POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Edile

Tesi di Laurea Magistrale

L'OSSIDO DI TITANIO(IV) COME ADDITIVO DELLE MALTE DI CEMENTO

Relatore:
Prof. ing. Alessandro P. Fantilli

Co-Relatori:
Prof. ing. Isabel Martínez-Lage
[University of A Coruña]
Dr. ing. Mirian Velay-Lizancos
[Purdue Univeristy]

Candidato
Vito Francioso

ANNO ACCADEMICO 2016/2017

Alla mia famiglia.

INDICE

INDICE I

INDICE DELLE FIGURE II

INDICE DELLE TABELLE III

1. INTRODUZIONE 2

2. USO DEL TiO_2: STATO DELL'ARTE 6

3. PROCEDURA SPERIMENTALE 9
   - 3.1. Materiali utilizzati 9
   - 3.2. Fabbricazione delle malte e dei provini 11
   - 3.3. Tipologia delle prove effettuate 15
     - 3.3.1. Prova a penetrazione 15
     - 3.3.2. Prova a flessione 17
     - 3.3.3. Prova a compressione 18

4. RISULTATI SPERIMENTALI 20

5. INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI 32
   - 5.1. Resistenza a penetrazione, tempo di fine presa 32
   - 5.2. Resistenza a flessione 40
   - 5.3. Resistenza a compressione 43

6. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI 49

BIBLIOGRAFIA 52
   - Referenze articoli 52
   - Normative di riferimento 54
   - Sitografia 55

INDICE DELLE FIGURE

Fig. 1. Granulometria dell'arido utilizzato. 9
Fig. 2. Fasi di fabbricazione della malta. 12
Fig. 3. Fasi del confezionamento dei provini prismatici. 13
Fig. 4. Stagionatura dei provini durante il primo giorno. 13
Fig. 5. Stagionatura dei provini dopo il primo giorno. 14
Fig. 6. Apparecchiatura prova a penetrazione. 16
Fig. 7. Macchina multi-prova equipaggiata per prova a flessione. 17
Fig. 8. Macchina multi-prova equipaggiata per prova a compressione. 18
Fig. 9. Resistenza a penetrazione e tempo trascorso secondo la ASTM C403 24
Fig. 10. Valori medi di resistenza a flessione. 26
Fig. 11. Valori medi di resistenza a compressione. 29
Fig. 12. Evoluzione della resistenza a penetrazione. 32
Fig. 13. Evoluzione della resistenza a penetrazione. 35
Fig. 14. Tempo di fine presa per ogni percentuale, a ogni temperatura. 37
Fig. 15. Variazione in % del tempo di presa, rispetto a MC-0, a ogni temperatura. 39
Fig. 16. Resistenza a flessione al variare della percentuale di TiO_2 40
Fig. 17. Guadagno di resistenza a flessione al variare della percentuale di TiO_2. 41
Fig. 18. Guadagno di resistenza a flessione dovuto a TiO_2. 42
Fig. 19. Resistenza a compressione a 7 giorni. 43
Fig. 20. Differenza di resistenza a compressione per temperature diverse da 20°C. 44
Fig. 21. Incremento di resistenza a compressione dovuto all'aggiunta di TiO_2. 45
Fig. 22. Resistenza a compressione di ogni campione per ogni temperatura. 46
Fig. 23. Incremento di resistenza a compressione dovuto all'aggiunta di TiO_2. 46

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1. Composizione dei campioni studiati. 10
Tabella 2. Provini e test di ogni campione. 11
Tabella 3. Risultati prova di resistenza a penetrazione. 20
Tabella 4. Risultati del tempo di fine presa di ogni malta. 24
Tabella 5. Risultati prova di resistenza a flessione. 25
Tabella 6. Risultati prova di resistenza a compressione. 28

CAPITOLO 1.

INTRODUZIONE

1. INTRODUZIONE

Al giorno d'oggi i nanomateriali hanno ampiamente suscitato un considerevole interesse scientifico dovuto ai nuovi potenziali usi delle particelle in scala nanometrica (generalmente da 0,1 a 100 nm). La rivoluzione delle nanotecnologie sperimentata negli ultimi anni ha avuto un enorme impatto su diversi campi scientifici (chimica, ingegneria e biologia), influenzando anche il settore delle costruzioni. Concettualmente, la nanotecnologia può essere definita come la capacità di creare nuove strutture alla scala più piccola, utilizzando strumenti e tecniche che consentono di comprendere e manipolare la materia su scala nanometrica [1]. Nano-strutture e nano-modificazioni possono portare a materiali compositi completamente distinti su scala macroscopica, migliorandone le proprietà e fornire prodotti con prestazioni sempre migliori. La durabilità e la sostenibilità dei materiali sono ormai vitali per l'industria delle costruzioni, senza tralasciare l'aspetto economico. Nell'ambito del settore edile, uno dei settori più importanti in cui l'applicazione della nanotecnologia è abbastanza chiara riguarda la produzione di calcestruzzo. Il calcestruzzo è un materiale composito in macroscala, ma le sue proprietà possono anche essere migliorate su meso e nanoscala. Negli ultimi anni la produzione mondiale totale di calcestruzzo ha superato i 4 Mt (*The Global Cement Report*, 2017) e il cemento ne è la componente principale. Inoltre l'industria del cemento è una tra le industrie con consumo di energia più elevato e ogni anno è responsabile di circa il 6% della produzione globale di CO_2 prodotta dall'uomo (*World Business Council for Sustainable Development,* 2015); il 50% di queste emissioni è causato dai processi chimici di produzione e il 40% è dovuto alla combustione di combustibile. Infine per confezionare il calcestruzzo, che è il materiale artificiale più utilizzato, c'è bisogno di un'enorme quantità di materie prime come aggregati minerali e acqua e questo contribuisce perciò anche all'esaurimento delle risorse naturali. Tutto questo ha portato l'industria delle costruzioni a escogitare soluzioni alternative per ridurre l'impatto ambientale migliorando l'efficienza del processo di produzione o utilizzando materiali alternativi da sostituire parzialmente al cemento ordinario. Attraverso la strategia della sostituzione, a esempio, è possibile sostituire il clinker con minerali pozzolanici come ceneri volanti e fumi di silice, sottoprodotti di scarto che altrimenti andrebbero smaltiti. Detto ciò si ritiene che la nanotecnologia è uno dei campi di ricerca più promettenti che possano

migliorare notevolmente il mix-design, le prestazioni e la produzione di materiali a base cementizia.

A tale riguardo negli ultimi anni si è sempre più studiata la possibilità di utilizzare nano-particelle (TiO2, ZnO, Nano-silice e altri tipi) per migliorare distinte proprietà di calcestruzzi e malte quali a esempio resistenza meccanica, peso, durabilità. Recenti ricerche suggeriscono che l'impiego di TiO_2 come additivo nel cemento può apportare molteplici migliorie, dall'incremento delle proprietà meccaniche del calcestruzzo fino a convertire quest'ultimo in un materiale fotocatalitico (che migliora la qualità dell'aria) e autopulente.

Nella letteratura scientifica si possono trovare molti studi riguardo l'influenza di nano-particelle di TiO_2 come additivo sulle proprietà meccaniche e non di malte e calcestruzzi. E' importante evidenziare come tutti questi studi siano stati compiuti a una temperatura standard di stagionatura (usualmente 20 °C o 21 °C). Ciò che però non è ancora stato indagato è se l'effetto di questa addizione sia indipendente o meno dalla temperatura di stagionatura. L'unico accenno all'influenza della temperatura è stato riscontrato in un recente articolo *"The effect of curing temperature on the properties of cement pastes modified with TiO_2 nanoparticles"* [2], i cui risultati peraltro trovano riscontro con quelli ottenuti in questo studio. Nell'articolo però non si analizza l'effetto delle temperature più basse (ma solo 40 °C e 60 °C) e inoltre si valuta la resistenza a compressione della sola pasta cementizia.

Per questo il presente studio ha come obiettivo principale determinare se la temperatura di stagionatura è un fattore da tenere in considerazione al momento di valutare l'effetto che l'addizione di TiO_2 ha sulle proprietà meccaniche di malte di cemento (resistenza a compressione e resistenza a flessione). Inoltre si analizzerà la tendenza di questa influenza in funzione della percentuale di additivo utilizzato e gli effetti che le alte e le basse temperature hanno su di esso. Si andrà a studiare l'influenza di queste nano-particelle di TiO_2 sulla resistenza a compressione e flessione a tre diverse temperature di stagionatura, nello specifico: 5 °C, 20 °C e 45 °C. Precedentemente alle prove distruttive è stata eseguita una prova di resistenza a penetrazione, per valutare i tempi di presa e indurimento di ogni malta e per ogni temperatura.

Sono stati studiati quattro tipi di malta con differenti combinazioni: MC-0 malta di riferimento senza nano-materiale; MC-Ti0,25 malta con lo 0,25% di TiO_2 (sostituzione dello 0,25% della quantità totale di cemento della malta di riferimento); MC-Ti0,5 malta con lo 0,5% di TiO_2; MC-Ti1 malta con l'1% di TiO_2. Per ciascuno dei campioni e ciascuna delle temperature di stagionatura è stata calcolata la resistenza a flessione e compressione a 7 giorni (e comparati i risultati di ciascuno dei campioni con X% di TiO_2 con i risultati ottenuti dal campione di riferimento, entrambi curati alla stessa temperatura). Infine sono stati confrontati i risultati dell'effetto del TiO_2 ottenuti per ciascuna delle temperature di stagionatura. La scelta di una valutazione a breve tempo resta di interesse sia per i ricercatori che per l'industria a causa delle potenziali implicazioni relative a tempi di presa, stabilità dimensionale e sviluppo della resistenza in età precoce.

Il risultato principale che si evince da questa campagna è che l'effetto dell'addizione di nano-particelle di TiO_2 sulla resistenza a compressione e flessione dipende fortemente dalla temperatura a cui avviene la stagionatura della malta; per esempio, mentre l'effetto dell'1% di TiO_2 sulla resistenza a compressione, per i campioni curati a 20 °C, è un incremento di circa il 41%, per la stessa malta curata a 45 °C è di circa il 26% e per i campioni curati a 5 °C l'incremento è del 114%. Al contrario, la tendenza per quanto riguarda la resistenza a penetrazione risulta essere completamente opposta. I migliori risultati sono stati ottenuti con percentuali minime di TiO_2 e a temperature di stagionatura più alte; per esempio mentre a 45 °C, con un 0,25% di TiO_2 si è ottenuta una diminuzione del tempo di presa maggiore del 60% (rispetto a quello del campione di riferimento curato alla stessa temperatura) a 5°C questa diminuzione è stata solo del 20%.

CAPITOLO 2.

USO DEL TIO2: STATO DELL'ARTE

2. USO DEL TiO_2: STATO DELL'ARTE

L'applicazione di nanoparticelle di TiO_2 nei materiali cementizi è giustificata da ragioni diverse. Sono molteplici infatti gli effetti che l'utilizzo di questo nanomateriale produce nei materiali a base cementizia.

Nei calcestruzzi convenzionali l'addizione del TiO_2 accelera il tempo di presa perché aumenta il calore di idratazione. La finezza delle particelle e l'area di superficie specifica aumentano la velocità di dissoluzione dei composti cementizi durante la reazione di idratazione di quest'ultimi. Di conseguenza l'aggiunta di TiO_2 ne riduce anche la lavorabilità e la porosità [3, 4].

È stato osservato inoltre che l'aggiunta del TiO_2 può aumentare la resistenza a compressione, la resistenza a flessione e la resistenza a fatica [4 - 7].

Nei cementi con ceneri volanti l'aggiunta di TiO_2 migliora la resistenza a compressione a breve e lungo termine, già a partire da una sostituzione dello 0,5% però i risultati migliori si ottengono con una sostituzione del 2%. La lavorabilità diminuisce ma si ottengono comunque valori di assestamento accettabili e aumenta la resistenza agli ioni cloruro [8].

Nei calcestruzzi autocompattanti con sostituzione di TiO_2 al cemento fino a valori del 3%, aumentano resistenza a compressione, resistenza a trazione indiretta e la resistenza a flessione. Questi presentano una minor fluidità e viscosità dovuta alla maggior superficie specifica, maggior consistenza e resistenza alla segregazione, per questo miglior resistenza a taglio e maggior resistenza all'attacco degli ioni cloruro [9, 11].

Per quanto riguarda l'assorbimento di acqua nei calcestruzzi con TiO_2, a 7 giorni si è osservato un aumento in quanto maggiore è la formazione di prodotti idratati però a 28 e 90 giorni si è riscontrata una diminuzione dovuta a una riduzione dei pori e quindi della permeabilità [4, 9 - 11].

Infine bisogna riportare uno dei maggiori utilizzi nonché benefici del TiO_2. È noto infatti che l'industria del cemento è responsabile dell'emissione di alti livelli di inquinanti, come gli ossidi di azoto (NO_x) e il biossido di carbonio (CO_2), che ha portato a un emergente bisogno di normative ambientali per stimolare lo sviluppo di nuove strategie per ridurre gli agenti inquinanti. A tale riguardo, la combinazione di nanoparticelle di TiO_2 con materiali da costruzione a base di cemento sembra essere una buona soluzione, a causa della sua forte

attività fotocatalitica, che consegue una bonifica ambientale, auto-pulizia e auto-disinfezione, alta stabilità e costo relativamente basso [12, 13]. Il TiO_2 è il fotocatalizzatore più utilizzato nel campo dei materiali di costruzione. E' utilizzato con successo nella fabbricazione di calcestruzzi autopulenti che contribuiscono allo smaltimento di inquinanti organici. La caratteristica di autopulizia è data dal TiO_2 presente nella matrice di cemento. Due noti esempi sono quelli della Chiesa del Giubileo e del Museo Archeologico Ara Pacis a Roma [14 - 21]; Dato che la reazione fotocatalitica è una reazione superficiale, le nano-particelle di TiO_2 vengono utilizzate anche nei rivestimenti degli edifici aumentando la loro durabilità poiché aumenta la protezione contro il gelo e le sue proprietà idrofobiche, il che porta a una maggiore protezione contro la corrosione e il vantaggio di poterlo applicare per risolvere alcune patologie nelle fondazioni degli edifici [21 - 27].

CAPITOLO 3.

PROCEDURA SPERIMENTALE

3. PROCEDURA SPERIMENTALE

Per la sperimentazione eseguita in questo studio (il dosaggio, la fabbricazione e la stagionatura delle malte, la metodologia delle prove) si sono seguite le direttive delle norme EN 196-1 [*"Metodi di prova dei cementi - Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche"*], EN 1015-9 [*"Metodi di prova per malte per opere murarie – Parte 9: Determinazione del tempo di lavorabilità e del tempo di correzione della malta fresca"*] e ASTM C403 [*"Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance"*].

3.1. **Materiali utilizzati**

I principali componenti utilizzati per la fabbricazione delle malte studiate sono:

- CEM I 52,5 N-CP2;
- Acqua potabile;
- CEN sabbia normalizzata, di composizione quarzifera, dimensioni 0/2,5.

Nella Figura 1 si mostra la granulometria della sabbia utilizzata.

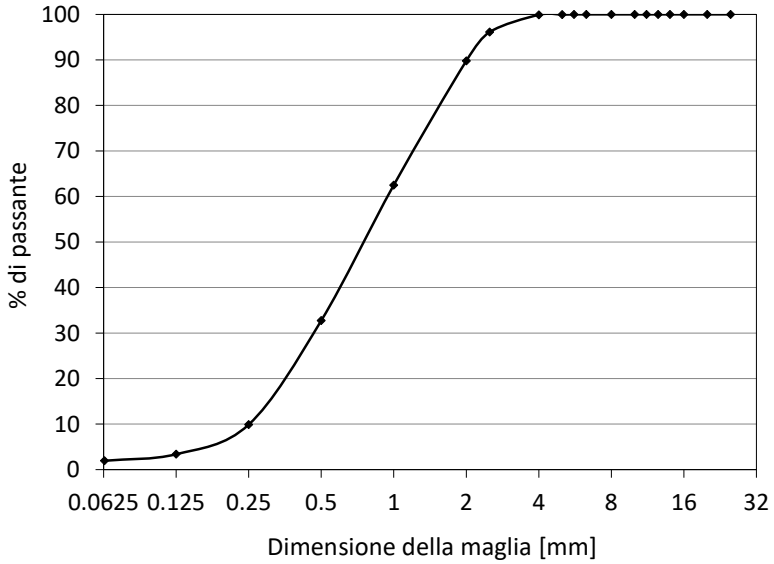


Fig. 1. Granulometria dell'arido utilizzato.

Alla composizione tradizionale suggerita dalla EN 106-1 è stato aggiunto in piccole percentuali del nano-materiale. Le nano-particelle utilizzate sono:

- Ossido di titanio(IV), TiO_2.

Secondo le specifiche del fornitore (Sigma-Aldrich), il peso della formula è di 79,87 g/mol ed ha > 99,5% di base in metallica. Questo biossido di titanio ha una superficie di 35-65 m^2/g e la dimensione primaria della particella è di 21 nm.

Nella Tabella 1 si mostra la composizione (una parte di cemento, tre parti di sabbia e mezza parte di acqua, in accordo con la EN 196-1) delle malte fabbricate. La malta di riferimento denominata MC-0 non contiene nano-particelle. Per le malte con nano-particelle è stata utilizzata la denominazione MC-Ti*N*, dove "*N*" è la percentuale di cemento sostituita con nano-particelle di TiO_2: MC-Ti0,25 malta con lo 0,25% di TiO_2 (sostituzione dello 0,25% della quantità totale di cemento della malta di riferimento); MC-Ti0,5 malta con lo 0,5% di TiO_2; MC-Ti1 malta con l'1% di TiO_2. Il rapporto acqua/cemento + TiO_2 [a/(c+Ti)] si mantiene costante, pari a 0,5, per tutte le malte studiate.

Tabella 1. Composizione dei campioni studiati.

Componente	MC-0	MC-TI0,25	MC-TI0,50	MC-Ti1
Cemento (g)	450	448,875	447,75	445,50
Sabbia (g)	1350	1350	1350	1350
TiO_2 (g)	---	1,125	2,25	4,50
a/(c+Ti)	0,50	0,50	0,50	0,50

3.2. **Fabbricazione delle malte e dei provini**

Per ciascuna tipologia di malta sono stati fabbricati un totale di tre provini cilindrici, di dimensioni 100 mm di diametro e altezza 75 mm, utilizzati per la prova a penetrazione e nove provini prismatici di dimensioni standard 40 x 40 x 160 mm, per le prove a rottura. I provini prismatici sono stati suddivisi in gruppi di tre; ogni gruppo di tre campioni è stato stagionato a una temperatura distinta per 7 giorni (così come ciascuno dei tre singoli campioni cilindrici per il tempo necessario alla prova). Le temperature di stagionatura utilizzate per questo studio sono 5 °C, 20 °C e 45 °C e vogliono rappresentare tre temperature verosimilmente riscontrabili durante l'esecuzione di opere.

Nella Tabella 2 è elencato il numero delle prove e dei test effettuati su ogni malta.

Tabella 2. Provini e test di ogni campione.

Malta	Campioni per ogni temperatura			Test		
	5 °C	20 °C	45 °C	Penetrazione	Flessione	Compressione
MC-0	4	4	4	3	9	18
MC-Ti0,25	4	4	4	3	9	18
MC-Ti0,50	4	4	4	3	9	18
MC-Ti1	4	4	4	3	9	18
TOTALE	**16**	**16**	**16**	**12**	**36**	**72**

Tutte le malte sono state fabbricate utilizzando una mescolatrice meccanica che compie con le direttive della EN 196-1. Il procedimento seguito per il confezionamento delle malte è stato il seguente:

1. Si introducono il cemento e il nano-materiale e si avvia la mescolatrice per 120 secondi;
2. Fermare e mescolare a mano per 30 secondi;
3. Si aggiunge la sabbia e si continua a mescolare per altri 120 secondi;
4. Fermare e mescolare a mano per 30 secondi;
5. Si aggiunge l'acqua (segnando l'ora) e si avvia la mescolatrice per 120 secondi;
6. Fermare e mescolare a mano per 30 secondi e recuperare la malta attaccata alle pareti laterali e al fondo, collocandola al centro della mescolatrice;
7. Mescolare per altri 90 secondi.

In Figura 2 si mostra una delle malte nelle varie fasi della fabbricazione.

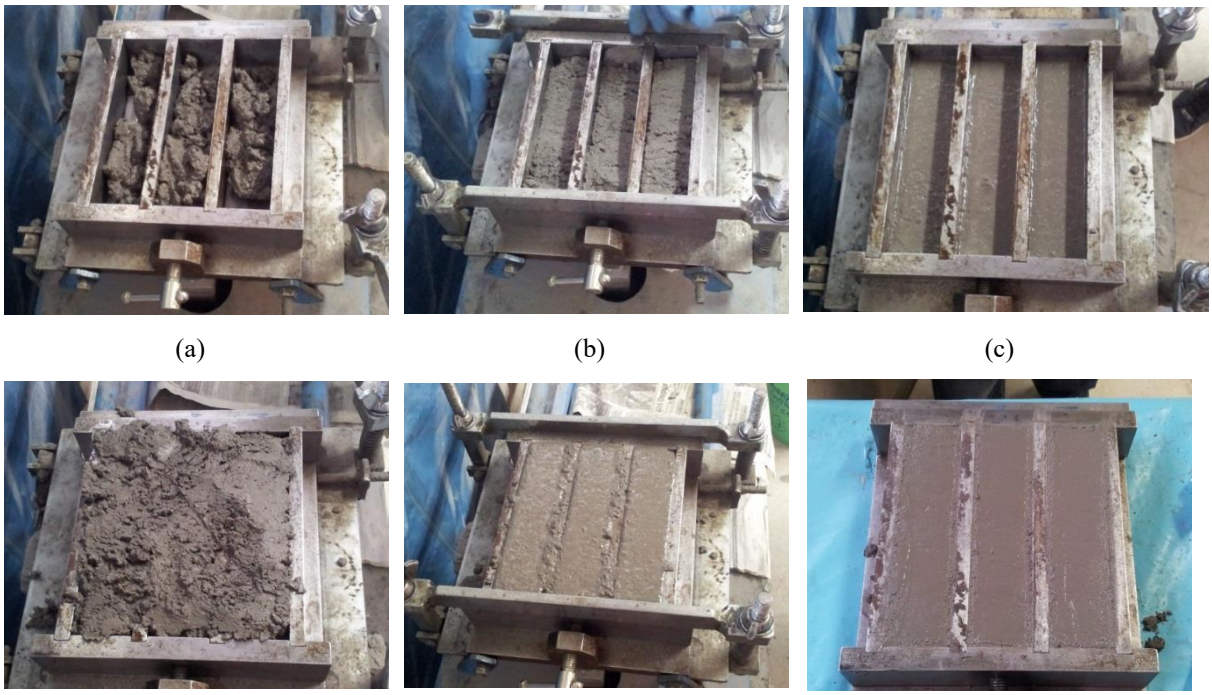
(a) (b) (c)

Fig. 2. Fasi di fabbricazione della malta.

Preparata la malta si procede rapidamente al confezionamento dei provini.

I primi ad essere confezionati sono i provini cilindrici. Si riempie lo stampo (a perdere) metallico rigido per metà e si compatta la malta lasciandolo cadere 20 volte da un'altezza di circa 0,5 cm su di una superficie orizzontale piana rigida; si finisce di riempire fino all'orlo e si ripete la compattazione con altri 20 colpi in modo tale da non lasciare vuoti all'interno; si rasa, si tappa con l'apposito coperchio, si avvolge in un panno inumidito alla stessa temperatura di stagionatura, si serra in una borsa di plastica ermetica e si ripone nella camera a temperatura controllata. Con cadenza approssimativamente di 30 minuti sono poi stati tirati fuori e sottoposti a prova di penetrazione fino al raggiungimento del valore di 30kg, registrato sulla bilancia, valore in cui si è considerata esaurita la prova.

Per i provini prismatici invece vengono mostrate le varie fasi del confezionamento nella Figura 3. Una volta pronta la malta si procede a riempire gli stampi metallici di dimensioni standard per circa la metà (Figura 3a e 3b); la compattazione in questo caso è stata effettuata come indicato dalla norma EN 196-1, ossia con apposita apparecchiatura a scosse, in due intervalli ciascuno con 60 colpi. Si compatta una prima volta (Figura 3c); si continua a riempire completamente gli stampi (Figura 3d); si effettua la seconda compattazione (Figura 3e); si appiana, si rimuove la malta in eccesso e si ripuliscono i bordi (Figura 3f).



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

Fig. 3. Fasi del confezionamento dei provini prismatici.

I provini prismatici vengono lasciati a stagionare durante il primo giorno, nei rispettivi stampi, nelle corrispondenti camere a temperatura controllata, coperti con un primo velo di pellicola, avvolti in un panno inumidito con acqua alla stessa temperatura e chiusi in una borsa di plastica ermetica per evitare la perdita di acqua (Figura 4).

(a) (b) (c)

Fig. 4. Stagionatura dei provini durante il primo giorno.

Successivamente, non appena il disarmo è stato possibile (nella quasi totalità dei casi dopo un giorno, eccetto per alcuni a 5 °C in cui si è dovuto aspettare almeno 3 giorni), i provini sono stati pesati, su ognuno è stato segnato un codice alfanumerico identificativo della malta, numero e data di fabbricazione e sono stati immersi, fino al giorno della prova, in contenitori pieni di acqua riposti nella stessa camera a temperatura controllata (Figura 5a e 5b), a eccezione dei provini curati a 45 °C che successivamente al disarmo sono stati curati in un bagno termostatico (Figura 5c) sempre alla stessa temperatura.

(a) (b) (c)

Fig. 5. Stagionatura dei provini dopo il primo giorno.

Passati 7 giorni i provini sono stati asciugati, ripesati e sui tre provini di ciascuna malta e temperatura sono state effettuate le prove di rottura a flessione, prima, e a compressione sulle sei metà risultanti poi.

3.3. **Tipologia delle prove effettuate**

Tutte le prove (così come la fabbricazione dei provini e la stagionatura) sono state svolte al laboratorio di costruzioni della Escuela Técnica Superior - Ingenieros De Caminos, Canales y Puertos, Universidad de Coruña (Spagna).

3.3.1. Prova a penetrazione

Si studia l'evoluzione della resistenza a penetrazione di ogni malta in funzione della temperatura di stagionatura. L'apparecchiatura utilizzata per la prova è quella descritta nella norma EN 1015-9, per la determinazione del tempo di lavorabilità e del tempo di correzione della malta fresca, e si è adottato un metodo che permette di osservare l'influenza della temperatura sull'evoluzione della resistenza a penetrazione, e confrontare le malte con differenti percentuali di TiO_2

Da questo procedimento sarà possibile ottenere delle curve che mostrano l'evoluzione della resistenza a penetrazione in funzione della temperatura e che ci daranno un'idea di come questa influisce sull'attivazione del potere cementante, anche in relazione alle diverse percentuali di nano-particelle sostituite.

"Il tempo di lavorabilità della malta fresca è misurato in funzione del tempo in minuti che questa impiega per raggiungere un determinato limite di resistenza alla penetrazione di un'asta normalizzata che è forzata dentro della malta stessa" [EN 1015-9]

Per effettuare la misurazione, come prima cosa si colloca una bilancia, al di sopra della quale si posa l'apparecchiatura. Si tratta di una colonna per trapano (tipo a leva) manuale con una sonda la cui faccia di penetrazione, con sezione circolare di 30 mm^2 di superficie, è piana e perpendicolare all'asse di scorrimento. Si pone il provino (nello stampo a perdere), con la faccia superiore libera, sulla bilancia, si tara il peso e si procede a ruotare la leva del trapano manuale finché la sonda non penetra all'interno della malta fresca per la misurazione (Figura 6).

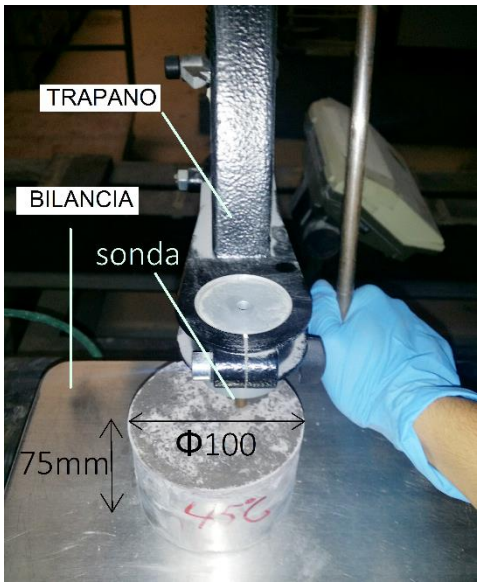


Fig. 6. Apparecchiatura prova a penetrazione.

Quando il peso registrato si stabilizza, si annota insieme all'ora della prova. Si porta nella posizione iniziale la sonda e si ritira il provino. Rapidamente si tappa e si ripone nella camera a temperatura controllata allo stesso modo di come è stato fatto una volta fabbricato.

Su di uno stesso provino si fanno varie misurazioni a età distinte, facendo attenzione che i sondaggi siano distanziati di almeno 20 mm. La prova si ritiene conclusa al raggiungimento del valore di 30 kg sulla bilancia. Successivamente si ricava la resistenza a penetrazione "*Sp*" di ogni misurazione dall'equazione (1), espressa in MPa, sapendo che il valore "*m*" registrato dalla bilancia è in kg e che la sonda di penetrazione ha un'area "*A*" di 30 mm^2.

$$S_p = \frac{m \times 10}{A} \qquad (1)$$

Lo stesso procedimento è stato utilizzato per ottenere una maggiore conoscenza del potere cementante di alcune ceneri di biomassa in uno studio pubblicato recentemente [28].

3.3.2. Prova a flessione

Come indicato dalla EN 196-1 sono state effettuate, passati 7 giorni, prove a flessione con il metodo a tre punti sui provini prismatici di 40 x 40 x 160 mm, con distanza tra gli appoggi di 100 mm e carica centrata. La prova è stata eseguita tramite una pressa multi-prova (Figura 7) controllata con microprocessore in carico e deformazione, avente una capacità di carico di 50 kN e con velocità di carico di (50+-10) N/sec fino a rottura del campione.

Fig. 7. Macchina multi-prova equipaggiata per prova a flessione.

3.3.3. Prova a compressione

Le prove a compressione sono state effettuate sui semiprismi ottenuti dalla prova precedente, posti su di un piatto di superficie 40 x 40 mm, sempre seguendo le direttive della EN 196-1. L'apparecchio utilizzato è lo stesso della prova precedente su cui si è provveduto a sostituire il corpo centrale di carico (Figura 8). Si posiziona correttamente il semiprisma e si aumenta uniformemente il carico con una velocità di 2,4 (+- 0,2) kN/sec per tutto il tempo di applicazione fino alla rottura.

Fig. 8. Macchina multi-prova equipaggiata per prova a compressione.

CAPITOLO 4.

RISULTATI SPERIMENTALI

4. RISULTATI SPERIMENTALI

Nelle Tabelle 3a, 3b, 3c, 3d sono riportati i dati dei risultati ottenuti delle prove di penetrazione effettuate sulle malte di cemento studiate, curate ognuna a tre temperature distinte. Oltre alla resistenza a penetrazione a diverse età per ognuna delle temperature di stagionatura nelle tabelle sono riportati i dati in altre unità così come in scala logaritmica; questi valori saranno utilizzati successivamente, così come spiegato di seguito, per analizzare i risultati e calcolare la fine del tempo di presa utilizzando una formulazione proposta nella ASTM C403 per correlazionare la resistenza a penetrazione e l'età.

Tabella 3a. Risultati prova di resistenza a penetrazione campione MC-0.

Temperatura [°C]	Età [h]	Resistenza a penetrazione [MPa]	Tempo trascorso [min]	Resistenza a penetrazione [psi]	Log(PR) [psi]	Log(t) [min]
5 °C	1,7	0,47	103	68	1,83	2,01
	2,6	1,32	158	191	2,28	2,20
	3,4	1,63	203	236	2,37	2,31
	3,9	1,72	236	249	2,40	2,37
	4,6	2,69	278	390	2,59	2,44
	5,5	4,05	328	588	2,77	2,52
	7,1	5,58	428	810	2,91	2,63
	9,0	8,18	538	1188	3,07	2,73
	9,8	>10	-	-	-	-
20 °C	1,8	0,53	106	77	1,89	2,03
	2,6	1,45	154	210	2,32	2,19
	3,4	3,95	203	573	2,76	2,31
	3,7	4,78	223	693	2,84	2,35
	4,4	7,21	263	1046	3,02	2,42
	4,7	8,21	283	1191	3,08	2,45
	5,4	>10	-	-	-	-
45 °C	1,0	0,74	60	108	2,03	1,78
	1,5	1,53	91	222	2,35	1,96
	2,1	3,43	127	498	2,70	2,10
	2,7	7,35	162	1066	3,03	2,21
	3,1	>10	-	-	-	-

Tabella 3b. Risultati prova di resistenza a penetrazione campione MC-Ti0,25.

Temperatura [°C]	Età [h]	Resistenza a penetrazione [MPa]	Tempo trascorso [min]	Resistenza a penetrazione [psi]	Log(PR) [psi]	Log(t) [min]
5 °C	2,7	0,45	160	65	1,81	2,20
	4,3	0,91	259	132	2,12	2,41
	4,3	3,26	320	474	2,68	2,51
	7,4	6,73	445	977	2,99	2,65
	8,2	8,50	490	1234	3,09	2,69
	8,8	>10	-	-	-	-
20 °C	0,7	7,00	42	339	2,53	1,62
	1,0	9,40	60	455	2,66	1,78
	1,4	14,00	85	677	2,83	1,93
	1,9	>10	-	-	-	-
45 °C	0,7	4,80	40	697	2,84	1,60
	0,9	6,70	55	972	2,99	1,74
	1,3	8,13	75	1180	3,07	1,88
	2,0	>10	-	-	-	-

Tabella 3c. Risultati prova di resistenza a penetrazione campione MC-Ti0,50.

Temperatura [°C]	Età [h]	Resistenza a penetrazione [MPa]	Tempo trascorso [min]	Resistenza a penetrazione [psi]	Log(PR) [psi]	Log(t) [min]
5 °C	1,2	0,12	71	17	1,22	1,85
	1,9	0,65	115	95	1,98	2,06
	2,6	1,17	155	169	2,23	2,19
	3,2	1,48	193	214	2,33	2,29
	4,9	3,36	295	487	2,69	2,47
	5,8	4,84	350	703	2,85	2,54
	6,8	5,90	405	857	2,93	2,61
	7,8	7,63	465	1107	3,04	2,67
	8,6	7,91	515	1148	3,06	2,71
	9,2	8,82	550	1280	3,11	2,74
	10,3	>10	-	-	-	-
20 °C	1,1	1,27	67	61	1,79	1,83
	1,7	1,52	100	73	1,87	2,00
	2,4	4,21	145	204	2,31	2,16
	2,9	8,48	175	410	2,61	2,24
	3,6	17,77	215	860	2,93	2,33
	4,2	>10	-	-	-	-
45 °C	2,0	1,77	120	258	2,41	2,08
	2,3	4,34	140	630	2,80	2,15
	2,7	7,73	160	1122	3,05	2,20
	2,8	>10	-	-	-	-

Tabella 3d. Risultati prova di resistenza a penetrazione campione MC-Ti1.

Temperatura [°C]	Età [h]	Resistenza a penetrazione [MPa]	Tempo trascorso [min]	Resistenza a penetrazione [psi]	Log(PR) [psi]	Log(t) [min]
5 °C	1,9	1,10	111	160	2,20	2,05
	2,9	1,43	175	208	2,32	2,24
	5,2	2,67	310	387	2,59	2,49
	6,4	3,50	385	508	2,71	2,59
	7,4	4,30	445	624	2,80	2,65
	8,0	4,93	480	716	2,85	2,68
	20,7	>10	-	-	-	-
20 °C	0,9	1,34	57	195	2,29	1,76
	2,4	2,37	145	344	2,54	2,16
	3,9	4,88	235	709	2,85	2,37
	5,1	9,10	303	1321	3,12	2,48
	5,3	>10	-	-	-	-
45 °C	0,6	0,95	34	138	2,14	1,53
	0,9	1,31	54	190	2,28	1,73
	1,4	1,62	83	235	2,37	1,92
	3,2	7,34	190	1066	3,03	2,28
	3,6	>10	-	-	-	-

Secondo la ASTM C403, la resistenza a penetrazione e il tempo trascorso sono relazionati mediante l'equazione (2):

$$Log(PR) = A + B \cdot Log(t) \qquad (2)$$

dove:

PR = Resistenza a penetrazione [psi];

A, B = Costanti di regressione lineare;

t = Tempo [min].

Pertanto, se rappresentiamo in un grafico la resistenza a penetrazione vs. tempo trascorso, con entrambi gli assi in scala logaritmica, il risultato sarà una retta (Figura 9).

Si ricercano i valori dei parametri A e B che minimizzano l'errore quadratico medio dovuto all'eq. (2). Una volta ricavata la regressione lineare, si ottiene una equazione che mette in relazione PR e il tempo trascorso per ciascuna delle malte e per ognuna delle temperature di stagionatura.

Raccogliendo "t" dall'eq. (2), si ricava l'equazione (3) tramite la quale si può calcolare il tempo necessario a raggiungere i 10 MPa (1451 psi), assunti come valore massimo di referenza. Allo stesso modo si calcola il tempo di fine presa che, secondo la ASTM C403, è il valore di tempo necessario a raggiungere una resistenza a penetrazione di 4000 psi (27,56 Mpa).

$$t = 10^{\frac{Log(PR)-A}{B}} \tag{3}$$

Di seguito si riportano come esempio i risultati completi sviluppati per il campione MC-0 alla temperatura di stagionatura di 5 °C. In questo caso i valori risultanti di A e B sono rispettivamente 1,292 e 1,595, pertanto risulta l'equazione (4):

$$Log(PR) = -1{,}292 + 1{,}595 \cdot Log(t) \tag{4}$$

Da cui raccogliendo "t" si ottiene l'equazione (5):

$$t = 10^{\frac{Log(PR)-1{,}292}{1{,}595}} \tag{5}$$

A questo punto, per calcolare il tempo necessario a raggiungere il valore di 10 MPa (1451 psi) o 4000 psi, bisogna solo sostituire questi valori in PR (nell'unità di misura corrispondente: psi). I risultati ottenuti sono 619,5 minuti per raggiungere i 10 MPa e 1196,59 minuti per raggiungere i 4000 psi (tempo di fine presa). Nella Figura 9 sono marcati graficamente questi risultati. La linea verde segna i 10 MPa mentre la linea blu la fine della presa (4000 psi). Seguendo questa stessa metodologia sono stati calcolati i tempi di fine presa di ognuna delle malte studiate.

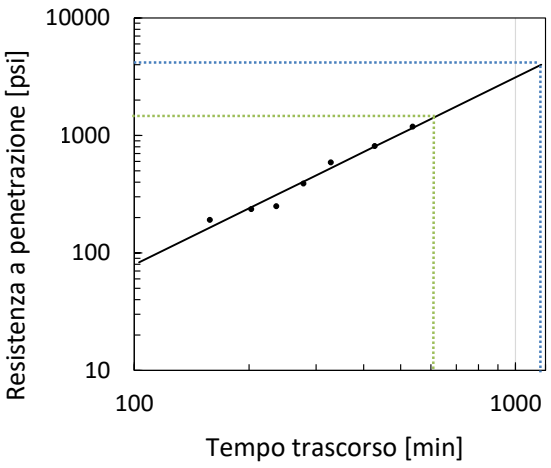


Fig. 9. Relazione tra resistenza a penetrazione e tempo trascorso secondo la ASTM C403.

Nella Tabella 4 si mostrano i risultati ottenuti seguendo la metodologia sopra illustrata.

Tabella 4. Risultati del tempo di fine presa di ogni malta.

Malta	Temperatura [°C]	Costante A	Costante B	Tempo per arrivare 10 MPa [h]	Tempo di fine presa [h]
MC-0	5	-1292	1,595	10,3	19,5
	20	-3,930	2,874	4,9	7,0
	45	-2,075	2,286	3,3	5,1
MC-Ti0,25	5	-5,742	3,300	8,3	11,3
	20	-0,195	1,408	2,1	4,4
	45	0,000	1,703	1,2	2,2
MC-Ti0,50	5	-1,506	1,695	9,4	17,2
	20	-4,579	3,209	4,3	5,9
	45	-7,841	4,941	2,8	3,5
MC-Ti1	5	-0,396	1,205	14,9	34,7
	20	-1,465	1,842	5,3	9,4
	45	-0,451	1,530	3,6	7,4

Di seguito sono invece riportati i valori ottenuti dalle prove a flessione effettuate sui campioni delle malte studiate (Tabelle 5a, 5b, 5c). Da questi si è potuta ricavare la resistenza a flessione σ_F, conosciuta anche come modulo di rottura; esso può essere calcolato utilizzando la nota formula del regime lineare elastico (6):

$$\sigma_F = 1{,}5 \cdot \frac{P_{max} \cdot l}{B^3} \tag{6}$$

dove l = 100 mm, B = 40 mm (dimensioni standard dei provini) e P_{max} è il massimo valore del carico P di rottura misurato durante la prova.

Successivamente in Figura 10a, 10b e 10c sono confrontati graficamente i valori medi di resistenza a flessione ottenuti da ogni malta per ogni temperatura di stagionatura.

Tabella 5a. Risultati prova di resistenza a flessione a 5 °C.

Temperatura	Malta	Campione	P_{max} [N]	σ_F [MPa]	$\sigma_{F\ media}$ [MPa]
5 °C	MC-0	1	1489	3,49	3,84
		2	1732	4,06	
		3	1698	3,98	
	MC-Ti0,25	1	2240	5,25	5,54
		2	2108	4,94	
		3	2745	6,43	
	MC-Ti0,50	1	2576	6,04	5,97
		2	2435	5,71	
		3	2627	6,16	
	MC-Ti01	1	2930	6,87	5,66
		2	3014	7,06	
		3	1296	3,04	

Tabella 5b. Risultati prova di resistenza a flessione a 20 °C.

Temperatura	Malta	Campione	P_{max} [N]	σ_F [MPa]	$\sigma_{F\ media}$ [MPa]
20 °C	MC-0	1	1690	3,96	4,54
		2	1824	4,28	
		3	2297	5,38	
	MC-Ti0,25	1	2943	6,90	6,57
		2	2593	6,08	
		3	2879	6,75	
	MC-Ti0,50	1	3146	7,35	7,52
		2	3192	7,48	
		3	3286	7,70	
	MC-Ti01	1	2816	6,60	6,48
		2	2642	6,19	
		3	2841	6,66	

Tabella 5c. Risultati prova di resistenza a flessione a 45 °C.

Temperatura	Malta	Campione	P_{max} [N]	σ_F [MPa]	$\sigma_{F\ media}$ [MPa]
45 °C	MC-0	1	2755	6,46	6,20
		2	2471	5,79	
		3	2707	6,34	
	MC-Ti0,25	1	2511	5,89	6,21
		2	2641	6,19	
		3	2791	6,54	
	MC-Ti0,50	1	2649	6,21	6,45
		2	2768	6,49	
		3	2844	6,67	
	MC-Ti01	1	2358	5,53	5,44
		2	2103	4,93	
		3	2498	5,85	

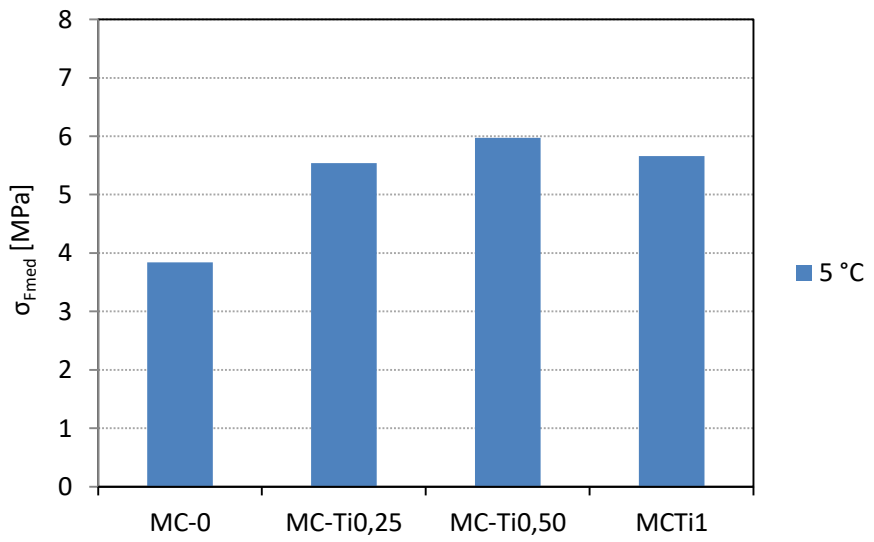


Fig. 10a. Valori medi di resistenza a flessione a 5 °C.

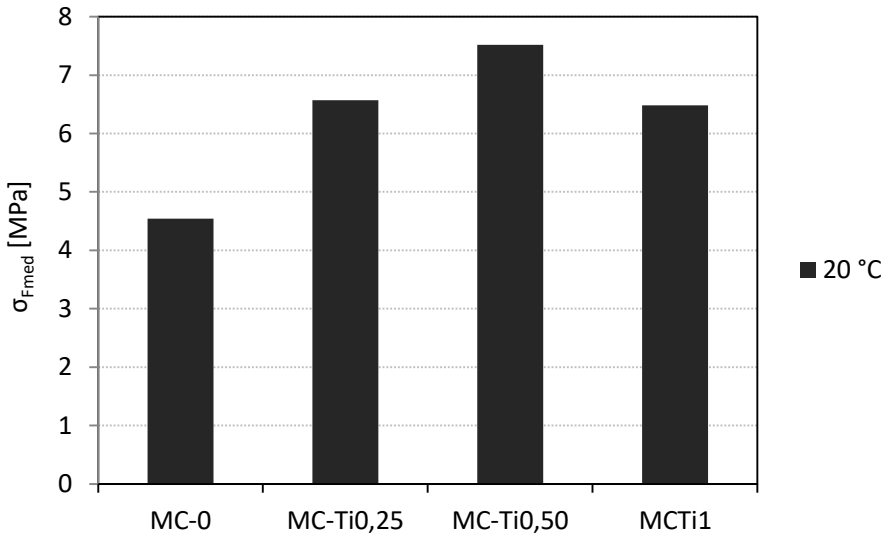


Fig. 10b. Valori medi di resistenza a flessione a 20 °C.

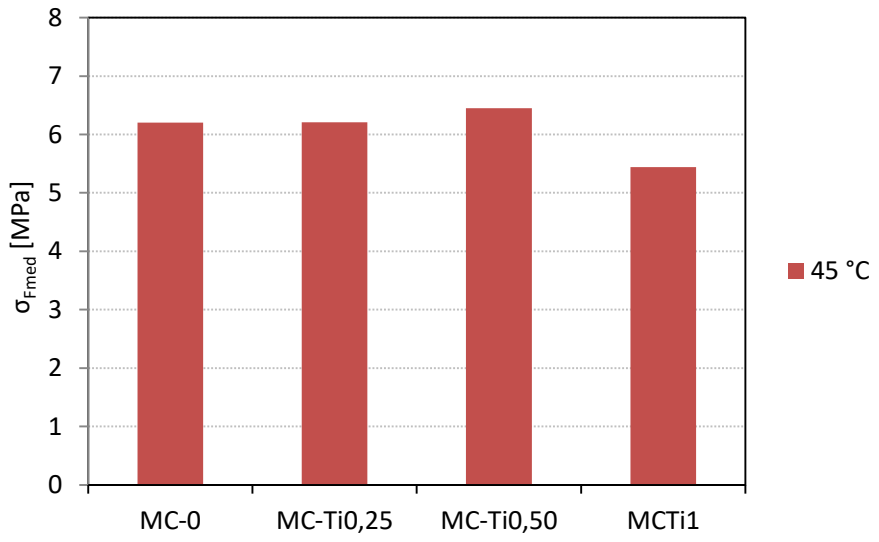


Fig. 10c. Valori medi di resistenza a flessione a 45 °C.

Nelle Tabelle 6a, 6b, 6c infine sono riportati i risultati delle prove a compressione effettuate sui campioni delle malte studiate. La resistenza a compressione è ricavata mediante l'equazione (7):

$$\sigma_C = \frac{P_{max}}{1600} \tag{7}$$

dove *1600* = 40 mm x 40 mm è la superficie dei piatti o placche ausiliarie (in mm^2) e P_{max} è il massimo valore del carico per cui si è verificata la rottura.

In questo caso per ogni campione abbiamo due valori, ottenuti rispettivamente dalle due metà risultanti dalla prova di rottura a flessione.

Anche qui in figura 11a, 11b e 11c sono confrontati graficamente i valori medi di resistenza a compressione ottenuti da ogni malta per ogni temperatura di stagionatura.

Tabella 6a. Risultati prova di resistenza a compressione a 5 °C.

Temperatura	Malta	Campione	σ_C 1 [MPa]	σ_C 2 [MPa]	$\sigma_{C\ media}$ [MPa]
5 °C	MC-0	1	10,83	13,93	14,03
		2	11,91	15,71	
		3	16,38	15,41	
	MC-Ti0,25	1	20,94	21,08	23,11
		2	21,53	21,96	
		3	26,04	27,09	
	MC-Ti0,50	1	28,28	28,97	28,26
		2	28,28	27,19	
		3	28,75	28,19	
	MC-Ti01	1	29,04	30,62	29,99
		2	29,05	30,29	
		3	29,63	31,29	

Tabella 6b. Risultati prova di resistenza a compressione a 20 °C

Temperatura	Malta	Campione	σ_C 1 [MPa]	σ_C 2 [MPa]	$\sigma_{C\ media}$ [MPa]
20 °C	MC-0	1	20,13	18,28	22,40
		2	16,90	33,63	
		3	20,98	24,48	
	MC-Ti0,25	1	35,00	37,91	29,99
		2	25,88	23,81	
		3	28,03	29,28	
	MC-Ti0,50	1	36,90	36,42	36,02
		2	37,54	37,14	
		3	32,36	35,74	
	MC-Ti01	1	28,60	28,53	31,64
		2	27,08	26,94	
		3	40,22	38,47	

Tabella 6c. Risultati prova di resistenza a compressione a 45 °C

Temperatura	Malta	Campione	σ_C 1 [MPa]	σ_C 2 [MPa]	$\sigma_{C\ media}$ [MPa]
45 °C	MC-0	1	20,73	22,74	24,67
		2	28,62	20,02	
		3	28,13	27,78	
	MC-Ti0,25	1	30,45	30,04	30,22
		2	29,43	31,51	
		3	30,07	29,84	
	MC-Ti0,50	1	35,50	35,34	35,64
		2	36,31	37,58	
		3	34,61	34,53	
	MC-Ti01	1	26,85	22,51	28,19
		2	24,39	26,36	
		3	32,21	36,81	

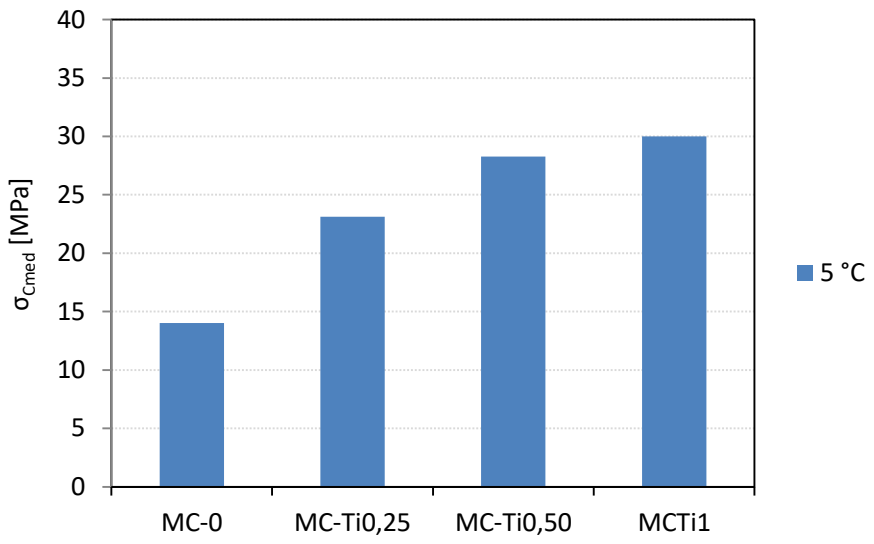


Fig. 11a. Valori medi di resistenza a compressione a 5 °C.

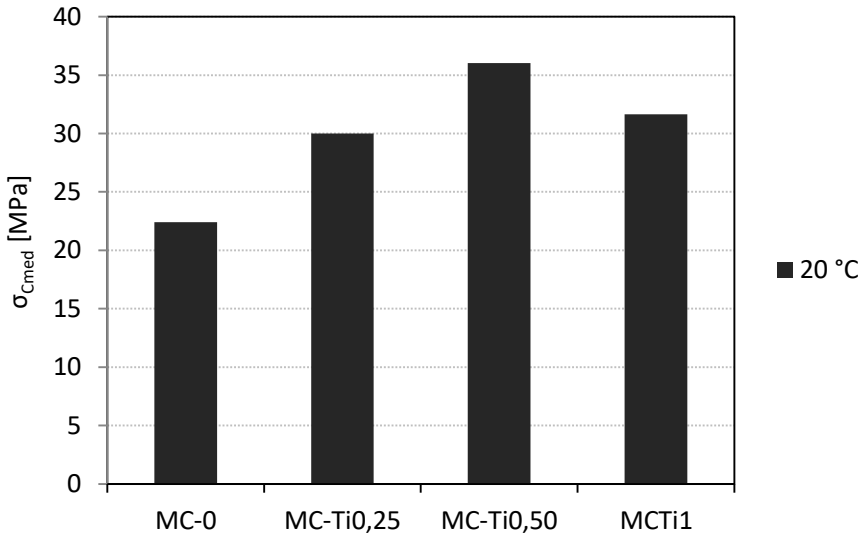


Fig. 11b. Valori medi di resistenza a compressione a 20 °C.

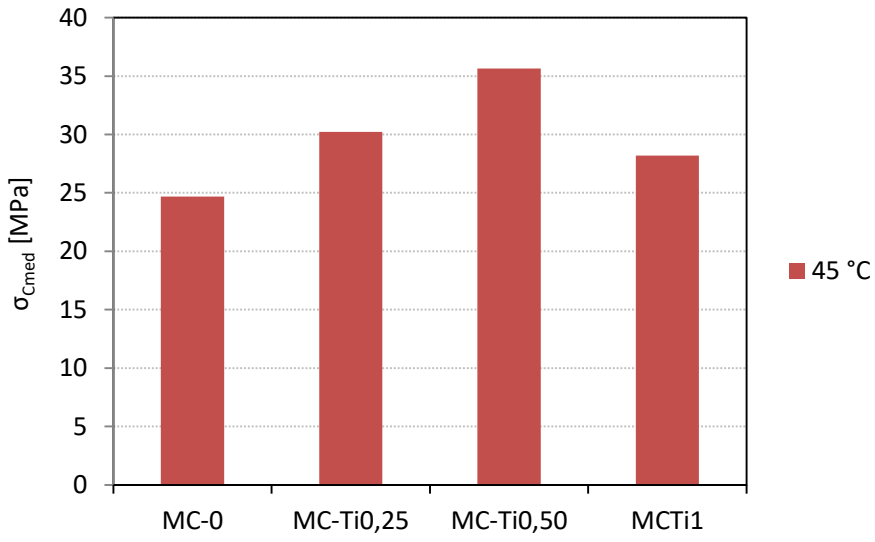


Fig. 11c. Valori medi di resistenza a compressione a 45 °C.

CAPITOLO 5.

INTERPRETAZIONE DEI RESULTATI

5. INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI

5.1. **Resistenza a penetrazione, tempo di fine presa**

In Figura 12a, 12b, 12c, 12d si mostra l'evoluzione della resistenza a penetrazione in funzione della temperatura di stagionatura per ognuna delle malte studiate. Per ogni curva è segnato il punto corrispondente a 10 MPa e il punto di fine presa, calcolati come spiegato nel capitolo precedente. La tendenza dell'evoluzione della resistenza a penetrazione si approssima abbastanza a un ramo di parabola, con R^2 superiore a 0,95 in tutti i casi. In tutti i casi si osserva che, come era da aspettarsi, maggiore è la temperatura di stagionatura, maggiore è la velocità di acquisizione di resistenza a compressione.

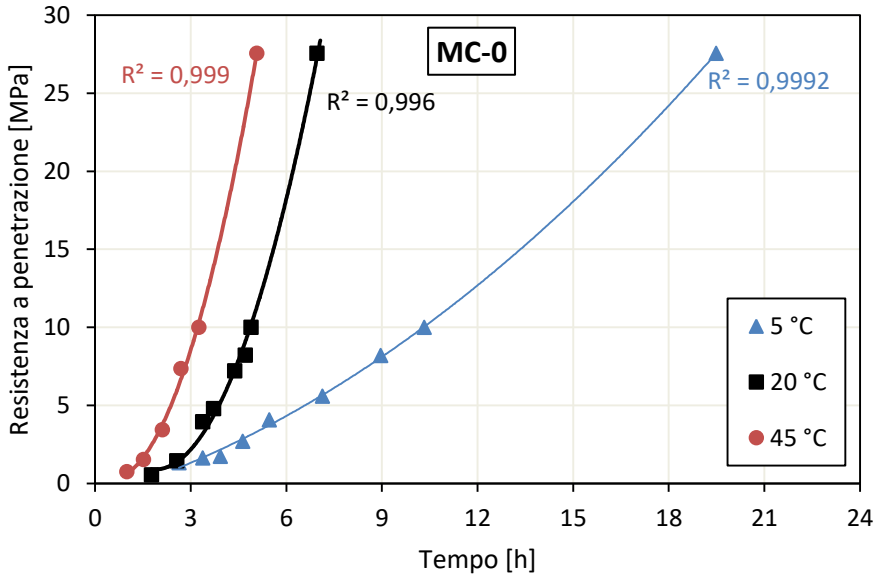


Fig. 12a. Evoluzione della resistenza a penetrazione della malta MC-0.

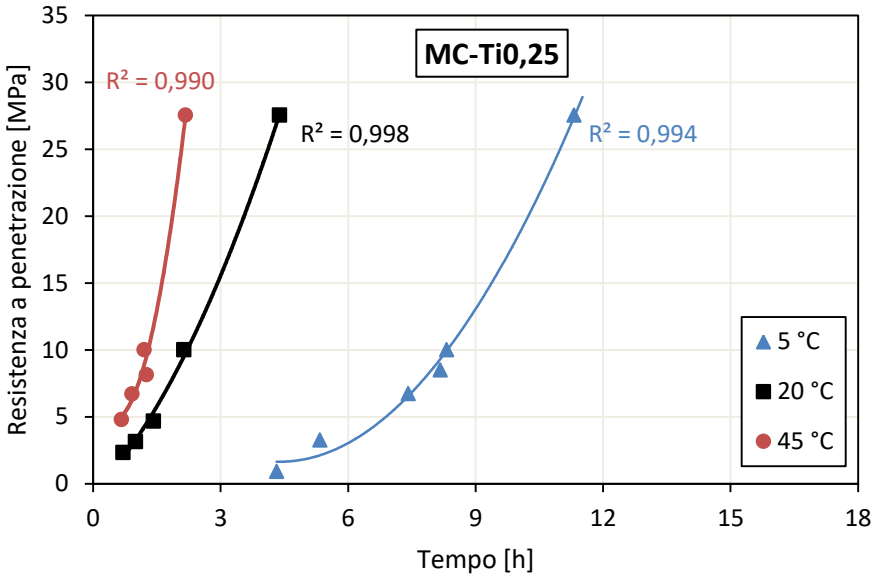


Fig. 12b. Evoluzione della resistenza a penetrazione della malta MC-Ti0,25.

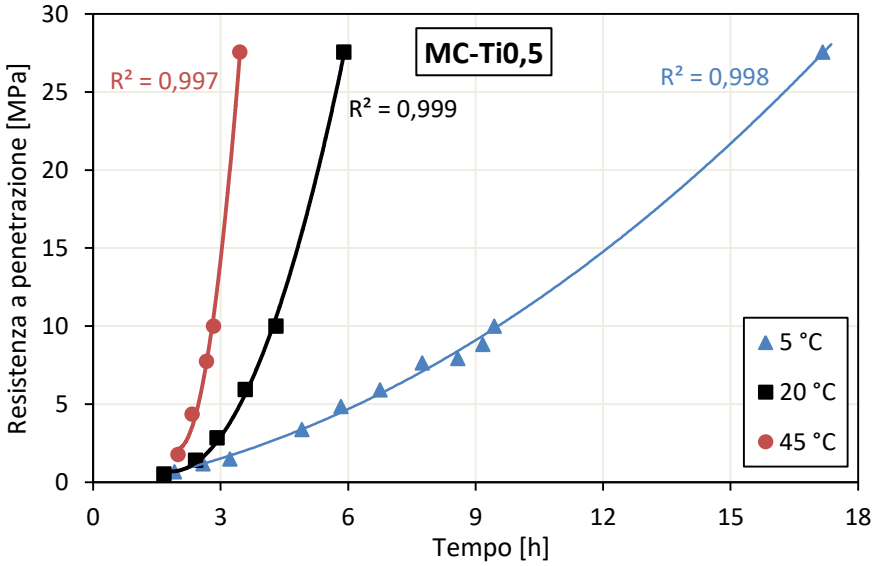


Fig. 12c. Evoluzione della resistenza a penetrazione della malta MC-Ti0,5.

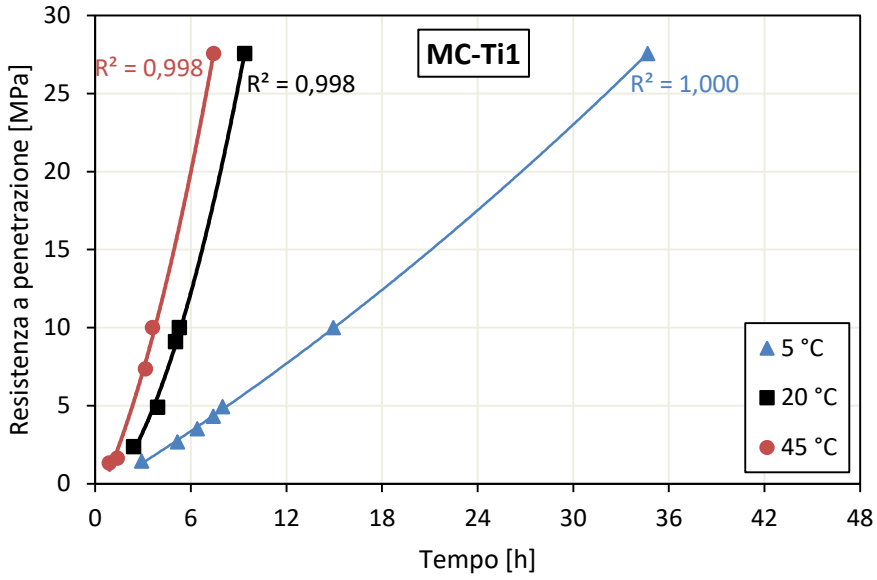


Fig. 12d. Evoluzione della resistenza a penetrazione della malta MC-Ti1.

Con l'obbiettivo di studiare l'influenza del TiO_2, si mostra ora l'evoluzione della resistenza a penetrazione delle malte studiate per una stessa temperatura: 5 °C (Figura 13a), 20 °C (Figura 13b), 45 °C (Figura 13c). Si osserva che con una percentuale solo dello 0,25% di TiO_2 si consegue una gran accelerazione dell'evoluzione della resistenza a penetrazione, a qualunque delle tre temperature osservate. Con lo 0,5% si ottiene un'accelerazione in confronto ai risultati della malta di riferimento ma senz'altro il risultato migliore è ottenuto con lo 0,25%. L'1% di TiO_2 produce l'effetto opposto, si osserva un rallentamento dell'evoluzione del tempo di presa. Questi risultati suggeriscono che con solo uno 0,25% di nanomateriale si può ottenere un miglioramento significativo della velocità di presa ma che percentuali maggiori danno risultati poco significativi o addirittura pregiudizievoli con percentuali del 1%.

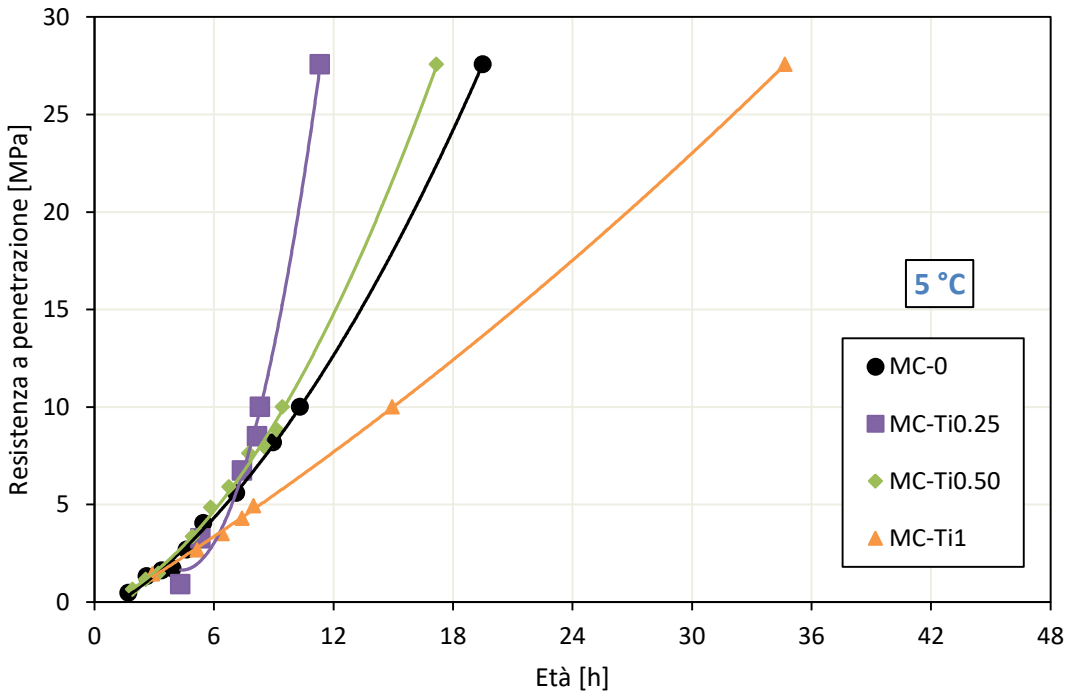


Fig. 13a. Evoluzione della resistenza a penetrazione a 5 °C.

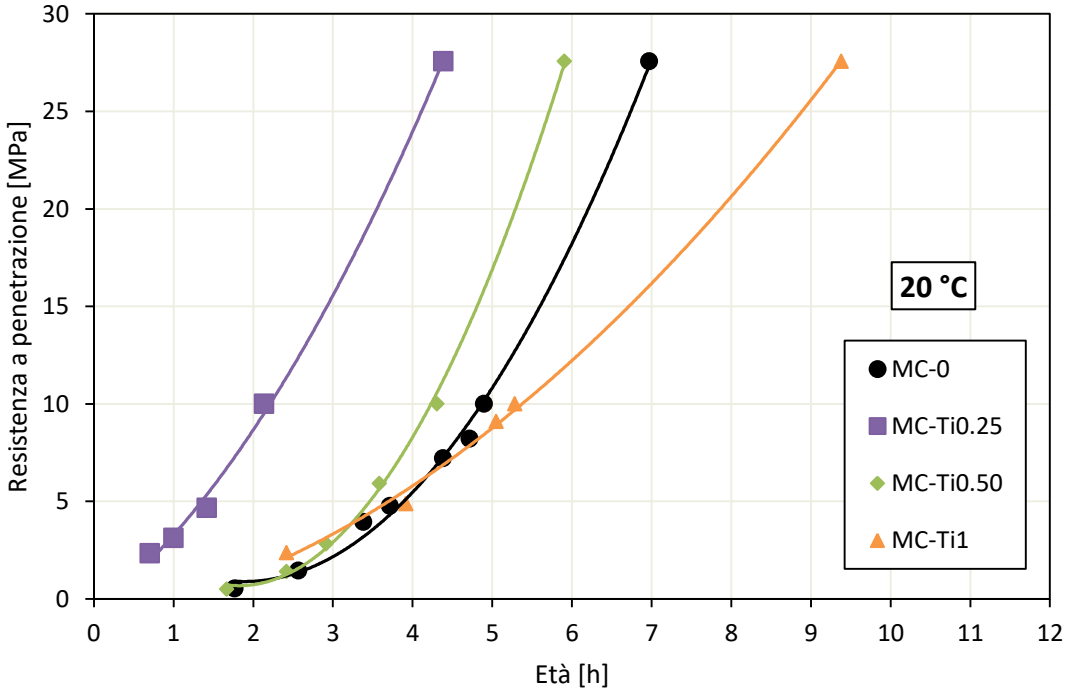


Fig. 13b. Evoluzione della resistenza a penetrazione a 20 °C.

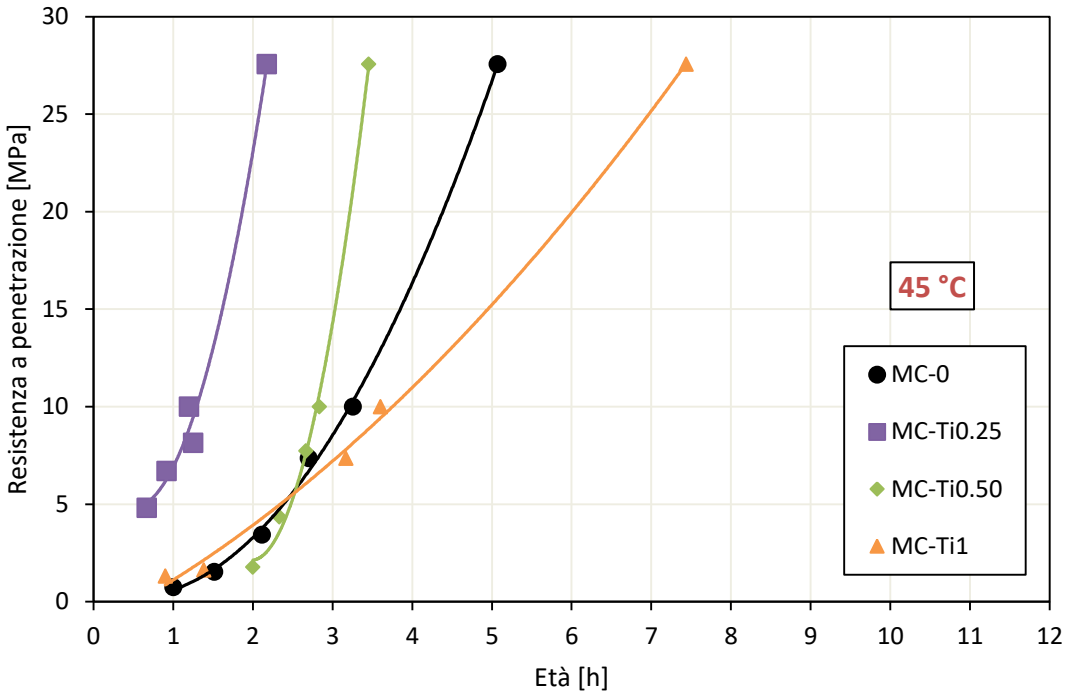


Fig. 13c. Evoluzione della resistenza a penetrazione a 45 °C.

In Figura 14a si mostra il tempo necessario a raggiungere i 10 MPa di resistenza a penetrazione, in funzione della percentuale di addizione di TiO_2, per ognuna delle temperature di stagionatura. La Figura 14b mostra invece il tempo di fine presa per ognuna delle malte con differenti percentuali di nanomateriale. Si osserva che la percentuale più conveniente da adottare per ridurre il tempo di presa è quella dello 0,25%. Per cui sembra che con percentuali molto basse di addizione, si può ridurre il tempo di presa, viceversa con valori più alti (1%) l'effetto sul tempo di presa è il contrario (il tempo di presa è addirittura maggiore che nella malta di riferimento), cosa che già evidenziava la grafica anteriore.

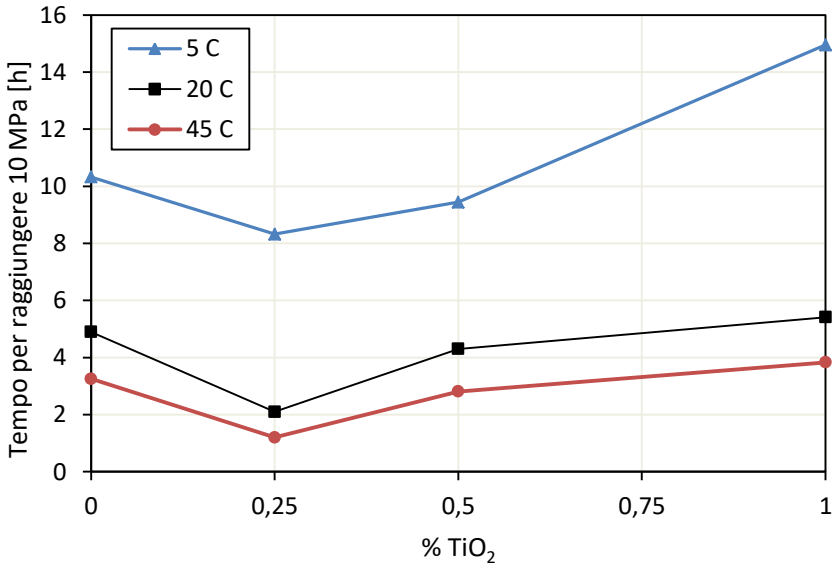


Fig. 14a. Tempo per raggiungere i 10 MPa per ogni percentuale, a ogni temperatura.

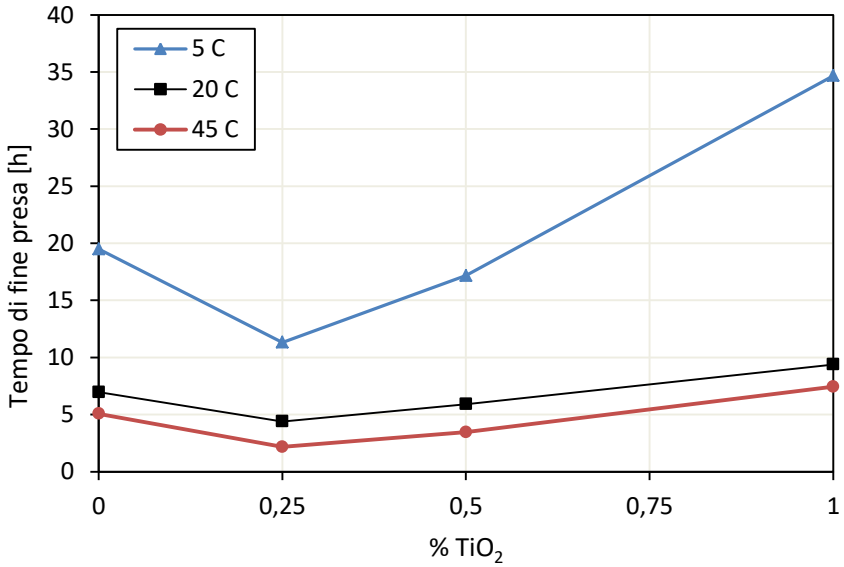


Fig. 14b. Tempo di fine presa per ogni percentuale, a ogni temperatura.

La figura 15a mostra, per ognuna delle temperatura di stagionatura, la variazione del tempo necessario a raggiungere i 10 MPa di resistenza a penetrazione, in funzione della percentuale di TiO_2, rispetto ai valori ottenuti dal campione di referenza MC-0. Seguendo la stessa filosofia, la Figura 15b mostra la variazione del tempo di presa; ovvero la variazione in termini percentuali del tempo di presa delle varie malte studiate rispetto al quello della malta di riferimento, per ognuna delle temperature di stagionatura.

Per tutte le temperature di stagionatura, si produce una diminuzione del tempo di presa dovuto alla sostituzione dello 0,25% o 0,5% di TiO_2, e bisogna evidenziare che quest'effetto è maggiore nel caso della temperatura di 45 °C. A basse temperature di stagionatura si ottiene un effetto minore, il che implica che l'effetto del nanomateriale come acceleratore del tempo di presa ha una maggior efficacia alle alte temperature (sempre confrontando i risultati con quelli ottenuti dal campione di riferimento MC-0, per la temperatura corrispondente); a 45 °C, con un 0,25% di TiO_2 si ottiene una diminuzione del tempo di presa maggiore del 60% rispetto a quello del campione di riferimento curato alla stessa temperatura. Al contrario, a 5°C questa diminuzione è solo del 20%.

Questo deve essere tenuto in conto in quanto il miglioramento sperato, rispetto alla malta in assenza di nanomateriale, nelle stesse condizioni ambientali, non è lo stesso sempre ma dipende dalla temperatura di stagionatura.

Infine, con sostituzioni del 1%, l'effetto del TiO_2 si traduce in un aumento del tempo di presa. Il caso in cui questo effetto negativo è più marcato, come ci si aspetterebbe, è nella malta curata a 5 °C.

Quindi, i risultati ottenuti suggeriscono che, per ottenere una riduzione del tempo di presa esiste una quantità specifica di addizione di TiO_2 che sarà maggiore dello 0% e minore del 0,5%. Inoltre, si ottengono risultati migliori per le alte temperature che per le basse (rispetto ai valori ottenuti da MC-0 a quelle stesse temperature).

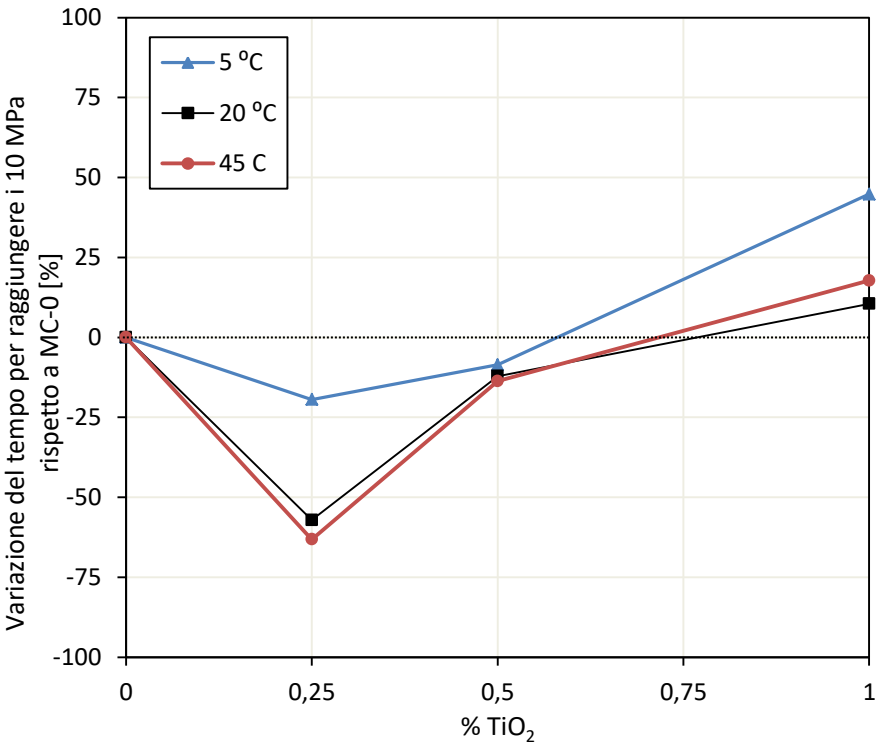


Fig. 15a. Variazione in % del tempo necessario a raggiungere i 10 MPa di resistenza a penetrazione, rispetto al campione di riferimento MC-0, a ogni temperatura.

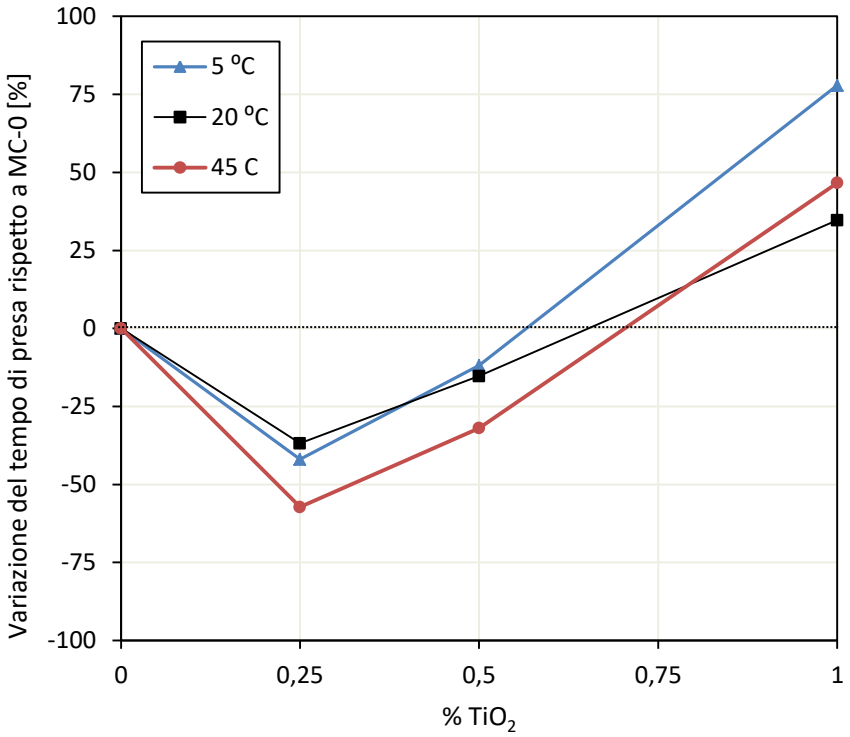


Fig. 15b. Variazione in % del tempo di presa, rispetto al campione di riferimento MC-0, a ogni temperatura.

5.2. **Resistenza a flessione**

Nella Figura 16 è mostrata la resistenza a flessione a 7 giorni ottenuta dalle malte per ciascuna delle percentuali di TiO_2 utilizzato. Ogni curva rappresenta i valori medi ottenuti per ogni malta dai provini curati a una determinata temperatura. Sembrerebbe che le alte temperature (nel nostro caso 45 °C) neutralizzino l'effetto di queste nano-particelle sulla resistenza a flessione a 7 giorni poiché non si apprezzano differenze significative tra i risultati di MC-0 curata a 45 °C e quelli delle malte con differenti percentuali di TiO_2 alla stessa temperatura di stagionatura.

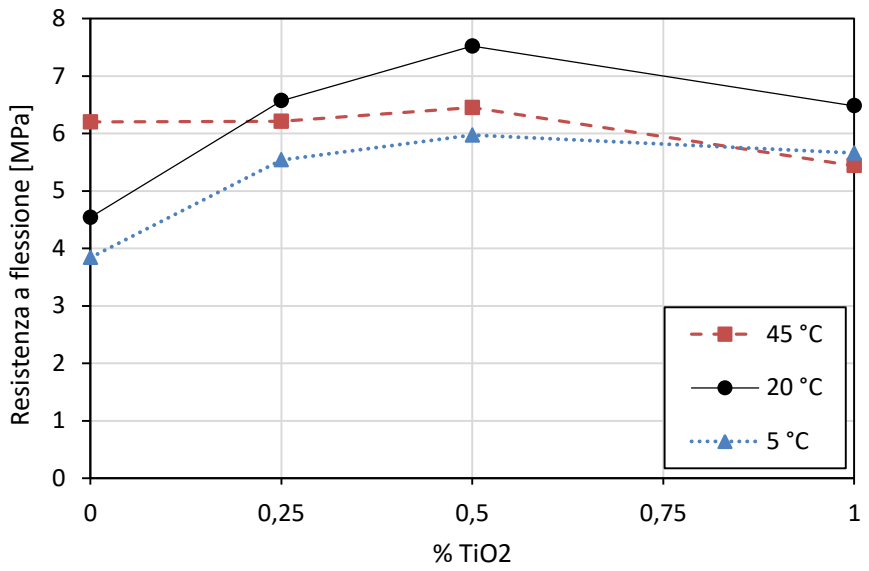


Fig. 16. Resistenza a flessione al variare della percentuale di TiO_2 per ciascuna delle temperature.

Di fatto l'unica influenza significativa del TiO_2 che si può osservare a 45 °C è un'influenza negativa nel campione MC-Ti1; comparando i valori di resistenza a flessione dei campioni MC-0 e MC-Ti1, entrambi curati alla temperatura di 45 °C, si osserva che l'aggiunta del 1% di TiO_2 provoca una diminuzione della resistenza a flessione di circa un 12% (Figura 17).

Al contrario, con una temperatura di stagionatura di 5 °C, l'aggiunta di nano-particelle migliora la resistenza a flessione e il massimo guadagno si ottiene con una sostituzione dello 0,5%, al di sopra si osserva un leggero decremento ma comunque vi è un guadagno rispetto alla malta di riferimento MC-0.

A 20 °C, temperatura di stagionatura, l'influenza del TiO_2 sembra incidere positivamente sulla resistenza a flessione a 7 giorni anche qui il massimo guadagno si ottiene per

percentuali di nano-materiali fino al 0,5%. Per MC-Ti1, sembra che quest'effetto sia minore ma comunque migliorativo rispetto all'assenza di nano-materiale.

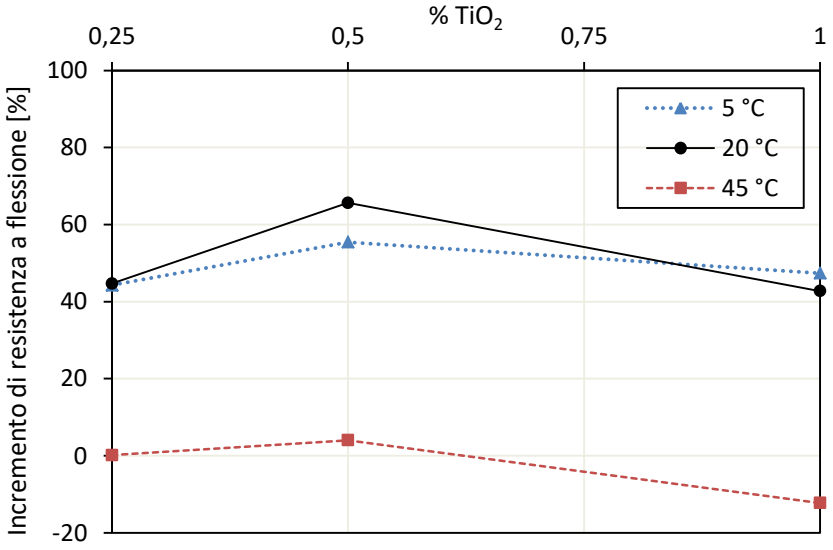


Fig. 17. Guadagno di resistenza a flessione al variare della percentuale di TiO_2.

Questo suggerisce che potrebbe esserci un valore ottimale di percentuale di TiO_2 tra lo 0,5% e l'1% che massimizza la resistenza a flessione, anche se servirebbe un numero maggiore di prove per confermare quest'ultima osservazione.

Se per la malta di riferimento MC-0 la resistenza a flessione a 7 giorni è maggiore quanto maggiore è la temperatura di stagionatura, per le altre sembra migliorare a temperature più basse e non incidere particolarmente su quelle molto alte. Questa tendenza potrebbe essere dovuta al fatto che le nano-particelle accelerano il processo di maturazione della malta, pertanto già a distanza di pochi giorni si può osservare l'effetto *crossover* dovuto a un indurimento accelerato ad alte temperature di stagionatura, riportato in letteratura [29]. È risaputo infatti che ad alte temperature il calcestruzzo (la malta di cemento) indurisce più rapidamente ma in modo peggiore. La rapidità con cui la reazione avviene non fa si che si formino strutture ordinate e la resistenza finale risulta minore di quella ottenuta da una stagionatura dei provini a temperature più basse. Normalmente questo effetto non è riscontrabile a 7 giorni, se non più avanti, per esempio a 28 o 90 giorni però nel caso di MC-Ti1 si osserva molto prima perché probabilmente nel breve periodo ha già sviluppato una parte importante della sua resistenza.

Nella Figura 18 si mostra la variazione in percentuale della resistenza a flessione dovuta all'aggiunta di nano-particelle di TiO_2 rispetto alla resistenza ottenuta dalla malta di

riferimento, per ciascuna delle temperature di stagionatura. Per il calcolo di questo incremento di resistenza a compressione si è utilizzata la seguente equazione (8):

$$incremento\ in\ \% = \frac{FS_{TiX}(T) - FS_{MC0}(T)}{FS_{MC0}(T)} \times 100 \qquad (8)$$

dove:

$FS_{TiX}(T)$ = Resistenza a flessione della malta MC-TiX, curata alla temperatura di T [MPa];

$FS_{MC0}(T)$ = Resistenza a flessione della malta MC-0, curata alla temperatura di T [MPa];

T = Temperatura [°C];

X = percentuale di additivo utilizzato.

Si osserva che l'aumento di resistenza a flessione dovuto all'aggiunta di TiO_2 è minore per stagionatura a 45 °C che a temperatura standard (20 °C). Questa è una circostanza di cui tener conto per non sovrastimare la resistenza a flessione della malta in caso di applicazione reale, al di fuori del laboratorio, dove la temperatura di stagionatura può facilmente essere maggiore che la standard.

Con un 1% di TiO_2 l'effetto dell'aggiunta di nano-particelle dipende dalla temperatura di stagionatura con una tendenza costante: a una minor temperatura di stagionatura, corrisponde un maggior aumento in percentuale di resistenza a flessione. Con percentuali di TiO_2 minori (0,25% e 0,5%) il maggior guadagno in percentuale si osserva a 20 °C.

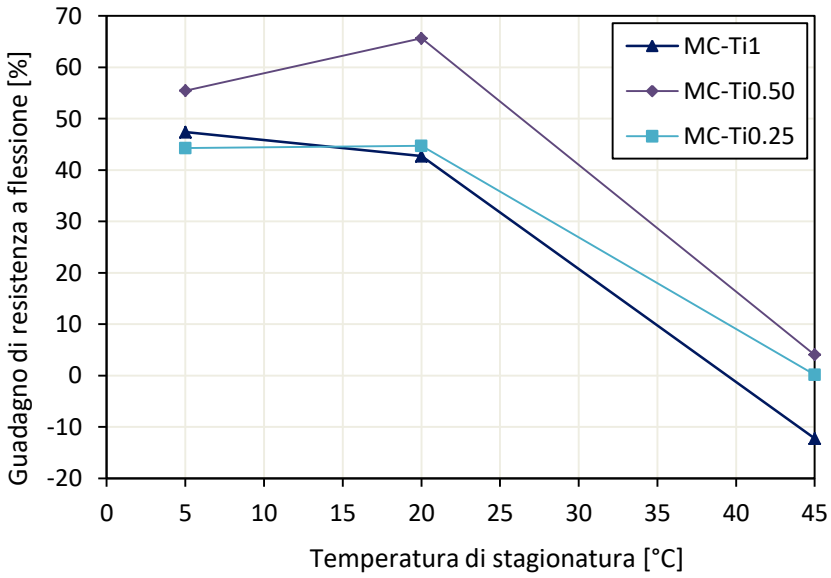


Fig. 18. Guadagno di resistenza a flessione dovuto a TiO_2.

5.3. **Resistenza a compressione**

La Figura 19 mostra la resistenza a compressione a 7 giorni al variare della percentuale di TiO_2 utilizzato. Ognuna delle curve mostra i dati ottenuti per ogni temperatura di stagionatura.

Per ogni temperatura si osserva che maggiore è la percentuale di nano-particelle di TiO_2 maggiore è la resistenza a compressione a 7 giorni, eccetto che per la malta con l'1% di nano-materiale. È importante evidenziare anche che la resistenza finale a compressione della malta con l'1% di nano-particelle di TiO_2 è minore nel caso dei provini curati a 45°C di quella registrata nei provini, realizzati con la stessa malta, curati a una temperatura di 5 °C e 20°C. In tutte le composizioni studiate, i provini curati a 5 °C registrano una resistenza minore rispetto a quelli curati a 20 °C o 45 °C, eccetto che nel campione con l'1% di TiO_2.

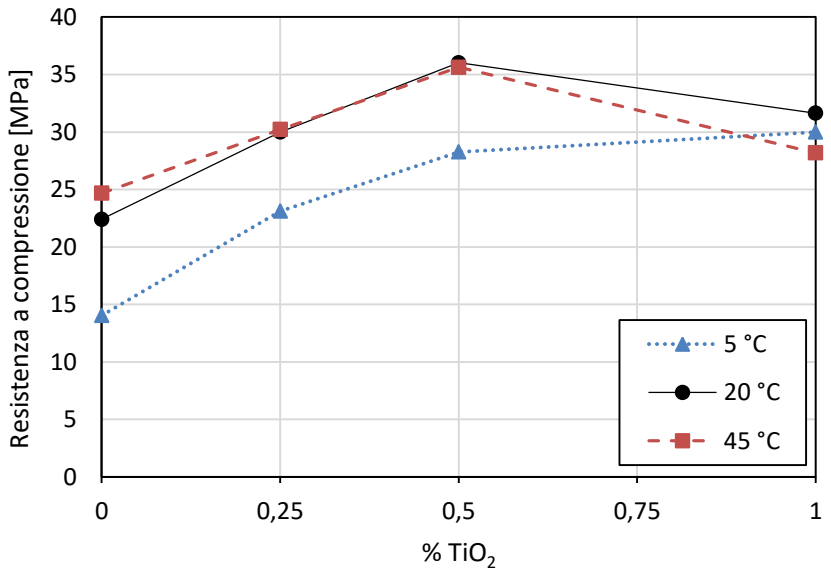


Fig. 19. Resistenza a compressione a 7 giorni.

Sia nella Figura 19 che nella Figura 20 si osserva inoltre che la differenza di resistenza a compressione tra i provini curati a 20°C e quelli curati a 45°C è pressoché nulla, eccezion fatta per i provini con l'1% di TiO_2, nei quali si registra una lieve influenza negativa dovuta all'incremento di temperatura.

Così come commentato precedentemente per la resistenza a flessione, questo calo di resistenza meccanica per la temperatura di 45 °C può essere dovuto al fatto che le nano-particelle accelerano ulteriormente il processo di indurimento della malta, per questo, a giorni è possibile osservare l'effetto *crossover* dovuto a un indurimento accelerato per le alte temperature di stagionatura. Anche se è necessario riportare che la presenza del nano-

materiale è comunque benefica sull'effetto crossover, per la resistenza a compressione, se compariamo i dati di MC-Ti1 con quelli della malta di referenza MC-0, entrambi curati alla temperatura di 45 °C.

Ancora, un risultato importante da evidenziare è che l'influenza negativa dovuta alla diminuzione della temperatura è minore nel caso delle malte con TiO_2; nel caso di MC-0 infatti i provini curati a 5 °C registrano un 37% in meno di resistenza rispetto ai provini della stessa malta curati a 20 °C, mentre nel caso della malta MC-Ti0,5 i provini curati a 5 °C registrano un 21% in meno di resistenza rispetto a quelli della stessa curati a 20 °C, e nel caso di MC-Ti1 curata a 5 °C si registra un decremento del 5%.

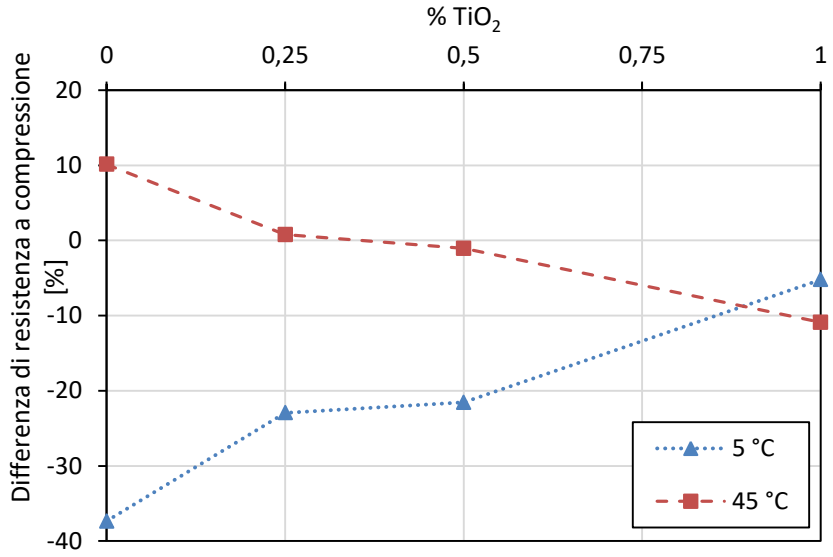


Fig. 20. Differenza di resistenza a compressione dovuta ai cambi di temperatura rispetto a 20°C.

Nella Figura 21 si mostra l'aumento in percentuale della resistenza a compressione dovuta all'aggiunta di nano-particelle di TiO_2 rispetto alla resistenza ottenuta dalla malta di riferimento, per ciascuna delle temperature di stagionatura. Per il calcolo di questo incremento di resistenza a compressione si è utilizzata la seguente equazione (9):

$$incremento\ in\ \% = \frac{CS_{TiX}(T) - CS_{MC0}(T)}{CS_{MC0}(T)} \times 100 \qquad (9)$$

dove:

$CS_{TiX}(T)$ = Resistenza a compressione della malta MC-TiX, curata alla temperatura di T [MPa];

$CS_{MC0}(T)$ = Resistenza a compressione della malta MC-0, curata alla temperatura di T [MPa];

T = Temperatura [°C];

X = percentuale di additivo utilizzato.

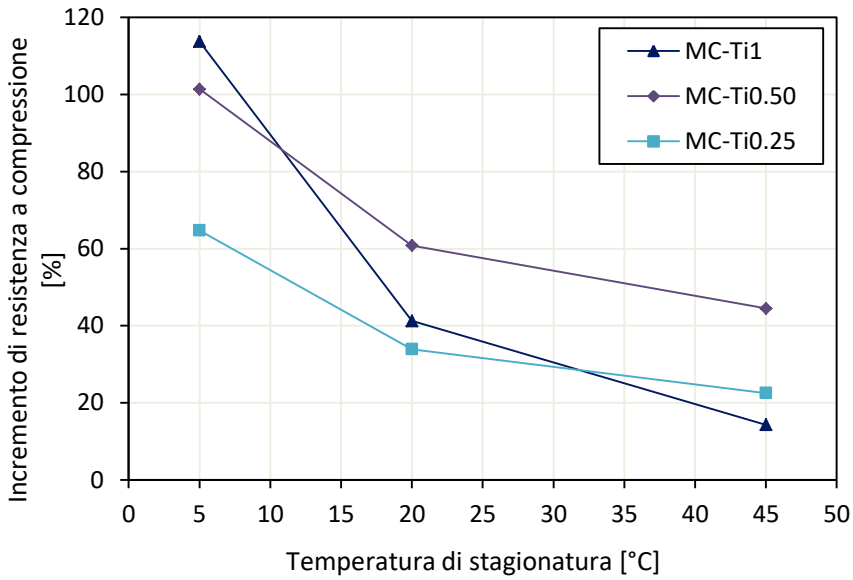


Fig. 21. Incremento di resistenza a compressione dovuto all'aggiunta di TiO_2.

Si osserva che i maggiori benefici dell'utilizzo di TiO_2 per la resistenza a compressione si ottengono a temperatura più bassa che quella standard. Per le malte curate a 5 °C infatti l'incremento di resistenza è tanto maggiore quanto maggiore è la % di TiO_2, fino a raggiungere nelle malte con lo 0,5% e 1% di nano-materiale più del 100% in più di resistenza. Salendo di temperatura questa circostanza resta vera per valori fino allo 0,5% di sostituzione con nano-materiale.

Se si comparano i risultati ottenuti a 5 °C (Figura 22) si può osservare che la resistenza media a compressione a 7 giorni dei campioni di MC-0 è pari a 14 MPa, mentre la resistenza di MC-Ti1 è di 30 MPa, ovvero quest'ultima ha subito un incremento del 114%. Se invece si confrontano gli stessi risultati in campioni curati a 20 °C il guadagno è del 41% (Figura 23), mentre nella malta MC-Ti0,5 si arriva al 61% in più.

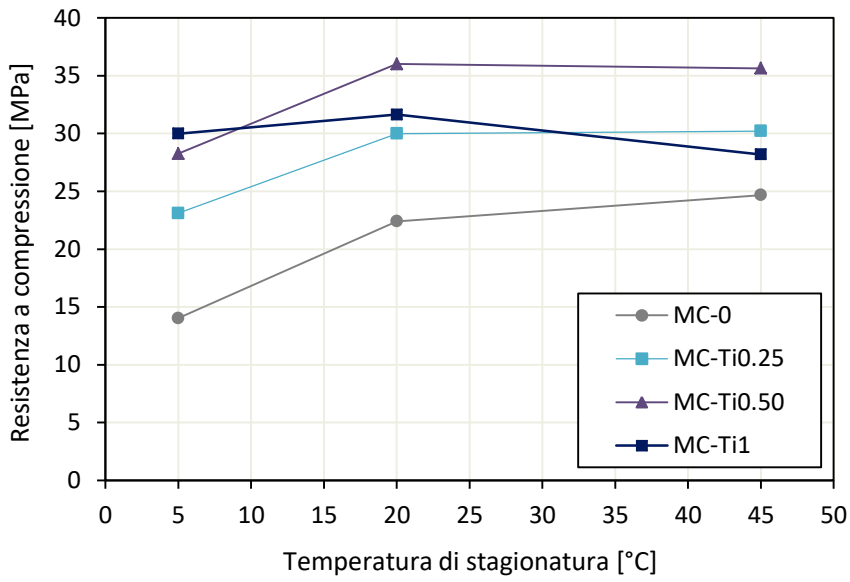


Fig. 22. Resistenza a compressione di ogni campione per ogni temperatura.

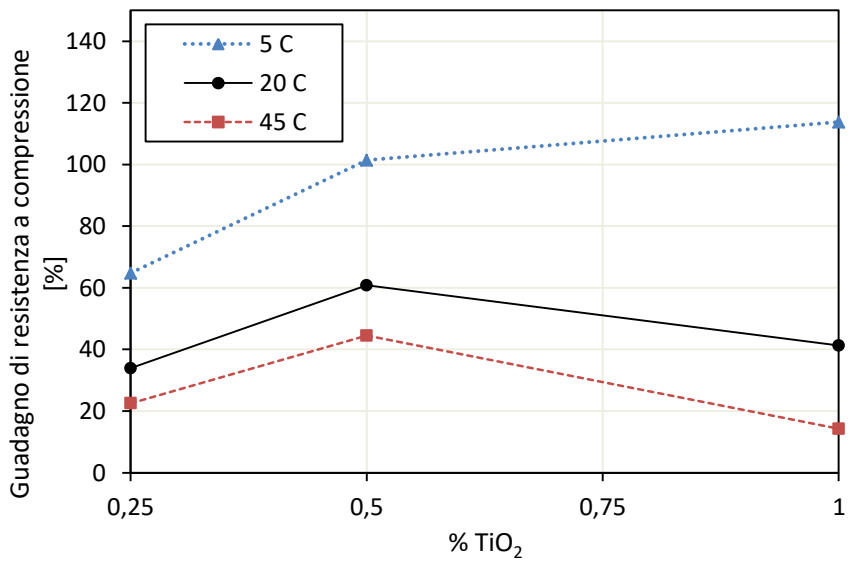


Fig. 23. Incremento di resistenza a compressione dovuto all'aggiunta di TiO_2.

Infine è importante evidenziare che nei casi trattati, a temperature più alte che la standard, l'influenza positiva dell'aggiunta è nulla o addirittura minore alla standard (Figura 20), e questo deve essere un fattore a cui fare attenzione poiché potrebbe portare a una sovrastima della resistenza a compressione, se si decidesse di utilizzare il TiO_2, quando la temperatura di stagionatura è superiore a quella standard.

A 20 °C l'aggiunta dell'1% di TiO_2 apporta un incremento di resistenza a compressione del 41% in più rispetto alla resistenza della malta di riferimento MC-0 alla stessa temperatura, mentre alla temperatura di 45 °C la stessa percentuale di TiO_2 provoca un incremento del 25%. L'incremento di resistenza a compressione a 45 °C, è quasi nullo se si considera la resistenza del campione di riferimento, qualunque sia la quantità di TiO_2.

Riassumendo si può concludere che quanto minore è la temperatura di stagionatura maggiore è l'influenza positiva dell'aggiunta di TiO_2.

CAPITOLO 6.

CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

6. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Dai risultati dello studio sperimentale precedentemente descritti, condotto per la prima volta a diverse temperature di stagionatura, risulta evidente che l'effetto dell'addizione di nano-particelle di TiO_2 sulle proprietà meccaniche delle malte di cemento dipende fortemente dalla temperatura (e naturalmente dalla percentuale di sostituzione). Perciò quando negli studi si afferma che con un X% di TiO_2 si ottiene un aumento della resistenza del Y% si raccomanda specificare a che temperatura di stagionatura si osserva questo miglioramento. Pertanto, secondo quanto osservato, possono essere tratte le seguenti conclusioni:

- L'evoluzione della resistenza a penetrazione e con essa il tempo di presa possono essere accelerati con minime percentuali di sostituzione di nanomateriale. Infatti con lo 0,25% e lo 0,5% di sostituzione l'effetto dell'addizione di nanoparticelle di TiO_2 è risultato positivo in quanto è stata osservata una diminuzione del tempo di presa fino al 60%. Al contrario con l'1% di sostituzione di cemento con TiO_2 è stato riscontrato un rallentamento del tempo di presa rispetto all'assenza di nanomateriale. In tutti i casi le basse temperature di stagionatura (5 °C) apportano un effetto positivo minore che nel caso delle alte temperature (45 °C). A tutte le temperature di stagionatura, i migliori risultati (accelerazione della velocità di presa) sono stati ottenuti con lo 0,25% di sostituzione di cemento con nanoparticelle di TiO_2 pertanto questo suggerisce che il valore che ottimizza questo effetto sia prossimo allo 0,25% o ad ogni modo compreso tra lo 0% e lo 0,5% di sostituzione di cemento con nanomateriale.

- L'influenza del TiO_2 sulla resistenza a flessione non ha effetti positivi alle alte temperature (45 °C) qualunque sia la percentuale di sostituzione. Al contrario, a temperature più basse l'addizione di nanomateriale produce un notevole miglioramento. In tutti i casi i migliori risultati sono stati osservati con una percentuale di sostituzione dello 0,5% raggiungendo il massimo a 20 °C (temperatura di stagionatura) con un incremento di resistenza del 65% e superando la resistenza

ottenuta dal campione di riferimento MC-0 (esente da TiO_2) curato a 45 °C; a 5 °C invece l'incremento è risultato essere del 50% e si eguaglia la resistenza della malta di riferimento curata a 45 °C. Infine è bene osservare che quando si utilizza TiO_2 come additivo nelle malte di cemento bisogna fare particolare attenzione quando la temperature di stagionatura aumenta (45 °C) poiché si può verificare una sovrastima della resistenza a flessione.

- L'effetto che l'addizione si TiO_2 produce, nelle malte di cemento, sulla resistenza a compressione è migliorativo di quest'ultima qualunque sia la temperatura di stagionatura. I migliori benefici si osservano a basse temperature (5 °C) dove l'incremento di resistenza è tanto maggiore quanto maggiore è la percentuale di sostituzione di nanomateriale, fino a raggiungere oltre il 100% in più di resistenza a compressione con sostituzione del 1%. Eccetto questo gran risultato però bisogna riportare che nonostante la sostituzione del 1% produca comunque un incremento di resistenza rispetto alla malta con assenza di TiO_2 (MC-0), questo è inferiore, per temperature più alte (20 °C e 45 °C), di quello osservato con percentuali minori. Inoltre per percentuali di sostituzione dello 0,25% e 0,5% non è stata osservata nessuna differenza significativa tra le temperature di stagionatura di 20 °C e 45 °C (eccetto che per MC-Ti1) Anche per la resistenza a compressione la percentuale di sostituzione che produce effetti migliori è risultata essere quella dello 0,5%. Infine è importante sottolineare che più la temperatura di stagionatura è alta, più basso è l'effetto positivo dell'aggiunta di TiO_2 sulla resistenza; questa è una condizione da tenere in conto quando la temperatura di stagionatura può superare la standard onde evitare una sovrastima della resistenza poiché l'effetto migliorativo dell'aggiunta di TiO_2 può risultare minore di quello sperato.

- Quindi, per quanto riguarda le proprietà meccaniche a breve termine, si conclude che l'impiego di TiO_2 è raccomandabile nei casi in cui la temperatura ambiente sia bassa, poiché esso apporta notevoli miglioramenti. Al contrario, ad alte temperature, non sono stati rilevati miglioramenti sostanziali, anche se in questi casi bisognerebbe tenere in conto dei suoi effetti positivi a lungo termine riscontrati in letteratura.

- Ultimo ma non meno importante è l'aspetto economico che è indirettamente legato a quello ambientale. Da quello che si è osservato nel presente studio per ottenere un effettivo miglioramento delle prestazioni sono necessarie percentuali minime di nanomateriale. Questo, congiuntamente a un costo non eccessivo del TiO_2 (circa 130 €/kg per quantità modeste; più dovessero aumentare più ovviamente scenderebbe il prezzo) permette di non aumentare eccessivamente i costi. Se si pensa poi che oltre a un miglioramento delle caratteristiche meccaniche si ottiene un aumento della durabilità e quindi la sostenibilità dei materiali da costruzione (si ricordino le proprietà fotocatalitiche e autopulenti derivanti dall'uso del TiO_2), vale la pena abituarsi all'impiego di questa ed altre analoghe nanotecnologie.

Infine, come linea di ricerca futura si suggerisce di indagare l'effetto del TiO_2 su altre proprietà di malte e calcestruzzi. Per questo è necessario eseguire ulteriori campagne sperimentali per comprendere ad esempio quale sia la percentuale ideale di sostituzione o come l'addizione di TiO_2 influisce sulla duttilità (e quindi ancora la durabilità) o ancora se apporta risultati significativi impiegato come additivo in malte in cui il cemento è sostituito in parte o in toto con altri tipi di leganti.

BIBLIOGRAFIA

Referenze articoli

[1] Zhu, W, Bartos, P. J. M., & Porro, A. 2004. Application of nanotechnology in construction. Materials and Structures, 37, 649–658.

[2] Teixeira K.P., Rocha I.P., Carneiro L.D., Flores J., Deuer E.A. 2016. The effect of curing temperature on the properties of cement pastes modified with TiO_2 nanoparticles. Materials (Basel, Switzerland), Vol.9(11).

[3] Chen,J., Kou,S.-., Poon,C. 2012. Hydration and properties of nano-TiO_2 blended cement composites. Cement and Concrete Composites, Vol 34 (5), 642-649.

[4] Safiuddin,M., Gonzalez,M., Cao,J., Tighe,S.L. 2014. State-of-the-art report on use of nano-materials in concrete. International Journal of Pavement Engineering, Vol 15 (10), 940-949.

[5] Li, H., Xiao, H., and Ou, J., 2004. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. Cement and Concrete Research, 34, 435–438.

[6] Li, H., Zhang, M., and Ou, J., 2007b. Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement. International Journal of Fatigue, 29 (7), 1292–1301.

[7] Metaxa, Z.S., Konsta-Gdoutos, M.S., and Shah, S.P., 2010. Carbon nanofiber–reinforced cement-based materials. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2142, 114–118.

[8] Kumari,K., Preetha,R., Ramachandran,D., Vishwakarma,V., George,R.P., Sundaramurthy,C., et al. 2016. Nanoparticles for enhancing mechanical properties of fly ash concrete. Materials Today: Proceedings. Vol 3 (6), 2387-2393.

[9] Aslani,F. 2015. Nanoparticles in self-compacting concrete - A review. Magazine of Concrete Research, Vol 67 (20), 1084-1100.

[10] Nazari A and Riahi S. 2011d TiO_2 nanoparticles effects on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete with ground granulated blast furnace slag as binder. Energy and Buildings 43(11): 864–872.

[11] Jalal M, Ramezanianpour AA and Pool MK. 2013. Split tensile strength of binary blended self compacting concrete containing low volume fly ash and TiO_2 nanoparticles.Composites Part B: Engineering 55: 324–337.

[12] Cárdenas, C., Tobón, J. I., García, C., & Vila, J. 2012. Functionalized building materials: Photocatalytic abatement of NOx by cement pastes blended with TiO_2 nanoparticles. Construction and Building Materials, 36, 820–825.

[13] Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. 2005. TiO_2 photocatalysis: A historical overview and Future Prospects. Japanese Journal of Applied Physics, 44, 8269–8285.

[14] Silvestre,J., Silvestre,N., De Brito,J. 2016. Review on concrete nanotechnology. European Journal of Environmental and Civil Engineering, Vol 20 (4), 455-485.

[15] Mendes, T.; Hotza, D.; Repette, W. Nanoparticles in cement based materials: A review. Rev. Adv. Master. Sci. 2015, 40, 89–96.

[16] Cerro-Prada, E.; Manso, M.; Torres, V.; Soriano, J. Microstructural and photocatalytic characterization of cement-paste sol-gel synthesized titanium dioxide. Front. Struct. Civ. Eng. 2016, 10, 189–197.

[17] Ganji, N.; Allahverdi, A.; Naeimpoor, F.; Mahinroosta, M. Photocatalytic effect of nano-TiO2 loaded cement on dye decolorization and Escherichia coli inactivation under UV irradiation. Res. Chem. Intermediat. 2016, 42, 5395–5412.

[18] Cohen, J.D.; Sierra-Gallego, G.; Tobón, J.I. Evaluation of photocatalytic properties of Portland cement blended with titanium oxynitride (TiO2−xNy) nanoparticles. Coatings 2015, 5, 465–476.

[19] Zhao, A.; Yang, J.; Yang, E.H. Self-cleaning engineered cementitious composites. Cem. Concr. Compos. 2015, 64, 74–83.

[20] Waked, A. Nano materials applications for conservation of cultural heritage. In Proceedings of the Structural Studies, Repairs and Maintenance of Heritage Architecture. 2011. XII, Chianciano Terme, Italy.

[21] Bastos,G., Patiño-Barbeito,F., Patiño-Cambeiro,F., Armesto,J. 2016. Nano-inclusions applied in cement-matrix composites: A review. Materials, Vol 9 (12)

[22] Jafari, H.; Afshar, S. Improved photodegradation of organic contaminants using nano-TiO_2 and TiO_2-SiO_2 deposited on Portland cement concrete blocks. Photochem. Photobiol. 2016, 92, 87–101.

[23] Broekhuizen, F.; Broekhuizen, P. Nano-Products in the European Construction Industry—State of the Art 2009; IVAM: Amsterdam, The Netherlands, 2009.

[24] Quagliarini, E.; Bondioli, F.; Goffredo, G.; Licciulli, A.; Munafò, P. Smart surfaces for architectural heritage: Preliminary results about the application of TiO_2-based coatings on travertine. J. Cult. Herit. 2012, 13, 204–209.

[25] Faraldos, M.; Kropp, R.; Anderson, M.A.; Sobolev, K. Photocatalytic hydrophobic concrete coatings to combat air pollutions. Catal. Today 2015, 259, 228–236.

[26] Ramachandran, R.; Kozhukhova, M.; Sobolev, K.; Nosonovsky, M. Anti-icing superhydrophobic surfaces: Controlling entropic molecular interactions to design novel icephobic concrete. Entropy 2016, 18, 132.

[27] Boostani, H., Modirrousta, S. Review of nanocoatings for building application. Procedia Eng. 2016, 145,1541–1548.

[28] Velay L., M.; Martinez L., I.; Azenha, M.; Vázquez B., P. 2016. Influence of temperature in the evolution of compressive strength and in its correlations with UPV in eco concretes with recycled materials. Construction and Building Materials, Vol.124, pp.276-286.

[28] Alexander K.; Taplin J. 1962. Concrete strength, paste strength, cement hydration, and the maturity rule. Australian Journal of Applied Science, Vol 13 (4), 277-284.

Normative di riferimento

EN 196-1, Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength. European Committee for Standardization, 2016.

EN 1015-9, Methods of test for mortar for masonry - Part 9: Determination of workable life and correction time of fresh mortar, 2017.

ASTM C403, Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance, 2016.

Sitografia

http://www.wbcsdcement.org

https://www.cemnet.com

https://www.uni.com