa. Per garantire una dispersione stabile ed una migliore interazione con la matrice cementizia i materiali carboniosi sono stati funzionalizzati prima di essere introdotti come additivi nella pasta cementizia. Inoltre questi materiali a base carbonio presentano valori elevati di conducibilità elettrica, pertanto possono determinare una diminuzione della resistività elettrica del cemento grazie alla formazione di network conduttivi. L'accoppiamento di elevate proprietà meccaniche con conduttività elettrica accettabile potrebbe portare alla creazione di materiali strutturali auto-monitoranti, che rappresenterebbero punto di svolta nella gestione della sicurezza dei materiali strutturali.

1.1 Durabilità dei materiali da costruzione

Un aspetto molto importante, che deve necessariamente essere preso in considerazione durante la fase di progettazione di una miscela di un materiale da costruzione (definita tecnicamente come mix design), è la durabilità del materiale cementizio. La prevenzione del degrado e l'aumento della durabilità di strutture in calcestruzzo e calcestruzzo armato, sono ambiti di ricerca che stanno assumendo negli ultimi anni un crescente interesse nella scienza dei materiali cementizi [1]. Non bisogna mai dimenticare che da questo tipo di materiali, frequentemente dipendono strutture imponenti, sottoposte a sforzi elevati e a cicli di fatica per tempi estremamente prolungati. Il tipico ciclo di vita di una struttura ingegneristica civile è di 50 anni o più, è stato stimato che i costi per la manutenzione ed il recupero ammontano al 45% del costo totale della struttura. Di conseguenza sono fondamentali controlli periodici ed interventi di manutenzione delle strutture, che, però, spesso comportano costi proibitivi, sia in termini economici che di impatto ambientale. La durabilità di un cemento è la sua capacità di resistere nel tempo ad azioni aggressive provenienti dall'ambiente circostante.



Figura 1: Blocco di cemento armato che a causa della degradazione espone le armature ad attacchi chimici causando formazione di ruggine

In generale esistono due tipi di attacchi che il materiale può subire:

Chimico: Possono avvenire diversi tipi di aggressioni chimiche delle nature più disparate. Ad esempio ioni magnesio ed ammonio (Rispettivamente Mg^{++} e NH^{4+}) sono i principali agenti di decalcificazione, un processo che abbassa le prestazioni meccaniche a compressione del cemento. Un tipo di attacco molto pericoloso è quello causato dai solfati, soprattutto quando questi agiscono attraverso le piogge acide [1]. Questi fenomeni aggressivi hanno come diretta conseguenza lo sfaldamento delle strutture creando fessure e distacco di materiale.

Fisico: La maggior parte di questa tipologia di danneggiamenti del materiale cementizio è dovuto ai cicli di riscaldamento e raffreddamento che la struttura subisce. Spesso sono i cambi repentini di temperatura a determinare i danni maggiori soprattutto in questo genere di sostanze, che sono miscele di minerali di natura diversa: non è impensabile che abbiano coefficienti di dilatazione termica differenti l'uno dall'altro e che quindi possano nascere tensioni tra i cristalli che compongono la matrice cementizia causando rigonfiamento e sfaldamento delle strutture. Altri problemi causati dalla temperatura agiscono in combinazione con le infiltrazioni acquose. In inverno, infatti, le porosità della microstruttura cementizia che si riempiono di acqua, possono allargarsi attraverso il processo di congelamento del liquido, che può portare alla formazione di una cricca o aiutare la propagazione, di quelle già presenti, attraverso il manufatto [1]. Urti, erosioni, esplosioni ed abrasioni sono altri processi di danneggiamento a cui può essere sottoposta una struttura a base di cemento. Ad esempio, i sismi sono una possibilità di danneggiamento, così come vari tipi di assestamenti strutturali.

1.2 Monitoraggio strutturale

L'obiettivo del monitoraggio strutturale per le strutture civili non consiste solo nell'identificazione di danni improvvisi o progressivi ma anche nel prevedere le prestazioni delle stesse, nelle condizioni di esercizio, o soggette a particolari condizioni ambientali [2]. Un sistema di monitoraggio è costituito da più sensori per poter rilevare la risposta strutturale alle sollecitazioni. Lo scopo di un simile sistema non è solo la valutazione della resistenza di un edificio: anche il controllo della funzionalità della struttura nelle condizioni di esercizio rappresenta un aspetto di grande interesse, sia per l'adeguamento sismico, sia per il rinforzo di strutture critiche o strategiche. Pertanto, il monitoraggio strutturale coinvolge un gran numero di aspetti nel campo dell'ingegneria civile come ad esempio il progetto (attraverso le tecniche di model updating), la valutazione del danno, la manutenzione e il rinforzo di strutture esistenti. Una tipica struttura dei sistemi di monitoraggio è basata su sensori periferici direttamente connessi ad un sistema di acquisizione dati centralizzato. Il ruolo di tale sistema è quello di raccogliere, conservare ed elaborare questi dati. Tuttavia, all'aumentare del numero di sensori, una elevata quantità di misure viene convogliata verso il sistema di acquisizione ed esso può, quindi, sovraccaricarsi, soprattutto nel caso in cui esso debba analizzare i dati ai fini dell'identificazione del danno: i relativi algoritmi, infatti, sono particolarmente onerosi da un punto di vista computazionale. Un ulteriore limite di questo tipo di sistema di monitoraggio risiede negli elevati costi di installazione e manutenzione. Il monitoraggio strutturale può

fornire utili strumenti per approfondire la conoscenza sia delle problematiche strutturali sia di quelle di tipo geotecnico. I progressi nel campo della comunicazione consentono un monitoraggio in tempo reale delle strutture. I dati possono essere elaborati per individuare eventuali anomalie presenti o per valutazioni a lungo termine. Per monitoraggio strutturale o anche structural health monitoring (SHM) si intende l'attivazione delle strutture in maniera da poter facilmente diagnosticare eventuali carenze strutturali incipienti ed intervenire tempestivamente ed in modo appropriato [3]. Un buon SHM permette inoltre di abbassare in larga misura buona parte dei costi di manutenzione, a volte molto onerosi, considerando che la complessa programmazione delle ispezioni e dei diversi interventi da effettuare coinvolge un enorme dispendio di risorse quali: personale, tempo e materiale. Le tecniche tradizionali, per realizzare il monitoraggio delle strutture sono quelle di tipo non distruttivo, non destructing testing (NDT), tra le quali è opportuno citare gli ultrasuoni, l'emissione acustica, il metodo radiografico e la tomografia. In tutti questi casi i sensori vengono applicati esternamente, questo rappresenta una forte limitazione in quanto non si può compiere un controllo periodico sistematico, ma è possibile fare delle misure solamente quando c'è una certa necessità, non permettendo, quindi, un monitoraggio continuo [2] [3]. Più recentemente sono state introdotte delle tecniche innovative che prevedono invece l'inserimento di sensori all'interno della struttura tale da renderla capace di fornire essa stessa tutte le informazioni necessarie alla definizione del proprio stato di sollecitazione e deformazione. Tra questi metodi innovativi di grande interesse è di trasduttori piezoelettrici.

Il lavoro svolto in questo studio si è focalizzato sulla realizzazione di materiali compositi cementizi che possano comportarsi come dei sensori piezoresistivi. La realizzazione di questi materiali compositi è stata effettuata additivando alle matrici cementizie materiali carboniosi, che potessero abbatterne la resistività elettrica ed al contempo determinare un miglioramento delle proprietà meccaniche.

1.3 Tecniche NDT tradizionali nell'ingegneria civile

Nel suo significato più generale, il termine NDT sta a significare l'analisi di un determinato componente o struttura senza che la misurazione possa alterarlo o in qualche modo danneggiarlo [4]. La definizione standard industriale che si fa riferimento alle tecniche NDT è più restrittiva ed indica, invece, l'insieme delle indagini volte a determinare la qualità di un materiale o di una struttura per valutarne l'adattabilità ad uno scopo specifico. I parametri fisici esaminati più frequentemente dalle tecniche NDT includono difetti superficiali e sottosuperficiali, struttura esterna, interna e microstruttura dei materiali. Se si vuole inquadrare le

tecniche più comuni adottate per effettuare controlli di natura non distruttiva su materiali e strutture tipiche dell'ingegneria civile si potrebbero individuare tre tecniche principali:

- Tecnica ad Ultrasuoni:

- Emissioni acustiche;

- Radiografia

1.3.1 Tecnica ad Ultrasuoni

Gli ultrasuoni sono onde elastiche vibrazionali che, nel campo delle applicazioni tradizionali degli esami non distruttivi relativi ai materiali compositi, possiedono frequenza compresa tra 1 e 10 MHz, ma che possono raggiungere, in determinate condizioni operative, valori dai 20 KHz ad oltre i 200 MHz. Queste onde che attraversano facilmente i materiali possono essere di tipo trasversale e di tipo longitudinale. La capacità di penetrazione delle onde è inversamente proporzionale alla loro frequenza, che a sua volta è rapportata alla lunghezza d'onda dalla seguente relazione:

$$\lambda = \frac{C_1}{f} \quad (1.1)$$

dove C_1 è la velocità con cui viaggia l'onda all'interno del mezzo. La velocità è funzione delle proprietà elastiche del materiale e quindi per una data frequenza la lunghezza d'onda varia a seconda del tipo di materiale [5]. Le modalità con cui vengono fatte propagare le onde all'interno di un particolare materiale possono essere le seguenti: diretta, semi-indiretta, indiretta, come viene riportato in Figura 2.

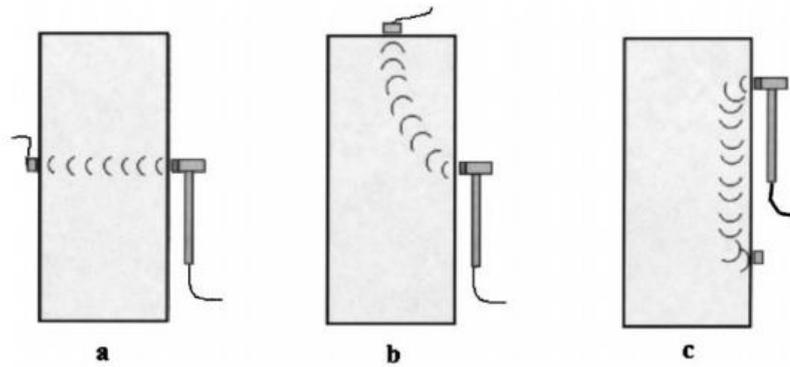


Figura 2: Modalità propagazione delle onde: a) diretta, b) semi-indiretta, c) indiretta

Quando il fascio incontra un difetto può essere riflesso, assorbito, deviato o diffratto. Tale comportamento segue le leggi che regolano i fenomeni di propagazione delle onde. Le onde riflesse possiedono la stessa frequenza di quelle incidenti, ma sono sfasate rispetto ad esse, anche in funzione del cammino percorso, ovvero in funzione della distanza del trasduttore dai vari punti della superficie dell'ostacolo. Analogamente, avviene lo stesso per le onde diffratte. Una volta assorbita l'energia delle onde incidenti il difetto vibra emettendo a sua volta onde elastiche. Pertanto, il segnale di ritorno al trasduttore è molto complesso, perché è il risultante della sommatoria di molte onde con stessa frequenza, ma sfasate, e di altre onde di frequenza diversa, pure sfasate fra loro. Tale segnale contiene tutte le informazioni sulle caratteristiche dimensionali, geometriche e sulla natura dell'ostacolo rilevato dal fascio d'ultrasuoni incidenti. Il fenomeno fisico della piezoelettricità o magnetostrizione, che è stato sfruttato per generare l'onda, è reversibile. Ne deriva che lo stesso cristallo capace di emettere ultrasuoni, può generare un segnale elettrico o magnetico, quando venga investito da un fascio d'onde elastiche. Perciò, quando l'onda riflessa od emessa dall'ostacolo ritorna alla sonda che l'ha generata, darà un segnale elettrico che, opportunamente amplificato e filtrato, potrà essere visualizzato sul quadrante dell'oscilloscopi, di cui sono solitamente dotati gli strumenti rivelatori d'ultrasuoni. [5] Questa metodologia presenta delle limitazioni legate alla variabilità di valori che si possono ottenere, a causa dell'estrema varietà mineralogica, tipologica e tecnologica riscontrabile nelle diverse strutture. Un'ulteriore causa di errore nella rilevazione è legata alla possibile alterazione della misura indotta dalla presenza di alte percentuali di umidità nel materiale. Tali cause consentono quindi solo una valutazione di tipo qualitativo dei parametri meccanici: notevoli errori possono essere infatti compiuti qualora si pretenda di utilizzare le sole misure soniche per una valutazione quantitativa di detti parametri.

1.3.2 Emissioni acustiche

Il metodo dell'emissione acustica tra le tecniche NDT tradizionali è sicuramente, una delle più utilizzate soprattutto campo dei materiali compositi. Per emissione acustica (AE) si intende il rilascio di energia, sotto forma di onde elastiche, all'interno di un materiale sottoposto ad una qualche forma di stress esterno. Le sorgenti di queste emissioni si originano al variare del campo di stress all'interno del materiale, che è correlato ai processi di deformazione, crescita delle crepe, movimento delle lussazioni. L'AE (acoustic emission) solitamente è un fenomeno transitorio che si verifica come conseguenza di eventi di discreta intensità. Le emissioni acustiche diventano quindi degli indicatori di tutto quello che avviene all'interno del materiale, dalla rottura dei legami atomici fino a difetti strutturali macroscopici. Di conseguenza il monitoraggio delle AE prodotte da una struttura, può permettere di sapere come il danno si accumula nel materiale e prevederne la rottura. La tecnica consiste nell'applicare uno o più sensori piezoelettrici alla struttura da monitorare e nell'analizzare i segnali elettrici rilevati mediante sistemi computerizzati. Tali sensori piezoelettrici convertono appunto lo spostamento superficiale in un segnale elettrico che è successivamente amplificato e permette di conteggiare il numero di pulsazioni amplificate che superano un certo valore limite e la quantità di energia rilasciata. Uno degli svantaggi di questa tecnica è certamente il fatto che con essa non si è assolutamente in grado di determinare le dimensioni del difetto.

1.3.3 Radiografia

Il principio di funzionamento di tale tecnica si basa sull'alterazione che le radiazioni elettromagnetiche subiscono quando incontrano un difetto nel loro percorso all'interno del materiale. Quando un fascio di onde elettromagnetiche fortemente penetranti, cioè di elevatissima energia fotonica (elevata frequenza) e fortemente ionizzanti (raggi X o raggi γ), passa attraverso un oggetto, viene assorbito, ovvero attenuato. Tale assorbimento avviene in funzione dello spessore e della densità della materia attraversata. I raggi X passati e diversamente attenuati vanno a colpire una lastra fotografica posizionata dietro l'oggetto da esaminare. Dopo lo sviluppo fotografico la lastra annerirà nelle varie zone, in maniera più o meno intensa in funzione della dose di radiazione ricevuta. Pertanto, se nell'oggetto esaminato esistono difetti quali cavità, fessure, grosse inclusioni meno assorbenti della matrice o discontinuità del materiale più denso e quindi più assorbente, sulla lastra appariranno macchie

più scure o più chiare, con intensità proporzionale allo spessore del difetto. Nel caso di radioscopie in continuo, lo schermo si illuminerà più o meno intensamente a seconda della dose di radiazione ricevuta, dunque darà la stessa immagine, ma in positivo rispetto alla radiografia. L'analisi dei raggi X risulta utile per analizzare geometria semplice, la cui proiezione dà luogo a sfondi omogenei in cui ogni piccola variazione dell'intensità dell'oscuramento è facilmente osservabile, diventa di difficile applicazione quando la geometria dei pezzi diventa complessa in quanto l'interpretazione dei risultati può dar luogo ad ambiguità; inoltre tale tecnica non permette di rilevare la profondità del difetto osservato, se non con due proiezioni ortogonali fra loro.

1.4 Tecniche NDT innovative

Le tecniche d'indagine innovative prevedono l'utilizzo di particolari sensori posti internamente alla struttura e non esternamente come per le tecniche tradizionali. In questo modo si riesce ad ottenere delle strutture intelligenti, ovvero, strutture che hanno un'elevata capacità di auto-diagnosi. Queste strutture sono composte, generalmente, da una rete di sensori e da capacità di controllo in tempo reale. Tra le tecniche più utilizzate ci vi è quella che prevede l'utilizzo di trasduttori piezoelettrici, quest'ultimi utilizzati, come abbiamo visto, anche nelle tecniche tradizionali come gli ultrasuoni e l'emissione acustica solo che nel caso delle tecniche innovative sono inseriti all'interno della struttura.

1.4.1 I piezoelettrici

In questo caso le deformazioni o vibrazioni di una struttura vengono registrate da questi trasduttori e convertita in un segnale elettrico opportunamente elaborato. Un esempio di tale applicazione è riportato in figura 3.

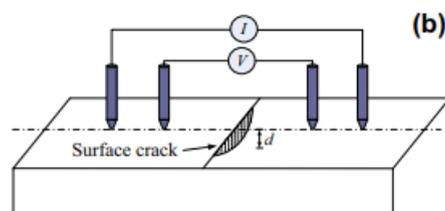


Figura 3: Rilevazione tramite trasduttori piezoelettrici del danneggiamento [6]

Attraverso particolari apparecchiature è possibile elaborare i segnali elettrici e in questo modo localizzare eventuali danni o sforzi di trazione o compressione che possano compromettere

l'integrità del materiale. L'entità del danno può essere valutata attraverso il parametro dato dalla relazione seguente:

$$RMSD(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (M_i^1 - M_i^0)^2}{\sum_{i=1}^N (M_i^0)^2}} * 100 \quad (1.2)$$

Tale parametro prende il nome di root-mean-square-deviation dove M_i^0 e M_i^1 rappresentano la conduttanza del materiale all'inizio e dopo il danneggiamento. Finora, monitoraggi di questo tipo venivano utilizzati per i metalli. Tutta via studi hanno dimostrato la capacità di rilevamento dei danni in materiali compositi cementizi contenenti materiali carboniosi che agiscono come mezzo conduttivo. L'impedenza e la resistenza elettrica aumentano con la gravità del danno. La conduzione dell'elettricità all'interno dei compositi cementizi si basa principalmente sul flusso di ioni, il che rende tale fenomeno altamente dipendente dal contenuto di umidità nella matrice di cemento tecnologia. L'altra difficoltà riscontrata nell'estendere questo tipo di misurazione ai compositi di cemento è la presenza di micro-fessure sulla superficie dei campioni di composito cementizi. Questo studio analizza la realizzazione di materiali compositi cementizi che possano permettere di valutare l'entità del danno e il comportamento strutturale complessivo. La bassissima conducibilità elettrica dei compositi di cemento è notevolmente migliorata dall'aggiunta di nanoplatelets di grafene, nanotubi di carbonio e fibre di carbonio. L'uso di fibre di carbonio e di nanotubi di carbonio è riportato in letteratura come metodo per aumentare la conducibilità elettrica dei compositi di cemento. Tuttavia, l'agglomerazione dei materiali carboniosi conduttivi rende questo effetto meno efficiente dal punto di vista della realizzazione di materiali auto-sensorizzati. Pertanto, viene proposto un metodo di funzionalizzazione dei materiali carboniosi che possa migliorare la diffusione e l'interazione di questi con la matrice cementizia.

2 Il Cemento: produzione e proprietà



Figura 4: Cemento Portland

Un cemento, sulla base della norma europea EN 197-1, è definito come *"un legante idraulico, cioè un materiale inorganico finemente macinato che, quando viene mescolato con acqua, forma una pasta che si fissa e indurisce per mezzo di reazioni e processi di idratazione e che, dopo l'indurimento, mantiene la sua resistenza e stabilità anche sotto l'acqua"*[7]. Il cemento Portland è il tipo di cemento più diffuso, rappresentando di gran lunga la quota più alta della produzione globale di cemento annuale, che è stata stimata a $1,7 \times 10^9$ t/anno nel 2004 [9]. Viene impiegato prevalentemente nel campo delle costruzioni come legante nella produzione di calcestruzzo anche grazie al suo basso costo e all'alta disponibilità delle materie prime costituenti, principalmente calcare, argilla e sabbia, con una piccola aggiunta di gesso [10]. Dopo i cementi Portland, i cementi alluminati di calcio (CAC) rappresentano la seconda classe più importante di cementi, anche se il loro consumo annuale è ancora tre ordini di grandezza inferiore a quello dei formatori e presentano una gamma molto più ampia di composizioni possibili. Il loro nome è dovuto al loro contenuto di fasi reattive di alluminato di calcio, principalmente alluminato monocalcico, e sono principalmente utilizzati (80% del consumo) nei refrattari colabili e nelle malte a secco per applicazioni speciali di costruzione. Tuttavia, sono quattro volte più costosi del cemento Portland.

2.1 Produzione cemento Portland

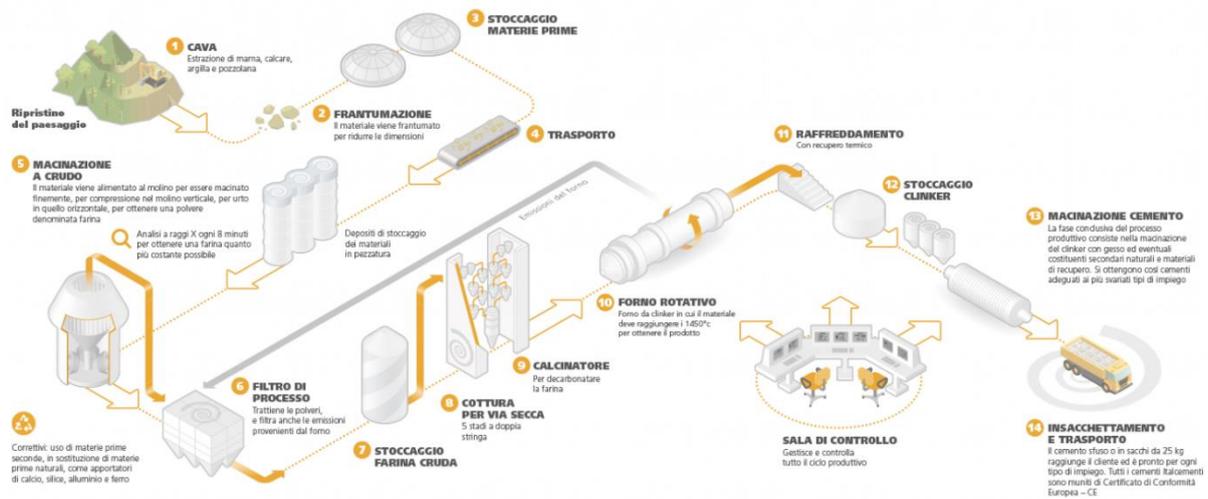


Figura 5: Rappresentazione schematica della produzione del Cemento Portland

Il cemento Portland è un legante idraulico costituito da una miscela di clinker e di gesso biidrato, o più raramente, di anidrite naturale e si presenta come una polvere fine, di colore grigio o bianco. Il cemento Portland può essere mescolato con pozzolana oppure con loppa d'alto forno per ottenere rispettivamente il cemento pozzolanico e quello d'alto forno [11]. Il clinker è una miscela di silicato tricalcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), β -silicato bicalcico ($\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), alluminato tricalcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) e una soluzione solida ternaria indicata normalmente come $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Sono inoltre presenti diversi componenti minori come $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, CaO e MgO, oltre agli alcali, ai fosfati, ai fluoruri e ai solfati che formano, solitamente, soluzioni solide con i silicati e gli alluminati di calcio. Sono note più di 30 materie prime utilizzate per la produzione del cemento Portland, che possono essere suddivise in quattro categorie distinte: calcaree, silicee, argillose e ferrifere. Questi materiali vengono combinati chimicamente attraverso processi di pirolisi e sottoposti a successive operazioni di lavorazione meccanica per formare il prodotto finale. La fabbricazione del cemento prevede quattro diverse fasi: estrazione, preparazione delle materie prime, clinkerizzazione e preparazione del cemento [12]. La Figura 5 rappresenta schematicamente la linea di produzione del cemento:

1 Estrazione della materia prima: le materie prime vengono estratte dalla cava sotto forma di blocchi di dimensioni variabili che non eccedono normalmente il metro cubo. Una volta estratti, i blocchi vengono avviati ad un frantoio che ne riduce le dimensioni. La frantumazione, che

può variare per ogni singola unità produttiva, consiste nel sottoporre i blocchi delle materie prime a degli sforzi d'impatto, d'attrito, di taglio o di compressione. Le materie prime vengono trasportate, inizialmente, tramite pale gommate, mezzi cingolati, camion a benna e poi, dopo la macinazione, mediante nastri trasportatori, catene, elevatori e sistemi idraulici. La materia prima è costituita da una miscela di rocce composta per circa l'80% da calcare (che è principalmente composto da carbonato di calcio, CaCO_3 [13] e 20% di argilla o scisto, fonte di silice, allumina e Fe_2O_3).

2 Preparazione della materia prima: La seconda fase si avvia con l'omogeneizzazione, una serie di operazioni di miscelazione e macinazione per fornire un composto con proprietà chimiche e fisiche appropriate. Durante la macinazione le materie prime vengono introdotte in un mulino e sottoposte ad azioni meccaniche (urto, compressione, attrito), così da ottenere una polvere fine, detta farina cruda, che viene stoccata in silos. Le fasi di lavorazione della materia prima differiscono tra loro in base al processo utilizzato, a secco o a umido. Nel caso del processo a secco, infatti, l'argilla e il calcare vengono frantumati separatamente e poi immessi insieme in un mulino. Nel processo a umido, invece, l'argilla viene mescolata fino a formare una pasta in un washmill, cioè una vasca in cui l'argilla viene macinata in presenza di acqua e alla fine viene aggiunta la calce frantumata. In entrambi i casi, sono necessarie analisi di laboratorio per garantire, ed eventualmente regolare, la corretta quantità di tutti gli elementi. La seconda fase termina con la depolverazione, tecnica con la quale si cerca di eliminare le emissioni di polveri durante il trasporto della farina tramite l'uso di filtri a maniche o di elettrofiltri. Questa metodologia, fondamentale per la compatibilità ambientale delle unità produttive, è applicata anche durante altre fasi del processo produttivo (cottura e macinazione del cemento).

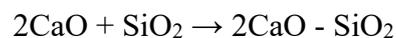
3 Clinkerizzazione: Il materiale finemente macinato viene essiccato, riscaldato all'interno di un forno rotante e poi nuovamente raffreddato. Questa serie di passaggi, a cui si fa riferimento come clinkering, costituisce la caratteristica principale del processo di fabbricazione di Portland. Trasforma la miscela grezza in clinker, costituita da noduli grigi, duri come il vetro e di forma sferica, con un diametro compreso tra 5 e 25 mm [14]. I moderni impianti di produzione del cemento possiedono un sistema preriscaldatore/precalcinatore (torre a cicloni oppure griglia Lepol) con lo scopo di preparare la farina dal punto di vista termico e chimico prima dell'introduzione del forno. La clinkerizzazione consiste, quindi, nell'essicare, nel disidratare e nel decarbonare parzialmente il materiale crudo andando a riutilizzare una parte del calore

trasportato dai gas provenienti dal forno rotante. La polvere viene poi introdotta all'interno del forno (forno cilindrico in metallo rivestito internamente da materiale refrattario) dove avvengono le reazioni chimiche che la trasformano in clinker. Durante la cottura, il forno ruota intorno al proprio asse. Durante questo movimento il materiale in cottura si trasforma dal suo stato iniziale fino a quello cosiddetto clinkerizzato alla temperatura di 1450 °C. Terminata la cottura, si procede al raffreddatore. Il clinker viene raffreddato mediante uno o più raffreddatori, fino a raggiungere temperature comprese tra 120 e 200°C. Per raffreddare il clinker si utilizza generalmente un flusso d'aria, che, spostandosi controcorrente rispetto al clinker, scambia calore. Questa fase permette al clinker di avere una struttura mineralogica e dimensionale appropriata. Questo processo determina l'abbassamento della temperatura del clinker, in modo da agevolarne la movimentazione, lo stoccaggio e permettere il recupero dell'aria calda per la precedente combustione.

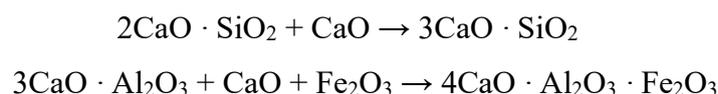
- Evaporazione dell'acqua libera (20°C - 100°C);
- Disidratazione (100°C - 430°C): formazione di ossidi di silicio, alluminio e ferro;
- Calcinazione (800°C - 1100°C): formazione di CaO, secondo la seguente reazione:



- Reazioni esotermiche (1100°C - 1300°C): formazione di fasi secondarie di silicato:



- Sinterizzazione e reazione all'interno del fuso (1300 - 1450 °C): formazione di silicati ternari e alluminati tetracalcici:



- Raffreddamento e cristallizzazione delle varie fasi minerali

4 Preparazione del cemento: Il clinker in uscita dal forno viene stoccato in un apposito silo che, da un lato, conferisce riserva all'impianto di macinazione del cemento in caso di fermata accidentale o programmata del forno e, dall'altro, evita al clinker il degrado chimico-fisico causato da uno stoccaggio prolungato all'aria aperta. Per ottenere il prodotto finale, il clinker viene mescolato con il gesso e macinato. Il sistema di macinazione è costituito dal mulino, dal separatore (che seleziona le particelle in rapporto alle loro dimensioni), dal filtro del mulino e, in alcuni impianti, dalla pressa a rulli, che svolge un'azione di pre-macinazione. La macinazione è un'operazione ad alto costo che consuma circa il 60% dell'energia elettrica totale coinvolta in una tipica cementeria. L'energia elettrica consumata nel processo di produzione del cemento convenzionale è dell'ordine di 110 kWh/tonnellata. Di questa, circa il 30% viene utilizzato per la preparazione delle materie prime, mentre circa il 40% viene investito per la macinazione finale. Il cemento finito viene pompato pneumaticamente in silos di stoccaggio da cui viene prelevato per essere imballato in sacchi di carta o per essere spedito in contenitori [15].

2.2 Idratazione del cemento portland

Per idratazione si intende la reazione di un composto anidro con l'acqua, che dà origine a un composto idratato. Nella chimica del cemento, quindi, l'idratazione consiste nella reazione del cemento non idratato con l'acqua, con conseguenti cambiamenti chimici e meccanici. Anche se un'idratazione parziale può avvenire in aria umida, l'idratazione completa si ottiene mescolando la polvere di cemento con una quantità sufficiente di acqua [16]. Quando il cemento viene mescolato con l'acqua, iniziano a verificarsi una serie di reazioni chimiche che causano la trasformazione da una pasta plastica lavorabile a un materiale duro e solido. Di conseguenza, la composizione del clinker influisce direttamente sulla trasformazione dell'intero materiale.

2.3 Composizione del clinker

La composizione chimica del clinker è solitamente espressa come percentuale in peso di ossidi. Gli ossidi più importanti nei clinker di cemento Portland sono CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Gli ossidi sono presenti nella struttura del clinker di cemento sotto forma di diversi minerali. Per semplicità, se assumiamo che il clinker contenga principalmente questi quattro ossidi principali, essi possono essere rappresentati semplicemente con le formule di Bogue. Secondo quest'ultima, CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SiO_2 sono indicati rispettivamente come C, A, F e S [17]. Tuttavia, possono essere presenti molti altri componenti minori, poiché l'argilla naturale contiene anche Na, K, Mg e altri ioni. In generale la massa del clinker del cemento Portland è deve essere costituita per almeno due terzi da silicati di calcio [$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$] e [$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$],

mentre il resto è costituito da fasi di clinker contenenti alluminio, ferro e altri composti. Il rapporto di massa (CaO)/(SiO₂) non deve essere inferiore a 2,0 e il contenuto di ossido di magnesio (MgO) non deve superare il 5,0 % in massa [18]. Nella Tabella 1 è descritta la composizione approssimativa del Cemento Portland [19].

Tabella 1: Componenti principali del cemento Portland

Componenti	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	SO₃	(K₂O, N₂O)
Peso (%)	21.9	6.9	3.9	63.0	2.5	1.7	1,4

La Tabella 2 invece riporta la composizione media del clinker espressa come percentuale in peso.

Tabella 2: Composizione media del Clinker [18]

Componenti	Formula	Notazione	Peso (%)
Alluminato Tricalcico	[3CaO Al ₂ O ₃]	C ₃ A	12
Ferroalluminato tetracalcico	[4CaO (Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃)]	C ₄ AF	8
Silicato Bicalcico	[2CaO SiO ₂]	C ₂ S	15
Silicato Tricalcico	[3CaO SiO ₂]	C ₃ S	61
Ossido di Sodio	[NaO ₂]	N	<2
Calcio Libero	[CaO]	C	1
Ossido di Magnesio	[MgO]	M	1,5

2.4 Reazioni Chimiche coinvolte nell'idratazione

L'idratazione del cemento Portland consiste in una serie di singole reazioni chimiche tra l'acqua e i principali componenti della polvere di cemento. Esse avvengono sia in parallelo che in successione. In generale, l'andamento dell'idratazione è influenzato principalmente dalla

composizione delle fasi, dalla finezza del cemento (cioè dalla superficie specifica e dalla distribuzione granulometrica), dalla quantità di acqua di impasto rispetto alla quantità di cemento (il cosiddetto rapporto acqua/cemento, w/c), dalla temperatura di stagionatura ed eventualmente dalla presenza di additivi chimici [20]. Data la complessità della composizione del cemento, è opportuno discutere brevemente l'idratazione dei singoli minerali. Le principali reazioni sono riportate nella Tabella 3.

Tabella 3: Principali reazioni di idratazione del cemento Portland

(Eq 1)	$2C_3S$	+	$6H_2O$		\rightarrow	$C_3S_2 \cdot 3H_2O$	C-S-H	+	$3Ca(OH)_2$
	Alite								Portlandite
(Eq 2)	$2C_2S$	+	$4H_2O$		\rightarrow	$C_3S_2 \cdot 3H_2O$	C-S-H	+	$3Ca(OH)_2$
	Belite								Portlandite
(Eq 3)	$2C_3A$	+	$21H$		\rightarrow	C_4AH_{13}		+	C_2AH_8
	Aluminate								
(Eq 4)	C_3A	+	$3CSH_2$	+	$26H$	\rightarrow	$C_6AS_3H_{32}$		
	Aluminate		Gypsum				Ettringite (AFt)		
(Eq 5)	$2C_3A$	+	$C_6AS_3H_{32}$	+	$4H$	\rightarrow	$3C_4ASH_{12}$		
	Aluminate		Ettringite (AFt)				AFm		
(Eq 6)	$3C_4AF$	+	$12CSH_2$	+	$110H$	\rightarrow	$2[C_6(A,F)SH_{32}]$	+	$2(A,F)H_3$
	Brownmillerite		Gypsum				Ettringite (AFt)		
(Eq 7)	$3C_4AF$	+	$2[C_6(A,F)SH_{32}]$			\rightarrow	$6[C_4(A,F)SH_{12}]$	+	$2(A,F)H_3$
	Brownmillerite		Ettringite (AFt)				AFm		

C₃S

Il componente principale del cemento Portland è il silicato tricalcico (C₃S). Esso, infatti, controlla in larga misura la resistenza e l'indurimento del cemento [21]. Durante l'idratazione del componente (Tabella 3 Eq. 1), si possono distinguere diverse fasi. Primo, il cosiddetto periodo di pre-induzione, della durata di pochi minuti: subito dopo il contatto con l'acqua, si verifica una rapida idratazione del C₃S. Quando il C₃S entra in contatto con l'acqua, infatti,

avviene una rapida dissoluzione degli ioni dalla superficie: Gli ioni O^{2-} entrano nella fase liquida come OH^- mentre gli ioni SiO_4^{2-} entrano come $HnSiO_{4(4-n)}$ appena dissociato. Di conseguenza, la carica positiva del Ca^{2+} che entra nella fase liquida è bilanciata dalle cariche negative degli ioni OH^- e degli ioni silicato. Poiché la velocità di dissoluzione del C_3S è superiore alla velocità di diffusione degli ioni dalla superficie, la fase liquida diventa rapidamente soprassatura rispetto all'idrato di calcio-silicato e un primo strato di prodotti C-S-H inizia a precipitare vicino alla superficie. Questa prima fase di reazione determina la formazione di un calore di idratazione relativamente elevato. Successivamente, il tasso di idratazione rallenta e poi aumenta, con il secondo picco principale di evoluzione del calore. Infine, il tasso di idratazione diminuisce nuovamente in quello che viene chiamato periodo di decelerazione [21]. In Figura 6 viene riportato uno schema del processo di idratazione del C_3S . Il C-S-H costituisce la fase legante principale e la sua formula chimica generale è $CaO - SiO_2 - H_2O_y$. Il prodotto secondario, $Ca(OH)_2$ (la cui nomenclatura è CH), si forma in quanto il rapporto CaO/SiO_2 nella fase di idrato di calcio è inferiore a quello del silicato tricalcico, ossia 3:1.

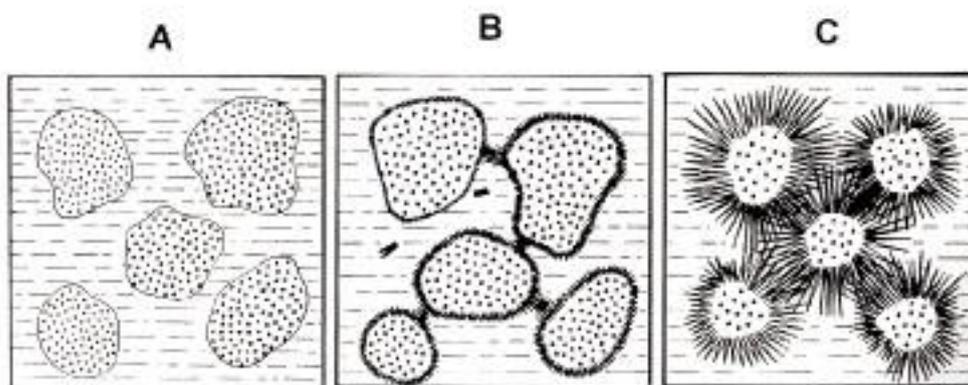


Figura 6: Idratazione schematica del C_3S : subito dopo il mescolamento con acqua (A), inizio della presa (B) e durante l'indurimento (C)

C_2S

Il secondo protagonista della reazione di idratazione è C_2S (Tabella 3 Eq. 2). Anche in questo caso è possibile distinguere diversi stadi di reazione. A un periodo di induzione prolungato, con un tasso di idratazione molto basso, segue una seconda fase di aumento graduale del tasso di idratazione, che rallenta nuovamente nel terzo periodo dell'idratazione [22].

Se il cemento fosse costituito da solo C_3S o C_2S si otterrebbe un perfetto parallelismo tra il decorso nel tempo della reazione chimica di idratazione (Figura 7 A) e quello dello sviluppo della resistenza meccanica (Figura 7 B). È possibile osservare che il C_3S , rispetto al C_2S , è più

rapido sia nel reagire con l'acqua sia nello sviluppare la corrispondente resistenza meccanica. Tuttavia, per entrambi i silicati si registrano una reazione di idratazione ed una resistenza meccanica trascurabili durante le prime ore, così come si registra per entrambi una resistenza meccanica elevata alle lunghissime stagionature (anni). In generale, in un cemento Portland la quantità di C_3S è molto maggiore rispetto a quella del C_2S (circa 3:1), salvo i casi eccezionali in cui le prestazioni a 1 e 28 giorni non sono così importanti (per esempio nelle dighe dove si caratterizza il calcestruzzo a 90 o 180 giorni) e nel contempo esistono altre esigenze (ridotto sviluppo di calore) per preferire un cemento con maggior contenuto in C_2S che non in C_3S .

In Figura 7 è riportata la percentuale di C_3S o C_2S che ha reagito con l'acqua in funzione del tempo. In entrambi i casi si formano due tipologie di prodotto: un silicato di calcio idrato e l'idrossido di calcio. In realtà il processo di idratazione avviene con una velocità minore se si tratta del C_2S , e maggiore se si tratta del C_3S . Inoltre, la quantità di calce prodotta per idratazione è maggiore se riferita all'idratazione del C_3S (30-40%) che non a quella del C_2S , meno ricco di calcio (10-15%). Tuttavia, la reazione chimica (Tabella 3 eq 1, eq 2), da sola, non è in grado di spiegare perché una pasta di C_3S o di C_2S (e quindi di cemento Portland) si trasforma gradualmente dalla iniziale massa plastica ad un materiale rigido e duro come una pietra. In realtà, tra i due prodotti della reazione, solo il C-S-H è determinante per l'indurimento, mentre la calce contribuisce in modo trascurabile a questo processo. Il C-S-H, prima di formare particelle diverse, assume una conformazione prevalentemente fibrosa [23]. Con il progredire della reazione le fibre di C-S-H formatesi sui granuli di C_3S o C_2S adiacenti, prima si toccano e poi si intrecciano tra loro.

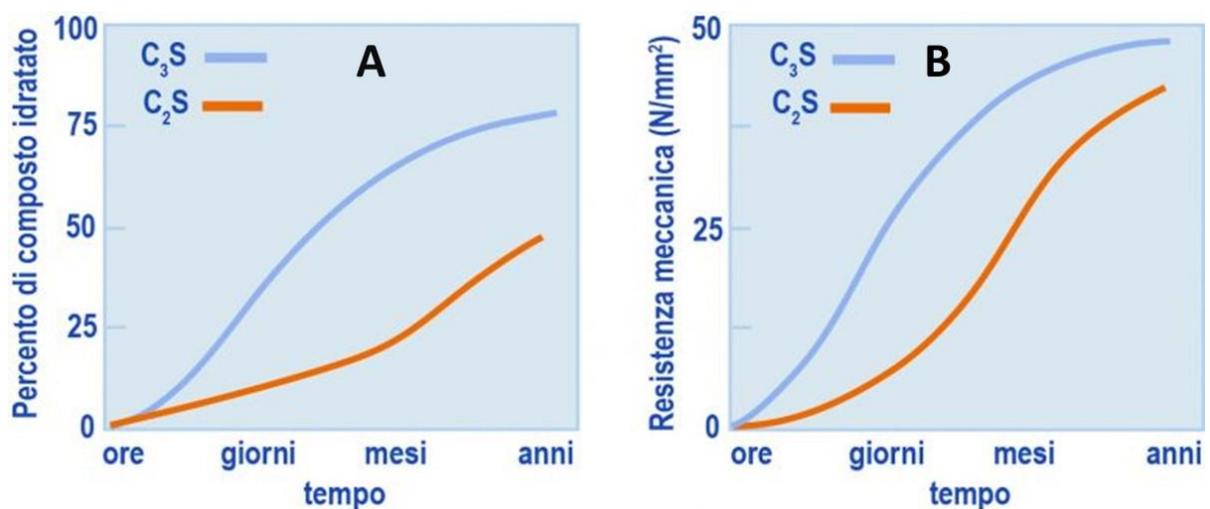


Figura 7: A) Andamento schematico del grado di idratazione dei silicati in funzione del tempo;
B) Andamento schematico della resistenza meccanica a compressione dei silicati [23]

Nella Figura 6 vengono schematicamente rappresentati tre stadi del processo di idratazione: subito dopo il mescolamento quando la reazione non è ancora sostanzialmente partita ed il sistema è relativamente fluido (A); l'inizio della presa quando le fibre cominciano a toccarsi tra loro ed il sistema perde la sua plasticità iniziale (B); l'indurimento in atto quando le fibre, allungatesi per la progressiva idratazione dei silicati, si intrecciano tra loro e provocano l'irrigidimento del sistema. Nel processo reale si ha la formazione tra le fibre di micro-cavità diffuse (denominate "pori capillari") che influiscono negativamente tanto sulla resistenza meccanica quanto sulla durabilità del materiale. Una maggiore porosità, infatti, determina una maggiore permeabilità, e quindi maggiore penetrabilità del sistema cementizio da parte degli agenti aggressivi. Per ridurre la porosità capillare, e quindi incrementare sia la resistenza meccanica sia la durabilità, si può: ridurre a parità di cemento (c) il quantitativo di acqua (a), oppure, a parità di acqua aumentare il quantitativo di cemento [23]. In entrambi i casi si riduce il rapporto a/c e quindi si predispone un intreccio più densificato delle fibre (Fig. 8)

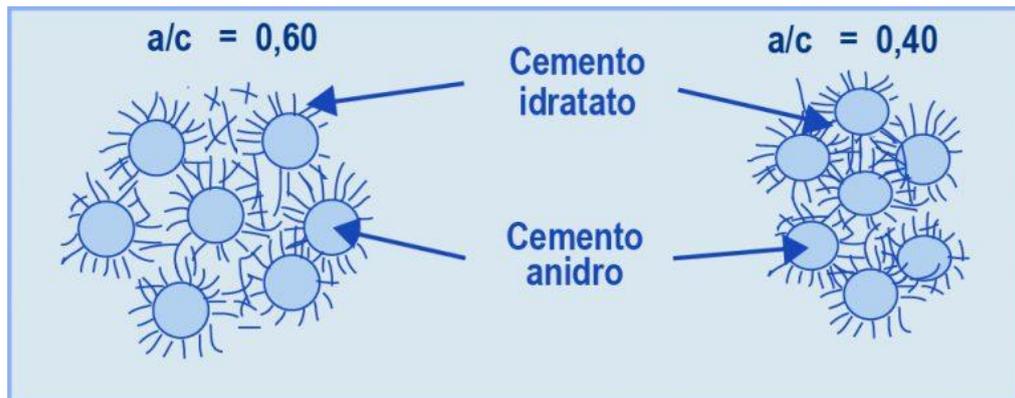


Figura 8: Rappresentazione schematica di come, a parità di cemento, il sistema con meno acqua risulti meno poroso [23].

C₃A

Il terzo componente coinvolto nella reazione di idratazione è l'alluminato tricalcico, la fase più reattiva del cemento. La natura dei prodotti che si possono ottenere dall'idratazione del C₃A dipende dalla presenza o dall'assenza di solfato di calcio. In assenza di solfato di calcio, il primo prodotto di idratazione del C₃A è un materiale simile a un gel che cresce sulla superficie del componente cementizio. Con il tempo, questo materiale si trasforma in cristalli esagonali corrispondenti alle fasi C₂AH₈ e C₄AH₁₃ (o C₄AH₁₉) (Tabella 3.3, Eq. 3). Questi prodotti si trasformano infine in C₃AH₆ cubico. C₂AH₈ e C₄AH₁₉, infatti, sono prodotti di idratazione

metastabili, mentre C_3AH_6 è l'unico idrato di alluminato di calcio stabile a temperatura ambiente [24]. La rapida precipitazione di piastrine esagonali causa una rapida presa, chiamata "flash set". Più alta è la temperatura di idratazione, maggiore è il tasso di conversione nel prodotto di idratazione più stabile. Inoltre, quando la temperatura è superiore a $80^\circ C$, il C_3AH_6 si forma direttamente dall'idratazione del C_3A . Per evitare la rapida presa della pasta, mantenendo un periodo di lavorabilità più lungo, il solfato di calcio viene aggiunto e macinato insieme al clinker. In presenza di solfato di calcio, infatti, l'ettringite è il principale prodotto di idratazione, con composizione $C_6AS_3H_{32}$ (3.3, Eq. 4). [25] L'ettringite è stabile finché i solfati sono ancora disponibili nel sistema. Una volta consumato il solfato di calcio, l'ettringite reagisce con il C_3A rimanente per formare AFm (Tabella 3.3, Eq. 5). Man mano che l'ettringite viene consumata gradualmente, inizia a formarsi anche l'alluminato di calcio esagonale idrato, C_4AH_1 . Può essere presente sotto forma di soluzione solida con C_4ASH_{12} o come cristalli separati [26].

C₄AF

È nota anche come brownmillerite ed è l'unica fase variabile a composizione non fissa nel cemento Portland ordinario. La brownmillerite rappresenta un'ampia famiglia di soluzioni solide $Ca_2(Al_yFe_{(2-y)})O_5$, dove i valori di y sono compresi tra 0 e 1,33 circa. Come in precedenza, l'idratazione dell'elemento cementizio è influenzata dalla presenza (o dall'assenza) di solfato di calcio. A contatto con l'acqua, se il solfato di calcio non è coinvolto, sulla superficie dei grani non idratati si formano rapidamente idrati metastabili $C(A,F)H$ (idrossi-AFm), che alla fine si trasformano in una fase stabile $C_3(A,F)H_6$. Si osserva generalmente che il rapporto Al/Fe del C_4AF originale è inferiore a quello dei prodotti della reazione con l'acqua [27].

La diminuzione di Al/Fe dei prodotti idrati può essere spiegata dalla formazione di un gel amorfo ricco di ferro o idrossido di ferro, come prodotto secondario della reazione [28].

In presenza di silicato di calcio, invece, i prodotti di idratazione del C_4AF sono simili a quelli del C_3A (Tabella 3.3, Eq. 6). Le velocità di reazione dei due componenti, tuttavia, differiscono tra loro. Il C_4AF , infatti, reagisce molto più lentamente del C_3A in presenza di gesso, cioè quest'ultimo ritarda l'idratazione del C_4AF in modo più efficiente rispetto al C_3A . In generale, la velocità di idratazione del C_4AF dipende dalla composizione della fase ferritica: maggiore è la quantità di Fe, minore è la velocità di idratazione [29]. In presenza di solfato di calcio, una fase AFt è il prodotto principale della reazione: In una successiva fase di reazione la fase AFt si converte in AFm, per reazione dell'eccesso di C_4AF con la fase solfo-alluminata (3.3, Eq. 7).

A differenza di quanto avviene per i silicati il C_4AF e soprattutto il C_3A reagiscono rapidamente con acqua senza tuttavia contribuire significativamente allo sviluppo della resistenza meccanica tranne per un rapido ma piccolo incremento durante le prime ore.

In sostanza alla rapida reazione degli alluminati con acqua (si accompagna una immediata perdita di plasticità (presa rapida), senza un rilevante incremento della resistenza meccanica. Ciò dipende dalla morfologia dei cristalli di C-A-H, come si può osservare in Figura 9, prevalentemente basata sulla presenza di lamine esagonali o cristalli cubici, e quindi poco favorevole, come avviene invece per i prodotti fibrosi C-S-H, allo sviluppo della resistenza meccanica [23].

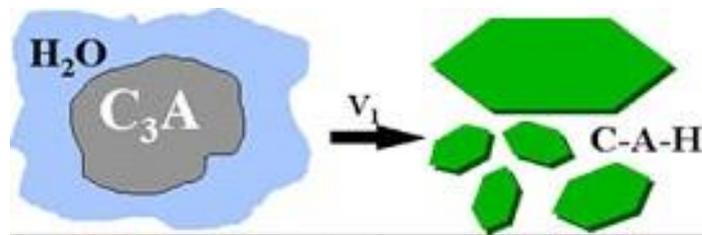


Figura 9: Morfologia dei cristalli C-A-H

GESSO

Per ovviare all'inconveniente della presa rapida (< 60 min) si ricorre all'aggiunta del gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) o dell'anidrite ($CaSO_4$) che hanno la specifica funzione di rallentare la velocità di idratazione degli alluminati rispetto a quella del processo. La presenza di gesso o anidrite, come regolatore della presa, modifica non solo la velocità di reazione degli alluminati, ma anche il prodotto della reazione: ettringite ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot H_32$) anziché C-A-H. L'ettringite, che si forma durante le prime ore di idratazione degli alluminati nel cemento, viene detta "primaria", per distinguerla da quella "secondaria", che si può formare successivamente in determinate circostanze [30]. La formazione di ettringite "primaria" ritarda l'idratazione degli alluminati (eliminando l'inconveniente della presa rapida ed instaurando la presa normale) in quanto si deposita sulla superficie del C_3A e del C_4AF in forma di pellicola impermeabile (in realtà un feltro fittissimo di fibre) ed impedisce temporaneamente il contatto dell'acqua con il C_3A e del C_4AF .

La quantità di gesso necessaria per regolare la presa del cemento è vincolata da un limite superiore (3.5% - 4% come SO_3 a seconda dei cementi, pari a circa 7-8% di gesso). Infatti, un

eccesso di gesso e di conseguenza, di ettringite comporterebbe fenomeni di fessurazione indesiderati, a causa dell'azione espansiva che si verifica insieme alla formazione di ettringite. Di fatto, la quantità di gesso effettivamente impiegata viene individuata sulla base di due fattori: da una parte occorre che il gesso ritardi sufficientemente la presa del cemento; dall'altra la morfologia fibrosa dell'ettringite contribuisce, molto più del C-A-H, allo sviluppo soprattutto iniziale della resistenza meccanica; pertanto la resistenza meccanica del cemento Portland è maggiore di quella del corrispondente clinker, purché l'aggiunta di gesso rimanga al di sotto dei vincoli percentuali sopra menzionati per impedire l'espansione che potrebbe poi avvenire nel calcestruzzo.

In Figura 10 vengono riportati i contributi dei diversi costituenti alla resistenza a compressione in funzione del tempo.

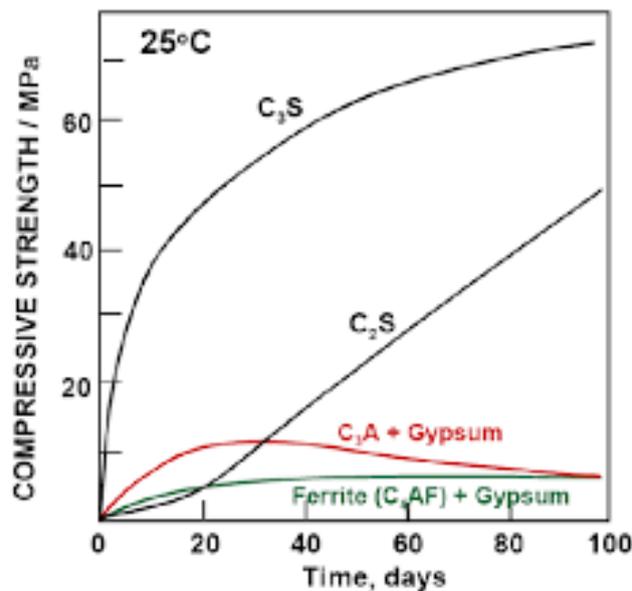


Figura 10: Andamento della resistenza a compressione dei diversi costituenti del cemento Portland in funzione del tempo

La cinetica dell'idratazione è stata ampiamente studiata, poiché determina lo sviluppo della microstruttura e quindi l'evoluzione delle proprietà del cemento, sia fresco che indurito. Complessivamente l'idratazione è una reazione di dissoluzione di un composto anidro che determina la precipitazione di fasi idrate, molto meno solubili. Al fine di ottenere un'idratazione completa, il clinker deve essere miscelato con una determinata quantità di acqua. Il contenuto iniziale di quest'ultima risulta particolarmente rilevante, perché controlla la porosità del cemento e determina le sue proprietà fisiche, come il modulo elastico, la resistenza meccanica

e il procedere dell'idratazione. Come indicato da MacLaren e White (2003) [31], generalmente il cemento contiene il 30-40% in massa di acqua, presente in tre forme:

- Acqua legata chimicamente nei prodotti di idratazione: comprende più del 90% dell'acqua del sistema.
- Acqua occupante i nanopori del C-S-H
- Acqua presente nella porosità capillare: la quantità di quest'acqua dipende dalla struttura e dal volume dei pori, dall'umidità relativa e dall'acqua in contatto diretto con le superfici del clinker; questa scompare al termine dell'idratazione, per un rapporto acqua/cemento approssimativamente pari a 0.4.

Un eventuale eccesso di acqua causa molteplici problemi, come la formazione di una patina superficiale, un'elevata porosità che non può essere riempita, basse resistenze meccaniche, formazione di fratture e una scarsa durabilità. Nel complesso sono preferibili rapporti acqua/cemento non troppo elevati in quanto rapporti più contenuti determinano un impaccettamento più efficiente e lo sviluppo di legami più forti tra le particelle del cemento, portando ad un incremento nella resistenza meccanica e nella durabilità del prodotto finale. Ciononostante questi benefici vengono raggiunti a spese della lavorabilità. Il rapporto acqua/cemento ideale cambia in base alla tipologia del cemento, e ad oggi è ancora una questione dibattuta: tipicamente ha valori compresi tra 0.45 e 0.65. Poiché la reazione cemento-acqua comporta la dissoluzione delle fasi anidre e la precipitazione dei prodotti di idratazione, il suo andamento nel tempo dipende dalla cinetica di dissoluzione [32], dal tasso di nucleazione e di crescita cristallina degli idrati [22]. La cinetica di idratazione di un cemento Portland ordinario è riportata nella Figura 11.

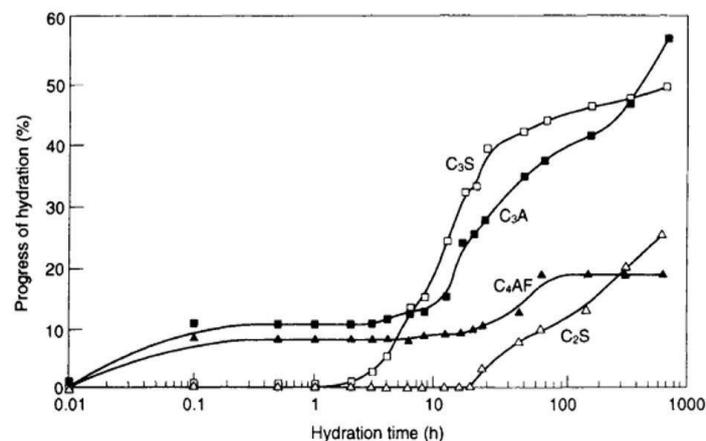


Figura 11: Grafico dell'andamento dell'idratazione in relazione al tempo di reazione dei principali componenti del cemento Portland

Complessivamente tutte le reazioni di idratazione sono esotermiche, ovvero l'entalpia dei prodotti risulta minore di quella dei reagenti. Tale funzione di stato esprime la quantità di energia che un sistema scambia con l'ambiente: nel caso dell'idratazione del cemento Portland viene liberato calore in proporzione al grado di idratazione della pasta e la calorimetria isoterma è uno strumento efficiente per determinare tale calore misurando la potenza termica, ovvero il calore di reazione prodotto da un campione nell'unità di tempo, mantenendo costante la temperatura. L'intero processo di idratazione può essere, quindi, diviso in base alle curve calorimetriche in quattro stadi principali Figura 12. Sebbene stabilire i limiti di ogni fase sia complesso, tale classificazione rappresenta un ottimo punto di partenza per la comprensione degli stadi in cui si svolge l'idratazione del cemento [33].

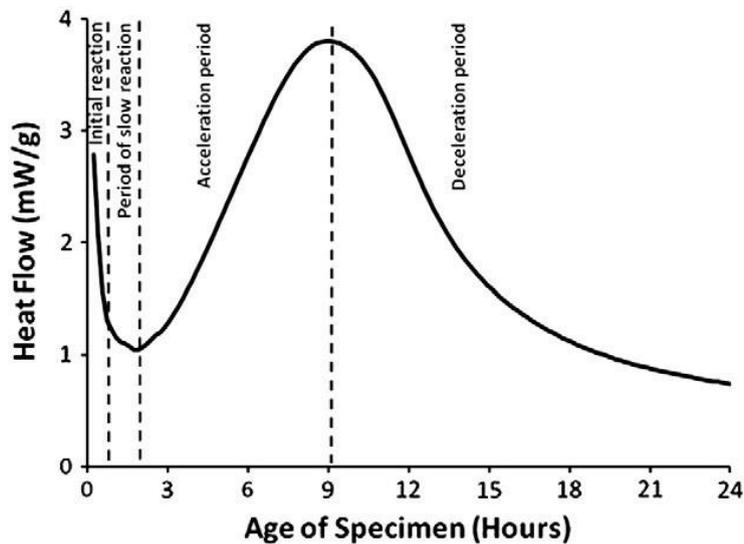


Figura 12: Curva calorimetrica rappresentante la velocità di idratazione del cemento Portland in funzione del tempo

Periodo di pre-induzione

Subito dopo il contatto tra cemento e acqua, le specie ioniche si dissolvono rapidamente nel liquido favorendo la formazione di idrati. In particolare, i solfati alcalini si dissolvono, rilasciando K^+ , Na^+ , SO_4 liberi, mentre il solfato di calcio si dissolve fino alla saturazione, rilasciando Ca^{2+} e SO_4^- . Meredith et al. [34] hanno utilizzato la cosiddetta microscopia elettronica a scansione ambientale (ESEM) per osservare la formazione di un rivestimento sulle superfici dei grani subito dopo il contatto. Sharma et al. hanno studiato lo stesso periodo di reazione sfruttando il FESEM. Entrambi gli autori, e molte altre ricerche, hanno riconosciuto che questo prodotto primario è C-S-H nella sua forma morfologica iniziale. Si vede che lo strato di C-S-H si addensa e si estende fino a coprire la maggior parte della superficie del grano entro la fine del primo periodo, fino all'esaurimento dei reagenti superficiali facilmente disponibili. La

reazione del C_3S con l'acqua procede, come discusso in precedenza, attraverso il percorso approssimativo della Tabella 3.3, Eq.1. Thomas et al. [35] hanno studiato la chimica delle soluzioni del cemento Portland, con particolare attenzione alle concentrazioni di calcio e silicio nella fase acquosa durante le prime fasi dell'idratazione (Figura 3.6). Poiché il rapporto $CaO-SiO_2$ del prodotto è inferiore a quello del C_3S , la concentrazione di Ca^{2+} e OH^- nella fase liquida aumenta durante questa prima fase di idratazione. Allo stesso tempo, secondo la Tabella 3.3, Eq.4, l'aggiunta di acqua nel cemento porta il minerale clinker e il gesso a dissolversi rapidamente, generando ioni come Ca^{2+} , OH^- , Al_2O_3 , SO_4^{2-} , che formano una soluzione supersatura per l'ettringite. Questi ioni si diffondono insieme per differenza di concentrazione e portano alla formazione di ettringite attraverso passaggi in fase liquida. In particolare, secondo Jiahui et al. [36] la formazione dell'ottaedro $[Al(OH)_6]^{3-}$ è la reazione più lenta, che controlla la formazione di AFt. Inoltre, la velocità cinetica della reazione dipende dalla concentrazione degli ioni acquosi. Tra gli ioni che formano l'ettringite, AlO^{2-} è il più basso, quindi è il principale fattore che influenza la formazione dell'ettringite. Solo una piccola quantità di C_2S si idrata durante questa prima fase. Anche se mostra ampie somiglianze con quella del C_3S , la più lenta velocità di idratazione della belite è probabilmente dovuta alla sua diversa struttura cristallina e alla maggiore stabilità termodinamica del C_2S . Inoltre, C_2S presenta un'elevata densità, mentre la presenza di buchi nella struttura del C_3S lo rende facilmente attaccabile dall'acqua [37]. In questa fase si osserva un picco nella produzione di calore, dovuto principalmente alla dissoluzione del C_3A e del C_3S . Tale reazione può essere controllata dall'aggiunta di gesso nella miscela.

Periodo di induzione o dormiente

Dopo la breve ma rapida idratazione del cemento, il tasso di idratazione complessivo rallenta per alcune ore. Durante questo periodo si ha una minima evoluzione nel rilascio di calore ed una diminuzione della lavorabilità, ovvero ad un aumento della viscosità dell'impasto cementizio. Questo forte rallentamento dopo pochi minuti viene spiegato attraverso due principali teorie, la teoria della membrana protettiva e la teoria della dissoluzione, andando a conciliare l'apparente bassa reattività con l'elevata solubilità del C_3S calcolata in base alla sua entalpia di formazione. Entrambe presentano alcuni pro e contro, come recentemente evidenziato da Scrivener et al. [38]. Secondo la teoria della membrana protettiva, la diminuzione del tasso di idratazione è causata dalla formazione di uno strato di C-S-H metastabile. Esso ricopre la superficie reagente delle particelle di cemento, impedendo una rapida dissoluzione del C_3S [39]. Come discusso in precedenza, diversi studi hanno dimostrato

che il C-S-H si forma rapidamente appena entra in contatto con l'acqua. Tuttavia, ciò che non avviene è la formazione di uno strato poco permeabile di idrati, con densità e copertura sufficienti a rallentare drasticamente la velocità di diffusione degli ioni dai grani anidri.

La Figura 13 riporta un'immagine SEM di un grano C_3S idratato durante il periodo di induzione. È possibile notare che il C-S-H non forma uno strato continuo intorno ai grani, quindi la sua superficie è ancora in contatto con la soluzione dei pori. Secondo gli autori, questa osservazione indebolisce la membrana protettiva ipotizzata come responsabile della diminuzione del tasso di idratazione.

La seconda ipotesi suggerisce che il rallentamento del tasso sia dovuto alla diminuzione della cinetica di dissoluzione di C-S-H e alite mentre il sistema si muove verso l'equilibrio. Tuttavia la dissoluzione del C_3S è stata quasi sempre considerata in modo semplicistico in tutti i modelli che affrontano la cinetica dell'idratazione del cemento, soprattutto perché la fase di dissoluzione è stata studiata in modo isolato, cioè indipendentemente dagli altri meccanismi che caratterizzano l'idratazione della pasta di cemento. In quest'ultimo caso, infatti, la dissoluzione avviene insieme alla precipitazione di idrati, la cui presenza sulla superficie reagente potrebbe interferire con il processo di dissoluzione dei componenti della pasta di cemento. Di conseguenza, l'ipotesi della teoria della dissoluzione come causa del periodo di induzione rimane valida, ma la ricerca deve proseguire per evidenziare chiaramente come la cinetica della dissoluzione sia responsabile del periodo di induzione.

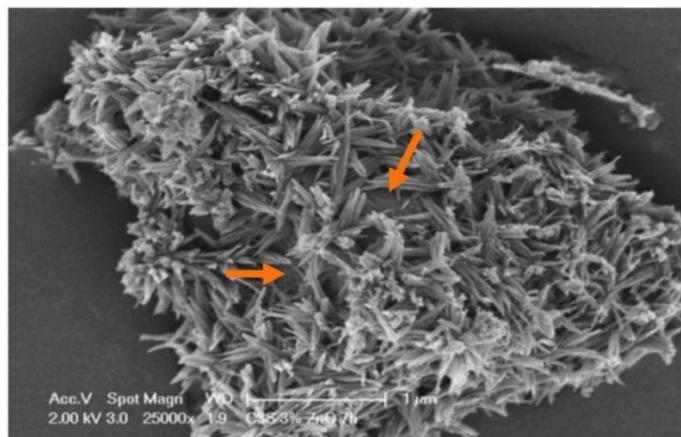


Figura 13: Immagine SEM di un grano C_3S . Si noti che il C-S-H non forma uno strato continuo intorno al grano, ma la sua superficie è ancora in contatto con la soluzione dei pori [40].

Periodo di accelerazione

Al termine del secondo stadio si verifica un aumento nel flusso di calore prodotto, a seguito di precipitazione di portlandite e conseguente accelerazione nell'idratazione del C_3S , che raggiunge il suo picco massimo. Avviene la formazione del cosiddetto C-S-H "esterno", diverso dal cosiddetto C-S-H "interno", che inizia a formarsi alla fine di questo terzo periodo. Tennis

et al.[41] hanno infatti pubblicato un modello di silicato di calcio idrato distinguendo tra C-S-H a bassa densità (LD) e ad alta densità (HD), che corrispondono rispettivamente ai prodotti di idratazione esterni e interni. I prodotti esterni si trovano lontano dalla superficie delle particelle di cemento, riempiono lo spazio pieno d'acqua e sono caratterizzati da un'elevata porosità. I secondi si formano durante l'idratazione successiva e sono caratterizzati da una porosità inferiore. È stato riportato che si tratta del C-S-H interno, più abbondante al diminuire del rapporto a/c [42]. In questa fase avviene, anche, una notevole idratazione di C_2S . La portlandite precipita dalla fase liquida e la sua concentrazione nella fase liquida diminuisce, insieme a quella del Ca^{2+} . Il solfato di calcio, interrato nel cemento, si dissolve completamente e la concentrazione di SO_4^{4-} nella fase liquida inizia a diminuire, a causa della formazione della fase AFt e del suo adsorbimento di SO_4^{4-} sulla superficie della fase C-S-H formata.

Periodo di decelerazione

Dopo aver raggiunto il massimo del tasso di idratazione, quest'ultimo rallenta gradualmente in quello che viene chiamato "periodo di decelerazione". Durante questo periodo, il C-S-H "interno" si forma da C_3S e C_2S . Sono state proposte diverse teorie per dare ragione del cambiamento nella cinetica. Una delle teorie più antiche, proposta da De Jong, Stein e Stevels in [43], è sostenuta da Breugel et al. [44]. In tale teoria viene fornita una simulazione numerica dell'idratazione e dello sviluppo microstrutturale nei materiali cementizi in fase di indurimento, proponendo il modello HYMOSTRUC. Secondo gli autori, la variazione della cinetica di idratazione è legata alla crescita di uno strato di diffusione: andando a precipitare sui grani di cemento il C-S-H forma uno strato di addensamento che alla fine diventa abbastanza spesso da agire come barriera alla diffusione. Tuttavia, anche se è rimasta valida per molto tempo, questa teoria è stata rifiutata nell'ultimo decennio. Le argomentazioni che contribuiscono al fallimento della teoria sono riportate in modo approfondito in [40]. La principale affermazione che confuta la teoria deriva dall'analisi di ciò che accade a grani di dimensioni diverse. Ci si aspetterebbe, infatti, di vedere spessori simili dello strato intorno a grani di alite di tutte le dimensioni. Questo non è il caso, come dimostrato da Fernandez et al. [45] (Figura 14). Lo spessore dello strato di prodotti dopo l'idratazione intorno ai grani piccoli, infatti, è molto maggiore di quello intorno ai grani grandi. Il periodo di decelerazione per i diversi grani si adatta al controllo della diffusione solo se si modifica il parametro relativo al coefficiente di diffusione del C-S-H di un ordine di grandezza nella gamma di dimensioni delle particelle studiate [47]. Tuttavia, il C-S-H è lo stesso indipendentemente dalle dimensioni delle particelle al di sopra delle quali si forma, quindi non si può presumere che abbia un coefficiente di diffusione così variabile. Un'altra

evidenza qualitativa deriva ancora una volta dal fatto che tra il grano idratante e il "guscio" di idrati persistono regioni di prodotto a densità molto bassa, quindi uno strato non abbastanza denso da ostacolare in larga misura la diffusione degli ioni.

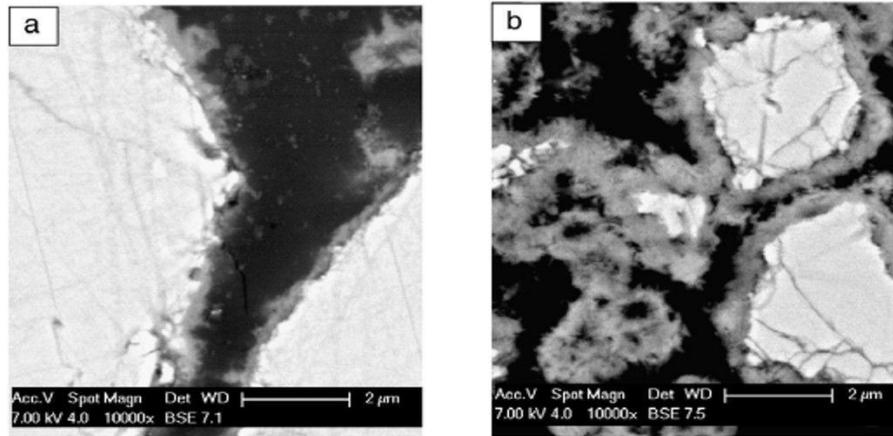


Figura 14: Immagini di due dimensioni di particelle di alite, idratate separatamente, prese in prossimità del picco di velocità di reazione. a) la dimensione originale delle particelle è di 38 micron, b) la dimensione originale delle particelle è di 6 micron. È possibile notare che lo spessore dello strato di prodotti dopo l'idratazione intorno ai grani piccoli è molto maggiore di quello intorno ai grani grandi.

Durante il periodo di accelerazione i cluster di C-S-H nucleano sulle superfici dei grani di cemento e crescono rapidamente fino a una certa lunghezza. Il periodo di decelerazione corrisponde a un drastico rallentamento del tasso di crescita del C-S-H, che a questo punto copre la maggior parte della superficie del grano. L'ultimo periodo di idratazione è caratterizzato da un basso tasso di idratazione. Quest'ultima, infatti, sembra essere limitata dal minore spazio disponibile. Tenendo conto che gli idrati possono formarsi solo in spazi pieni d'acqua, la mancanza di spazio può essere spiegata in due modi (non esclusivi): il volume d'acqua disponibile per la precipitazione è esaurito o i pori pieni d'acqua rimanenti sono più piccoli di una dimensione critica per la precipitazione. Parallelamente alla formazione del C-S-H interno, l'apporto di solfato di calcio continua a diminuire fino a esaurirsi. A quel punto, la concentrazione di SO_4^- nella fase liquida diminuisce e la fase AFt che si è formata nelle fasi precedenti dell'idratazione inizia a reagire in una reazione passante con ulteriori C_3A e $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$, dando origine ad AFm.

Il processo di idratazione si conclude con l'esaurimento di uno dei due reagenti (cemento o acqua). A questo punto si assiste all'invecchiamento e al ritiro del materiale idratato. Durante il ritiro avviene un'ulteriore policondensazione dei tetraedri di SiO_4 presenti e da un aumento

della lunghezza della catena delle unità di SiO_4 che costituiscono il gel di C-S-H, la cui struttura cristallina è simile a quella di due silicati di calcio idrati cristallini, quali la tobermorite e la jennite Figura 15.

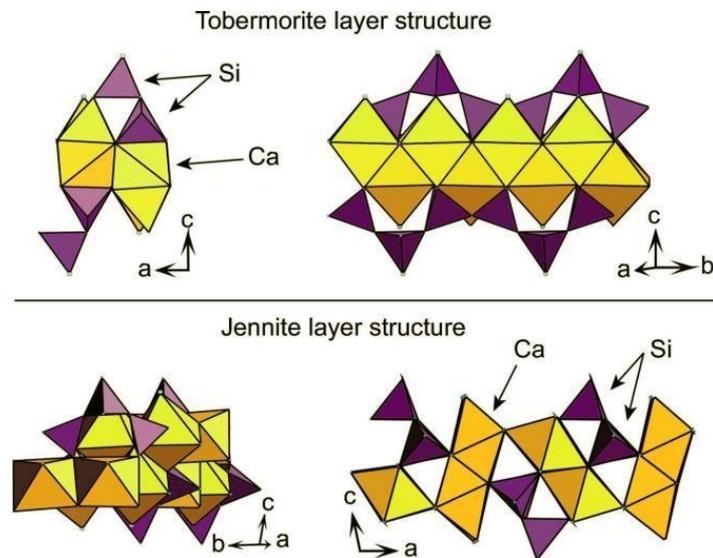


Figura 15: Struttura cristallina della Tobemorite e della Jennite [46]

2.5 Presa del cemento Portland

La ASTM C125 [48] definisce il "tempo di presa" come il tempo che passa dall'aggiunta dell'acqua di impasto a una miscela cementizia fino a quando la miscela raggiunge un determinato grado di rigidità, misurato con una procedura specifica. In altre parole, la presa è il processo di trasformazione di una pasta di cemento "fresca" di consistenza plastica in un materiale indurito che non è più deformabile. Pertanto, la trasformazione è graduale e continua e il tempo necessario per l'intero processo è solitamente determinato in base alla resistenza alla penetrazione utilizzando una sonda Vicat (ASTM c191 [48]). È importante distinguere la "presa" dall'"indurimento", che segue la prima. L'indurimento, infatti, si riferisce all'aumento della durezza, della resistenza e del modulo di elasticità, fino al raggiungimento di un valore ultimo di questi parametri. Inoltre, la presa è preceduta da un periodo di irrigidimento della pasta, durante il quale la viscosità del materiale aumenta, senza perdere il suo comportamento plastico. Dopo essere entrati in contatto con l'acqua, i grani di cemento Portland si distribuiscono nella fase liquida. Entro pochi minuti dalla miscelazione, le particelle di cemento subiscono una flocculazione e la viscosità della pasta aumenta. La struttura di flocculazione della pasta di cemento è stata osservata da Uchikawa et al. [49], attraverso un rapido congelamento dell'acqua con azoto liquido (Figura 3.11). In base ai risultati, pochi minuti dopo la miscelazione con l'acqua solo le particelle grossolane (circa 10 micron di diametro) con particelle fini (3 micron o meno) sono disperse nell'acqua libera. Inoltre, si possono osservare

poche particelle fini singole e ulteriori particelle grossolane aggregate. Pertanto, gli aggregati di particelle di cemento intrappolano una frazione dell'acqua di impasto, rendendola incapace di partecipare al flusso della pasta. Durante il periodo di quiescenza la flocculazione è reversibile, quindi gli aggregati possono essere distrutti rimescolando la pasta. Non appena il periodo di induzione dell'idratazione di C_3S è terminato (circa tre ore dopo la miscelazione con l'acqua), C-S-H inizia a precipitare oltre a AFt e la quantità di materiale idratato aumenta rapidamente mentre il volume della fase liquida diminuisce. A questo punto, diverse particelle si agglomerano tra loro grazie alle particelle fini presenti tra loro. A sei ore di idratazione, i composti idratati, costituiti principalmente da C-S-H, sono collegati tridimensionalmente tra loro da strati spessi di composti idratati depositati localmente. I contatti tra le particelle sono ora forti e non possono essere distrutti dalla miscelazione. Con il progredire dell'idratazione, la quantità di prodotto continua ad aumentare e i legami tra le particelle solide si rafforzano, determinando un graduale aumento della resistenza della pasta. È indispensabile che l'idratazione venga interrotta istantaneamente in un momento prestabilito; per questo motivo si utilizza la tecnica del congelamento. Il congelamento del campione con azoto liquido assicura che tutti i processi chimici siano molto ritardati, mentre la successiva fase di evaporazione dell'acqua a bassa temperatura riduce al minimo qualsiasi trasformazione chimica indotta termicamente, oltre alla rimozione dell'acqua durante l'essiccazione. Tuttavia, l'essiccazione influisce sicuramente sulle strutture di alcune fasi, modificandone la morfologia. L'acqua legata, come nell'ettringite, potrebbe essere parzialmente rimossa e le proprietà morfologiche potrebbero cambiare in seguito alla rimozione dell'acqua.

2.6 Porosità

La pasta di cemento Portland indurita è un materiale con un sistema di pori aperto e continuo. Il volume dei pori è identico al volume dell'acqua "libera" e dipende anche dalla definizione di questo termine. In generale, la porosità aumenta con l'aumentare del rapporto iniziale acqua/cemento e diminuisce con il progredire dell'idratazione, poiché una frazione crescente dell'acqua "totale" diventa "legata" all'interno delle fasi formate. Le tre principali tipologie di porosità sono:

Pori del gel: I pori del gel hanno dimensioni di pochi nanometri ed esistono all'interno dei prodotti di idratazione che si accumulano tra la fase liquida e i grani di cemento anidro. A causa delle loro piccole dimensioni, che sono solo di un ordine di grandezza superiori alle dimensioni

delle molecole d'acqua e della grande affinità delle molecole d'acqua sulle superfici del gel, il movimento dell'acqua nei pori del gel non contribuisce alla permeabilità della pasta di cemento.

Pori capillari: I pori capillari derivano dagli spazi inizialmente pieni d'acqua presenti nella pasta fresca. Nella fase indurita, questi spazi diventano canali interconnessi o, se la pasta di cemento è sufficientemente densa, cavità interconnesse solo da pori di gel, e sono chiamati pori capillari. Hanno una forma altamente irregolare e le loro dimensioni variano da pochi nanometri a pochi micrometri. La presenza di pori capillari è legata alla quantità di acqua coinvolta nel processo di idratazione della polvere di cemento. Si è riscontrato, infatti, che per raggiungere la completa idratazione di 1 grammo di cemento è necessario introdurre 0,42 g di acqua. Di conseguenza, se il rapporto in peso acqua/cemento è superiore a 0,42, una parte dell'acqua di impasto non viene ancora combinata e rimane tra le particelle di cemento, formando pori capillari

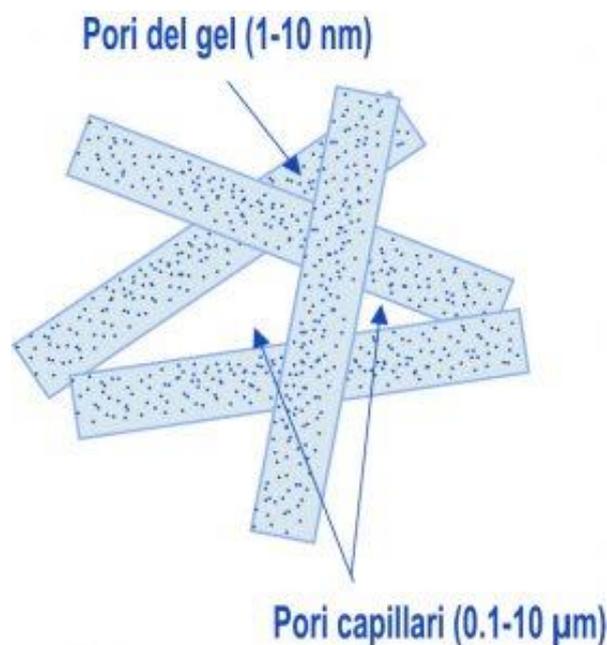


Figura 16: Rappresentazione schematica dei pori capillari e dei pori del gel

Pori a guscio cavo: I pori a guscio cavo possono essere considerati il terzo tipo di pori intrinseci dell'idratazione del cemento. Sono pori chiusi, molto distinti. La loro formazione è dovuta al fatto che a volte gli idrati non si formano all'interno dei confini dei grani di cemento originari, per cui uno spazio vuoto può svilupparsi all'interno del confine del grano di cemento originario quando il grano di cemento si ritira durante l'idratazione. Questa categoria di pori ha dimensioni di alcuni micrometri. Tuttavia, questi pori non possono essere facilmente rilevati da metodi indiretti per la caratterizzazione dei pori, come la porosimetria a intrusione di mercurio.

Vuoti d'aria: I vuoti d'aria possono essere "intrappolati" o "trascinati". I vuoti d'aria intrappolati si formano durante la miscelazione, a causa della rilevante viscosità della pasta di cemento. Possono avere una forma irregolare e sono tipicamente isolati gli uni dagli altri, quindi non contribuiscono alla permeabilità del materiale. Sono facilmente riconoscibili al microscopio ottico. I vuoti d'aria trascinati sono invece introdotti intenzionalmente durante la produzione del calcestruzzo utilizzando un additivo chimico che trattiene l'aria, aumentando così la resistenza al gelo dei materiali a base di cemento. Sono distribuiti uniformemente nella pasta di cemento e di solito non sono interconnessi tra loro, quindi non influenzano la permeabilità della pasta. Possono essere facilmente distinti dai vuoti d'aria intrappolati grazie alla loro forma sferica e alla loro dimensione media simile a quella dei grani di cemento.

In generale, la porosità del gel ammonta al 28% del volume occupato dalle particelle solide della pasta cementizia e non può essere sostanzialmente modificata. Al contrario, la porosità capillare può essere significativamente modificata cambiando il rapporto acqua-cemento (a/c) e/o il grado di saturazione α , cioè la frazione di cemento idratato.

La dipendenza della porosità capillare dai due fattori viene quantificata con la teoria di Powers:

$$V_p = 100 a/c - 36.15 \alpha \quad (2.1)$$

dove V_p è il volume dei pori capillari in litri per ogni 100 kg di cemento. La relazione tra la porosità e la durabilità è funzione del tipo di porosità. In linea di massima si può affermare che la porosità continua nuoce alla durabilità mentre quella discontinua, purché distribuita in una matrice densa e poco porosa, è ininfluenza o giova poco alla durabilità.

2.7 Proprietà meccaniche dei sistemi a base cemento Portland

Il comportamento meccanico dei materiali a base di cemento è importante per la progettazione sostenibile delle strutture in calcestruzzo. È anche un punto focale delle indagini sulle prestazioni dei sistemi cementizi. Per esempio, uno degli obiettivi principali dello sviluppo di nanocompositi a base cementizi è migliorare le caratteristiche ingegneristiche attraverso la modifica nano-strutturale. Una breve rassegna dei fattori che influenzano resistenza meccanica e l'elasticità delle paste di cemento Portland è quindi di interesse per gli studi sulla nanoscienza

e tecnologia del cemento. La resistenza meccanica è una delle principali proprietà dei materiali a base di cemento, di primaria importanza per i progettisti. Sono molti i fattori che influenzano, ad esempio, la resistenza alla compressione. Focalizzando l'attenzione sui parametri microstrutturali, il principale fattore influenzante la resistenza a compressione di un conglomerato cementizio è la porosità. La misurazione accurata della porosità è una questione controversa. Oltre che dalla porosità, la resistenza meccanica è influenzata dalla proporzione relativa di materiale denso cristallino e di materiale poco cristallino e poco denso. I materiali che presentano la massima resistenza meccanica sono quelli dove la proporzione di materiale cristallino denso è più elevata in modo da diminuire la porosità. Per spiegare questo concetto viene utilizzato un grafico log resistenza-porosità per tre tipi di sistemi cementizi (Fig. 17). La curva di tipo 1 (linea A-B) è rappresentativa di una pasta di Cemento Portland normale. La curva di tipo 2 (linea C-D) rappresenta il materiale che contiene fasi cristalline prevalentemente dense, ottenute con l'autoclavaggio. La curva di tipo 3 (linea E-F) rappresenta un materiale contenente una miscela di materiali di tipo 1 e 2 ottenuti per autoclavaggio. Le linee A-B e C-D si intersecano a circa il 27% di porosità. La resistenza è maggiore per il materiale di tipo 1 che del materiale di tipo 2 a valori di porosità superiori al 27% e minore per il materiale di tipo 1 che del materiale di tipo 2 a valori di porosità inferiori. Il materiale molto denso, cristallino, pressato a caldo si trova sulla linea C-D sopra la linea A-B all'estremità a bassa porosità e con il valore di resistenza più elevato. Si ipotizza che ciò sia correlato al tipo di legame all'interno del materiale voluminoso, tra i cristalliti. Quindi è evidente come l'effetto del tipo di particelle può andare a contrastare l'influenza della porosità sulle proprietà meccaniche di un conglomerato cementizio [8].

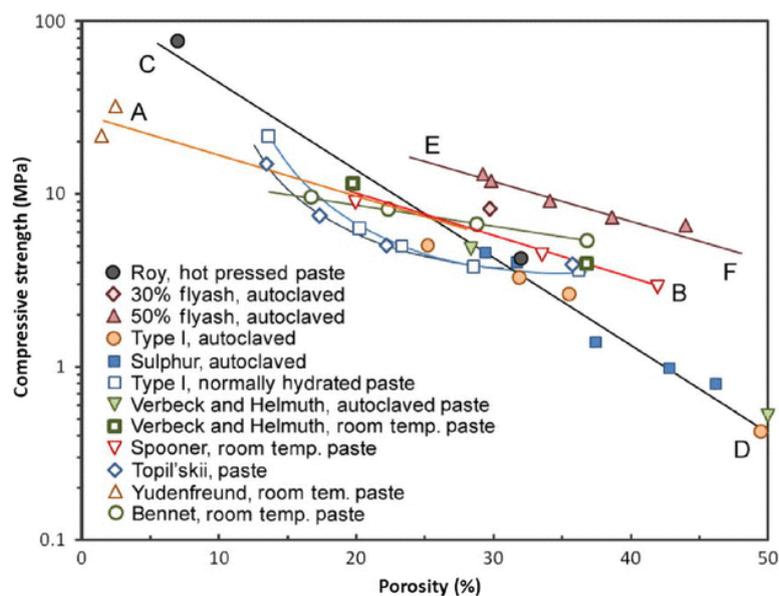


Figura 17: Curve di resistenza e di porosità per la preparazione del cemento a temperatura ambiente [8]

3 Materiali a base carbonio

3.1 Grafene

Il grafene è costituito da uno strato monoatomico di atomi di carbonio disposti secondo una struttura cristallina a celle esagonali (figura 18). Tale configurazione ha conformazione planare e pertanto, lo strato monoatomico si presenta come un materiale bidimensionale. I fogli di grafene in natura sono “impilati” l’uno con l’altro nella grafite [50]. Il grafene, i cui atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2 , può essere considerato come la struttura di base per la costruzione di tutti gli altri materiali grafiteici noti come il fullerene (0D), i nanotubi di carbonio (1D), la grafite (3D), come mostrato in Figura 18. Studi condotti più di sessant’anni fa (i primi lavori risalgono al 1947) hanno dimostrato che il grafene, per via della peculiare geometria del sistema e della configurazione elettronica del carbonio, possiede una struttura elettronica a bande unica, oltre ad avere eccellenti caratteristiche meccaniche. Fino alla scoperta di Geim e Novoselov, si riteneva però che tale materiale non potesse mai esistere allo stato isolato, poiché termodinamicamente instabile rispetto alla formazione di strutture curve, come i fullereni o i nanotubi. L’idea di Geim e Novoselov fu quella di isolare un fiocco di grafene sfogliando meccanicamente con del nastro adesivo dei residui di grafite. Quando, nel 2004, fu realizzato il primo dispositivo basato su di un singolo strato di grafene fu finalmente possibile validare sperimentalmente le predizioni teoriche sulle sue proprietà ed i risultati di queste sperimentazioni a tutt’oggi non smettono di stupire consentendo di pensare che questo materiale avrà un ruolo centrale nel progresso scientifico e tecnologico dei prossimi anni. Da un punto di vista chimico-fisico tutte le eccellenti proprietà del grafene sono dovute al legame fra gli atomi di carbonio ibridizzati sp^2 e arrangiati nello spazio secondo la struttura esagonale a nido d’ape [50].

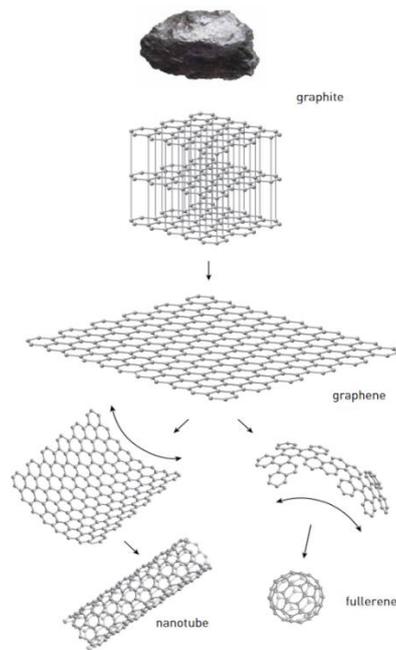


Figura 18: Struttura del grafene

3.1.1 Tecniche di preparazione

La struttura cristallina della grafite è costituita da strati sovrapposti di grafene tenuti insieme da legami interpiano di tipo Van der Waals con energie di circa 2 eV/nm^2 , che rendono la grafite facilmente sfaldabile in direzione parallela al piano cristallino applicando forze contenute nell'ordine dei 300 nN/mm^2 . Possono essere utilizzate diverse tecniche per separare i piani ed ottenere quindi il grafene (Figura 19): tecniche fisiche di esfoliazione meccanica e tecniche chimiche di intercalazione di opportune sostanze (acidi inorganici, sali, solventi ecc.) con successiva separazione dei piani grafenici. Complementari a queste tecniche ci sono i metodi di crescita per *Chemical Vapor Deposition* (CVD) su superfici di un adatto substrato metallico [50].

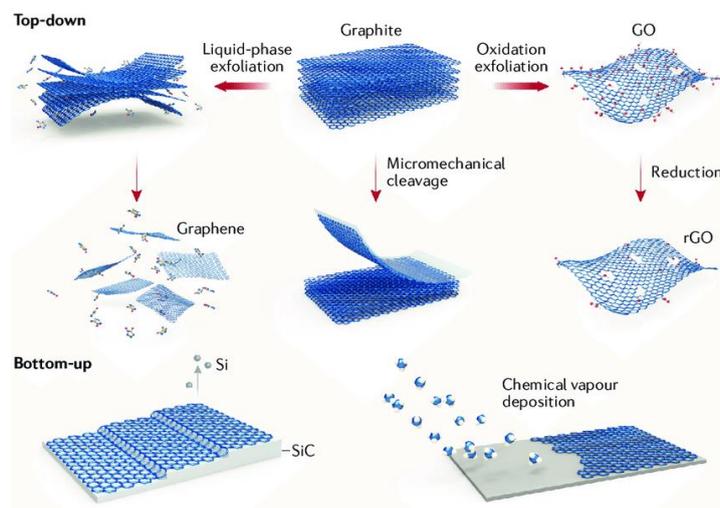


Figura 19: Tecniche di sintesi del grafene

3.1.2 L'esfoliazione meccanica

L'esfoliazione meccanica della grafite consiste nell'applicazione di una forza sulla superficie di cristalli di grafite per staccare e dispiegare gli strati cristallini fino ad ottenere il singolo strato. I primi tentativi in questa direzione furono effettuati già nel 1998, quando l'interazione di punte per analisi AFM (*Atomic Force Microscopy*) e STM (*Scanning Tunnelling Microscopy*) con la superficie della grafite venne sfruttata per fornire un'energia sufficiente a superare le forze di attrazione inter-piano e portare alla rimozione e all'isolamento dello strato monoatomico cristallino. In seguito, il gruppo di Geim ha sviluppato un metodo divenuto universalmente conosciuto come il metodo *scotch-tape*, che sfrutta del semplice nastro adesivo per esfoliare la grafite. La tecnica prevede di posizionare la superficie di un cristallo di grafite sul nastro adesivo, staccare il nastro e pelare così alcuni strati di materiale (figura 20). Il nastro con l'impronta della grafite viene quindi arrotolato su se stesso e svolto per diverse volte. Ogni volta, i fiocchi depositi si dividono in strati sempre più sottili. Una volta terminato il processo, i sottili fiocchi adesivi possono essere trasferiti semplicemente ad un substrato isolante. L'esfoliazione meccanica, a tutt'oggi, è il metodo più semplice ed accessibile per isolare fiocchi di grafene della dimensione di alcuni micron quadri, utili per la ricerca di base sulle sue proprietà. In effetti, i campioni così preparati manifestano le migliori caratteristiche elettriche e meccaniche. Per contro, questo metodo non è idoneo per una produzione di tipo industriale.

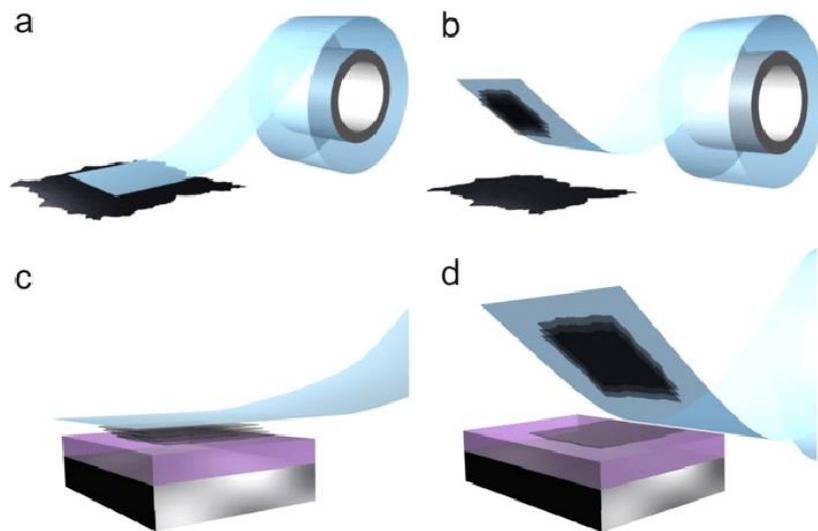


Figura 20: Esfoliazione meccanica del grafene

3.1.3 Esfoliazione chimica

La seconda tipologia di tecnica di sintesi del grafene è l'esfoliazione per via chimica. In letteratura sono presenti numerosi lavori riguardanti l'esfoliazione di grafite, di suoi composti o di ossido di grafite attraverso semplici reazioni chimiche o metodi elettrochimici. Finora gli sforzi dei ricercatori si sono focalizzati soprattutto verso l'esfoliazione dell'ossido di grafite (GO), un materiale avente stessa struttura lamellare della grafite nel quale però alcuni atomi di carbonio presentano legami con ossigeno sotto forma di idrossili o di carbonili (più raramente epossidi e carbossili) ed in cui la distanza tra le lamelle aumenta a causa dell'ingombro sterico dell'ossigeno. Il metodo di Hummers e Offeman è quello più utilizzato per la produzione di ossido di grafene in laboratorio. In questo metodo l'ossido di grafene viene ottenuto dalla grafite utilizzando una soluzione di nitrato di sodio, acido solforico e permanganato di potassio (Hummers Jr e Offeman 1958) [51]. Recentemente sono stati sviluppati metodi più ecologici per superare l'uso di acidi forti e pesanti e del sodio, che è un'impurità nel reticolo della grafite ed è difficile da rimuovere dall'ossido di grafene dopo la sua produzione. Il grafene ossido è un materiale isolante in cui i legami con l'ossigeno devono essere rotti ed il carbonio ridotto per poter avere proprietà comparabili con quelle del grafene. Sono stati, pertanto, sperimentati con grande successo sia metodi di riduzione di tipo chimico (mediante idrazina, idrochinone, sodio boro idruro o anche vitamina C) che metodi termici o UV che hanno prodotto materiali con conducibilità nell'ordine dei 10^2 S cm^{-1} . Ad esempio, tecniche di nano litografia termochimica sono state studiate per ridurre regioni selezionate di strati *single-layer* di GO mediante l'applicazione di punte AFM riscaldate. I processi di riduzione, però, implicano spesso la presenza di difetti nella struttura cristallina che deteriorano le proprietà elettroniche.

3.1.4 Esfoliazione meccanica in fase liquida

Dispersioni colloidali di fogli di grafene possono essere ottenuti anche attraverso l'esfoliazione di grafite in fase liquida in opportuni solventi organici (Figura 21). L'esfoliazione, spinta dalla sonicazione, avviene per interazione del solvente con gli strati di grafene ed è indicata per quei solventi la cui energia superficiale corrisponde a quella del grafene. Fortunatamente, esistono diversi solventi che rispondono a questo requisito fra i quali: N-metilpirrolidone (NMP), N,N-dimetilacetamide (DMA), N,N-dimetilformamide (DMF), g-butilrolattone (GBL) ecc. Questa tipologia di dispersione ha mostrato una notevole stabilità all'aggregazione per un periodo che va da settimane a mesi (Hernandez et al. 2008) [52]. Tuttavia, questi solventi sono onerosi da un punto di vista economico e richiedono particolare attenzione nel maneggiarli. Per questo

motivo si stanno studiando solventi alternativi, in primo luogo l'acqua, maggiormente eco-compatibili.

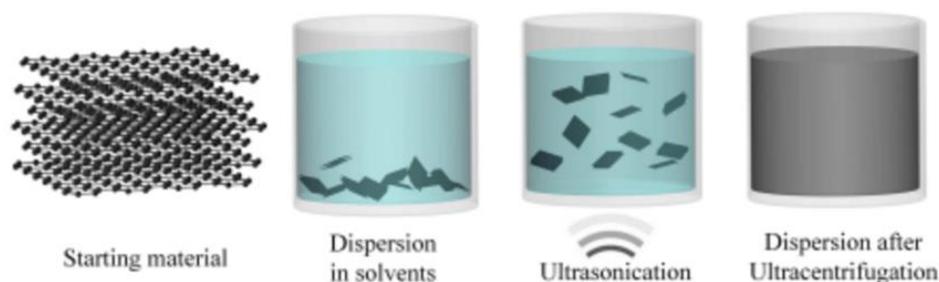


Figura 21: Esfoliazione meccanica in fase liquida.

3.1.5 Proprietà elettriche

Dalla particolare struttura cristallina del grafene deriva una importante proprietà di chiralità all'origine di molti comportamenti particolari [53]. Conosciuti gli stati elettronici dell'atomo di carbonio e la configurazione cristallina in cui gli atomi si dispongono, è possibile prevedere le caratteristiche principali degli stati elettronici e delle relative bande di energia del grafene. Osserviamo prima di tutto che gli stati sp^2 nel piano xy e i p_z estesi nella direzione perpendicolare al piano hanno diversa simmetria per riflessione e non si mescolano. Quindi dagli orbitali atomici sp^2 originano degli stati estesi le cui bande vengono indicate con bande σ e σ^* (di legame e di antilegame) mentre dagli stati p_z originano le bande π e π^* . Queste ultime hanno energie intermedie fra quelle degli stati σ e σ^* . Tenendo conto che sono presenti 8 elettroni di valenza per cella reticolare (4 per ogni atomo di base) e della degenerazione di spin degli stati elettronici, nello stato fondamentale del grafene le bande σ e π sono completamente occupate, mentre le bande σ^* e π^* sono vuote [53]. Le bande di energia del grafene sono riportate nella Fig. 2. Dall'occupazione degli stati elettronici è evidente che gli stati π rappresentano la banda di valenza del grafene e gli stati π^* la banda di conduzione: alle proprietà di questi stati e bande di energia sono collegate alcune delle fondamentali caratteristiche del grafene. Come mostrato in Fig. 22 a) e b), la prima caratteristica fondamentale è che gli stati π e π^* (banda di valenza e di conduzione rispettivamente) presentano un massimo e un minimo degeneri, rispettivamente, in corrispondenza dei sei vertici della prima zona di Brillouin (che ha forma esagonale come si può immaginare considerando la simmetria del cristallo). Ne consegue che il grafene ha energia di gap nullo; inoltre nel grafene neutro il livello di Fermi si trova proprio all'energia corrispondente alla sommità della banda di valenza (completamente occupata) degenerare con il fondo di quella di conduzione (completamente vuota). In realtà

solamente due di questi sei vertici corrispondono a stati fisicamente distinti: essi vengono indicati come punti K e K' o anche punti di Dirac [53]. Il motivo di questo ultimo nome è legato alla “inusuale” (per un cristallo) forma funzionale delle bande di energia π e π^* nell'intorno di K e K': dal loro sviluppo troviamo infatti che sia la banda di valenza che di conduzione mostrano una dispersione lineare dell'energia in funzione del momento cristallino k, invece che l'usuale dispersione quadratica osservata in corrispondenza degli estremi delle bande per esempio nei semiconduttori (vedi Fig. 2). La dispersione lineare già rende il grafene speciale, ma ci sono altre proprietà particolari. Le funzioni d'onda degli stati in banda di valenza e di conduzione sono descritti dallo stesso spinore, pertanto elettroni e lacune godono della simmetria di coniugazione di carica. In altre parole le quasi-particelle elettroni e lacune nel grafene presentano una proprietà di chiralità analoga a quanto accade alle particelle e antiparticelle nell'elettrodinamica quantistica (QED) [54]. In corrispondenza dei punti K e K' l'Hamiltoniana del sistema si può scrivere come: $\hat{H} = \hbar v_F \sigma \cdot k$, dove v_F è la velocità di Fermi, σ sono le matrici di Pauli e k il momento cristallino. L'analogia degli elettroni del grafene con i fermioni di Dirac giustifica il nome di coni di Dirac con cui tipicamente viene indicata la dispersione delle bande del grafene intorno a K e K' [55]. Come schematizzato in Fig. 22 c), gli elettroni nel grafene sono fermioni di Dirac senza massa ma con velocità, pari alla velocità di Fermi, molto più bassa di quella della luce (nel grafene la velocità di Fermi è circa 300 volte minore di quella della luce). Il grafene ha una buona conducibilità e, a temperatura ambiente, presenta un effetto Hall quantistico semi-integrale, un effetto di campo elettrico bipolare, superconduttività, un'elevata velocità dei portatori ed eccellenti proprietà elettriche. A temperatura ambiente, la mobilità dei portatori può raggiungere i 15.000 cm²/Vs. La maggior parte della ricerca sperimentale sul grafene si concentra sulle proprietà elettroniche. di Fermi è circa 300 volte minore di quella della luce). L'analogia fra le particelle relativistiche e le quasi-particelle nel grafene (elettroni e lacune) è una proprietà molto intrigante, spesso utilizzata per spiegare alcune proprietà mostrate dal grafene [56]. Inoltre, queste proprietà rendono il grafene un laboratorio unico per gli studi di fisica fondamentale, in cui la meccanica quantistica e la relatività si intrecciano per riprodurre una fisica altrimenti accessibile solo nei grandi progetti del CERN o comunque con gli acceleratori di particelle. Grazie alla relativa semplicità della tecnica di esfoliazione meccanica con il nastro adesivo si è quindi assistito ad un rapido ed esplosivo sviluppo della fisica del grafene che ha messo in evidenza le strabilianti caratteristiche di questo materiale.

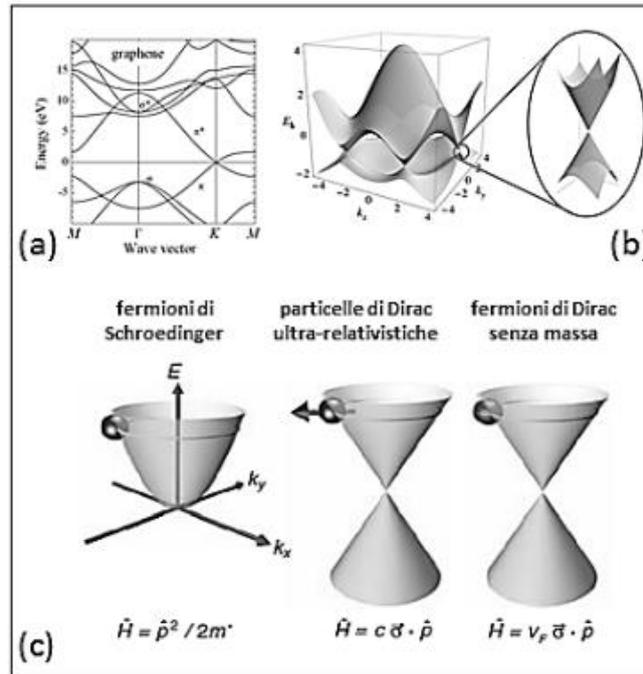


Figura 22: a) Dispersione nello spazio k delle bande di energia del grafene, b) Rappresentazione bidimensionale della banda di valenza (banda π) e di conduzione (banda π^*) del grafene. Le due bande sono degeneri in corrispondenza dei 6 punti K e K' (punti di Dirac), c) L'ingrandimento evidenzia il cono di Dirac.

[53]

3.1.6 Proprietà meccaniche

Il grafene è caratterizzato non solo da particolari ed intriganti proprietà elettroniche, ma anche da notevoli proprietà meccaniche che lo rendono estremamente interessante come rinforzo nei materiali compositi, per migliorarne le qualità, soprattutto in termini di leggerezza, resistenza e flessibilità. Come per le proprietà elettriche anche le eccellenti caratteristiche meccaniche sono generate dall'intreccio fra struttura cristallina e stati elettronici del grafene, in particolare dalla forza e stabilità dei legami σ fra gli orbitali sp^2 che caratterizzano il legame degli atomi di carbonio nel piano contenente il reticolo esagonale. È sia rigido, che elastico (come la gomma), quindi, può essere allungato del 20-25% originale senza arrivare a rottura. In letteratura è stato studiato l'effetto dei difetti sulla resistenza e sulla rigidità intrinseca del grafene. È interessante notare che la resistenza e la rigidità del grafene si mantengono anche con una struttura difettosa (Figura 23). Una volta che, però, il materiale passa al regime di vacancy-defect, tuttavia, la sua resistenza diminuisce significativamente. Queste notevoli caratteristiche meccaniche sono accompagnate da una estrema "leggerezza" legata sia alla presenza degli atomi di carbonio, che hanno un basso peso atomico, sia allo spessore quasi nullo, corrispondente ad un solo piano atomico.

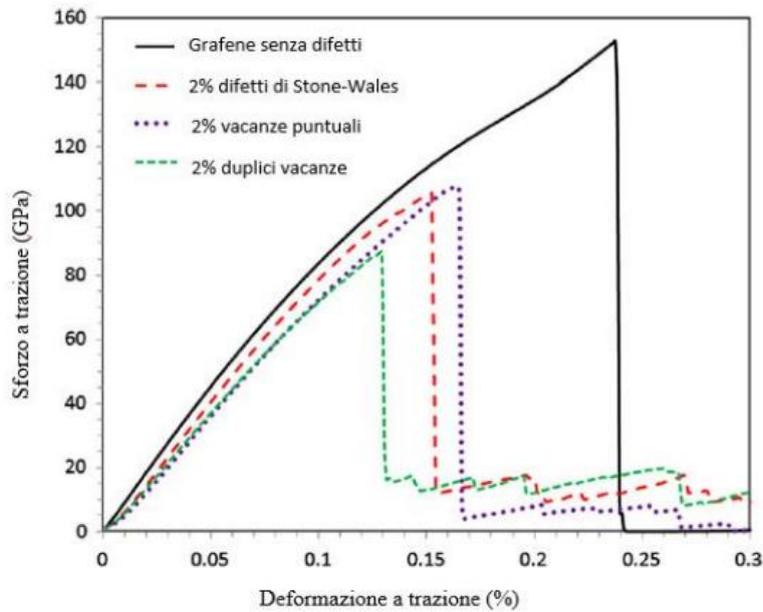


Figura 23: Effetto dei difetti sulla resistenza a trazione del grafene.

3.1.7 Proprietà termiche

Anche la sua conducibilità termica è stupefacente: il grafene è in grado di trasmettere il calore meglio di conduttori quali è l'argento e il rame e meglio anche della grafite o diamante. Il suo valore di conducibilità termica si aggira intorno ai $3000-5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [57], superando anche quello della grafite e del diamante. Infine è anche un ottimo conduttore di elettricità, rendendolo un materiale idoneo da utilizzare in compositi dove si voglia diminuire la resistenza elettrica ed è otticamente trasparente. Questa combinazione unica di proprietà superbe lo rendono uno dei nanomateriali più promettenti, adatto ad un ampio spettro di applicazioni che vanno, come detto, dai materiali compositi, all'elettronica ed optoelettronica, fino ai sensori e ai biodispositivi.

3.2 Nanotubi di carbonio

Il carbonio è uno degli elementi più abbondanti sulla terra e si trova in natura sia come elemento nativo che in numerosi composti. Il carbonio può presentare tre forme di ibridazione sp^3 , sp^2 e sp , coordinando rispettivamente con quattro atomi (angoli di legame $109,5^\circ$), tre atomi (120°) e due atomi (180°). A causa della sua configurazione elettronica, la ionizzazione completa del carbonio è termodinamicamente sfavorita, mentre la sua elettronegatività spinge verso la formazione di legami covalenti [58]. Il carbonio è presente in natura sotto due forme

allotropiche principali, ovvero: grafite (struttura esagonale con ibridazione sp^2) e il diamante (struttura cubica con ibridazione sp^3). Nell'ultimo secolo la continua ricerca ha promosso la scoperta di altre forme allotropiche: i fullereni (particelle sferiche), il grafene (assunto come grafite a singolo strato) [58] e i nanotubi di carbonio (indicati come CNT, con struttura tubolare). La scoperta dei CNT viene attribuita allo scienziato giapponese Sumio Iijima, che fu in grado di osservare per la prima volta la struttura dei nanotubi di carbonio nel 1991 [59]. Anche se il merito maggiore è stato attribuito al ricercatore Iijima, la prima apparizione nel Journal of Physical chemistry della Russia dei nanotubi di carbonio risale al 1952 [60]. Questo risultato è stato raggiunto anche grazie all'invenzione del microscopio elettronico a trasmissione nel 1939, che ha permesso notevoli progressi nella caratterizzazione della morfologia dei filamenti di carbonio. A causa di questioni politiche durante il periodo della Guerra Fredda, tuttavia, l'accesso alle pubblicazioni scientifiche sovietiche era molto complicato per i ricercatori occidentali. Il nanotubo si ottiene tagliando un nastro di base perpendicolare \vec{C} nel foglio e arrotolandolo [61], come mostrato in figura 24.

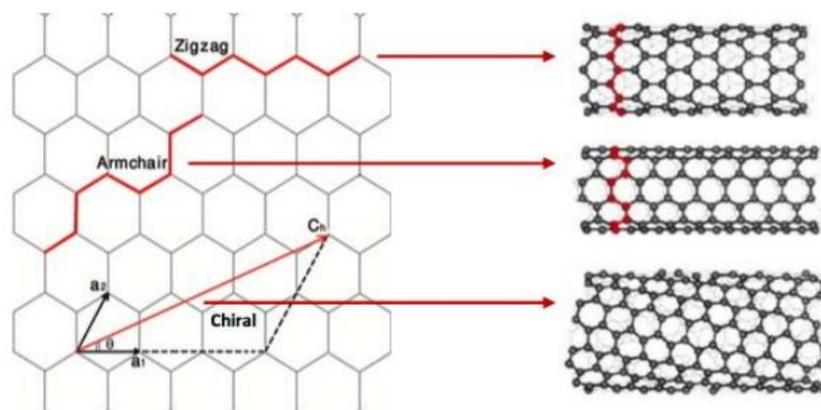


Figura 24: Schema che mostra come un foglio esagonale di grafene viene arrotolato per formare una CNT con diverse chiralità.

La circonferenza del tubo può essere scritta come:

$$C^{\rightarrow} = |C^{\rightarrow}| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (3.1)$$

L'orientamento degli esagoni sulla superficie del tubo è caratterizzato dall'"angolo chirale":

$$\theta = \arctan(\sqrt{3}m/(2n + m)) \quad (3.2)$$

Da notare che le superfici curve sia dei nanotubi di carbonio, sia dei fullereni sono causate da una struttura mista sp^2 - sp^3 degli orbitali del carbonio.

I nanotubi di carbonio possono essere classificati in due tipi principali, Figura 25:

- nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT) che consistono in un singolo foglio di grafene avvolto su se stesso di forma tubolare;
- nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) in cui due o più tubi concentrici sono formati da fogli di grafene avvolti coassialmente l'uno sull'altro.

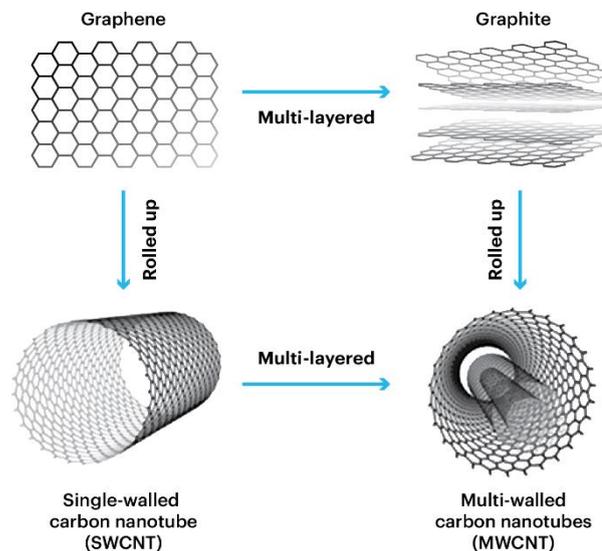


Figura 25: Struttura schematica dei SWCNT e dei MWCNT.

I SWCNT hanno solitamente un diametro compreso tra 0,7 e 2 nm e una lunghezza che varia da pochi micron a millimetri. A seconda della direzione in cui il foglio di grafene viene arrotolato è possibile avere una diversa chiralità (definita dall'angolo chirale tra gli esagoni di carbonio e l'asse del tubo), che, insieme al diametro, influiscono sulla conducibilità elettrica del nanotubo. Nella figura 26 è mostrata la diversa chiralità dei SWCNTs, dove una configurazione armchair CNTs presenta sempre una conducibilità elettrica simile a quella dei metalli, mentre le configurazioni chirale e a zig zag possono essere semiconduttori o conduttori metallici [58]. I nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) possono essere generalmente descritti come tubi concentrici multipli di strati di grafene arrotolati. Tuttavia, in alcuni rari casi, è stato

riscontrato che alcune strutture assomigliano a un rotolo di pergamena (o a un giornale arrotolato) [62] in cui il singolo foglio di grafene è arrotolato a spirale su sé stesso in una configurazione che può essere spiegata con il modello della pergamena (i due modelli sono mostrati nella Figura 26). A causa dell'interazione di Van der Waals tra strati di grafene, la distanza interstrato tra i tubi concentrici all'interno di un MWCNT è la stessa che si trova tra gli strati atomici della grafite, che è di circa 3,4 Å. Anche se i MWCNT sono formati da un da diversi SWCNT concentrici e, come già detto, la conducibilità elettrica di ogni singolo tubo concentrico è definita dalla chiralità e dal diametro, tutti gli MWCNT possono essere considerati conduttori metallici come conseguenza della probabilità statistica e delle restrizioni sui diametri relativi dei singoli tubi.

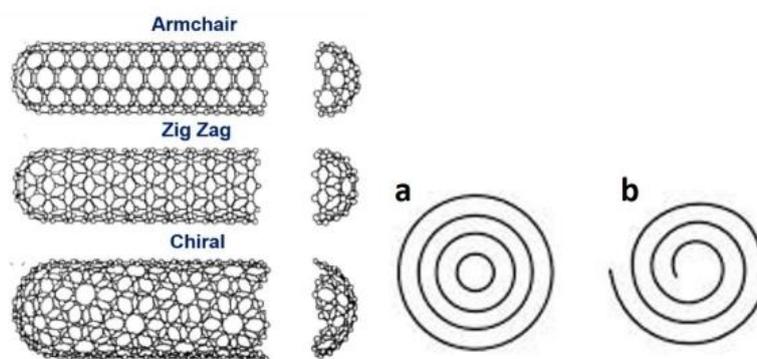


Figura 26: A sinistra i tre modelli di strutture di SWCNTs con diversa chiralità, A destra la vista trasversale della comune struttura di tubi concentrici di MWCNTs (a) e del raro modello a pergamena (b).

3.2.1 Metodi di sintesi dei nanotubi di carbonio

Negli ultimi anni, la produzione di nanotubi di carbonio in termini di volume prodotto è aumentata notevolmente e il numero di pubblicazioni scientifiche relative ai CNT continua a crescere di anno in anno; questa continua crescita ha portato, quindi, a considerare diversi metodi di sintesi per i nanotubi di carbonio. I principali metodi di sintesi che coprono la maggior parte della produzione di nanotubi sono il metodo dell'arco elettrico, l'ablazione laser, la solar beam deposition, chemical vapour deposition.

Arco elettrico

Questo metodo si basa su una scarica ad arco elettrico generata tra due elettrodi di grafite posti faccia a faccia, distanziati di 1 mm, all'interno della camera dello strumento (vedi Figura 27) [58], in ambiente inerte, sotto una pressione parziale di He o Ar (tipicamente 600 mbar). La scarica elettrica genera una corrente continua che va da 50 a 120 A, alimentata da un potenziale

di circa 30 V, che determina il raggiungimento di temperature molto elevate (fino a 6000 C) alla quale la grafite sublima e gli atomi di carbonio espulsi formano un plasma. Gli atomi espulsi si depositano sul catodo. La temperatura nella regione del plasma è estremamente elevata e quindi il carbonio viene vaporizzato e l'elettrodo viene eroso e consumato. L'anodo, pertanto, deve essere continuamente spostato per mantenere una distanza costante tra i due elettrodi di carbonio. Attraverso il controllo della tensione tra 30 e 35 V e la separazione dei due elettrodi, è possibile diminuire le fluttuazioni del plasma [63]. Nonostante questa tecnica sia stata sviluppata per sintetizzare il fullerene, si è poi scoperto che la presenza di una piccola quantità di metalli di transizione nell'anodo funge da catalizzatore per la sintesi di CNT [58]. Va sottolineato, quindi, che la presenza di catalizzatori metallici, come Fe, Ni, Co o loro leghe, [64] è sempre necessaria per catalizzare la crescita dei CNT, indipendentemente dalla tecnica di deposizione. Al termine della crescita le particelle metalliche sono solitamente alloggiare sulle punte dei nanotubi o alla loro base.

Esistono studi recenti sulla scarica ad arco locale non sotto vuoto utilizzando una sostanza liquida come l'etanolo o l'acqua deionizzata come mezzo. Sono stati impiegati, per la realizzazione dei CNT, elettrodi di acciaio inossidabile, substrati di silicio, catalizzatori in rete di nichel utilizzando etanolo come precursore del carbonio. Un particolare sistema di scarica ad arco multi-elettrodo senza catalizzatore, immerso in acqua deionizzata, è stato sviluppato per la produzione di CNT. La resa di MWCNT, utilizzando tale sistema, viene riportata in letteratura come notevolmente superiore rispetto a quella degli elettrodi a plasma singolo e anche la purezza è stata migliorata.

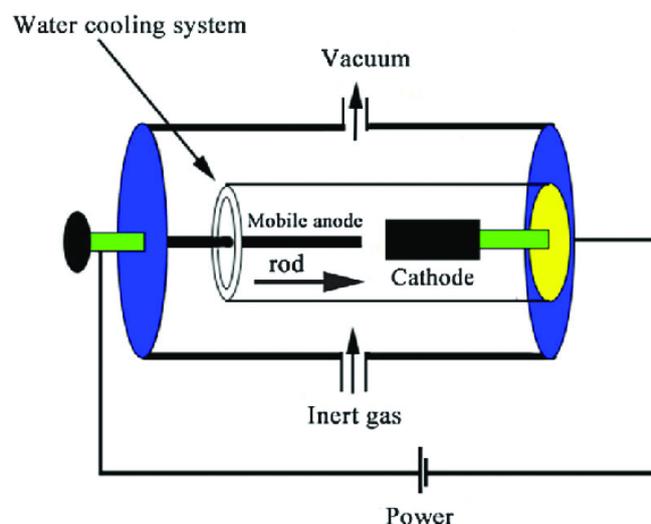


Figura 27: Schema dello strumento per la produzione di nanotubi di carbonio con l'arco elettrico [63].

3.2.2 Ablazione Laser

Il principio della tecnica di ablazione laser è simile a quello della scarica ad arco. Una sorgente laser viene utilizzata per indurre un'elevata temperatura ad una miscela di grafite e catalizzatore metallico (Fe, Ni, Co) in modo da farla sublimare. Il processo viene realizzato in un reattore a tubo di quarzo inserito in una fornace e riscaldato a 2700-3200 °C in atmosfera di He o Ar. come illustrato nella Figura 28 [65]. Il flusso di gas favorisce la deposizione degli atomi di carbonio e delle particelle di catalizzatore su un reattore a bassa temperatura. Variando sia la temperatura di raffreddamento del reattore e la portata del gas, è possibile controllare la crescita dei nanotubi [58].

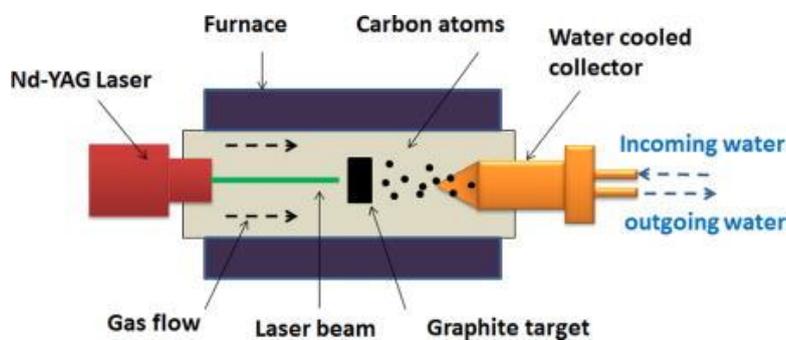


Figura 28: Ablazione laser [65].

3.2.3 Chemical Vapour deposition

Una delle principali preoccupazioni legate alla via sintetica ad alta temperatura è la bassa resa produttiva poiché una temperatura così elevata rende tali processi difficilmente scalabili a livello industriale. Al giorno d'oggi, per produzione di massa su larga scala di nanotubi, la metodologia maggiormente utilizzata è la deposizione chimica da vapore (CVD) sia come thermal-CVD che come plasma enhanced-CVD, che consente la produzione di nanotubi a temperature significativamente più basse. È interessante notare che la CVD è storicamente la prima metodologia utilizzata [58] per far crescere i CNT come sottoprodotti della sintesi di nano-fibre di carbonio. Come per i metodi ad alta temperatura, la CVD richiede la presenza di particelle metalliche per catalizzare la sintesi. Vengono utilizzati catalizzatori di metalli di transizione ad esempio Fe, Ni e Co, per rompere l'idrocarburo gassoso in idrogeno e carbonio, seguiti dal carbonio disciolto nelle nanoparticelle metalliche fino a quando la solubilità del carbonio non raggiunge il limite e il carbonio disciolto precipita e si estende all'esterno sotto forma di una rete cilindrica cristallizzata. Durante la crescita dei CNT, le particelle metalliche possono essere radicate sulla punta, Figura 29 (a), o alla base dei CNT Figura 29 (b).

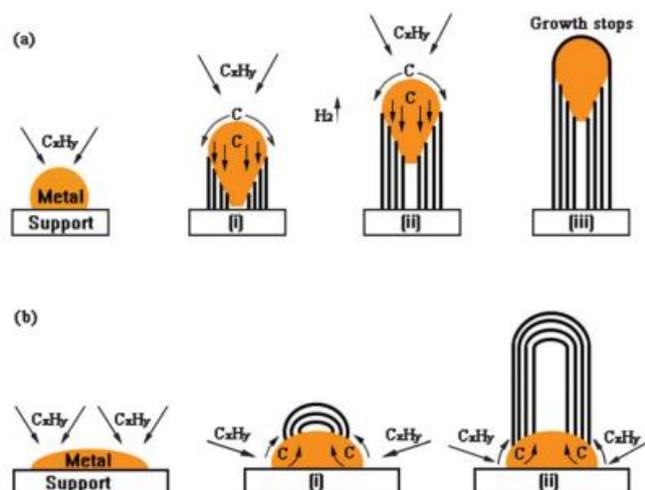


Figura 29: Meccanismi di crescita per i CNT: (a) meccanismo di crescita sulla punta, (b) meccanismo di crescita alla base [63].

Il catalizzatore metallico, quindi, può essere depositato come strato sottile direttamente sulla superficie di un substrato (solitamente silice), dove alla temperatura di sintesi dei CNT (600-1200 °C) il sottile strato si rimodella in nano agglomerati di metallo. Un altro modo è quello di utilizzare un vettore di gas per iniettare il catalizzatore, insieme al precursore del carbonio, sotto forma di un composto organometallico o di un ossido metallico. Alla temperatura di processo, il composto metallico viene ridotto ad atomi di metallo che si aggregano e reagiscono con il carbonio per produrre i CNT. Da notare che il diametro del nanotubo è correlato alla dimensione della particella metallica che catalizza la crescita e che le particelle metalliche rimangono intrappolate all'interno dei CNT formati, sia in punta (lontano dal substrato) sia alla base (cioè adiacenti al substrato) a seconda della forza di adesione tra le particelle di catalizzatore e il substrato. Per avviare la crescita dei nanotubi il precursore di carbonio (ad esempio acetilene, etilene, etanolo, metano, canfora etc) [67] viene trasportato nel reattore (Figura 30) da un gas inerte (azoto o argon), a volte insieme a gas reattivi come idrogeno o ammoniaca per favorire la rimozione del carbonio amorfo depositato come sottoprodotto. Il substrato di silice, dove inizia la crescita dei CNT, viene collocato nella regione più calda del processo di deposizione e viene riscaldato fino a 600-1200 °C. Il cracking termico del precursore di carbonio genera specie reattive di carbonio che si depositano sulle particelle metalliche e interagiscono con esse, consentendo così la crescita di CNT [58]. La formazione di SWNT o MWNT è determinata dalle dimensioni del catalizzatore metallico. Con particelle di pochi nm, si formano gli SWNT, mentre le particelle di dimensioni più grandi di 10 nm favoriscono la formazione di MWNT.

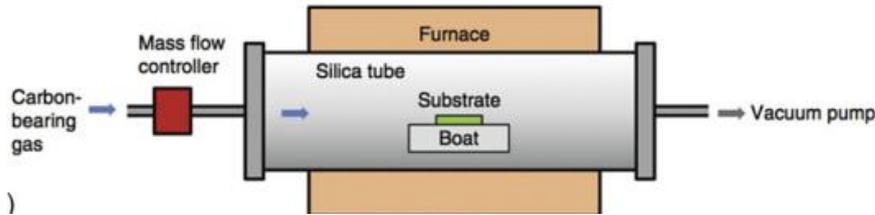


Figura 30: Apparato per crescita di CNT mediante CVD [66].

3.2.3 Chemical vapour deposition assistita da plasma

Negli ultimi anni, l'approccio alla CVD assistita da plasma (Figura 31), in cui la temperatura di lavoro è inferiore a quella della CVD tradizionale, ha suscitato grande interesse. Il plasma viene generalmente generato eccitando i gas che reagiscono tra due elettrodi, utilizzando la radiofrequenza o la corrente continua per assistere la sintesi di CNT a partire da miscele di materie prime come CH_4 o C_2H_2 [68]. Il substrato viene posizionato sull'elettrodo inferiore, mentre il gas di reazione viene fatto fluire durante la scarica sull'elettrodo superiore. La crescita dei nanotubi di carbonio avviene sulle nanoparticelle del catalizzatore metallico depositate per sputtering sul substrato.

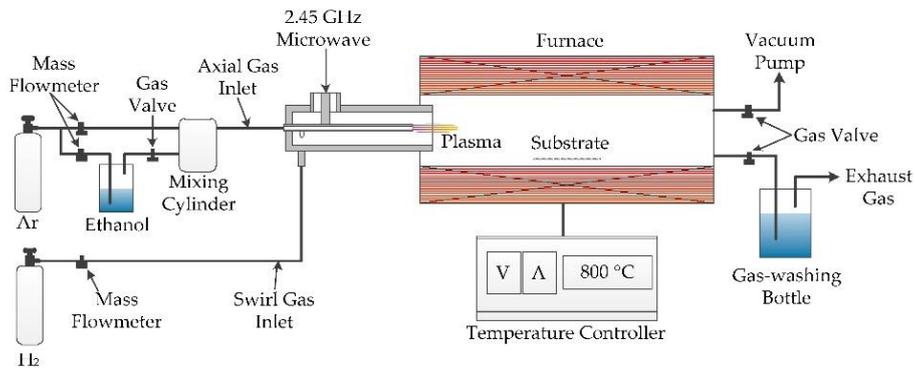


Figura 31 : Schema apparato per CVD assistita da plasma [69].

3.2.4 Chemical vapour deposition: tecniche alternative

Oltre agli idrocarburi comunemente utilizzati come precursori, i CNT possono essere prodotti anche da altri composti contenenti carbonio, come l'anidride carbonica, i polimeri e la canfora. L'utilizzo di anidride carbonica contribuisce a ridurre l'effetto serra, mentre l'utilizzo di rifiuti plastici e canfora favorisce il riciclo dei rifiuti e l'efficienza energetica. La CO_2 supercritica è stata impiegata con successo come precursore di CNT in presenza di magnesio a 1000 °C e 10 kbar [70]. I metalli alcalini (ad esempio, Li e Na) sono stati utilizzati come agenti riducenti per i CNT cresciuti con la CO_2 a $600\text{-}750\text{ °C}$. Una grande quantità di rifiuti prodotti in tutto il

mondo è costituita da polimeri di plastica. La pirolisi catalitica di polimeri come il polipropilene e il poliacrilonitrile, il cui impianto è mostrato in figura 32, è stata utilizzata per sintetizzare i CNT. Ad esempio, un particolare processo di pirolisi del polipropilene in due fasi è stato studiato per la produzione di CNT [71]. In questo particolare processo, 0,1 g di ferrocene sono stati collocati in un reattore al quarzo e gassificati, seguiti da 2,0 g di polipropilene già situato in un'altra parte del reattore, pirolizzato a 450 °C. Infine, la temperatura viene portata a 800 °C per la crescita di CNT. Nel reattore vengono pompate argon e idrogeno gassosi. In un altro studio, la pirolisi del polipropilene non produce solo CNT ma anche idrogeno. In questo processo a due fasi Figura 32, il polipropilene viene prima pirolizzato in un reattore a vite catalizzato da zeolite HZSM-5, prima che i prodotti liquidi condensati dai vapori risultanti si decompongano in un reattore a letto mobile catalizzato da nichel.

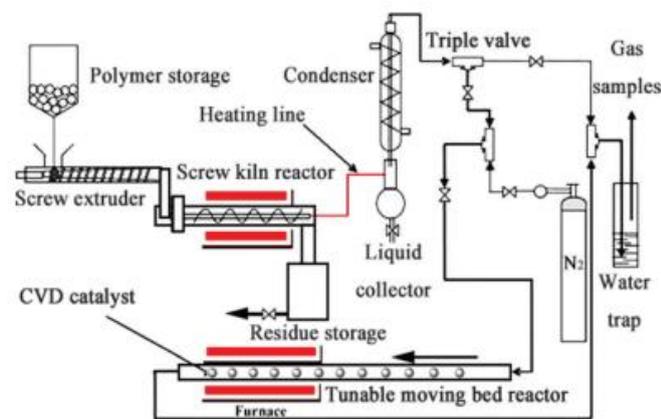


Figura 32: Schema dei reattori con possibile separazione del prodotto liquido prima della sintesi dei CNT [63].

Le tecniche all'arco elettrico e di ablazione laser hanno il vantaggio di far crescere i CNT con una qualità superiore rispetto a quelli ottenuti attraverso il metodo di chemical vapour deposition (CVD). Tuttavia, l'utilizzo dell'arco elettrico e l'ablazione laser devono fare i conti con limitazioni nella produzione di CNTs a causa delle difficili condizioni di reazione. Ad esempio, sono necessarie condizioni di vuoto ad alta temperatura che rendono tali processi complessi e costosi. Inoltre, gli elettrodi e i bersagli di grafite devono essere continuamente sostituiti durante la sintesi. Le caratteristiche generali, condizioni operative, vantaggi e svantaggi dei diversi processi sono riportati nella Tabella 4.

Tabella 4: Confronto tre le diverse tecniche di sintesi dei CNT

<i>Metodo</i>	<i>Arco elettrico</i>	<i>Ablazione laser</i>	<i>CVD</i>
Principio	Sublimazione della grafite in un flusso di gas inerte o in un letto liquido, crescita dei CNT sugli elettrodi.	Sublimazione del bersaglio di grafite sotto l'azione del laser	Decomposizione del precursore dei CNTs su di un catalizzatore metallico
Temperatura	Circa 3000 °C	Circa 3000 °C	500 - 1200 °C
Pressione	50-7600 Torr, in condizioni di vuoto	200-750 Torr, in condizioni di vuoto	760-7600 Torr
Svantaggi	Difficilmente scalabile	Difficilmente scalabile, costoso	CNTs contenenti impurezze
Vantaggi	CNTs di buona qualità	CNTs di buona qualità	Facilmente scalabile

3.2.5 Solar beam deposition

La solar beam deposition è un metodo particolare, che prevede l'uso di un forno in cui la luce solare viene focalizzata su un campione di grafite per sublimare il carbonio. La fuliggine ottenuta viene poi condensata in una zona fredda e buia del reattore. La luce solare viene raccolta da uno specchio piatto e viene riflessa verso uno specchio parabolico che focalizza la radiazione solare direttamente sul bersaglio di grafite (come nel caso del reattore) (come nella Figura 33) [58]. In condizioni di cielo sereno, si raggiungono temperature di circa 2727 °C nella stazione solare e il processo di sublimazione può iniziare. Con questa tecnica, inizialmente, si producevano solo fullereni [72]. Tuttavia, a partire dal 1998 sono stati ottenuti anche CNT modificando la composizione del target e regolando le condizioni sperimentali.

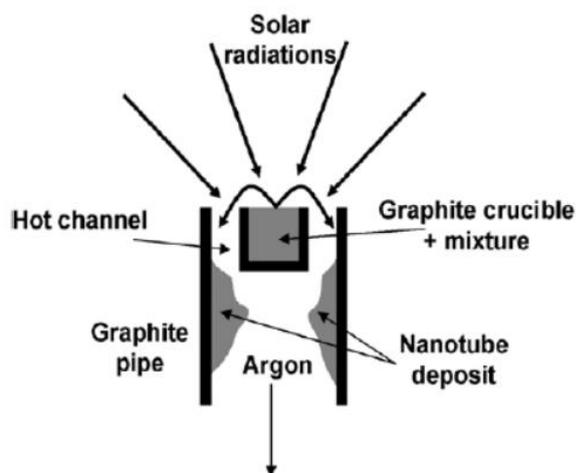


Figura 33: Schema solare beam deposition

3.2.6 Proprietà elettriche

I nanotubi di carbonio sono caratterizzati dalla stessa forma di ibridizzazione della Grafite, ed essendo come dei piani grafiteici arrotolati lungo un determinato asse, la conducibilità elettrica risulta favorita lungo l'orientazione dello stesso e non in direzione trasversale, causando, pertanto, un moto elettronico di tipo anisotropo. Essi possiedono valori elevati di conducibilità elettrica, e si differenziano tra SWCNT e MWCNT. I nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT) possono essere metallici o semiconduttori a seconda del modo in cui lo strato di grafite è avvolto in un cilindro. I nanotubi di carbonio con gli esagoni orientati nella configurazione denominata armchair (gli esagoni sono allineati parallelamente all'asse del nanotubo) hanno proprietà elettriche simili ai metalli e si raggiungono valori di conducibilità tra $10^2 - 10^6$ S/cm, gli altri due possibili orientamenti chirali dei nanotubi di carbonio hanno proprietà elettriche simili a quelle dei semiconduttori. Queste ultime due configurazioni chirali possono condurre una corrente elettrica solo quando viene applicata un'elevata energia sotto forma di luce o un campo elettrico per liberare gli elettroni dagli atomi di carbonio. Diamante e fullerene hanno valori più bassi di diversi ordini di grandezza rispetto i CNTs. Nel caso del diamante si ha una conducibilità di $10^{-2} - 10^{-15}$, 10^{-5} per il fullerene [73]. La buona conducibilità dei CNTs è determinata dalla mobilità degli elettroni presenti in superficie. Tale mobilità è dovuta alla tipologia di legami presenti. Dalla teoria degli orbitali atomici si sa che, a seconda della loro particolare combinazione, si ottengono i cosiddetti orbitali molecolari. Gli orbitali molecolari possono essere ottenuti in due diverse modalità: con la sovrapposizione di due orbitali atomici lungo la congiungente i due nuclei, oppure con la sovrapposizione

perpendicolare all'asse che unisce i due nuclei. Nei CNTs la presenza di molti elettroni permette una buona conducibilità. I parametri che incidono sulla conducibilità elettrica di un nanotubo sono la purezza, la chiralità, il diametro del tubo. Tutto ciò che genera degli stravolgimenti alla normale struttura del nanotubo funge da ostacolo al movimento degli elettroni. Una peculiarità del fenomeno di conduzione elettrica dei nanotubi è che avviene senza rilascio di energia termica durante il passaggio della corrente, così facendo non si ha variazione della resistenza elettrica quando cambia la lunghezza del tubo.

3.2.7 Proprietà meccaniche

Le eccezionali proprietà di trazione sono il risultato dei legami σ tra gli atomi di carbonio (680kJ/mol), che sono i legami più forti esistenti in natura, inoltre, grazie al ripiegamento dei fogli di grafene in una struttura tubolare, le proprietà meccaniche sono notevolmente aumentate in direzione assiale. L'assenza di difetti contribuisce a determinare elevate proprietà meccaniche dei nanotubi di Carbonio. Il loro largo utilizzo come rinforzanti in materiali compositi è giustificato da valori di durezza superiori a quello del diamante ed elevati valori del modulo di Young (fino a 4TPa) e resistenza a trazione (Tabella 5). Come per le altre proprietà, anche in questo caso si hanno delle differenze a seconda che si sia nel caso SWNT e MWNT Sia i dati sperimentali che i calcoli teorici hanno mostrato che il modulo di Young dei SWCNT dipende dal diametro dei tubi e non dalla loro chiralità. Il valore più alto di modulo di Young si ha per tubi aventi diametro tra 1 e 2 nm (1TPa). I MWNT hanno valori di modulo più elevati a causa delle interazioni tra i tubi [74]. La resistenza a trazione di un SWNT raggiunge i 150 GPa e la sua misurazione non è semplice come nel caso del modulo di Young in cui si fa una media dei valori dei singoli tubi. In seguito ad una sollecitazione meccanica si ha una rottura del tubo più debole del fascio e si ha una redistribuzione del carico che genera un aumento della deformazione fino alla rottura del secondo più debole. Questo meccanismo a cascata abbatte il valore della resistenza a trazione.

Tabella 5: Proprietà meccaniche dei CNT

	Modulo di Young (GPa)	Resistenza a trazione (Gpa)	Densità
MWCNT	1200	~ 150	2.6
SWCNT	1054	75	1.3
Fascio di SWCNT	563	~ 150	1.3
Grafite	350	2.5	2.6
Acciaio	208	1	7.8

La struttura cava e la geometria dei CNTs influenzano i modi di frattura e deformazione degli stessi, permettendo la sopportazione di carichi elevati, con la possibilità di evitare la frattura fragile. Un'altra proprietà di grande rilievo è la capacità dei CNT di resistere ad alti livelli di deformazione plastica senza arrivare a frattura; i nanotubi possono sopportare una deformazione assiale del 16%. L'uso dei nanotubi di carbonio come materiale di rinforzo nei compositi può determinare un aumento della resistenza meccanica del sistema nel suo complesso. Tuttavia, il raggiungimento di questo risultato dipende dalla possibilità di disperdere efficacemente i nanotubi nella matrice, generando una buona adesione tra la matrice e il riempitivo in modo tale da trasferire le sollecitazioni in modo uniforme e senza fenomeni di taglio. La questione critica è poi la scarsa bagnabilità dei CNT dovuta all'elevato numero di interazioni di Van der Waals che ne limita le potenzialità in molte applicazioni.

3.3 Fibre di carbonio

Le fibre di carbonio sono definite dalla IUPAC come "fibre (filamenti, fili, filati, rovings) costituite da almeno il 92% (frazione di massa) di carbonio, solitamente allo stato non grafitico". Le fibre di cellulosa rigenerate in continuo hanno iniziato a essere sviluppate e utilizzate negli anni '50 da ricercatori statunitensi per produrre le prime fibre di carbonio continue. L'incentivo per questa ricerca era la richiesta di materiali leggeri e rigidi per l'industria aerospaziale. Il

legame carbonio-carbonio è il più forte in natura e si prevedeva che tali fibre avrebbero fornito un valido materiale strutturale. Le fibre di carbonio continuano a essere i principali materiali di rinforzo nei compositi avanzati. Le proprietà finali della fibra di carbonio dipendono direttamente dalla selezione e dalla lavorazione dei materiali precursori, dalla formazione della fibra e dalla successiva lavorazione della fibra. Le fibre di carbonio ricavate dalla cellulosa hanno un modulo basso a causa delle loro strutture atomiche poco organizzate. Ciò è dovuto al fatto che nella cellulosa è disponibile solo il 24% circa in peso di carbonio da cui si possono formare le fibre. La rimozione degli altri elementi ha lasciato una fibra con una scarsa organizzazione atomica. La produzione commerciale di fibre di carbonio in poliacrilonitrile (PAN) è iniziata negli anni Sessanta. Le fibre a base di PAN sono diventate la forma più diffusa di fibre di carbonio. L'industria aerospaziale ha adottato i compositi in fibra di carbonio come materiale strutturale principale. Gli aerei di ultima generazione utilizzano circa 35 tonnellate di plastica rinforzata con fibre di carbonio (CFRP) per ogni aereo per ridurre il peso. Le fibre di carbonio hanno anche un ruolo importante nella riduzione dei gas serra. Grazie alle pale leggere e molto rigide realizzate in CFRP, si stanno installando enormi mulini a vento di circa 100 metri di diametro, che forniscono energia pulita. La riduzione del peso di aerei, di automobili, di treni e di tutti i mezzi di trasporto è fondamentale per ridurre le emissioni di CO₂ durante la vita utile di questi veicoli. Le fibre di carbonio possono essere suddivise in due gruppi: fibre di carbonio ottenute dalla carbonizzazione di fibre precursori e fibre di carbonio sintetizzate direttamente da gas idrocarburi, come il metano.

Le fibre di carbonio ottenute dalla carbonizzazione di fibre precursori sono classificate in base al tipo di fibra precursore utilizzata, come le fibre di carbonio a base di PAN, le fibre di carbonio a base di pece e le fibre di carbonio a base di rayon [74]. Tra queste fibre, le fibre di carbonio a base di PAN sono diventate la forma più diffusa di fibre di carbonio. Oltre il 90% delle fibre di carbonio commerciali prodotte a livello globale sono costituite da precursori di PAN.

Le fibre di carbonio sintetizzate in fase gassosa vengono realizzate sotto forma di whisker, con diametri dell'ordine di 0,5-1,5 micron.

Le fibre di carbonio sono anche classificate in base alla loro resistenza a trazione, in:

- fibre di carbonio a basso modulo (<200 GPa) (comunque superiori alle altre fibre)
- fibre di carbonio a modulo standard (~ 230 GPa)
- modulo intermedio (~ 300 GPa)
- alto modulo (>350 GPa)
- ultra alto modulo (>600 GPa)

3.3.1 Fibre di Carbonio derivanti da PAN

Il poliacrilonitrile (PAN) è un polimero lineare a catena lunga composto da una spina dorsale di carbonio con gruppi di carbonitrile collegati (Figura 34). Il maggior vantaggio di partire dal PAN consiste nel fatto che contiene circa il 67% in peso di carbonio e questo permette di ottenere una fibra con il 90% in peso di carbonio senza difetti. La struttura molecolare è riportata in Figura 31.

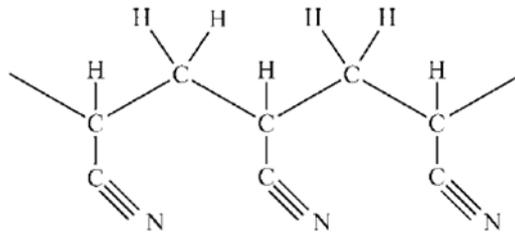


Figura 34: struttura del PAN

Il processo di produzione di fibre di carbonio a partire da precursori di PAN consiste in tre fasi principali, ovvero:

- un processo di polimerizzazione per produrre il polimero PAN dal monomero acrilonitrile
- un processo di filatura per produrre fibre di precursori di PAN
- un processo di carbonizzazione per carbonizzare le fibre precursori di PAN.

Le prestazioni e i costi delle fibre di carbonio a base di PAN sono dominati da tutti e tre i processi. Il PAN non fonde a temperature elevate, quindi la filatura per fusione non può essere applicata per la produzione di fibre di PAN.

Di solito si utilizza la filatura a umido in soluzione come mostrato in Figura 35, ovvero, il PAN viene sciolto nel solvente appropriato, quindi viene estruso e un bagno di coagulazione ha il compito di coagulare la fibra ed estrarre il solvente [74]. Una soluzione concentrata contenente il 93-95% in peso di poliacrilonitrile viene sciolta in un solvente (tipicamente dimetilacetammide - DMA) per formare una soluzione polimerica concentrata che viene immessa in un serbatoio di stoccaggio.

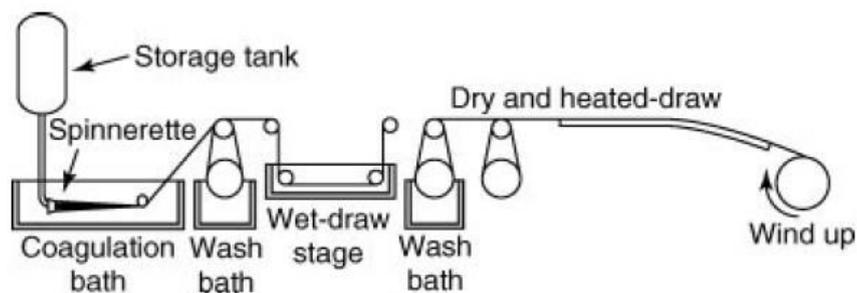


Figura 35: Wet spinning delle fibre di carbonio a base di PAN

La soluzione viene filtrata per ridurre al minimo le impurità e passata attraverso una centrifuga. Le fibre emergono attraverso i piccoli fori capillari direttamente in un bagno di coagulazione contenente glicole etilenico che estrae il solvente dalla fibra. Lo sviluppo di vuoti interni o di difetti nella fibra, nonché la forma e la consistenza della fibra sono controllati dal tasso di rimozione del solvente. La fibra che emerge dal bagno di coagulazione viene sottoposta a una serie di fasi successive alla filatura, tra cui il lavaggio, la stiratura e l'essiccazione, durante le quali la fibra si solidifica nella sua forma finale. Questi processi (in particolare la stiratura) svolgono un ruolo cruciale nello sviluppo della morfologia interna delle fibre di carbonio. Nel processo di filatura a umido, il polimero esce dalla soluzione nel bagno e forma un solido allo stato di gel, quindi avviene lo scambio tra il solvente del polimero e il non-solvente (il bagno di coagulazione). Le velocità relative di diffusione del solvente e del non solvente nel bagno di coagulazione controllano la struttura della fibra. Due caratteristiche importanti della morfologia delle fibre sono la forma della sezione trasversale e la presenza di macro vuoti che dipendono dalla rimozione del solvente.

Carbonizzazione delle fibre

Consiste in una fase di ossidazione, durante la quale le fibre ossidate vengono trattate termicamente in un'atmosfera ossidativa, come l'aria, a una temperatura compresa tra 200 e 300°C, seguita da un processo di carbonizzazione, durante il quale le fibre ossidate vengono trattate termicamente in un'atmosfera non ossidante, come l'azoto, a una temperatura superiore a 1000°C.

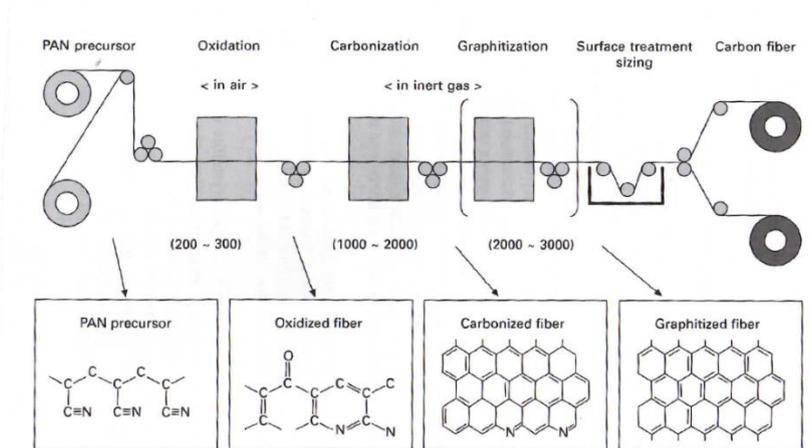


Figura 36: Produzione delle Fibre di carbonio a base di PAN

Il PAN è costituito da circa il 67% in peso di carbonio. Questo valore si ottiene dal rapporto tra il peso atomico dei tre atomi di carbonio e la somma del peso atomico di tutte le specie presenti nel monomero PAN puro. Nel processo di carbonizzazione, l'idrogeno, l'azoto e l'ossigeno, introdotti nel processo di ossidazione, vengono rimossi dalle fibre e si ottengono fibre di carbonio, costituite dal 90% o più di carbonio in peso. Durante la lavorazione dei precursori di PAN per la produzione di fibre di carbonio, è fondamentale che le fibre siano tenute in tensione. In caso contrario, l'allineamento della struttura molecolare, indotto nel precursore di PAN dalla trafilatura, si perde e le fibre di carbonio avranno un basso modulo. Il processo si articola nei seguenti step:

- Il primo passo critico nella produzione di fibre di carbonio da fibre di PAN è la ciclizzazione dei gruppi nitrilici pendenti. Questo processo è attivato termicamente ed è altamente esotermico.
- La fase successiva consiste nel rendere la fibra infusibile: ciò avviene aggiungendo atomi di ossigeno al polimero, sempre mediante riscaldamento in aria. La reazione è limitata dalla diffusione e richiede tempi di esposizione di decine di minuti. Quando è stato aggiunto circa l'8% in peso di ossigeno, la fibra può essere riscaldata oltre i 600°C senza fondere.
- La fibra stabilizzata viene carbonizzata in atmosfera inerte a temperature comprese tra 1000 e 3000°C (Figura 37), a seconda delle proprietà desiderate. Durante la pirolisi, quasi tutti i carboni inorganici (N, H, O) e non aromatici vengono eliminati. I gas di

scarico principali includono cianuro di idrogeno, anidride carbonica, acqua, ammoniaca, metano e idrogeno.

- Una diminuzione della resistenza alla trazione si osserva generalmente a temperature superiori a 1500°C, che corrispondono al rilascio finale maggiore di azoto. Di conseguenza, molte delle fibre di carbonio più resistenti a base di PAN contengono azoto residuo.

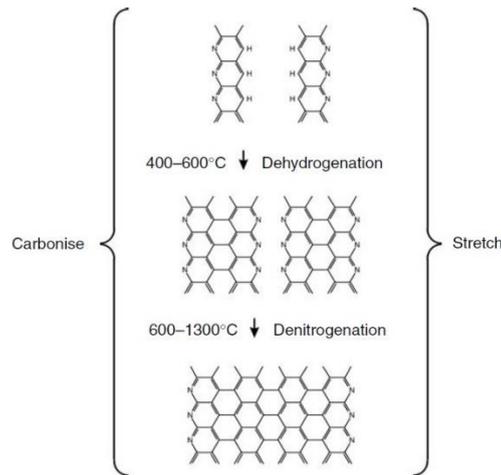


Figura 37: Carbonizzazione delle fibre di carbonio a base di PAN

3.3.2 Fibre di carbonio derivanti da pece

Nelle fibre di carbonio a base di pece, i precursori provengono da un flusso di rifiuti di composizione sconosciuta e variabile. La pece non è altro che una frazione pesante di idrocarburi prevalentemente aromatici, proveniente dal processo di raffinazione del petrolio. Sono disponibili grandi quantità di materia prima di scarso valore. La pece è composta per l'80-90% da carbonio. Per questo motivo, fin dagli anni Sessanta, si è manifestato l'interesse a utilizzare la pece come materiale precursore per le fibre di carbonio. Tutti i materiali a base di pece sono costituiti da migliaia di idrocarburi aromatici insieme a catene laterali alifatiche e alifatiche più o meno cicliche. La massa molecolare dei composti poliaromatici varia tra 200 e 800. La pece è un prodotto naturale e presenta una notevole variabilità. La pece è un solido vetroso a temperatura ambiente, ma si ammorbidisce al riscaldamento formando un liquido viscoso. Le peci isotrope possono rammollire in un ampio intervallo di temperature, da 40°C a 200°C. A temperature più elevate, in genere intorno ai 280°C, la viscosità è sufficientemente bassa da permettere di ottenere fibre. Dalla pece si possono produrre due tipi di fibre di carbonio:

- Fibra di carbonio a bassa resistenza (da pece isotropa)

- Fibra di carbonio ad alta resistenza (da pece mesofasica)

3.3.3 Fibre di carbonio derivanti da pece isotropa

Le fibre "generiche" (GP) ottenute da pece isotropa hanno livelli modesti di resistenza e modulo. Tuttavia, sono le fibre a base di pece meno costose e sono utili per aumentare il modulo o la conduttività dei compositi in molte applicazioni. Queste fibre sono ottenute da pece a bassa aromaticità mediante trattamento di stabilizzazione e carbonizzazione. La produzione è semplificata dall'uso di un materiale precursore completamente sintetico e di qualità rigorosamente controllata, invece di partire da una materia prima seminaturale, come la pece di petrolio e di catrame di carbone, che presenta variazioni compositive significative a seconda del tipo di pece e della storia termica. Alcune tipologie di pece possono essere filate direttamente in fibre di pece isotropica con solo una piccola devoluzione. Le fibre di pece isotropa carbonizzata non sono grafitizzate. Le fibre per uso generale sono preparate con due diversi metodi di filatura, la centrifugazione e il melt blowing.

Nella filatura centrifuga, la pece fusa viene fatta cadere su un piatto di filatura dotato di fori sulla circonferenza. La forza centrifuga scaglia la pece contro i bordi del piatto e attraverso i fori. Il flusso di pece viene attenuato in una fibra dalle forze centrifughe e viene diretto contro una fresa da un flusso d'aria (vedi Figura 38). Le fibre vengono quindi lavorate sotto forma di fasci o tappeti. Le fibre di carbonio ad alte prestazioni sono prodotte con pece mesofasica. La pece viene trattata in modo da ordinare la struttura molecolare per ottenere una struttura a cristalli liquidi.

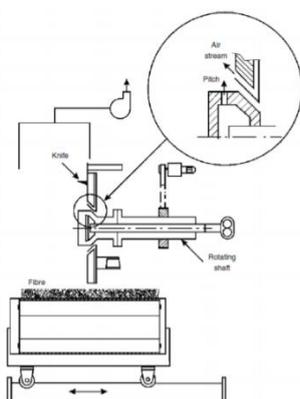


Figura 38: apparato per la centrifugazione

Nel Melt blowing, un flusso fuso di pece viene estruso in un flusso ad alta velocità di gas di alimentazione, che attenua rapidamente la fibra. Entrambe le tecniche producono fibre corte da

3 a 200 mm. La disposizione casuale delle strutture atomiche delle fibre di carbonio prodotte con pece isotropa determina moduli elastici e resistenze bassi.

3.3.4 Fibre di carbonio derivanti da pece mesofasica

Le fibre di carbonio ad alte prestazioni sono prodotte con pece mesofasica. La pece viene trattata in modo da ordinare la struttura molecolare per ottenere una struttura a cristalli liquidi. Durante il trattamento termico degli idrocarburi aromatici tra 400 e 550°C, all'interno della fase isotropa continua si forma una fase cristallina liquida intermedia (mesofase) di sferoidi con struttura a mosaico. Ogni sfera della mesofase ha una singola direzione di orientamento preferita, come mostrato in Figura 39.

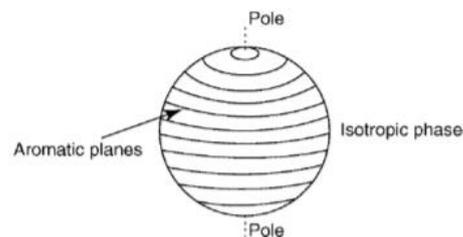


Figura 39: struttura lamellare della mesofase

All'inversione di fase, la situazione di sfere discrete incorporate nel mezzo isotropo si inverte e le molecole diventano il mezzo costituito da una fase cristallina liquida continua. Le fibre di pece precursore vengono solitamente filate dal fuso. La formazione della mesofase può essere influenzata da numerosi fattori, tra cui la presenza di particelle insolubili, la presenza di ossigeno o zolfo, la pressione applicata, la natura della pece stessa e la temperatura del trattamento di immersione termica. L'ossidazione parziale della pece è particolarmente preoccupante, perché comporta la presenza di inclusioni di pece isotropa che persistono nel prodotto carbonizzato e non si convertono in mesofase a nessuna temperatura di trattamento.

I due processi principali per la produzione di mesofase dalla pece sono la macerazione a caldo e l'estrazione con solvente. Il primo processo di macerazione a caldo è stato sviluppato per convertire il 50 % in peso della pece isotropica a basso costo in una mesofase filabile, riscaldando la pece per circa 40 ore a 400-410°C. Durante questo processo, la maggiore densità della frazione di mesofase fa sì che sia possibile raccoglierla sul fondo del recipiente. Agitando la pece durante la pirolisi si ottiene un'emulsione omogenea della frazione mesofasica e di quella isotropa.

La mesofase viene prodotta anche attraverso una tecnica di estrazione con solvente. Una parte della pece isotropa viene estratta con un solvente organico come benzene, esano o toluene. La frazione insolubile rimanente viene pirolizzata per 10 minuti (rispetto alle 40 ore del processo di immersione a caldo) a una temperatura compresa tra 230°C e 400°C, ottenendo un prodotto mesofase al 75-100% in peso. Entrambe le strategie di produzione convertono materie prime poco costose in mesofasi filabili.

Una volta preparata la pece mesofasica, la fase successiva della lavorazione è la filatura in fibre. Questo processo è particolarmente importante perché quando la pece mesofasica viene carbonizzata, la morfologia della pece è il fattore dominante nel determinare la microstruttura della fibra grafitica risultante. Le fibre di pece mesofasica sono prodotte attraverso la filatura per fusione, che è essenzialmente la stessa utilizzata per filare i polimeri commerciali. Un estrusore fonde le particelle di pece e pompa la pece fusa attraverso uno spinneret a più fori. Le fibre che emergono dallo spinneret sono trainate da un rocchetto di avvolgimento. Sebbene vi siano notevoli somiglianze tra la pece di filatura fusa e i polimeri, il comportamento reologico della pece di mesofase è molto più complesso di quello della maggior parte dei polimeri. La viscosità della pece mesofasica è estremamente sensibile alla temperatura. Questo ha un impatto diretto sulla filatura delle fibre, perché le fibre di pece raggiungono il loro diametro finale entro pochi millimetri dall'uscita dal filatoio, a differenza della maggior parte dei materiali polimerici.

3.3.4 Fibre di carbonio a base di rayon

Le fibre di carbonio a base di PAN e pece hanno sostituito le fibre a base di rayon nella maggior parte delle applicazioni ad alte prestazioni; tuttavia, la combinazione di basso costo, facilità di manipolazione ed elevata porosità naturale rende il rayon un interessante precursore per le fibre di carbonio. Le fibre a base di rayon possiedono diametri delle fibre più piccoli, che favoriscono un rapido adsorbimento e desorbimento riducendo al minimo la limitazione della diffusione; distribuzioni di dimensioni dei pori più concentrate e controllabili; eccellente capacità di adsorbimento a basse concentrazioni di adsorbato. Queste sono utilizzate per l'adsorbimento di molti composti organici volatili, tra cui formaldeide, metiletilchetone e benzene. Le fibre di rayon stabilizzate vengono carbonizzate e poi attivate con aria, vapore o anidride carbonica, come nel caso dell'attivazione del carbone granulare. L'entità della pirolisi determina la struttura dei pori, la resa di carbonio e l'area superficiale della fibra, mentre l'attivazione influisce sulla presenza di gruppi funzionali sulla superficie dei pori. Le fibre di carbonio attivate sviluppano una struttura a pori con micropori (<60 nm) aperti direttamente sulla superficie, a differenza dei

carboni granulari in cui un'estesa ossidazione superficiale risulta in macropori sulla superficie con microporosità solo nella zona interna, come mostrato nella Figura 40.

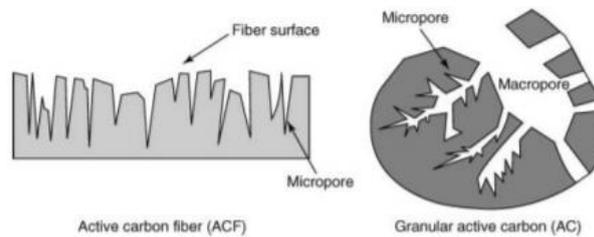


Fig. 19. Pore models for ACFs and granular carbon. Adapted from Ref. 88.

Figura 40: Struttura dei pori per le fibre di carbonio attivate derivanti da rayon e quelle derivanti da carbonio granulare

3.3.5 Proprietà termiche ed elettriche delle fibre di carbonio

Le fibre di carbonio sono abbastanza conduttive dal punto di vista termico ed elettrico. I valori della conduttività dipendono dal precursore della fibra. Queste fibre hanno la stessa conducibilità termica dei materiali metallici (ad esempio, il rame). Le fibre di pece mesofasica hanno la più alta conducibilità elettrica e la più bassa resistività. L'incorporazione di fibre di carbonio è anche un modo eccellente per conferire conduttività elettrica alle materie plastiche o a materiali sfusi non conduttivi. La pece mesofasica ha anche la più alta conduttività termica. I meccanismi di conduzione del calore e dell'elettricità sono diversi nelle fibre di carbonio: il calore è trasmesso dalle vibrazioni del reticolo e l'elettricità dalla diffusione di elettroni e lacune. Tuttavia, esiste una forte correlazione tra i due, come illustrato nella Figura 41, che consente di stimare la conduttività termica attraverso la misurazione della resistenza elettrica.

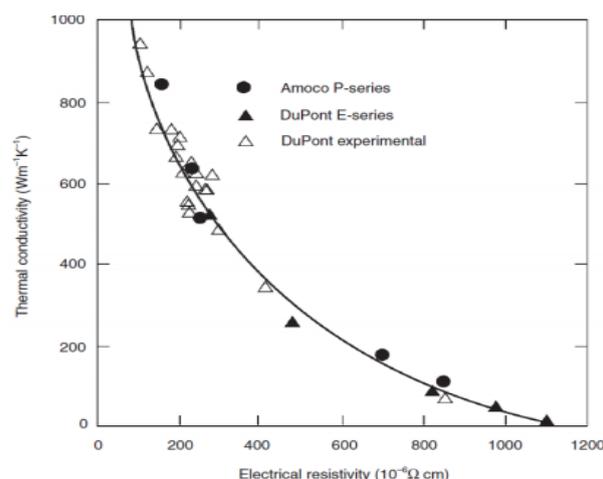


Figura 41: Relazione fra la resistività elettrica e la conducibilità termica delle fibre di carbonio derivanti da Pece

3.3.6 Proprietà meccaniche delle fibre di carbonio

L'elevata resistenza alla trazione e il modulo di Young anch'esso elevato rendono le fibre di carbonio una scelta interessante per sostituire i materiali convenzionali. La resistenza a trazione dipende dal numero e dalla dimensione dei difetti, mentre il modulo di Young è dominato dalla dimensione e dall'allineamento dei cristalli lungo la direzione della fibra. Le fibre di carbonio sono materiali elastici grazie all'elevato numero di legami covalenti [74]. Una proprietà che distingue le fibre di carbonio da altri materiali è l'eccezionale resistenza al creep. Studi sul creep sono stati condotti a 2300°C con sollecitazioni di 800 MPa [75]. L'energia di attivazione apparente è stata determinata in 1082 KJ/mol.

Per quanto riguarda la resistenza alla compressione, i fattori dominanti sono sia la presenza di difetti che la dimensione dei cristalliti; quindi ridurre la dimensione dei cristalliti mantenendo un allineamento efficace permetterebbe di migliorare la resistenza alla compressione senza diminuire quella alla trazione [76]. In Figura 42 viene riportato un confronto delle proprietà delle diverse tipologie di fibre di carbonio

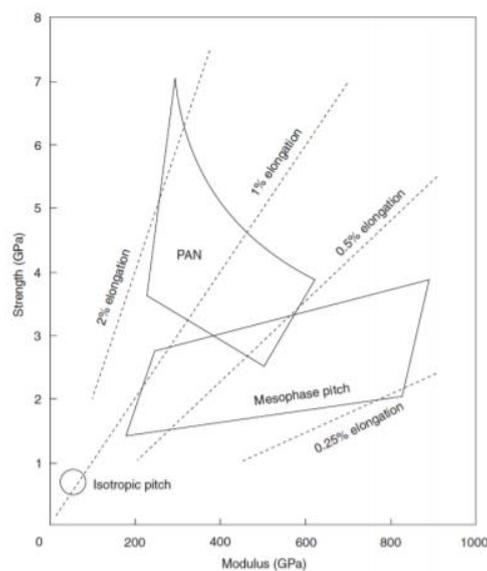


Figura 42: Proprietà meccaniche delle fibre di carbonio

3.4 Materiali compositi

I compositi sono definiti come quei materiali ottenuti dalla combinazione di più materiali convenzionali. Le due fasi che compongono il composito sono comunemente definite come matrice e rinforzo; la matrice è la fase continua che racchiude il riempitivo garantendo la coesione del sistema. Il riempitivo è la fase dispersa e ha lo scopo di conferire proprietà peculiari

al sistema. Le proprietà finali di un composito sono diverse da quelle dei materiali di partenza e spesso non sono osservabili in nessun materiale tradizionale.

3.4.1 Materiali compositi cementizi con rinforzi a base carbonio

Oggi l'uso di diverse fibre come rinforzo per i compositi cementizi è stato ampiamente studiato. In generale, il calcestruzzo e in particolare il calcestruzzo con fibre di rinforzo disperse sta diventando un materiale ad alta tecnologia che fornisce prestazioni eccellenti, ma richiede una progettazione e un'esecuzione competenti. Con le nanotecnologie, invece è possibile aumentare la qualità e le caratteristiche dei prodotti esistenti e creare nuovi materiali compositi in grado di svolgere funzioni specifiche. L'applicazione delle nanotecnologie ai materiali cementizi ha suscitato nell'ultimo decennio un notevole interesse di ricerca; con lo scopo di migliorare le proprietà del cemento sia dal punto di vista meccanico, come resistenza, durabilità e duttilità, sia da quello elettrico. Una parte significativa delle attuali infrastrutture civili è parzialmente o completamente costruita con materiali cementizi come il calcestruzzo. L'uso di fibre di vetro o di acciaio per rinforzare il cemento e ridurre la formazione di fessure non è una novità. Invece, le eccellenti proprietà meccaniche, termiche ed elettriche dei nanotubi di carbonio (CNTs), delle nano fibre (CNFs) e del grafene sottoforma di nano-piastrine hanno creato grande interesse nella creazione di compositi avanzati con proprietà eccezionali e multifunzionali che hanno aperto un nuovo campo per quanto riguarda il rinforzo di dimensioni nanometriche all'interno dei materiali cementizi. Tra i numerosi nano-materiali, i CNTs sono stati scelti in virtù delle loro proprietà meccaniche ed elettriche [84]. Il vantaggio nell'applicazione dei nanotubi e delle fibre di carbonio risiede nella combinazione di dimensioni nanometriche con proprietà meccaniche molto forti; ciò permette una distribuzione uniforme del rinforzo sull'intera matrice utilizzando una quantità relativamente piccola di riempitivi. L'utilizzo di grafene come rinforzante presenta vantaggi nelle proprietà meccaniche dei compositi e nella formazione di reti conduttive. L'aggiunta di grafene può migliorare la conducibilità della matrice e far sì che abbia un effetto piezo-resistivo. Rispetto ad altri riempitivi, il grafene può migliorare la sensibilità alla pressione. Quando il contenuto di grafene è superiore alla soglia di percolazione, altri fattori, come il rapporto acqua-cemento e il contenuto di umidità vanno ad influenzare le prestazioni di rilevamento [85]. Il grafene può anche ridurre la porosità della matrice. In sintesi, vari tipi di cariche conduttive al carbonio potrebbero permettere ai compositi cementizi di avere proprietà tali da renderli auto-sensorizzati.

In questa applicazione tecnologica, sia una buona dispersione del riempitivo che una buona interazione riempitivo-matrice sono essenziali per ottenere un materiale composito performante

[86] [87]. Sembra che l'effetto dei nanotubi di carbonio sulle proprietà del cemento non sia ancora del tutto chiaro e diverse questioni legate alla dispersione sono ancora da risolvere [88]. La possibilità di creare un materiale strutturale in grado di monitorare autonomamente la tensione applicata rappresenta un punto di svolta nell'ingegneria strutturale di controllo e sicurezza. L'incorporazione di fibre nanometriche permetterebbe il controllo su scala nanometrica delle cricche della matrice, consentendo la creazione di una nuova generazione di "materiali senza cricche" [89]. I vantaggi di questa capacità di auto-rilevamento rispetto all'uso di sensori collegati sono: il basso costo, la lunga durata, l'ampio volume di rilevamento senza perdere le proprietà meccaniche.

3.4.2 Effetto delle cariche di carbonio miste sulle prestazioni dei compositi

Per superare le carenze dei riempitivi sono stati realizzati compositi contenenti diverse proporzioni e tipi di cariche di carbonio. Le cariche miste consentono al composito di avere migliori proprietà meccaniche e prestazioni di rilevamento.

Ad esempio, considerando le dimensioni di CNTs e CFs, un'aggiunta di entrambe le tipologie di additivi in opportune quantità può contribuire a ridurre le lacune nel percorso di conduzione delle CFs. La miscelazione di diversi tipi di cariche conduttive in compositi cementizi in un determinato rapporto può non solo migliorare la conduttività, ma anche le proprietà meccaniche. Una distribuzione ottimale dei riempitivi conduttivi non solo può svolgere il ruolo di ponte andando a creare un network conduttivo più efficiente, ma può anche esercitare un miglior effetto di riempimento [85].

4 Metodi di dispersione e funzionalizzazione dei materiali a base carbonio

4.1 Tecniche di dispersione

Grazie alle loro eccezionali proprietà meccaniche, elettriche e termiche, i nanotubi di carbonio, il grafene e le fibre di carbonio sono considerati ottimi materiali di riempimento per la produzione di compositi funzionali e strutturali. Tuttavia, la produzione di tali materiali è limitata dai problemi incontrati nell'ottenere una dispersione uniforme ed efficace nella matrice, che porta a uno sfruttamento non efficiente delle loro proprietà e a scarse prestazioni del materiale nel suo complesso [77].

Il raggiungimento di una corretta dispersione è una questione critica nella produzione dei compositi. Infatti, la presenza di agglomerati non solo non migliorerebbe le prestazioni della matrice, ma agirebbe come un difetto che porterebbe a una minore resistenza della matrice stessa. Un basso volume di rinforzante è solitamente preferito per evitare che il costo complessivo del materiale aumenti e per evitare l'incorporazione di bolle d'aria che agirebbero come difetti [78]. La dispersione, secondo la definizione della IUPAC, si riferisce a un sistema in cui particelle distribuite di un materiale sono disperse in una fase continua di un altro materiale e questo è un aspetto chiave per migliorare le prestazioni dei materiali compositi [58]. Sono state proposte molte tecniche diverse per ottenere una dispersione efficace: ultrasuoni, calandratura, macinazione a sfere, funzionalizzazione fisica e ossidazione. La maggior parte si basa su due approcci diversi. Quello meccanico consiste nel disperdere materiali in un solvente applicando solo forze fisiche o meccaniche come gli ultrasuoni, mentre nella dispersione chimico-fisica si formano legami di varia intensità tra la superficie dei materiali carboniosi e un agente chimico.

4.1.1 Ultrasonificazione

La tecnica più comunemente utilizzata per disperdere tutti i materiali carboniosi in una soluzione consiste nell'uso di una sonda o di un bagno a ultrasuoni. La cavitazione indotta dalle onde ultrasoniche provoca la rottura dei fasci con un'efficienza particolarmente buona nei mezzi non viscosi. I limiti principali di questa tecnologia risiedono nell'eccessivo riscaldamento della soluzione, che comporta la necessità di disporre di un apparato di raffreddamento; inoltre, se gli ultrasuoni vengono utilizzati per lungo tempo o con un'energia troppo elevata, la superficie

dei materiali di carbonio viene danneggiata [78]. Pertanto, è necessario tenere conto del fatto che se il fluido viene lasciato fermo dopo la sonicazione i materiali carboniosi tenderanno ad aggregarsi nuovamente. Per quanto riguarda il danneggiamento dei nanotubi o del grafene, in letteratura questo effetto viene talvolta considerato come un aspetto positivo a patto che la struttura non venga compromessa, questo perché l'introduzione di difetti sulla superficie crea punti di maggiore reattività che possono migliorare l'adesione con la matrice [79].

4.2 Funzionalizzazione

4.2.1 Ossidazione superficiale

Gruppi contenenti ossigeno, come chetoni, fenoli, lattoni, gruppi carbossilici, eteri, anidridi acide, ecc. possono essere introdotti sulle superfici dei materiali carboniosi mediante ossidazione controllata (Figura 43).

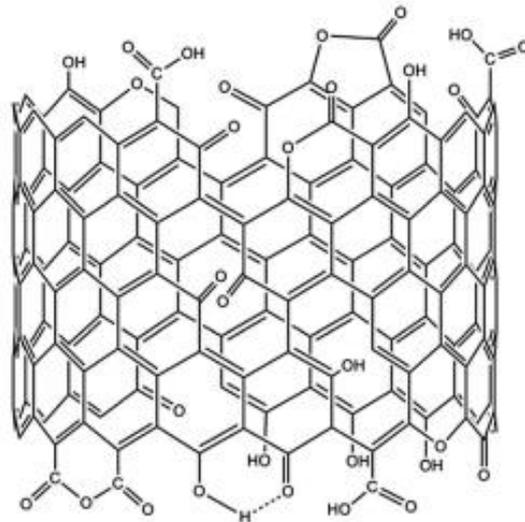


Figura 43: Diagramma schematico con i possibili gruppi superficiali contenenti ossigeno su uno strato superficiale ossidato di CNT.

Questi gruppi contenenti ossigeno possono migliorare l'idrofilia o la bagnabilità delle superfici di questi materiali nei solventi polari, compresa l'acqua. D'altra parte, questi gruppi contenenti ossigeno possono servire come siti di ancoraggio mediante legami covalenti, elettrostatici e legami a idrogeno. Il processo di funzionalizzazione permette, anche, di eliminare il carbonio amorfo dalla superficie. Nel campo dei compositi, grafene (GNPs), nanotubi di carbonio (CNTs) e fibre di carbonio (CFs), se opportunamente ossidati migliorano l'effetto di rinforzo meccanico grazie alla ad una dispersione più efficiente e ad interazioni di interfaccia più forti con la matrice, grazie alla presenza dei gruppi superficiali contenenti ossigeno rispetto ai materiali incontaminati. Quantità adeguate di gruppi contenenti ossigeno come gli acidi carbossilici sono importanti per le prestazioni elettrochimiche dei materiali carboniosi, grazie

alla riduzione dell'energia di attivazione e alla facilitazione del trasferimento elettronico sulle superfici. Tuttavia, un'ossidazione eccessiva può avere un effetto negativo sulla conducibilità. L'entità dell'ossidazione è determinata dalla forza degli ossidanti e dalle condizioni di ossidazione. Gli ossidanti più comuni includono acido nitrico, perossido di idrogeno, permanganato, ipoclorito, persolfato, ipoclorito, clorati, bicromato, ossigeno, ozono e ossido nitrico. Per ottenere la formazione dei gruppi ossigenati, si può sfruttare, ad esempio, l'ossidazione in acidi forti come HNO_3 o H_2SO_4 : l'acido solforico provoca la rottura dei legami C-C, quindi l'acido nitrico favorisce l'ossidazione e la formazione dei gruppi -COOH. Le condizioni di ossidazione devono essere controllate in modo adeguato. Nel presente lavoro gli acidi utilizzati nei processi di funzionalizzazione sono stati HNO_3 , H_2SO_4 e H_2O_2 . Aviles et al. [80] hanno evidenziato che l'esecuzione del processo in presenza di piccole concentrazioni di acido nitrico (HNO_3) migliora la presenza di gruppi contenenti ossigeno senza danneggiare la struttura dei materiali carboniosi. Di conseguenza, la funzionalizzazione con HNO_3 aumenta la dispersione in solventi polari. È necessario sottolineare che i parametri di processo, come la temperatura e il tempo di reazione, abbiano un ruolo significativo. Come dimostrato da Rosca et al. [81], per trattamenti di lunga durata (1-2 giorni) in HNO_3 concentrato (%v >60%) potrebbero danneggiare fortemente la struttura dei GNPs o dei CNTs, ricoprendo la loro superficie con carbonio amorfo. Al contrario, una temperatura di 111 °C per 6 ore porta a un'efficiente eliminazione sia delle impurità metalliche sia delle piastrine grafittiche amorphe [58]. L'acido solforico (H_2SO_4) è meno utilizzato dell'acido nitrico, perché non genera una significativa ossidazione del reticolo esterno. Tuttavia, l'acido solforico in combinazione con il perossido di idrogeno, ovvero la soluzione piranha (3 H_2SO_4 :1 H_2O_2), mostra un buon effetto di funzionalizzazione introducendo sia gruppi carbossilici, sia gruppi ossidrilici, senza danneggiare la struttura dei CNT. La funzionalizzazione con la soluzione piranha garantisce una buona dispersione in mezzi polari e non polari. Diversi studi hanno evidenziato che trattamenti di funzionalizzazione di GNPs e CNTs, con acido solfonitrico (HNO_3 : H_2SO_4), garantiscano una migliore stabilità della dispersione acquosa. Ciò è dovuto all'alta percentuale di gruppi funzionali assorbiti sulla superficie. Un'indagine sull'effetto dell'acido solfonitrico sulla superficie dei CNTs è stata condotta da Chiang et al. [82], dimostrando che la struttura grafittica subisce gravi distruzioni, ad eccezione di un certo assottigliamento e del taglio in tubi corti. L'ossidazione solfonitrica attacca solo il sito attivo e genera nuovi siti difettosi con l'incorporazione di gruppi funzionali contenenti ossigeno. Questo trattamento riduce la stabilità termica dei CNT a causa dell'elevata presenza di ossigeno. Pavese et al. [83] hanno fatto la stessa valutazione nel loro studio sulla bagnabilità dei CNT dopo il trattamento solfonitrico. Lo studio

è stato condotto su CNT allineati verticalmente e ha mostrato come l'interazione con l'acqua fosse migliorata.

Per implementare gli effetti del processo, l'uso della sonicazione, tramite bagno a ultrasuoni, durante il trattamento acido può promuovere in modo significativo l'innesto di un gran numero di gruppi. Al termine dell'ossidazione acida, in generale, è necessario neutralizzare le soluzioni di reazione contenenti i materiali trattati. Una volta neutralizzata la soluzione è necessario lavare, più volte, con acqua distillata per rimuovere i residui di acido e sale.

4.2.2 Funzionalizzazione non covalente

La funzionalizzazione non covalente rappresenta un approccio alternativo per regolare le proprietà interfacciali dei materiali carboniosi. Le funzionalizzazioni non covalenti si basano sull'interazione fisica (fisi-adsorbimento) tra questi materiali e le sostanze chimiche e possono essere principalmente classificate come impacchettamento in polimeri o adsorbimento fisico di tensioattivi.

L'avvolgimento polimerico consiste in una soluzione, ad esempio, di CNTs sospesi in presenza di polimeri, come il polistirene.

L'altro approccio si basa sull'uso di specie anfifiliche come i tensioattivi, solitamente composti organici, che contengono sia gruppi idrofobici (le code) sia gruppi idrofilici (le teste). L'efficacia di questo metodo dipende fortemente dalle proprietà dei tensioattivi.

Tuttavia, va notato che, a causa dell'elevata area superficiale di GNPs e CNTs è necessaria una quantità molto elevata di tensioattivo per ottenere una buona dispersione. L'uso di grandi quantità di disperdente (in alcuni casi la quantità di disperdente è pari a quella del tensioattivo) è un fattore di rischio. Di conseguenza, le prestazioni meccaniche, elettriche e termiche del composito potrebbero essere molto peggiori del previsto. Alcune ricerche hanno dimostrato che un livello di concentrazione eccessivo di tensioattivi ha un effetto negativo sull'idratazione del cemento.

5 Materiali e metodi

I campioni sono stati prodotti e caratterizzati presso i laboratori del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Applicate (DISAT) del Politecnico di Torino, mentre le prove meccaniche per valutare la resistenza a compressione e a flessione dei campioni sono state eseguite nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Strutturale e Geotecnica (DISEG).

5.1 Materiali

Nei capitoli precedenti è stata fornita un'anteprima dei materiali per la preparazione di compositi cementizi. I campioni sono stati prodotti e caratterizzati presso i laboratori del Dipartimento di Scienze Applicate e Tecnologie (DISAT) del Politecnico di Torino, mentre le prove meccaniche per valutare la resistenza a compressione e a flessione dei campioni sono state eseguite presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Strutturale e Geotecnica (DISEG).

Le fibre di carbonio (CF) utilizzate in tutto il lavoro sono state acquistate da TOHO-Tenax; come riportato dal produttore, le CF sono lunghe 6 mm e dimensionate con PU (poliuretano) fino al 2,5% in peso, la densità apparente è dichiarata essere di 530 g/dm³.

I nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) sono stati acquistati da Nanocyl, prodotti mediante CVD, e presentano le seguenti caratteristiche: diametro medio di 9,5 nm, lunghezza media di 1,5 µm, purezza del 90% e area superficiale di 250-300 m²/g, come dichiarato dal produttore.

Le nanopiastrine di grafene (GNP) sono state acquistate da Cheaptubes,

Per l'ossidazione chimica delle grafene, dei nanotubi di carbonio e delle fibre di carbonio: acido solforico 98% v/v (H₂SO₄), acido nitrico 65% v/v (HNO₃), perossido di idrogeno 30% v/v (H₂O₂) e idrossido di sodio 97% v/v (NaOH) tutti forniti dalla MERKS.

Per il confezionamento dei compositi cementizi è stato utilizzato un cemento Portland 52.5 R ultracem (Ital-cementi s.p.a.).

5.2 Caratterizzazione dei materiali carboniosi

5.2.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica analitica che misura il peso di un piccolo campione (tipicamente 30-40 mg o meno) in funzione del tempo o della temperatura, fornendo quindi una descrizione quantitativa della stabilità termica del materiale e informazioni sulla

quantità del corrispondente residuo del campione. La misurazione viene normalmente effettuata in un'atmosfera come Ar/N₂/He o in aria (O₂), per comprendere la stabilità termica dei materiali in atmosfera inerte o per studiarne la stabilità termo-ossidativa, rispettivamente. Gli esperimenti TGA possono essere eseguiti come misure di perdita di peso isoterme o non isoterme (dinamiche). Il metodo isotermico richiede un riscaldamento quasi istantaneo del campione alla temperatura desiderata, seguito dal mantenimento di tale temperatura per un tempo specifico. Questo metodo è molto efficiente per valutare la perdita di peso dei campioni polimerici. I metodi non isotermici, invece, richiedono un programma con un aumento lineare della temperatura del campione rispetto al tempo. Gli strumenti TGA sono solitamente costituiti da una bilancia ad alta precisione con un piatto contenente il campione; il piatto è posto in un piccolo forno riscaldato elettricamente contenente una termocoppia che misura accuratamente la temperatura. In Figura 44 viene riportato uno schema dello strumento.

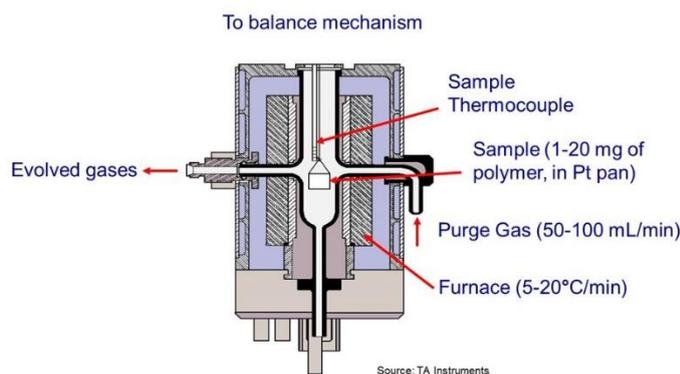


Figura 44: Strumento per analisi TGA.

Poiché lo strumento registra il peso del campione rispetto al tempo, è necessario che abbia un elevato grado di precisione nelle misure quali peso (wt), temperatura (T), variazione di temperatura (ΔT) e tempo (t). Una volta terminato l'esperimento, i dati possono essere presentati in termini di percentuale di variazione di peso rispetto alla temperatura assoluta o al tempo, il che è noto come termogramma TGA (Figura 45). Oltre al termogramma TGA, è possibile utilizzare una curva di perdita di peso derivata, nota come analisi termogravimetrica differenziale (DTA), per comprendere molti punti interessanti della curva. Infatti, da questa curva derivata si possono valutare la temperatura di inizio decomposizione, la temperatura alla quale il tasso di decomposizione è massimo, la temperatura di fine decomposizione e il numero di passi coinvolti nella degradazione termica del campione. Ogni fase di perdita di peso corrisponde a un picco nella DTA che potrebbe essere dovuto a uno di una serie di processi di degradazione che si verificano in uno specifico intervallo di temperatura. Tuttavia, è necessario

stabilire alcuni parametri sperimentali fissi, come la velocità di riscaldamento, la massa semplice iniziale o il tipo di atmosfera dell'esperimento.

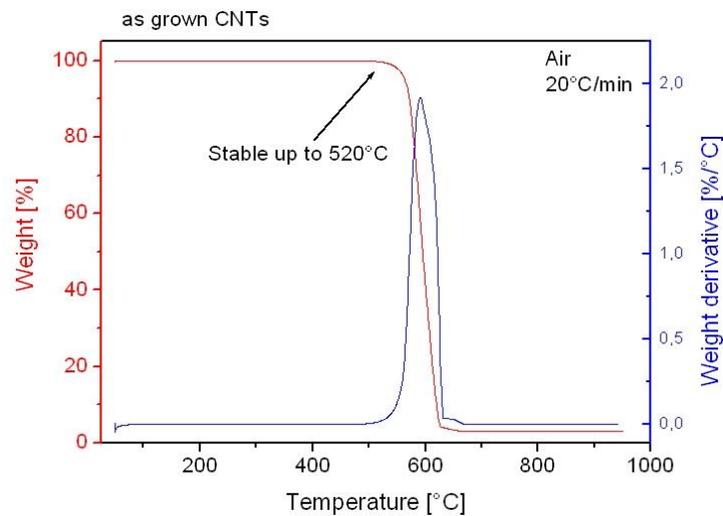


Figura 45: Esempio di curva TGA.

5.2.2 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica spettroscopica tipicamente utilizzata per determinare i modi vibrazionali delle molecole, sebbene possano essere osservati anche modi rotazionali e altri modi a bassa frequenza dei sistemi. I fenomeni alla base della spettroscopia Raman possono essere descritti con riferimento alla spettroscopia infrarossa, come mostrato nella Figura 46. L'evento principale dell'adsorbimento infrarosso è la transizione di una molecola da uno stato fondamentale (M) a uno stato vibrazionalmente eccitato (M^*) mediante l'assorbimento di un fotone infrarosso con energia pari alla differenza tra le energie dello stato fondamentale e di quello eccitato. Il processo inverso, chiamato emissione infrarossa, si verifica quando una molecola allo stato eccitato (M^*) emette un fotone durante la transizione allo stato terreno (M). Nella spettroscopia infrarossa, si ricavano informazioni misurando le frequenze in termini di moto vibrazionale caratteristico della molecola. Nelle molecole complesse, alcune delle frequenze sono associate ai gruppi funzionali che hanno un modo di vibrazione caratteristico e localizzato.

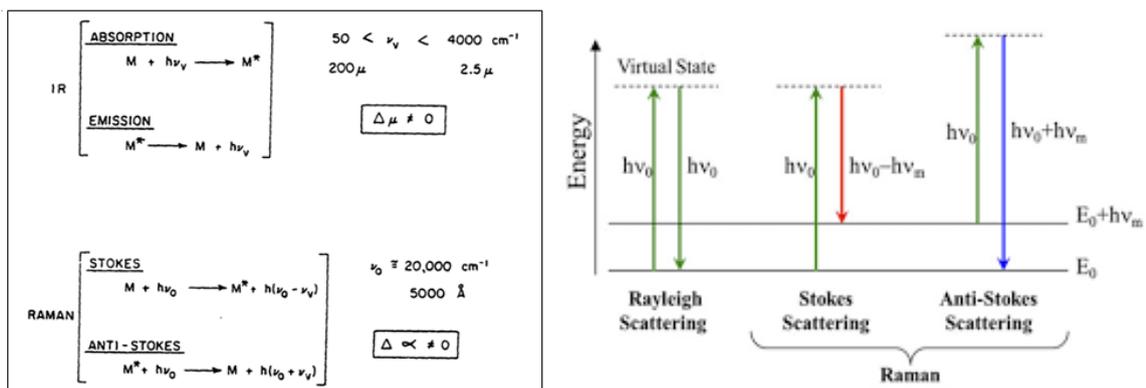


Figura 46: Confronto tra i fenomeni di spettroscopia IR e Raman.

Nel processo Stokes, che è il parallelo dell'assorbimento, i fotoni sparsi sono spostati a frequenze più basse poiché le molecole sottraggono energia ai fotoni eccitanti ($\nu_0 - \nu_v$); nel processo anti Stokes, che è il parallelo dell'emissione, i fotoni sparsi sono spostati a frequenze più alte poiché raccolgono l'energia rilasciata dalle molecole nel corso della transizione allo stato fondamentale. Inoltre, un numero consistente di fotoni dispersi non è spostato in frequenza. Il processo che dà origine a questi fotoni è noto come scattering di Rayleigh. Questo scattering deriva dalle variazioni di densità e dalle eterogeneità ottiche ed è di molti ordini di grandezza più intenso dello scattering Raman.

Uno spettro Raman si ottiene esponendo un campione a una sorgente monocromatica di fotoni eccitanti e misurando l'intensità luminosa alle frequenze della luce diffusa. Poiché l'intensità della componente diffusa Raman è molto più bassa di quella della componente diffusa Rayleigh si utilizzano filtri e reticoli di diffrazione per sopprimere quest'ultima componente. Per rilevare i fotoni Raman debolmente diffusi è necessario un rivelatore altamente sensibile [90]. Nella spettroscopia Raman convenzionale, in cui si utilizza la radiazione laser visibile, i fotoni eccitanti hanno in genere energie molto più elevate di quelle delle vibrazioni fondamentali della maggior parte dei legami chimici o dei sistemi di legami, di solito con un fattore che va da circa 6 per i legami O-H e C-H a circa 200 per i legami tra atomi molto pesanti. Le linee 514,5 e 488 nm di un laser a ioni di argon sono spesso utilizzate come frequenze di eccitazione. Al contrario, nel caso della spettroscopia FT Raman, l'eccitazione con un laser viene solitamente effettuata nella regione del vicino infrarosso (1064 nm). Le energie dei fotoni eccitanti sono più alte di un fattore pari o inferiore alla metà dei valori sopra menzionati. Un altro aspetto da considerare nel Raman eccitato nel vicino infrarosso è che, per alcuni campioni, può verificarsi l'assorbimento dei fotoni Raman diffusi a causa di modi di vibrazione molecolari overtone e combinati.

5.3 Funzionalizzazione dei materiali carboniosi

Nel presente lavoro, per effettuare il processo di funzionalizzazione della superficie delle nanopiastrine di grafene (GNPs), dei nanotubi di carbonio (CNTs) e delle fibre di carbonio (CFs) è stata utilizzata una funzionalizzazione chimica (detta anche covalente). Come già discusso nel capitolo sulla funzionalizzazione, la funzionalizzazione covalente consiste nel danneggiare la struttura del nanotubo utilizzando acidi forti che lasciano dei difetti in cui i gruppi -COOH si legano grazie alla reazione con l'acido. Questo tipo di gruppi funzionali ossigenati è in grado di migliorare drasticamente la dispersione in soluzione acquosa e di promuovere l'interazione superficiale con la matrice di cemento nel composito.

L'acido scelto per la funzionalizzazione dei CNTs e delle GNPs è stato l'acido solfonitrico, che è una miscela di tre parti di acido solforico (H_2SO_4) ed una parte di acido nitrico (HNO_3).

GNPs: Per studiare i possibili effetti del tempo di funzionalizzazione ed eventualmente ottenere una migliore interazione tra il rinforzo e la matrice di cemento, sono state realizzate funzionalizzazioni acide con diversi tempi di sonicazione. Dopo il trattamento, della soluzione di acido solfonitrico e GNPs, nel bagno ad ultrasuoni è stata preparata una soluzione di NaOH (idrossido di sodio) e acqua per neutralizzare il basso pH della soluzione acida. Le GNPs sono state lavate più volte con acqua distillata e asciugate per una notte a 80 °C. Nella tabella 5 vengono riportate le preparazioni dei GNPs funzionalizzati.

Tabella 5: Differenti tempi di funzionalizzazione per i campioni contenenti GNPs

<i>N° Campione</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (C°)</i>	<i>Acidi</i>
1	10	30	1HNO ₃ : 3H ₂ SO ₄
2	20	30	1HNO ₃ : 3H ₂ SO ₄
3	40	30	1HNO ₃ : 3H ₂ SO ₄
4	60	30	1HNO ₃ : 3H ₂ SO ₄

CNTs: Anche qui, come per i GNPs, dopo il trattamento della soluzione di acido solfonitrico e CNTs nel bagno ad ultrasuoni è stata preparata una soluzione di NaOH (idrossido di sodio) e acqua per neutralizzare il basso pH della soluzione acida. Il tempo di sonicazione scelto per i CNTs è stato di 90 minuti, in quanto in letteratura è riportato come la tempistica ottimale per massimizzare l'interazione con la matrice cementizia. I nanotubi di carbonio stati lavati più volte con acqua distillata e asciugati per una notte a 80 °C.

CNTs + 1HNO₃ : 3H₂SO₄ sonicati per 90 minuti

CFs: Il processo di funzionalizzazione delle fibre di carbonio è stato realizzato con la soluzione Piranha acida, ovvero 3H₂SO₄: 1H₂O₂. Durante la funzionalizzazione, la soluzione è stata sonicata in un bagno a ultrasuoni (SONICA 2400 MH) per un tempo complessivo di 5 minuti. Al termine del trattamento, la soluzione è stata neutralizzata in una soluzione basica di NaOH. Le fibre funzionalizzate sono state poi recuperate per filtrazione con un filtro di vetro sinterizzato classe G4 Pyrex. Le fibre sono state lavate più volte con acqua distillata e asciugate per una notte a 80 C°

CFs+3H₂SO₄ : 1H₂O₂ sonicati per 5 minuti

Processo di funzionalizzazione

Viene, prima, selezionata la quantità idonea di materiale carbonioso da funzionalizzare che deve essere necessaria per realizzare almeno 4 campioni di materiale composito. Si è deciso di utilizzare 0,5 g per volta di CNTs, GNP, CFs incontaminati, pesati con una bilancia scientifica "Radwag" di "SAVATEC Strumenti". Il passo successivo consiste nel preparare la miscela di acidi. I due acidi necessari per la funzionalizzazione di CNTs e GNP, ovvero, HNO₃ e H₂SO₄ vengono versati, rispettivamente, in un becker, lo stesso avviene per gli acidi necessari alla formazione della soluzione piranha acida per la funzionalizzazione delle CFs. Per ottenere l'acido solforico sono necessarie 1 parte di HNO₃ e 3 parti di H₂SO₄. Nei processi di funzionalizzazione è stata utilizzata una quantità di acido pari a 60 ml. La miscela acida è stata poi versata nel becker contenente i materiali carboniosi incontaminati.

A questo punto, l'intera soluzione è stata immersa in un bagno a ultrasuoni e sonicata per il tempo necessario affinché avvenisse la funzionalizzazione desiderata.

Nel frattempo, è stata preparata una soluzione di NaOH e acqua, che è stata utilizzata per neutralizzare il basso pH della soluzione acida, dopo il trattamento nel bagno a ultrasuoni. Circa 30 g di NaOH sono stati inseriti in una beuta ed in seguito la beuta è stata riempita con acqua fino a 200 ml. La soluzione di idrossido di sodio e acqua è stata mescolata con un agitatore magnetico fino a ottenere una soluzione completamente omogenea. Dopo il processo di sonicazione nel bagno a ultrasuoni il contenuto del becker è stato immediatamente versato all'interno della beuta contenente la soluzione basica di NaOH e infine, i materiali carboniosi sono stati risciacquati mediante l'uso di acqua deionizzata, per evitare la formazione di sali residui derivanti dalla reazione di neutralizzazione della soluzione acida con la base. La pulizia

finale è stata effettuata più volte per essere certi che quasi tutti i sali derivati dalla neutralizzazione della soluzione acida venissero lavati via, al fine di evitare il rischio che il sale presente sulla superficie agisca come elemento negativo per le proprietà meccaniche ed elettriche dei compositi. In Figura 47 vengono riportati GNPs, CNTs e CFs dopo il processo di funzionalizzazione.

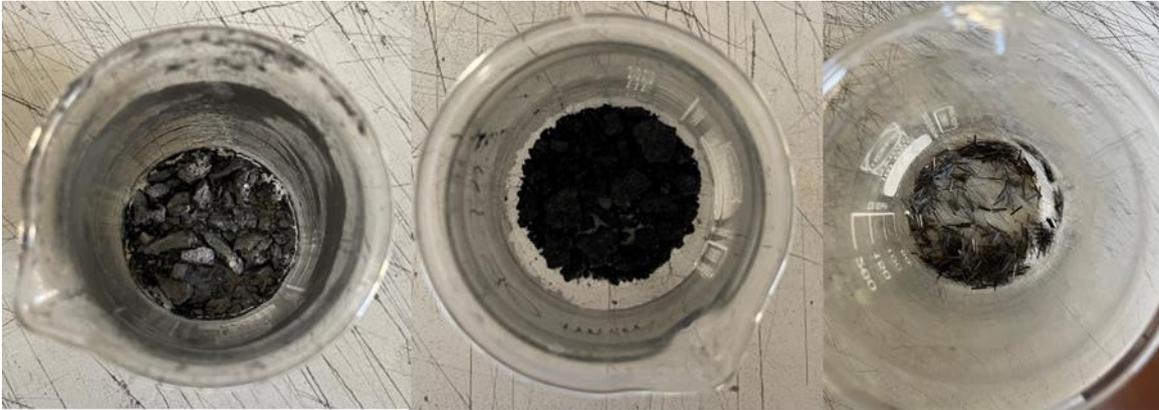


Figura 47: Grafene, nanotubi di carbonio e fibre di carbonio dopo funzionalizzazione.

5.4 Mix-design campioni cementizi

Per il confezionamento dei provi è stato utilizzato un cemento Portland di classe 52.5R. Si è assunto che il volume della pasta di cemento fosse pari alla somma del volume della polvere di cemento (V_c) e del volume dell'acqua (V_w) utilizzati:

$$V = V_c + V_w = \frac{M_c}{\rho_c} + \frac{M_w}{\rho_w} \quad (5.1)$$

Dove M e ρ sono rispettivamente la massa [Kg] e la densità [Kg m^{-3}]. Quindi:

$$V = M_c \left(\frac{1}{\rho_c} + \frac{x}{\rho_w} \right) \quad (5.2)$$

$$M_c = \frac{V}{\frac{1}{\rho_c} + \frac{x}{\rho_w}} \quad (5.3)$$

Dove x è il rapporto acqua-cemento (a/c):

$$x = \frac{M_w}{M_c} \quad (5.4)$$

Il valore della massa di polvere di cemento può essere valutato conoscendo il volume totale del sistema. In questo caso il volume totale è il volume dello stampo utilizzato per produrre i provini

di cemento, che ha una forma rettangolare. Lo stampo è formato da quattro stampi identici che hanno larghezza e spessore di 2 cm e lunghezza di 8 cm. Quindi, il volume di un singolo stampo è di 32 cm³ e il volume totale dello stampo, di conseguenza, è di 128 cm³ (Figura48).

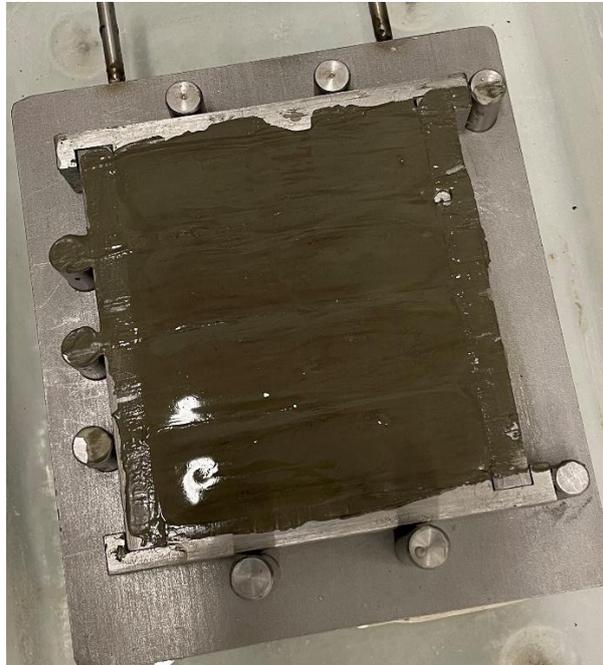


Figura 48: Stampo riempito con la pasta di cemento dopo la miscelazione con l'acqua.

Per tenere conto della polvere di cemento persa durante la miscelazione con l'acqua è più corretto confezionare i campioni utilizzando un eccesso di polvere di cemento del 15%. Ciò si spiega con il fatto che parte della pasta di cemento rimane inevitabilmente attaccata alla superficie delle pareti dello stampo. Pertanto, la formula finale diventa:

$$M_c = 1,15 \cdot \frac{V}{\frac{1}{\rho_c} + \frac{X}{\rho_w}} \quad (5.5)$$

In questo studio sono stati confezionati campioni con un rapporto acqua/cemento pari a 0,5; ciò significa che per un volume totale di 147,2 cm³ (valore calcolato considerando un eccesso di cemento del 15%) la quantità di massa di cemento da utilizzare è $M_c = 190,53$ g e la quantità di massa d'acqua da utilizzare è $M_w = 95,26$ g.

L'acqua e il cemento in polvere vengono quindi messi in due becker separati e preparati per la miscelazione. Per creare la miscela tra l'acqua e la polvere di cemento, è necessario un agitatore meccanico. Il becker contenente l'acqua viene quindi posto sotto l'agitatore meccanico e la

polvere di cemento viene aggiunta all'acqua al fine di creare una pasta di cemento omogenea e liscia. Una volta completata la miscelazione dei due elementi, la pasta di cemento viene versata nello stampo e, dopo aver eliminato l'eccesso di impasto dalla parte superiore dello stampo, la superficie dei campioni appare liscia.

Infine, la maturazione dei campioni è stata effettuata in maniera accelerata, rispetto alla tradizionale maturazione dei campioni in acqua per 28 giorni, mettendo lo stampo in forno alla temperatura di 85°C per 24 ore, garantendo comunque una corretta idratazione del cemento, come mostrato nello schema di Figura 49. Con questo trattamento termico si può ottenere la stessa quantità di idratazione ottenuta lasciando il composito in acqua per 28 giorni, che è il tempo tradizionale e convenzionale per raggiungere quasi il 90% di idratazione della pasta di cemento.

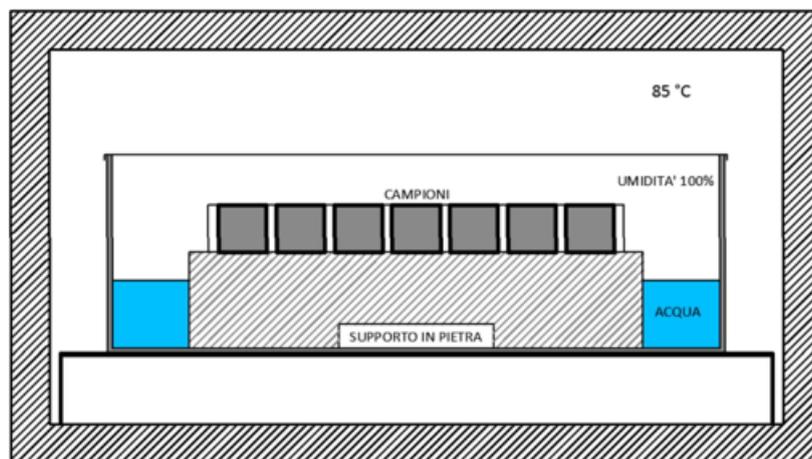


Figura 49: Schema del processo di maturazione in forno dei materiali cementizi.

5.5 Mix-design compositi cementizi-materiali a base carbonio

Per quanto riguarda la produzione e la preparazione dei compositi di cemento contenenti GNPs, CNTs e CFs il metodo è molto simile rispetto alla produzione dei campioni con solo cemento Portland ordinario (OPC). La quantità di additivo scelta come rinforzo nei campioni di compositi cementizi è stata dello 0,1% rispetto alla massa di polvere di cemento utilizzata. Questa scelta è stata effettuata per evitare che un elevato quantitativo di additivi carboniosi rendessero il materiale composito eccessivamente costoso ed anche per non superare la soglia di percolazione. Nel presente lavoro, la massa di polvere di cemento utilizzata per la pasta di cemento pura era $M_c = 190,53$ g, quindi la massa di additivi da aggiungere all'acqua e al cemento è $M_{GNP} = M_{CNT} = M_{CF} = 0,19$ g.

I materiali carboniosi sono stati aggiunti all'acqua e, per ottenere la giusta dispersione della fase solida nell'acqua, è stato utilizzato un agitatore a ultrasuoni al fine di ottenere una corretta dispersione. Questo agitatore a ultrasuoni è composto da una sonda posta sulla testa dello strumento, che viene immersa nel becker contenente la soluzione. Il tempo di dispersione ultrasonica utilizzato è stato pari a 15 minuti, mentre l'ampiezza delle vibrazioni della sonda è stata impostata al 35% con un'energia rilasciata di 100 W. Una volta completata la dispersione dei nanotubi di carbonio, il becker è stato riempito d'acqua per raggiungere la giusta quantità d'acqua necessaria a ottenere un rapporto acqua/cemento uguale a 0,5.

Come anticipato nell'introduzione al capitolo 1, oltre all'effetto dei singoli materiali carboniosi sulle proprietà meccaniche e su quelle elettriche dei compositi cementizi, nel presente studio è stato anche analizzato l'effetto di aggiunte combinate dei diversi rinforzanti, come riportato in tabella 6. Pertanto, sono stati confezionati campioni che contenessero, però, sempre una quantità totale di rinforzanti pari allo 0,1% della massa di cemento utilizzata, ovvero uguale a 0,19g. Per quanto riguarda i GNPs, che sono stati studiati a diversi tempi di sonicazione durante il processo di funzionalizzazione, nei materiali compositi contenenti più rinforzanti, sono stati utilizzati solamente i GNPs sonicati per 60 minuti in quanto sono quelli che hanno dimostrato migliori caratteristiche meccaniche.

Tabella 6: Quantitativo di additivi in grammi nei campioni contenenti cariche di carbonio miste

N Campione	CNT (g)	GNP (g)	CF(g)
1	0,095	0,095	/
2	/	0,095	0,095
3	0,095	/	0,095
4	0,063	0,063	0,063

5.6 Caratterizzazione dei compositi

5.6.1 Prova a flessione a tre punti

Il compito principale di questo lavoro sperimentale è stato quello di testare meccanicamente i campioni di composito, precedentemente preparati. La prova a flessione a tre punti (ASTM C348), eseguita in Crack Mouth Opening Displacement (CMOD), è stata effettuata con una macchina per prove di flessione Zwick-Line z050 a colonna singola con una cella di carico avente una capacità massima di 1kN. CMOD è un termine usato per descrivere la variazione della distanza, normale al piano della cricca, tra le due facce dell'intaglio criccato in un provino al fine di determinarne anche la tenacità alla frattura. Il CMOD viene misurato sulla linea di

carico o sulla superficie del provino come differenza tra l'apertura originale e quella finale della cricca. Come descritto in letteratura (Jenq e Shah 1986; Shah 1990), questa misurazione richiede che i campioni siano intagliati al centro, con una larghezza di 2 mm e una profondità di 5 mm, pari a un quarto della larghezza del provino, come in figura 50.



Figura 50: A sx procedimento per intagliare i provini prima di effettuare la prova a flessione in CMOD con macchina da taglio Brillant 220, a dx provini intagliati.

Per i provini di dimensioni 80x20x20 mm. testati al fine di valutare la sollecitazione massima a rottura e la tenacità, è stata impostata una distanza di 65 mm tra i due supporti nella parte inferiore della macchina. La misurazione viene fatta partire quando una forza di 10 N è applicata sulla superficie superiore del provino dalla barra superiore della macchina. La prova viene, invece, interrotta quando la forza applicata dalla barra superiore raggiunge un valore pari al 10% del valore massimo della forza misurata dalla macchina. In figura 51 è riportato lo schema della prova

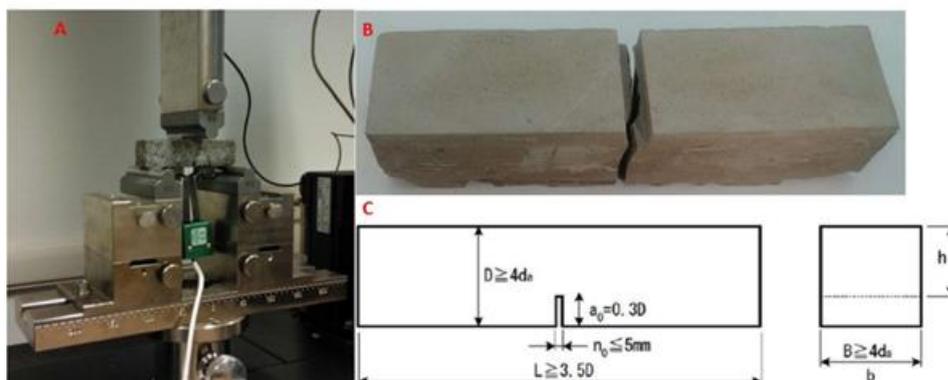


Figura 51: Geometria del provino utilizzato per la prova di resistenza alla flessione con le rispettive dimensioni e intaglio.

Il software utilizzato per valutare i dati provenienti dalla prova di flessione è stato testXpert II. I dati riportati dal software dalle prove completate sono: forza massima (Fmax), allungamento misurato quando viene applicata la forza massima (dL a Fmax), forza misurata alla rottura del provino (Fbreak), allungamento in mm misurato alla rottura del provino (dL a Fbreak). Il software permette anche di indicare lo spessore e la larghezza del provino per calcolare la superficie di frattura. Inoltre, la prova è stata condotta in modo da registrare ogni 0,05 mm il valore della forza (in N) applicata al provino. Questo metodo consente di calcolare la distribuzione della sollecitazione massima (in MPa) nell'intervallo di 0,05 mm mediante questa equazione:

$$\sigma_{0,05} = \frac{3F_1L}{2bh^2} \left[\frac{N}{mm^2} \right] \quad (5.6)$$

Dove:

- F_1 è la forza massima registrata nell'intervallo di 0,05 mm di spostamento
- L è la luce del provino (65 mm).
- b è la larghezza del provino in mm.
- h è lo spessore del provino sottratto della dimensione dell'intaglio sulla superficie.

Il CMOD è stato controllato ad una velocità di spostamento fissa di 0,003 mm/min, posizionando un estensimetro sui due lati dell'intaglio installato del campione e fissandolo a due supporti, incollati alla superficie dell'intaglio e distanziati di 20 mm l'uno dall'altro. Questo tipo di configurazione è illustrato nella Figura 52.

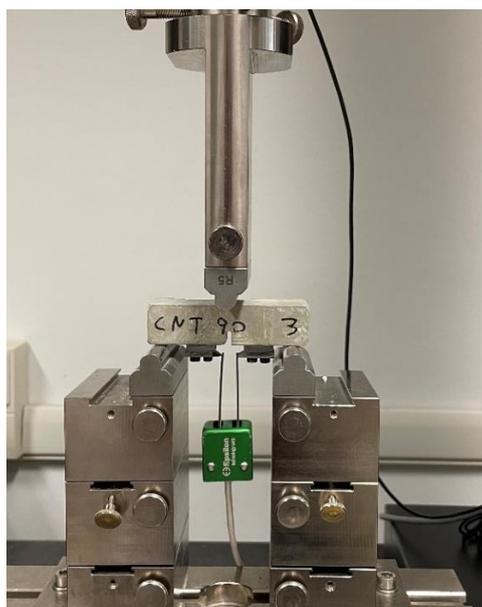


Figura 52: Posizionamento estensimetro.

5.6.2 Prova a compressione

Il secondo tipo di prova meccanica eseguita sui campioni di composito è stata il test di valutazione della resistenza alla compressione. La prova di compressione, la cui normativa di riferimento è la UNI EN 1015-11:2007, è stata eseguita con una macchina Zwick-Line Z050, la medesima della prova a flessione, ma con un carico di cella di 50 kN, un precarico di 30 N e una velocità di prova di 0,5 mm/min. I provini sono stati posizionati in modo tale che le facce lisce fossero a contatto con i due piatti della macchina e sono stati centrati manualmente per permettere una corretta riuscita della prova. La misurazione è stata condotta in "controllo della forza". La pressa superiore è quella mobile, mossa dalla barra posta sopra di essa, mentre quella inferiore è stazionaria ed è posta sotto il campione. La prova, infatti, valuta la sollecitazione massima, raggiunta la quale i campioni si rompono per effetto della compressione applicata dalle due presse. Il metodo di controllo della forza consiste quindi nell'aumentare la forza applicata dalla macchina in modo istantaneo fino alla rottura del campione e nel misurare la forza massima raggiunta in quel punto. La configurazione della prova è riportata in Figura 53.



Figura 53: Prova a compressione

5.6.3 Caratterizzazione elettrica

Per valutare il comportamento elettrico degli additivi carboniosi all'interno dei compositi cementizi, è necessario effettuare un test che permetta di valutare la resistività dei campioni. Lo strumento utilizzato per il test elettrico genera un flusso costante di corrente continua, che attraversa la coppia di conduttori cilindrici in rame, al centro dei quali è stato posto il campione. Inoltre, il potenziale elettrico tra i due conduttori è stato misurato toccandoli con 2 sonde di

prova collegate allo strumento. Misurando questi due parametri, lo strumento fornisce direttamente il valore della resistenza del campione. In Figura 54 è rappresentata la misurazione.



Figura 54: Strumento utilizzato per la valutazione della resistività elettrica.

Tuttavia, la superficie del campione soggetta al flusso di corrente generato dallo strumento non è uguale alla superficie dei 2 conduttori in rame. Il motivo è che la superficie dei conduttori è perfettamente circolare con un diametro di 3 cm (i raggi dei conduttori sono di 1,5 m), mentre la superficie dei campioni, a contatto con i 2 conduttori cilindrici, è un quadrato con una larghezza di 2 cm (Figura55).

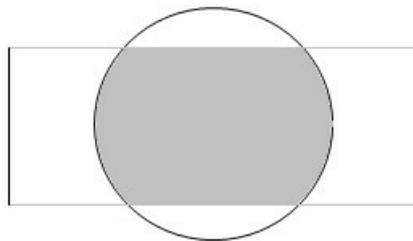


Figura 55: Area del campione di cemento interessata dal flusso di corrente per il calcolo della resistività

La Figura [55] mostra l'area condivisa dal contatto tra il campione di cemento e il cilindro conduttore di rame. L'area di contatto tra i due materiali condivide solo la parte centrale (colorata in grigio) del cilindro di rame e questa è l'area in cui la corrente continua attraverso il materiale.

Per il calcolo dell'area interessata, è necessario sottrarre all'area totale del cilindro di rame i due segmenti circolari, situati sopra e sotto di esso. Il valore del diametro del cilindro conduttore è di 3 cm, mentre la larghezza del campione di calcestruzzo è di 2 cm. Supponendo che i due centri si trovino nello stesso punto, l'altezza del segmento circolare è data da:

$$h = R - d = 1,5 - 1 = 0,5 \text{ cm} \quad (5.7)$$

dove R è il raggio del cerchio e d è la metà della larghezza del provino.

Occorre poi calcolare θ , che è l'angolo formato dal segmento circolare, per valutarne l'area:

$$d = R \cdot \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (5.8)$$

$$\theta = 2 \cos^{-1}\left(\frac{1}{R}\right) = 96,38^\circ \quad (5.9)$$

Dopo aver ottenuto il valore dell'angolo, l'area del segmento circolare può essere valutata con la seguente equazione:

$$A_{sc} = \frac{1}{2} R^2 (\theta - \sin \theta) = 0,77 \text{ cm}^2 \quad (5.10)$$

$$2A_{sc} = 2 \cdot 0,77 = 1,54 \text{ cm}^2 \quad (5.11)$$

Dove A_{sc} è l'area di un segmento circolare (Figura 56). Quindi, per il calcolo dell'area interessata, occorre sottrarre l'area dei due segmenti circolari dall'area totale del cerchio di rame:

$$A_{cc} = \pi R^2 = 7,07 \text{ cm}^2 \quad (5.12)$$

$$A = A_{cc} - 2A_{sc} = 5,53 \text{ cm}^2 \quad (5.13)$$

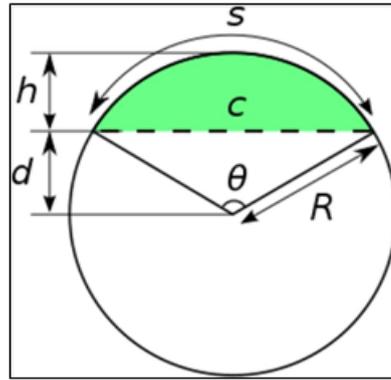


Figura 56: Segmento circolare

I materiali autosensORIZZATI a base di cemento assumono proprietà piezoresistive grazie al fatto che le fibre possono condurre elettricità. Ci sono molte ricerche sull'uso di fibre di carbonio, nerofumo, nanotubi di carbonio o combinazioni di essi per importare proprietà piezoelettriche nella matrice di cemento [91]. I materiali compositi di cemento sono stati testati registrando le variazioni di resistività elettrica mentre il campione veniva caricato ciclicamente. Sollecitando il materiale, la rete conduttiva del campione si è deformata. Questi cambiamenti nella posizione degli elementi del reticolo conduttivo (ad esempio, durante un approccio di stress compressivo), causano una conseguente variazione della resistività elettrica. La speranza è quella di poter valutare lo stato di tensione attraverso la resistività elettrica permettendo, così, il monitoraggio in tempo reale della struttura. In teoria, l'uso dei nanotubi darebbe una risposta più affidabile rispetto alle fibre di carbonio o ad altri materiali, grazie alle proprietà elettromeccaniche uniche dei nanotubi. Yu e Kwon [92] nel 2009 hanno cercato di costruire un sensore di monitoraggio controllando la dispersione dei nanotubi di carbonio nel cemento. Hanno provato a preparare due campioni utilizzando due modi diversi per disperdere i nanotubi, scoprendo che la tecnica di trattamento e preparazione può influenzare la risposta piezoresistiva del materiale. Le proprietà piezoresistive del cemento contenente nanotubi di carbonio sono particolarmente buone quando la superficie dei nanotubi non è coperta da tensioattivi ma è a contatto diretto con il cemento. Azhari e Banthia hanno studiato nel 2012 la possibilità di creare un sensore basato sul cemento utilizzando sia nanotubi di carbonio che fibre di carbonio [93].

Questa idea è particolarmente interessante perché combina l'economicità delle fibre di carbonio con le caratteristiche elettromeccaniche uniche dei CNT. Le fibre sono in grado di diminuire la resistività elettrica dei nanotubi di cemento e sono in grado di dare vita a una rete conduttiva che conferisce un notevole comportamento elettromeccanico al cemento.

6 Analisi dei risultati

6.1 Ossidazione termica dei materiali carboniosi

Per caratterizzare il comportamento termico dei materiali carboniosi, dopo la funzionalizzazione chimica nella soluzione di acido solfonitrico (1 HNO₃: 3 H₂SO₄) a diversi tempi di sonicazione, per GNPs e CNTs, e la funzionalizzazione chimica nella soluzione Piranha (3H₂SO₄: 1H₂O₂) per i CFs, sono state condotte analisi termo-gravimetriche (TGA). Tali analisi sono state condotte con un flusso di gas di 50 ml/min ed una rampa di temperatura da 25 a 1000 con un aumento di 10°C/min.

GNPs: I GNPs non funzionalizzati hanno una temperatura di insorgenza della degradazione termica intorno a 560 °C ed un tasso di degradazione massima a 620 °C, come si può osservare in Figura 57. Analizzando le curve relative ai GNPs funzionalizzati, a differenza di quelli incontaminati, la temperatura di insorgenza della degradazione risulta essere al di sotto di quella a cui i GNPs non funzionalizzati iniziano a degradarsi. In particolare si può osservare in Figura 57 che all'aumentare del tempo di trattamento si assiste ad una diminuzione della temperatura di insorgenza della degradazione. La minore stabilità termica dei GNPs funzionalizzati è conseguenza della presenza di gruppi funzionali ossigenati attaccati alla superficie del grafene. I gruppi ossigenati sono specie chimiche molto reattive e sensibili alla temperatura, quindi più tali specie sono presenti sulla superficie dei GNPs, più questi iniziano la loro degradazione a temperature più basse. In particolare GNPs 40 mostra la più bassa temperatura di inizio degradazione, pari a 100°C. In questo caso la prima fase di perdita di peso, corrisponde all'evaporazione dell'acqua adsorbita [94]. La seconda fase, da 200 a 400 °C è attribuita alla decarbossilazione dei gruppi carbossilici presenti sulle pareti [95]. La degradazione termica nell'intervallo tra 400 e 500 °C può essere spiegata dall'eliminazione delle funzionalità idrossiliche [96]. Infine, a temperature superiori a 500 °C, la degradazione osservata corrisponde all'ossidazione termica del carbonio rimanente. Si può anche notare che la percentuale di residui presenti alla fine della degradazione per i GNPs funzionalizzati è generalmente, più alta di quella mostrata dai GNPs incontaminati. Infatti, i campioni funzionalizzati per 10 e 40 minuti mostrano un residuo più elevato. I GNPs 10 hanno un residuo del 9% contro il 3% dei GNPs non funzionalizzati. La spiegazione risiede nel fatto che, nei campioni funzionalizzati, è ancora presente una buona quantità di sali derivati dalla reazione tra la soluzione solfonitrica e quella basica [86]. Questi sali hanno una migliore stabilità termica

alla temperatura massima dell'analisi termogravimetrica (1000°C), quindi sono ancora presenti anche se la degradazione termica dei GNPs è già terminata.

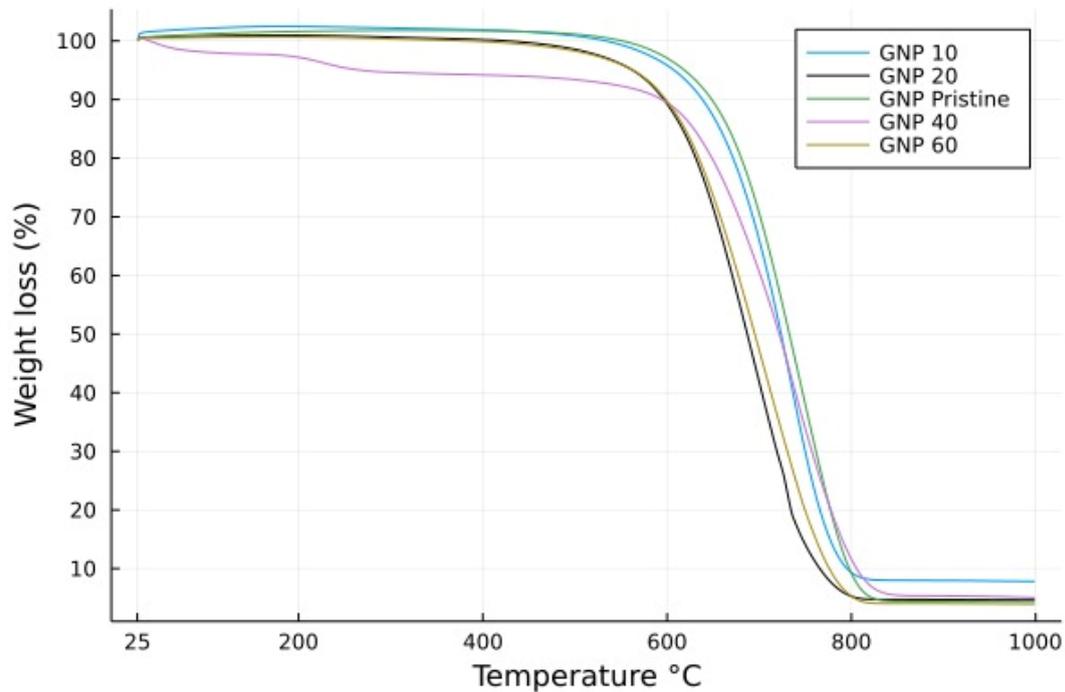


Figura 57. Analisi TGA dei campioni GNPs funzionalizzati e sonicati per tempi differenti.

CNTs: Discorso analogo per i CNTs. I campioni non funzionalizzati hanno una temperatura di inizio degradazione superiori rispetto a quelli funzionalizzati e sonicati per 90 minuti (Figura 58). Anche in questo caso ciò è dovuto alla formazione di gruppi ossigenati reattivi e sensibili alla temperatura generati dal trattamento solfonitrico

La curva dei campioni funzionalizzati per 90 minuti che l'inizio della perdita di peso avviene a partire da 100 °C circa. Si osserva, quindi, un primo fenomeno di perdita di peso tra 100 e 200 °C, che probabilmente corrisponde all'evaporazione dell'acqua adsorbita ed alla degradazione dei frammenti residui derivanti dalla distruzione del reticolo esterno a seguito del trattamento acido. Poi si osserva una seconda fase tra 200 e 400°C, come nella curva del GNPs 40, dovuta alla decarbossilazione dei gruppi funzionali carbossilici presenti sulla superficie dei CNTs. La degradazione termica nell'intervallo tra 400 e 500 °C può essere spiegata dall'eliminazione delle funzionalità idrossiliche. Oltre i 500 °C avviene l'ossidazione finale, in un intervallo di temperatura meno elevato rispetto a quello dei CNTs pristine. I CNT funzionalizzati hanno un residuo più elevato per la presenza del sale.

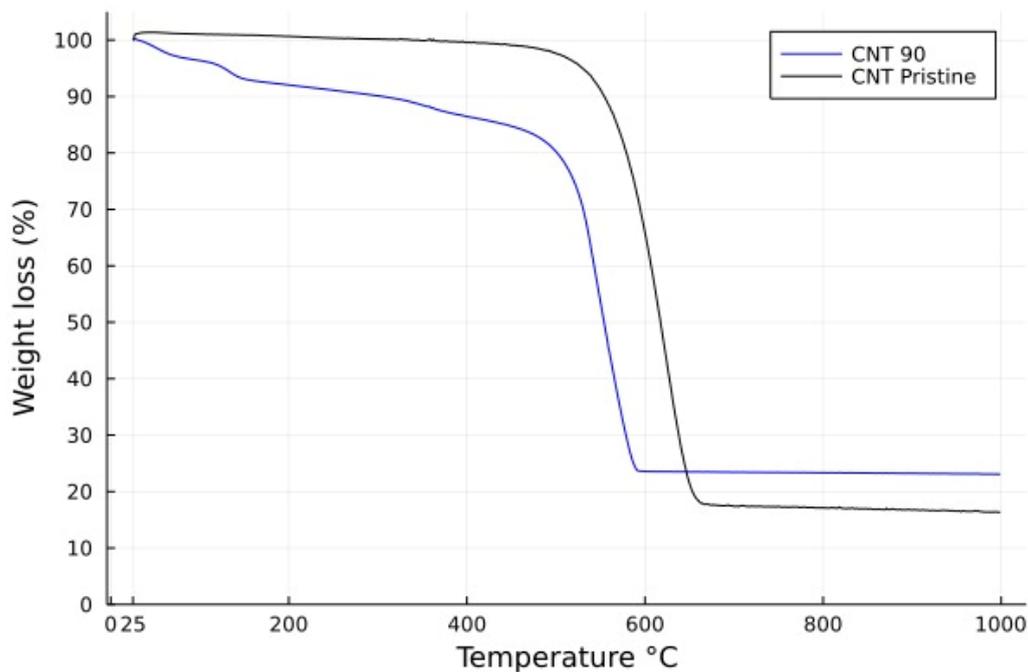


Figura 58: Analisi TGA dei CNTs.

CFs: Osservando il grafico in Figura 59, si evince che Il trattamento con piranha per 5 minuti genera gruppi reattivi (principalmente gruppi carbossilici e idrossilici), infatti, anche qui la degradazione delle fibre funzionalizzate inizia a temperature meno elevate rispetto a quella delle fibre incontaminate. La stabilità delle fibre si riduce notevolmente dopo il trattamento di funzionalizzazione.

I campioni trattato con Piranha presentano una minore stabilità termica e iniziano a ossidarsi ben al di sotto dei 700 C, a differenza dei campioni CFs pristina.

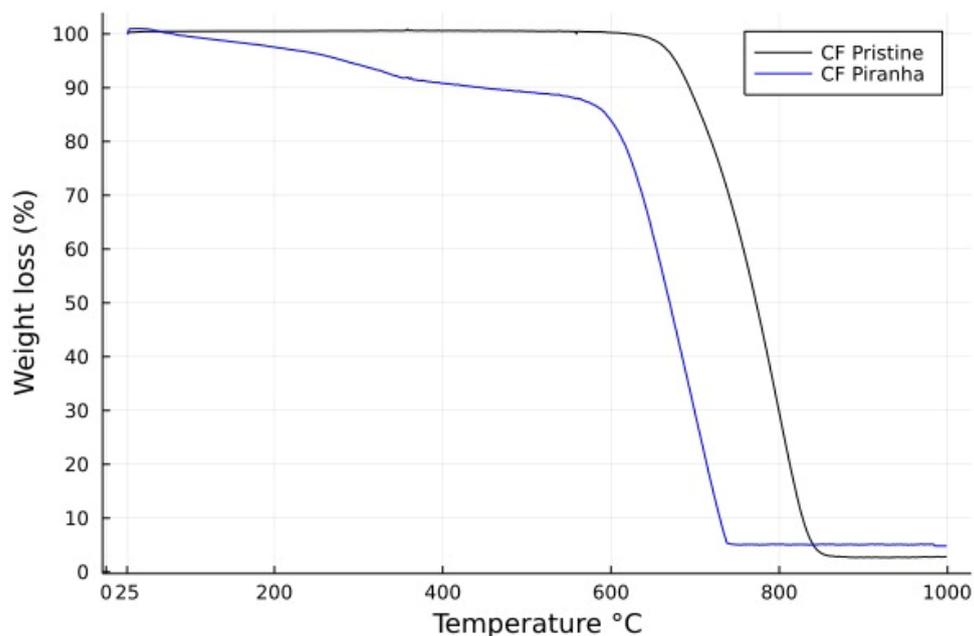


Figura 59: Analisi TGA delle CFs.

6.2 Spettroscopia Raman

Il trattamento di funzionalizzazione acida tende a danneggiare la struttura reticolare grafite del grafene. Questo effetto è confermato dall'analisi Raman. L'andamento del rapporto tra i picchi ID e i picchi IG (Figura 60) indica, infatti, l'estensione de difetti grafiteci [97], ovvero, fornisce un'informazione quantitativa sulla quantità di gruppi -COOH presenti sulla superficie dei GNPs. Questo rapporto è considerato una misura dell'influenza del grado di funzionalizzazione. Come mostrato nella Figura 60, più tempo i GNPs sono immersi nella soluzione acida, maggiore è il rapporto ID/IG. All'aumentare del tempo di funzionalizzazione aumenta anche il numero di gruppi -COOH presenti sulla superficie del grafene. Tuttavia, questa tendenza è valida fino a 40 minuti, dove si trova il valore massimo del rapporto ID/IG. In seguito, non si osserva un ulteriore aumento. Per tempi di funzionalizzazione maggiori di 60 minuti si potrebbe riscontrare una diminuzione del rapporto ID/IG. La riduzione dopo 60 minuti è probabilmente dovuta a due fenomeni: la ricombinazione della struttura del carbonio [98] e la rimozione di piccoli frammenti di carbonio ossidati che determina una parziale esposizione degli strati interni dei GNPs [99].

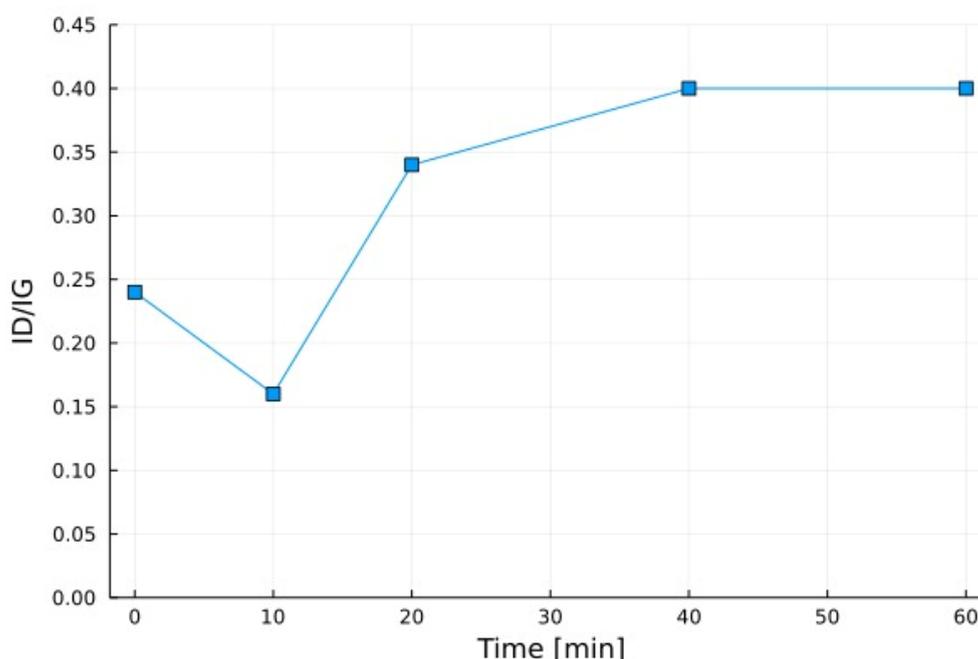


Figura 60: Andamento del rapporto ID/IG in funzione del tempo di funzionalizzazione dei GNPs

6.3 Test Meccanici

6.3.1 Resistenza a flessione

Tabella 7: Stress massimo sopportato dai campioni prima della rottura durante prova a flessione

N Campione	Rinforzante	Max Flexural stress (MPa)	Deviazione standard
1	OPC	2,1	$\pm 0,2$
2	GNP Pristine	2,2	$\pm 0,2$
3	GNP 10 min	1,8	$\pm 0,2$
4	GNP 20 min	2,0	$\pm 0,1$
5	GNP 40 min	2,5	$\pm 0,2$
6	GNP 60 min	3,3	$\pm 0,3$
7	CF Pristine	2,2	$\pm 0,3$
8	CF Piranha	3,2	$\pm 0,3$
9	CNT Pristine	2,1	$\pm 0,3$
10	CNT 90 min	3,0	$\pm 0,3$
11	CNT90 +GNP60	2,4	$\pm 0,6$
12	GNP60+CFPiranha	3,3	$\pm 0,4$
13	CNT90+CFPiranha	3,6	$\pm 0,2$
14	CNT90+CFPiranha+GNP60	3,0	$\pm 0,3$

Dai valori di sollecitazione massima a rottura valutati con la prova di resistenza a flessione, eseguita in CMOD, riportati nella tabella 7, si può notare innanzitutto che la differenza di sollecitazione massima sopportata tra il campione di cemento Portland ordinario (OPC) ed i campioni contenenti le cariche non funzionalizzate è quasi nulla. Questo risultato può essere spiegato dal fatto che la dispersione di questi materiali, incontaminati, all'interno di una matrice di cemento, non è ottimale e non comporta a un miglioramento delle proprietà meccaniche, poiché l'interazione tra il rinforzo e la matrice sembra essere debole.

Tuttavia, sottoponendo le cariche carboniose al processo di funzionalizzazione acida è possibile ottenere campioni di composito, la cui sollecitazione massima sopportata prima della rottura aumenta notevolmente rispetto ai campioni OPC. Come si può notare osservando la tabella 7, inoltre, nel caso dei compositi cemento-GNP l'aumento del tempo di sonicazione durante il processo di funzionalizzazione porta ad un incremento della sollecitazione massima a rottura in

modo quasi lineare. In particolare i campioni sonicati per 60 minuti mostrano migliori proprietà meccaniche. Questo incremento è dovuto alla presenza di una adeguata quantità di gruppi ossigenati sulla superficie dei GNPs, che determina una migliore interazione con la matrice di cemento. I campioni sonicati per 10, 20 e 40 minuti invece non mostrano netti miglioramenti nella resistenza a flessione probabilmente per via dell'agglomerazione dei nanoplatelets di grafene. Quindi è evidente, come, anche l'intensità e la modalità del trattamento di funzionalizzazione abbiano un'influenza significativa sulle prestazioni meccaniche dei compositi. Per quanto riguarda i CNTs è possibile osservare in tabella 7 e nel grafico in Figura 61 come la sonicazione per 90 minuti determini un miglioramento delle proprietà meccaniche. Considerazioni analoghe possono essere fatte per quanto riguarda le CFs funzionalizzate con soluzione piranha, la Figura 61 mostra che i campioni contenenti queste fibre di carbonio hanno una più elevata resistenza alla flessione, grazie alla presenza di nuovi gruppi funzionali, che aumentano la dispersione delle CFs funzionalizzate e il loro legame chimico con il cemento. L'effetto di rinforzo diventa ancora più significativo nei campioni contenenti cariche miste come si può osservare in figura 61; in particolare avviene per i campioni contenenti CNT90 e CF piranha. Tale effetto è da attribuirsi ad una più efficace opposizione alla propagazione delle cricche ed una maggiore chiusura micro-fratture da espansione.

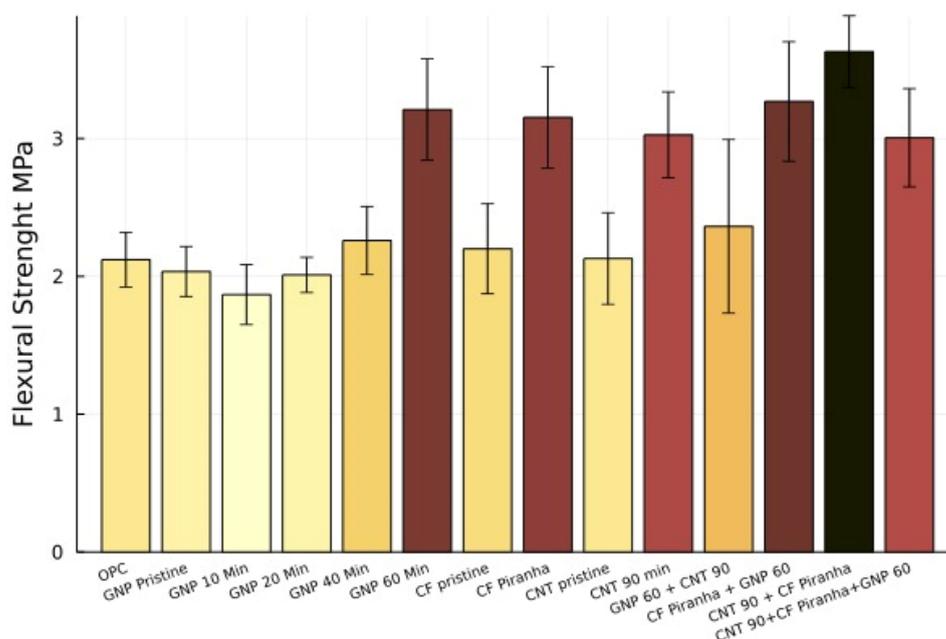


Figura 61: Risultati prova a flessione.

6.3.2 Energia di frattura

Tabella 8: Fracture energy compositi misurata durante la prova a flessione

N Campione	Rinforzante	Fracture energy (J)	Deviazione standard
1	OPC	2,6	$\pm 0,8$
2	GNP Pristine	1,9	$\pm 0,4$
3	GNP 10 min	1,2	$\pm 0,2$
4	GNP 20 min	1,9	$\pm 0,4$
5	GNP 40 min	1,6	$\pm 0,2$
6	GNP 60 min	2,7	$\pm 0,3$
7	CF Pristine	5,5	$\pm 0,3$
8	CF Piranha	10,1	$\pm 0,6$
9	CNT Pristine	1,6	$\pm 0,1$
10	CNT 90 min	2,1	$\pm 0,5$
11	CNT90 +GNP60	1,4	$\pm 0,6$
12	GNP60+CFPiranha	5,2	$\pm 1,5$
13	CNT90+CFPiranha	16,9	$\pm 3,2$
14	CNT90+CFPiranha+GNP60	1,9	$\pm 0,4$

L'energia di frattura è stata valutata calcolando l'area sottesa dalla curva durante la prova a flessione in CMOD dei compositi. Come mostrato dal grafico a barre in Figura 62 e dai valori riportati in tabella 8 l'effetto del tempo di sonicazione ed in generale la presenza dei GNPs come rinforzi non produce un aumento dell'energia di frattura rispetto ai campioni OPC. Al contrario, per quanto riguarda nanotubi e fibre di carbonio, la loro presenza aumenta sensibilmente l'energia di frattura dei campioni di composito. In particolare, anche le fibre non funzionalizzate determinano un aumento dell'energia di frattura del composito; aumento che diventa molto più significativo quando si considerano i campioni contenenti CFs Piranha. Questi risultati suggeriscono un'efficace dispersione e un forte legame tra le cariche di carbonio e i prodotti di idratazione del cemento. I campioni contenenti cariche miste di CNT90+CFPiranha presentano un'energia di frattura superiore anche a quella dei campioni contenenti solamente CFs Piranha mettendo in evidenza come l'interazione tra le diverse cariche permetta di ottenere una struttura rinforzante più efficace nell'impedire il percorso delle cricche ed esercitando un effetto di riempimento più efficace.

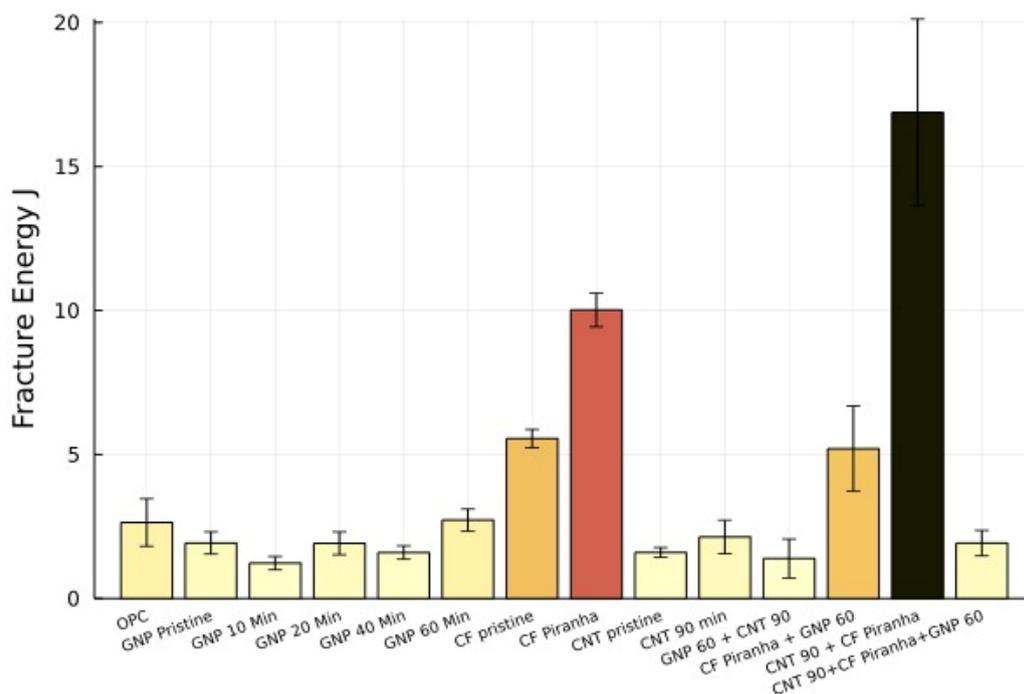


Figura 62: Fracture energy misurata durante la prova a flessione

6.3.3 Resistenza a compressione

Tabella 9: Sforzo di compressione massimo dei compositi

N Campione	Rinforzante	Max Compression (Mpa)	Deviazione standard
1	OPC	36,9	± 2,9
2	GNP Pristine	34,3	± 2,2
3	GNP 10 min	29,2	± 2,6
4	GNP 20 min	32,9	± 5,9
5	GNP 40 min	33,9	± 4,9
6	GNP 60 min	40,1	± 1,6
7	CF Pristine	34	± 4,5
8	CF Piranha	41,1	± 2,5
9	CNT Pristine	36	± 1,9
10	CNT 90 min	41,2	± 1,7
11	CNT90 +GNP60	31,1	± 3,4
12	GNP60+CFPiranha	34,7	± 5,1
13	CNT90+CFPiranha	31,7	± 2,3
14	CNT90+CFPiranha+GNP60	33,8	± 4,3

In tabella 9 vengono riportati i risultati della prova a compressione dei diversi campioni. Si può osservare che i valori di sollecitazione massima a compressione ottenuti dai campioni non presentano netti miglioramenti rispetto ai valori dell'OPC. In particolare, la resistenza massima a compressione valutata per il cemento Portland ordinario è di 36 Mpa, di poco inferiore rispetto ad i valori più elevati ottenuti nei compositi contenenti GNP60, CNT90 o CFpiranha. Tuttavia, il tempo di sonicazione durante il processo di funzionalizzazione dei GNPs influisce, permettendo una ottimale dispersione delle cariche ed il raggiungimento di una resistenza massima pari a 40 Mpa per i campioni contenenti GNP60 (Figura 63). Il fatto che i miglioramenti nel comportamento meccanico dei campioni riscontrati nelle prove a flessione non si riscontrano anche nelle prove a compressione può essere dovuto al fatto che, sebbene i rinforzanti carboniosi siano efficaci nell'ostacolare il movimento delle cricche ed impedirne l'espansione, l'aggiunta di questi materiali può creare bolle d'aria, che influiscono negativamente sulla resistenza a compressione dei compositi, come dimostrato da Lining et al 2020 [100].

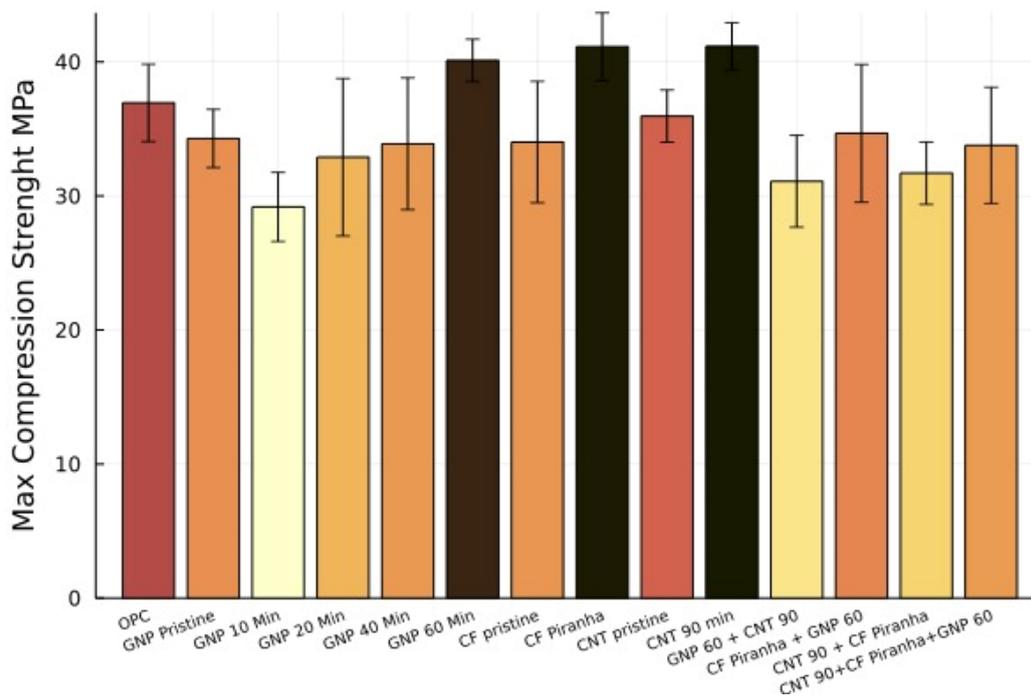


Figura 63: Risultati prova a compressione.

6.4 Resistività elettrica

Tabella 10: Valori di resistività elettrica dei diversi compositi

N Campione	Rinforzante	Resistività 10^6 m/s
1	OPC	3,6
2	GNP Pristine	0,2
3	GNP 10 min	0,4
4	GNP 20 min	0,2
5	GNP 40 min	0,2
6	GNP 60 min	0,2
7	CF Pristine	0,03
8	CF Piranha	0,008
9	CNT Pristine	3,6
10	CNT 90 min	0,8
11	CNT90 +GNP60	0,5
12	GNP60+CFPiranha	0,01
13	CNT90+CFPiranha	0,008
14	CNT90+CFPiranha+GNP60	0,5

Come si può osservare in tabella 10, i compositi contenenti le cariche funzionalizzate possiedono una resistività elettrica notevolmente più bassa rispetto ai campioni OPC. In particolare, il valore della resistività per il campione OPC (cemento Portland ordinario) è abbastanza simile a quello valutato per il campione contenente nanotubi incontaminati (non funzionalizzati). Risulta evidente come il processo di funzionalizzazione sia fondamentale per ottenere un incremento delle proprietà elettriche dei compositi. A conferma di ciò, i compositi cemento-CNT funzionalizzati e sonicati per 90 minuti possiedono una conducibilità elettrica notevolmente aumentata rispetto ai campioni OPC.

Osservando i valori di resistività dei campioni contenenti GNP, si osserva come il tempo di sonicazione durante il processo di funzionalizzazione abbia effetto nell'abbattere ulteriormente la resistività elettrica dei compositi.

Le fibre di carbonio incontaminate sono altamente conduttive e determinano, anche senza funzionalizzazione, una diminuzione della resistività elettrica del composito di cemento diventa

Tuttavia, la resistività elettrica può essere diminuita ulteriormente quando si utilizza la soluzione di piranha per ossidare le fibre. Questo comportamento suggerisce che sia la dispersione delle CF nella matrice cementizia che la loro interazione con il cemento sono state migliorate dai gruppi idrossilici creati durante il trattamento con piranha. In Figura 64 si può inoltre osservare che i campioni contenenti cariche miste presentano valori di resistività estremamente migliorati e più adatti, rispetto ad i campioni OPC, alla realizzazione di sensori per il monitoraggio strutturale. Questo effetto determinato dai materiali carboniosi suggerisce che le cariche adiacenti iniziano entrando in contatto formano reti conduttive, portando così ad una drastica diminuzione della resistività elettrica, nota come zona di soglia di percolazione. La presenza di cariche miste permette la formazione di un network percolativo, che rende la conduzione elettrica particolarmente efficiente.

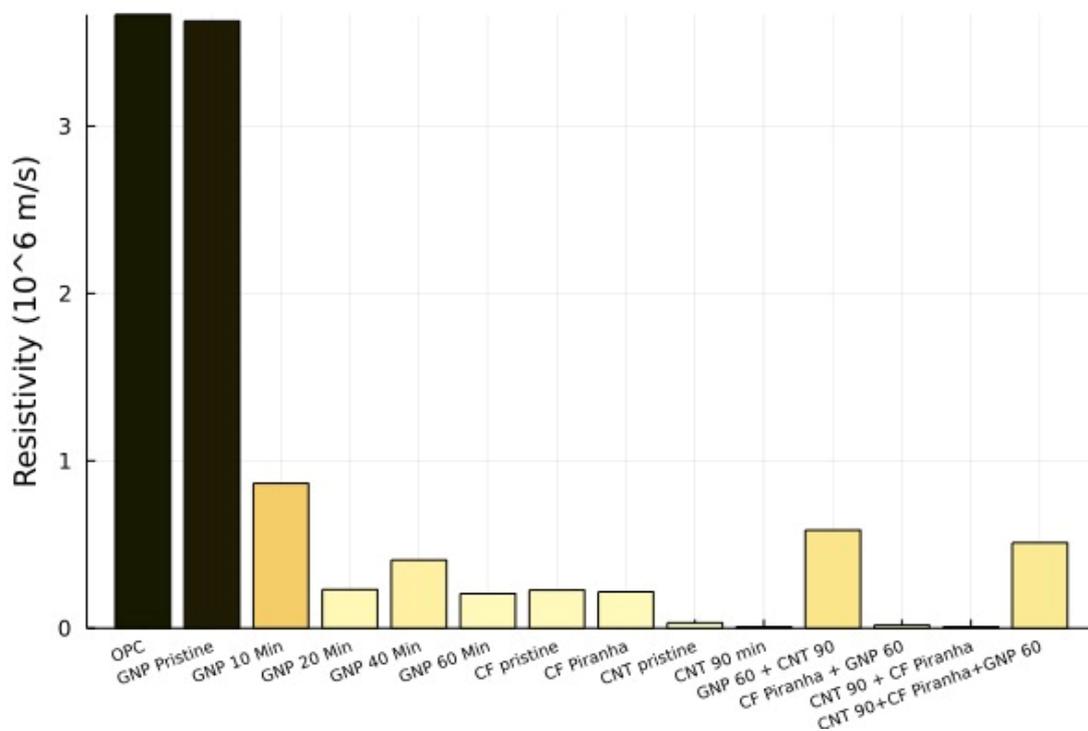


Figura 64: Risultati test elettrici

7 Conclusioni

Come già osservato in letteratura, l'uso di nanotubi di carbonio, grafene e fibre di carbonio nei materiali compositi può garantire un aumento delle proprietà della matrice. Ciò che si può osservare, tuttavia, è che l'interazione tra matrice e rinforzo non è sempre ottimale. Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di realizzare materiali compositi cementizi con rinforzi carboniosi funzionalizzati in modo da migliorarne l'interazione con la matrice. Il fine ultimo del presente lavoro è quello di realizzare materiali cementizi con migliori proprietà meccaniche e maggiore conducibilità elettrica, così da ottenere un materiale sensorizzato, che possa garantire un monitoraggio strutturale continuo.

I rinforzi carboniosi riescono, quindi, a determinare un miglioramento delle proprietà dei compositi cementizi solo se riescono a disperdersi in acqua ed instaurano un buon legame con la matrice cementizia. Come dimostrato in questo lavoro, tali effetti vengono ottenuti con una leggera funzionalizzazione chimica della superficie. La presenza di gruppi funzionali idrofili consente infatti una migliore dispersione del rinforzo carbonioso in acqua e di conseguenza nel composito finale. Gli stessi gruppi funzionali, inoltre, interagiscono con la struttura chimica del cemento, creando legami secondari tra rinforzo e matrice, ottenendo così un evidente aumento delle proprietà. Tuttavia, un'eccessiva funzionalizzazione della superficie ha un effetto negativo sulle proprietà del composito. Si creano infatti dei difetti sulla superficie del rinforzo, che ne peggiorano le proprietà intrinseche. Un'eccessiva presenza di gruppi funzionali può anche sottrarre parte dell'acqua necessaria per l'idratazione del cemento, creando così un prodotto finale di bassa qualità.

In particolare, nel presente lavoro è stato indagato l'effetto del tempo di funzionalizzazione acida del grafene nei compositi cementizi ed è stato possibile osservare un miglioramento delle proprietà meccaniche con l'aumento del tempo di funzionalizzazione.

Inoltre, è stato anche studiato l'effetto di cariche carboniose miste nei compositi cementizi, evidenziando come l'interazione tra rinforzi diversi all'interno dello stesso composito sia ancora più efficace nell'ostacolare la propagazione delle cricche.

Il miglioramento delle proprietà meccaniche dei compositi è stato osservato nella risposta di tali materiali alla prova a flessione. Lo stesso effetto non si è riscontrato nella prova a compressione; i campioni non hanno mostrato un netto miglioramento della resistenza a compressione probabilmente a causa della formazione di bolle d'aria che influiscono negativamente sulla resistenza del materiale.

Infine, il presente studio ha dimostrato come i rinforzi carboniosi funzionalizzati permettano un abbattimento della resistività elettrica intrinseca del cemento.

I risultati ottenuti, pertanto, aprono ulteriormente la strada verso alla creazione di materiali cementizi con migliori proprietà meccaniche ed elevate conducibilità che possano essere impiegati come sensori per ottenere un monitoraggio continuo delle strutture nelle quali vengono impiegati.

Ringraziamenti

Per lo svolgimento di questo lavoro tengo a ringraziare particolarmente i miei relatori, per avermi proposto questo interessante progetto ed avermi costantemente guidato durante un lungo, ma soddisfacente percorso, sostenendomi.

Ringrazio, quindi, il Professor Matteo Pavese per avermi dato l'opportunità di lavorare concretamente nel campo della ricerca, per la sua gentilezza e per la sua estrema competenza.

Un enorme ringraziamento va a Luca per avermi seguito in ogni passo con grandissima pazienza e professionalità. Grazie per essere stato sempre presente, per esserti comportato come un amico rendendo il lavoro divertente, per aver risolto ogni problema; ma soprattutto grazie per tutto quello che mi hai insegnato in questi mesi di lavoro insieme.

Ringrazio Daniel per non avermi abbandonato in laboratorio quando lo costringevo a passare pomeriggi a testare provini e per essere stato un support costante, sempre pronto ad aiutare nel momento del bisogno.

Il ringraziamenton più grande, infine, va alla mia famiglia a cui dedico questo traguardo. Grazie per aver sempre creduto in me, sostenendomi con grande entusiasmo in ogni passo della vita. Siete la mia fonte di ispirazione e spero solo di essere in grado di ricambiare tutto l'amore che mi donate ogni giorno.

Bibliografia

- [1] - C. Joseph, D. Garner, T. Jefferson, B. Isaacs, B. Lark, "Self-healing cementitious materials: a review of recent work" *Construction Materials*, 2011, Volume 134
- [2] Fabbrocino¹, C. Rainieri², G. M. Verderam "L'analisi dinamica sperimentale e il monitoraggio delle strutture esistenti"
- [3] W.Kurz; J.P. Mercier; G.Zambell "Introduzione alla scienza dei materiali" (1993)
- [4] Bakht, Baidar & Mufti, Aftab. "Structural Health Monitoring" (2015).
- [5] I.N.Prassianakis; N.I.Prassianakis "Ultrasonic testing of non-metallic materials: concrete and marble" 2004
- [6] Le, Jia-Liang; Du, Hongjian ; Pang, Sze Dai "Use of 2D Graphene Nanoplatelets (GNP) in cement composites for structural health evaluation" *Composites. Part B, Engineering*, 2014-12, Vol.67, p.555-563
- [7] BSI Standards Publication *Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*. 2011.
- [8] F. M. (Frederick M. Lea, P. C. Hewlett, and M. Liska, "Lea's chemistry of cement and concrete".
- [9] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to 'low-CO₂' cements," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.01.021.
- [10] M. Collepardi, *Scienza e tecnologia del calcestruzzo: il cemento, l'idratazione e indurimento del cemento ...* / Mario Collepardi, 3. ed. aggiornata. Milano: Hoepli, 1991.
- [11] Luigi Coppola, *Concretum*, McGraw-Hill (2007), pp. 1-53.

- [12] [Wissenschaftliche Berichte Fzka, M Achternbosch, K.-R Bräutigam, N Hartlieb, C Kupsch, U Richers, P Stemmermann, and M Gleis Umwelt- bundesamt. Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft Heavy Metals in Cement and Concrete Resulting from the Co-incineration of Wastes in Cement Kilns with Regard to the Legitimacy of Waste Utilisation. Tech. rep. 2003 (cit. on p.89).
- [13] Rajeb Salem Hwidi, Tengku Nuraiti Tengku Izhar, Farah Naemah Mohd Saad, Rajeb Salem Hwidi, Tengku Nuraiti Tengku Izhar, and Farah Naemah Mohd Saad. «Characterization of Limestone as Raw Material to Hydrated Lime». In: E3SWC 34 (2018), p. 02042. DOI: 10 . 1051 / E3SCONF / 20183402042 (cit. on p.90).
- [14] G. Schumacher and L. Juniper. «Coal utilisation in the cement and concrete industries». In: The Coal Handbook: Towards Cleaner Production. Vol. 2. Elsevier Inc., Oct. 2013, pp. 387–426. ISBN: 9781782421177. DOI: 10.1533/ 9781782421177.3.387 (cit. on p.90).
- [15] Frederick M. Lea and Thomas O. Mason. Cement - Extraction and processing. July 2019 (cit. on p.91).
- [16] Whittaker. The Effects of Prehydration on Cement Performance. (cit. on p.91)
- [17] Mark Whittaker, E Dubina, J Plank, and Leon Black. «The Effects of Prehydration on Cement Performance». In: Jan. 2010 (cit. on p.92).
- [18] MIGUEL ÁNGEL SANJUÁN BARBUDO SERVANDO CHINCHÓN YEPES “INTRODUCCIÓN A LA FABRICACIÓN Y NORMALIZACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND”
- [19] T. C. Powers and T. L. Brownyard. «Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste». In: ACI Journal Proceedings 43.9 (Nov. 1946), pp. 249–336. ISSN: 0002-8061. DOI: 10.14359/15301 (cit. on p.92).
- [20] Marcella Alesiani, I. Pirazzoli, and B. Maraviglia. «Factors affecting early-age hydration of ordinary Portland cement studied by NMR: Fineness, water-to- cement ratio and curing temperature». In: Applied Magnetic Resonance 32.3 (2007), pp. 385–394. ISSN: 09379347. DOI: 10.1007/s00723-007-0019-y (cit. on p.93).
- [21] Andrew Chiu Supervisor and Ian Robinson. Hydration of Tricalcium Silicate. Tech. rep. 2016 (cit. on pp.94,102).

[22] Jeffrey J. Thomas, Sam Ghazizadeh, and Enrico Masoero. «Kinetic mechanisms and activation energies for hydration of standard and highly reactive forms of β -dicalcium silicate (C2S)». In: *Cement and Concrete Research* 100 (Oct. 2017), pp. 322–328. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres. 2017.06.001 (cit. on pp.94,97).

[23] ENCO Engineering Concrete “Hydration: idratazione dei cementi”

[24] S. M. Park, J. G. Jang, H. M. Son, and H. K. Lee. «Stable conversion of metastable hydrates in calcium aluminate cement by early carbonation curing». In: *Journal of CO2 Utilization* 21 (Oct. 2017), pp. 224–226. ISSN: 22129820. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.07.002 (cit. on p.95).

[25] H.F.W Taylor, C Famy, and K.L Scrivener. «Delayed ettringite formation». In: *Cement and Concrete Research* 31.5 (May 2001), pp. 683–693. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00466-5 (cit. on p.95).

[26] D. Marchon and Robert J. Flatt. «Mechanisms of cement hydration». In: *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier Inc., Jan. 2016, pp. 129–145. ISBN: 9780081006962. DOI: 10 . 1016 / B978 - 0- 08 - 100693 - 1.00008-4 (cit. on p.95)

[27] N. Meller, C. Hall, and J. Crawshaw. «ESEM evidence for through-solution transport during brownmillerite hydration». In: *Journal of Materials Science* 39.21 (Nov. 2004), pp. 6611–6614. ISSN: 00222461. DOI: 10.1023/B:JMSC. 0000044904.51813.74 (cit. on p.95).

[28] J. Rose, A. Bénard, S. El Mrabet, A. Masion, I. Moulin, V. Briois, L. Olivi, and J. Y. Bottero. «Evolution of iron speciation during hydration of C4AF». In: *Waste Management* 26.7 (2006), pp. 720–724. ISSN: 0956053X. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.01.021 (cit. on p.96).

[29] Ernest W. Flick. *Handbook of Adhesive Raw Materials* - Ernest W. Flick - Google Libri (cit. on p.96).

[30] Enco Journal n°5, pg. 5-6, “E come Ettringite

[31] MacLaren C. & White M.A. (2003) *Cement: Its Chemistry and Properties*. J Chem Ed, 80 (6), 623-635.

[32] L. Nicoleau, E. Schreiner, and A. Nonat. «Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium silicate». In: *Cement and Concrete Research* 59 (May 2014), pp. 118–138. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.02.006 (cit. on p.96).

[33] Gartner E.M., Young J.F., Damidot D.A. & Jawed I. (2002) Hydration of Portland cement. In: Bensted J. & Barnes P. (Eds.), *Structure and performance of cements*, Spon Press, New York.

[34] P. Meredith, A. M. Donald, and K. Luke. «Pre-induction and induction hydration of tricalcium silicate: an environmental scanning electron microscopy study». In: *Journal of Materials Science* 30.8 (Jan. 1995), pp. 1921–1930. ISSN: 00222461. DOI: 10.1007/BF00353014 (cit. on p.97).

[35] N. L. Thomas and D. D. Double. «Calcium and silicon concentrations in solution during the early hydration of portland cement and tricalcium silicate». In: *Cement and Concrete Research* 11.5-6 (Sept. 1981), pp. 675–687. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/0008-8846(81)90026-0 (cit. on pp.98,99).

[36] Jiahui Peng, Jianxin Zhang, and Jindong Qu. «Mechanism of the formation and transformation of ettringite». In: *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition* 21.3 (Sept. 2006), pp. 158–161. ISSN: 10002413. DOI: 10.1007/BF02840908 (cit. on p.98).

[37] H. El-Didamony, A. M. Sharara, I. M. Helmy, and S. Abd El-Aleem. «Hydration characteristics of β -C₂S in the presence of some accelerators». In: *Cement and Concrete Research* 26.8 (1996), pp. 1179–1187. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/0008-8846(96)00103-2 (cit. on p.99).

[38] Karen L. Scrivener, Patrick Juilland, and Paulo J.M. Monteiro. *Advances in understanding hydration of Portland cement*. Dec. 2015. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.025 (cit. on p.99).

[39] H. M. Jennings and P. L. Pratt. «An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding portland cement during the induction period». In: *Cement and Concrete*

Research 9.4 (July 1979), pp. 501–506. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/0008-8846(79)90048-6 (cit. on p.99).

[40] Alexandre Reda Constantin William Caleb Ouzia. «Modeling the kinetics of the main peak and later age of alite hydration». In: (2019), p. 288. DOI: 10.5075/epfl-thesis-9499 (cit. on pp.100,102).

[41] Paul D. Tennis and Hamlin M. Jennings. «Model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes». In: *Cement and Concrete Research* 30.6 (2000), pp. 855–863. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00257-X (cit. on p.101).

[42] Semion Zhutovsky. Chemical shrinkage of high-strength / high-performance cementitious materials (cit. on p.101)

[43] J. G. M. de Jong, H. N. Stein, and J. M. Stevels. «Hydration of tricalcium silicate». In: *Journal of Applied Chemistry* 17.9 (May 2007), pp. 246–250. DOI: 10.1002/jctb.5010170902 (cit. on p.101)

[44] K. van Breugel. «Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (I) theory». In: *Cement and Concrete Research* 25.2 (Feb. 1995), pp. 319–331. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00017-8 (cit. on p.101).

[45] Maria Mercedes Costoya Fernandez. «Effect of Particle Size on the Hydration Kinetics and Microstructural Development of Tricalcium Silicate». In: *Techniques* 4102.7 (2008), pp. 99–114. DOI: 10.5075/epfl-thesis-4102 (cit. on p.102)

[46] Grangeon S., Claret F., Linard Y. & Chiaberge C. (2013) X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates. *Acta Cryst, B* (69), 465-476

[47] Karen L. Scrivener and André Nonat. Hydration of cementitious materials, present and future. July 2011. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.03.026 (cit. on p.102).

[48] ASTM C125 - 20 Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates.

- [49] H. Uchikawa, S. Uchida, and Shunsuke Hanehara. «Flocculation structure of fresh cement paste determined by sample freezing». In: *Il Cimento* 84 (Jan. 1987), pp. 3–22 (cit. on pp. 105, 106).
- [50] Girolamo Di Francia, Ettore Massera, Mara Miglietta, Ivana Nasti, Tiziana Polichetti. “Il grafene: proprietà, tecniche di preparazione ed applicazioni”
- [51] J.T. Robinson et al., Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors, *Nano Lett.*, 8, pp. 3137–3140 (2008).
- [52] Y. Hernandez et al., High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite, *Nat. Nanotechnol.*, 3, 563–568 (2008).
- [53] Monica De Seta, Luciana Di Gaspare, “LA MAGIA DEL GRAFENE”
- [54] K. S. Novoselov, Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland, *Reviews of Modern Physics* 83 (2011).
- [55] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Review of Modern Physics* 81, 109 (2009).
- [56] A. C. Neto, F. Guinea, and N. M. R. Peres, Drawing conclusions from graphene, *Phys. World* 19, 33 (2006)
- [57] J. Lu, J., & Yakobson, B. I. (2010). Ballistic Thermal Conductance of Graphene. *Nature* 469, 1652–1656.
- [58] Luca Lavagna, Roberto Nisticò, Simone Musso, Matteo Pavese “Functionalization as a way to enhance dispersion of CNTs in matrices: A review”.
- [59] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56–58 (1991).

[60] L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte, Zurn Fis. Chim. 26 (1952) 88–95.

[61] Dresselhaus MS, Jorio A, Saito R (2010) Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Annu Rev Condens Matter Phys* 1:89–108. doi: 10.1146/annurev-conmatphys-070909-103919

[62] A. Bhatt, A. Jain, E. Gurnany, R. Jain, A. Modi, A. Jain, 17 - Carbon Nanotubes: A Promising Carrier for Drug Delivery and Targeting, in: A.M. Holban, A.M. Grumezescu (Eds.), *Nanoarchitectonics Smart Deliv. Drug Target.*, William Andrew Publishing, 2016: pp. 465–501.

[63] Yibo Yan, Jianwei Miao, Zhihong Yang, Fang-Xing Xiao, Hong Bin Yang, Bin Liu and Yanhui Yang “Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications”, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 3295

[64] J.J. Schneider, N.I. Maksimova, J. Engstler, R. Joshi, R. Schierholz, R. Feile, Catalyst free growth of a carbon nanotube–alumina composite structure, *Protag. Chem. Piero Zanello*. 361 (2008) 1770–1778. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.10.025>.

[65] Optimization of cooling devices used in laser ablation setups for carbon nanotube synthesis, *Journal of Laser Applications* 29, 042004 (2017)

[66] Sayan Deb Duttaa, Dinesh K. Patelb, Ki-Taek Lima, “Carbon nanotube-based nanohybrids for agricultural and biological applications” Department of Biosystems Engineering, College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea, The Institute of Forest Science, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea

[67] H.W. Zhu, C.L. Xu, D.H. Wu, B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands, *Science*. 296 (2002) 884. <https://doi.org/10.1126/science.1066996>.

- [68] M. Mao and A. Bogaerts, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, 43, 205201.
- [69] Li, D.; Tong, L. Direct Growth of Carbon Nanotubes on Aluminum Foil by Atmospheric Pressure Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition. *Processes* 2021, 9, 36. <https://doi.org/10.3390/pr9010036>
- [70] M. Motiei, Y. R. Hacoheh, J. Calderon-Moreno and A. Gedanken, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 8624–8625.
- [71] Z. Yang, Q. Zhang, G. H. Luo, J. Q. Huang, M. Q. Zhao and F. Wei, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2010, 100, 533–540.
- [72] P. Bernier, D. Laplaze, J. Auriol, L. Barbedette, G. Flamant, M. Lebrun, A. Brunelle, S. Della-Negra, Production of fullerenes from solar energy, *Synth. Met.* 70 (1995) 1455–1456.
- [73] MA, Peng-Cheng, et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41.10: 1345-1367.
- [74] J. G. Lavin (2001) Carbon Fibres. In: High performance fibres. Woodhead publishing limited, pp 156–188
- [75] Sines G., Yang Z., Vickers B.D. (1989) Creep of a carbon-carbon composite at high temperatures and high stresses. *Carbon* 27:403–415
- [76] A. Ferri (2015) High performance textile applications
- [77] Junrong Yu, Nadia Grossiord, Cor E. Koning, Joachim Loos (2007) Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon* 45:618–623
- [78] Linda Vaisman, H. Daniel Wagner, Gad Marom (2006) The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science* 128:37–46

- [79] Lavagna L, Musso S, Ferro G, Pavese M (2018b) Cement-based composites containing functionalized carbon fibers. *Cement and Concrete Composites* 88:165–171. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.02.007
- [80] F. Avilés, J.V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization, *Carbon*. 47 (2009) 2970–2975. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.044>
- [81] I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon*. 43 (2005) 3124–3131. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.019>.
- [82] Chiang Y-C, Lin W-H, Chang Y-C (2011) The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. *Applied Surface Science* 257:2401–2410. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.09.110
- [83] Pavese M, Musso S, Bianco S, et al (2008) An analysis of carbon nanotube structure wettability before and after oxidation treatment.
- [84] Li G (2004) Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research* 34:1043–1049. doi: 10.1016/j.cemconres.2003.11.013
- [85] Jinsheng Han a, Jinlong Pan a , Jingming Cai a,b , Xiaopeng Li c “A review on carbon-based self-sensing cementitious composites” *Construction and Building Materials* 2020
- [86] Larson BK, Drzal LT, Sorousian P (1990) Carbon fibre-cement adhesion in carbon fibre reinforced cement composites. *Composites* 21:205–215
- [87] Nasibulina LI, Anoshkin IV, Nasibulin AG, et al (2012) Effect of Carbon Nanotube Aqueous Dispersion Quality on Mechanical Properties of Cement Composite. *Journal of Nanomaterials* 2012:1–6. doi: 10.1155/2012/169262
- [88] Mendoza Reales OA, Dias Toledo Filho R (2017) A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes- cement based composites. *Construction and Building Materials* 154:697– 710. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.232

- [89] Musso S, Tulliani J-M, Ferro G, Tagliaferro A (2009) Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites.
- [90] McCreery, Richard L. (2000). Raman spectroscopy for chemical analysis. New York: John Wiley & Sons. ISBN 0471231878.
- [91] Inam F, Bhat BR, Vo T, Daoush WM (2014) Structural health monitoring capabilities in ceramic-carbon nanocomposites. *Ceramics International* 40:3793–3798. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.09.039
- [92] Yu X, Kwon E (2009) A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties. *Smart Materials and Structures* 18:055010. doi: 10.1088/0964-1726/18/5/055010
- [93] Azhari F, Banthia N (2012) Cement-based sensors with carbon fibers and carbon nanotubes for piezoresistive sensing. *Cement and Concrete Composites* 34:866–873. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.04.007
- [94] Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, et al (2008) Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* 46:833–840. doi: 10.1016/j.carbon.2008.02.012
- [95] Tang M, Dou H, Sun K (2006) One-step synthesis of dextran-based stable nanoparticles assisted by self-assembly. *Polymer* 47:728–734. doi: 10.1016/j.polymer.2005.11.091
- [96] Grandi S, Magistris A, Mustarelli P, et al (2006) Synthesis and characterization of SiO₂-PEG hybrid materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352:273–280. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.033
- [97] Luca Lavagna, Mattia Bartoli, Daniel Suarez-Riera, Davide Cagliero, Simone Musso, and Matteo Pavese “Oxidation of Carbon Nanotubes for Improving the Mechanical and Electrical Properties of Oil-Well Cement-Based Composites”.
- [98] Zhang, X.; Sreekumar, T. V.; Liu, T.; Kumar, S. Properties and Structure of Nitric Acid Oxidized Single Wall Carbon Nanotube Films. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 16435–16440.

[99] Yu, H.; Jin, Y.; Peng, F.; Wang, H.; Yang, J. Kinetically Controlled Side-Wall Functionalization of Carbon Nanotubes by Nitric Acid Oxidation. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 6758–6763

[100] Lining Wang, Farhad Aslani “Mechanical properties, electrical resistivity and piezoresistivity of carbon fibre-based self-sensing cementitious composites”

