

CALCESTRUZZI HYBRID ADDITTIVATI CON FIBRE DI VETRO E NANOTUBI DI CARBONIO

Canepa F., Ferro G.°, Tulliani J.M., Cauda V.

° *Professore Straordinario DISTR - Dipartimento di Ingegneria Strutturale e Geotecnica, Politecnico di Torino*

* *Professore DISMIC - Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino*

PhD, DISMIC - Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino

Abstract

Multi-walled carbon nanotubes (CNT), functionalized with carboxyl groups, and glass fibers (FV) were added to cement in order to create new hybrid matrix composites. Different samples with only CNT and 2 different percentages of glass fibers (0.5 and 1%) were prepared, in order to study the influence of each parameters, and then compared with simple concrete samples. It is expected that the addition of CNT can reduce the pore size distribution and decrease porosity, while glass fibers improve the connection of the inert mass in concrete at the macro scale level.

The mechanical properties of the newly formulated composites were analyzed, as the chemical and surface properties of the materials.

The results show that the NT containing samples do not improve the flexural and compressive strength, due to a low level of hydration of the materials.

The phase composition was characterized with infrared spectroscopy associated with an optical microscope. It is found that there are poor interfacial interactions between carbon nanotubes and the cement; the concrete as such shows a higher hydration (such as C-S-H and calcium hydroxide). Thermogravimetry, coupled with mass spectrometry, conforms this result. The mineralogy and microstructure of samples were analyzed by means of an X-Ray diffractometer and scanning electron microscope. Carbon nanotubes and glass fibers containing samples show an heterogeneous distribution of the degree of hydration. In some cases, where the hydration took place, they act as bridges across cracks and voids, which guarantees the load-transfer in case of tension.

It is demonstrated that hybrid samples need a longer time of ageing, in order to obtain similar mechanical properties as concrete as such.

Introduzione

I nanotubi di carbonio (CNT) possiedono una struttura costituita da soli atomi di carbonio, sviluppati in una dimensione, con diametri su scala nanometrica. Hanno una elevatissima resistenza a trazione, che supera di 100 volte quella dell'acciaio, nonostante il loro peso specifico sia appena un sesto di quest'ultimo. Dalla loro prima sintesi nel 1991 da Iijima¹, i nanotubi di carbonio sono stati impiegati in diversi campi, quali l'elettronica, la biologia, la chimica ed in particolare nella preparazione di materiali compositi e multifunzionali. In particolare sono stati usati per rinforzare polimeri^{2,3}, metalli^{4,5} e materiali ceramici^{6,7}.

Le fibre di vetro (FV) sono già state ampiamente usate come materiale da rinforzo per il cemento. In particolare conferiscono al calcestruzzo una elevata resistenza meccanica, riducendone il peso specifico, aumentandone la durata in ambienti esposti alla corrosione e degradazione da agenti chimici, adattandosi a qualunque forma e permettendo quindi flessibilità nel design del calcestruzzo e, specialmente, riducendone i costi di produzione, rispetto ai calcestruzzi contenenti acciaio. L'obiettivo della ricerca è individuare le possibilità per migliorare le proprietà meccaniche del calcestruzzo fibrorinforzato. Per ottenere un rinforzo sia a macro sia a micro scala, si sono utilizzate,

per la componente macroscopica, le fibre di vetro, mentre sono stati impiegati i nanotubi di carbonio, per agire a livello microscopico.

Recentemente⁸ i nanotubi di carbonio, funzionalizzati con gruppi carbossilici, sono stati impiegati per rinforzare la microstruttura del calcestruzzo, mostrando un incremento della resistenza a compressione e a flessione.

Di conseguenza i nanotubi usati in questo studio presentano gruppi superficiali -COOH, che dovrebbero favorire l'interazione superficiale tra la matrice cementizia e i CNT, aumentando conseguentemente l'intensità del legame.

Al fine di ottenere un materiale il più versatile possibile si è ritenuto importante creare una matrice di calcestruzzo autocompattante.

Sono stati preparati sei diversi campioni, per studiare uno ad uno i parametri influenti sul comportamento meccanico. Al calcestruzzo tal quale, sono stati affiancati provini contenenti i CNT (0,5% rispetto al peso del cemento) o le fibre di vetro in due diverse percentuali (0,5 e 1% di peso) e campioni con entrambi i materiali rinforzanti (nanotubi allo 0,5% e due percentuali diverse di FV, 0,5 e 1%).

Tutti i provini sono stati stagionati in ambiente umido per 28 giorni. I campioni prismatici sono stati sottoposti a prove di flessione e di compressione, mentre quelli cubici sono stati testati a compressione dopo un'ulteriore stagionatura in aria di 20 giorni.

I campioni in forma massiva sono anche stati caratterizzati tramite microscopia elettronica a scansione, per un'indagine morfologica e composizionale. Le polveri, ottenute per macinatura e setacciatura dei campioni massivi, sono state analizzate tramite spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier, accoppiata ad un microscopio ottico, termogravimetria, associata a spettrometria di massa atomica e diffrazione dei raggi X, determinarne la composizione.

Materiali e Metodi

Le fibre di vetro selezionate (Vetrotex-Saint-Gobain) sono del tipo *HD* con lunghezza dell'ordine del centimetro. Ne sono riportate le caratteristiche in tabella 1.

Per la realizzazione dei campioni sono anche stati utilizzati nanotubi di carbonio (*Nanocyl*⁹, tabella 1) prodotti attraverso CCVD (Catalytic Carbon Vapor Deposition), purificati e quindi funzionalizzati con gruppi carbossilici (-COOH). Per la miscelazione nell'impasto, i nanotubi sono stati prima dispersi, tramite ultrasuoni, in acqua pre-dosata.

Tabella 1: Caratteristiche meccaniche delle fibre di vetro e dei nanotubi di carbonio utilizzati

Materiali	Lunghezza	Diametro	Resistenza a trazione (MPa)	Modulo Elastico (GPa)	Elongazione massima %	Densità (g/cm³)
Fibre Vetro	6;12; 24 mm	12 µm	150-380	70	1,5 – 3,5	2,5
Multi-walled CNT	1,5 µm	9,5 nm	150	1200	12	2,6

Per la preparazione del calcestruzzo autocompattante, sono stati usati due additivi (Mapei): Dynamon SP1 e Viscofluid SCC/10. Dynamon SP1 è una soluzione acquosa al 30,5% di polimeri, privi di formaldeide; il viscosizzante (Viscofluid SCC/10) consente di aumentare la coesione e l'omogeneità dei calcestruzzi autocompattanti, eliminandone di fatto la segregazione ed il *bleeding*.

Per quanto riguarda gli inerti si è impiegata esclusivamente sabbia normalizzata CEN con vaglio 1,6 mm. Il cemento utilizzato è di classe CEM II/A-S 42.5 R, con resistenza intermedia in modo tale da poter far emergere più evidentemente gli eventuali apporti dati dalla componente fibrosa.

Le composizioni dei vari provini sono riportate nelle tabelle 2 e 3.

Tabella 2: Composizioni dei vari campioni.

elemento	Quantitativo
cemento (42.5)	400 Kg/m ³ di cls
acqua	a/c=0.45 (180 Kg/m ³)
sabbia	1720 Kg/ m ³ di cls
superfluidificante	1,1% del peso del cemento
viscosizzante	0,5% del peso del cemento
fibre di vetro (dove aggiunte)	0,5 1% del peso del cemento
nanotubi (dove aggiunti)	0,5% del peso del cemento

Di conseguenza sono stati preparati sei differenti tipi di campioni, come illustrato in tabella 3.

Tabella 3: Campioni preparati

Tipologia	Fibre di vetro (% peso cemento)	Nanotubi (% peso cemento)
1. Cls riferimento	0	0
2. Cls + fibre vetro	0,5	0
3. Cls + fibre vetro	1	0
4. Cls + nanotubi	0	0,5
5. Cls + f. Vetro + NTB	0,5	0,5
6. Cls + f. Vetro + NTB	1	0,5

Conclusi i 6 getti, i campioni sono rimasti per 24 ore in camera a 20° C e U.R. 90%; quindi si è effettuata la scasseratura e pesatura di ogni elemento. I diversi campioni sono stati posti in acqua a 20°C per 27 giorni.

I provini, al termine dei 28 giorni di stagionatura, sono stati prelevati dalla vasca a temperatura controllata e i prismi sono stati sottoposti a prova di flessione come da normativa¹⁰.

Si è quindi passati a testare i 2 frammenti, ottenuti dalla prova precedente, a compressione. Queste prove sono state condotte su pressa tipo "MTS" a controllo programmato. La velocità di spostamento è stata impostata su 0,5 mm/min; contemporaneamente si è registrata la resistenza di carico offerta dal campione.

I frammenti di campioni sono stati in seguito macinati in modo grossolano, in un primo tempo, per separare i granelli di sabbia dal legante e poi finemente, in un mortaio e con un pestello d'allumina. Le polveri sono poi state setacciate in un setaccio avente aperture da 40 micron per separare il legante dalla sabbia. Il risultato così ottenuto è stato analizzato mediante termogravimetria (TGA, Mettler Toledo, TGA/SDTA 851°), associata alla spettrometria di massa atomica (Balzer QuadstarTM 422 V60). Le prove sono state condotte in flusso di azoto, 15 mL/min, da 20 a 1000°C (con una velocità di riscaldamento di 15°C/min). Sono state utilizzate in seguito la spettroscopia infrarossa accoppiata a microscopia ottica (Micro-IR, Bruker Optik), diffrazione di raggi (RD, 'Pert Philips). I diffratogrammi sono stati registrati tra 10° e 60° in 2θ. I campioni, in forma massiva, sono stati osservati tramite microscopia elettronica a scansione (SEM, Hitachi S2300). I nanotubi di carbonio sono stati osservati con un microscopio elettronico a trasmissione (TEM, JEOL 2010, operante a 200 kV).

Risultati sperimentali

Resistenza a flessione dei prismi

Dall'analisi dei risultati della prova a flessione si può osservare (figura 1) che, nel caso dei campioni privi di nanotubi, le fibre di vetro (0,5%) portano ad un, seppur lieve, peggioramento delle

resistenze rispetto al campione di riferimento (-0,36 MPa con 0,5%), che aumenta con l'incremento in quantità delle fibre (-0,52 Mpa).

Nel caso dei provini con nanotubi invece si osserva che, con lo 0,5% di FV peggiora la resistenza meccanica (-0,46 MPa), che però risale a valori prossimi a quelli del campione con i soli nanotubi nei provini con l'1% di rinforzo fibroso (-0,05 MPa).

Se si relaziona la media ottenuta dai due gruppi, con o senza nanotubi, emerge che l'aggiunta di CNT fa diminuire la resistenza a flessione di circa 2,7 volte, rispetto ai campioni di riferimento o contenenti le fibre di vetro.

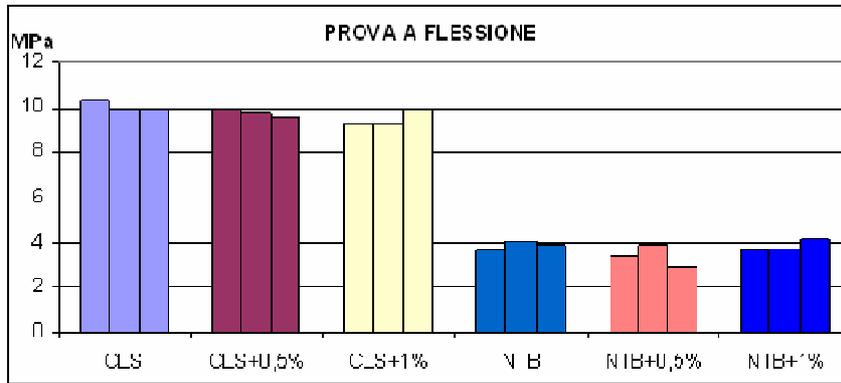


Figura 1: Prova di resistenza a flessione sui prismi

Resistenza a compressione dei prismi

Per le prove a compressione nei provini di solo calcestruzzo (figura 2), la differenza tra i campioni con diverse percentuali di FV è inferiore rispetto ai risultati degli stessi impasti sottoposti alle prove di flessione, dimostrando un'influenza minore delle fibre di vetro sulla resistenza a compressione. In ogni caso l'aggiunta di fibre ha penalizzato le prestazioni (*valori medi*: -2,45 kN per *cls + FV0,5%*; -0,85 kN per *cls+FV1%*).

Esaminando i diversi campioni con i nanotubi, si registra il miglior valore di resistenza a compressione nel caso dell'aggiunta di 1% di fibre di vetro (+4,51 kN; +29%).

Queste prove a compressione hanno dimostrato una differenza ancora maggiore, rispetto alla resistenza a flessione, tra i campioni con o senza nanotubi. Si sono raggiunti, rispetto ai provini con soli CNT, valori medi più di 5 volte più bassi (*cls* 91,92 kN *versus NTB* 16,84 kN =75,08 kN).

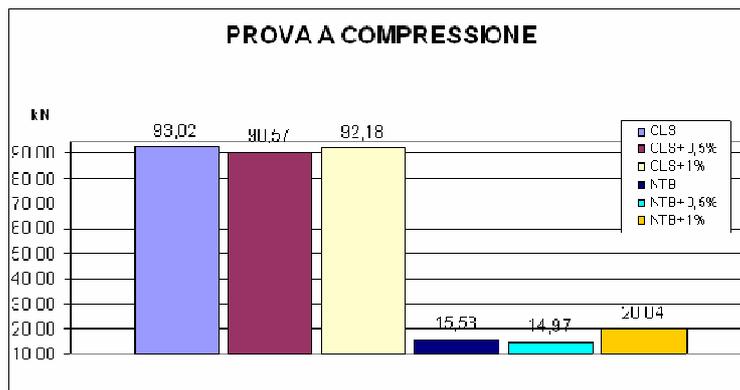


Figura 2: Prove di resistenza a compressione sui prismi

Prove di compressione sui cubi

Per quanto riguarda i campioni cubici (10 cm di lato), le prove di compressione sono state effettuate dopo 28 giorni di stagionatura umida seguita da 20 di esposizione all'aria per valutare se effettivamente fosse incrementata la resistenza meccanica di tale *Hybrid*, rispetto ai campioni lasciati solamente in atmosfera umida.

Primo elemento da rilevare è la diversa variazione di peso tra i campioni durante le diverse fasi di stagionatura, come riportato in tabella 4.

Tabella 4: Variazione di peso dei differenti cubi.

CUBI	20°C	28 gg	variazione	media
	Massa (g)	Massa (g)	in %	
CLS	2216	10	-0,5	%
CLS +0,5	2231	12	-0,5	
CLS + 1	2100	13	-0,6	
NTB	1813	33	-1,8	-1,9
NTB +0,5	1718	39	-2,3	
NTB + 1	1821	30	-1,6	

E' importante notare come la resistenza a compressione dei calcestruzzi con nanotubi abbia perso molto più peso (circa 4 volte superiore rispetto agli altri campioni), a causa della maggiore evaporazione dell'acqua di impasto, e di quella assorbita dai campioni durante il periodo di immersione (figura 3), probabilmente perchè tali campioni presentano una maggiore porosità.

I campioni in calcestruzzo hanno mostrato una maggiore resistenza rispetto a quelli con nanotubi (tabella 5), come già emerso dalle prove effettuate sui prismi.

Le prove hanno fornito risultati confrontabili con quelli raggiunti da prismi. E' emersa, infatti, una differenza importante tra i calcestruzzi tradizionali e quelli con i nanotubi, tuttavia con uno scarto minore.

E' importante notare come la resistenza a compressione dei calcestruzzi privi di nanotubi non abbia dimostrato un incremento consistente di tale resistenza dopo 20 giorni di invecchiamento all'aria. Gli *Hybrid*, al contrario, hanno giovato del periodo di invecchiamento e si può pertanto ipotizzare che necessitino di un tempo maggiore per sviluppare caratteristiche meccaniche simili ai calcestruzzi tradizionali.

Tabella 5: Risultati delle prove di compressione.

PROVA A COMPRESSIONE CUBI 10X10 (kN) (MTS)			
CLS		NTB	
	446,00		122,00
CLS+0,5		NTB+0,5	
	410,50		24,50
CLS+1		NTB+1	
	280,30		121,00

Inoltre, da una prima analisi visiva, si è notato come la struttura interna dei campioni con i nanotubi non fosse omogenea; a zone di estrema compattezza si affiancavano zone di completa incoerenza e con resistenza nulla.

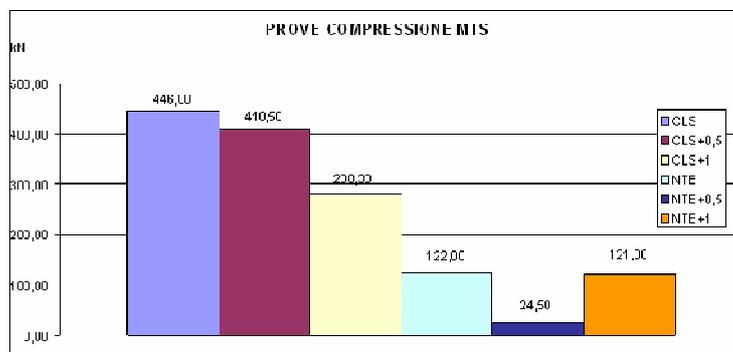


Figura 3 prove di resistenza a compressione sui cubi

Caratterizzazione chimico-morfologica

Per capire le cause che hanno portato ad una scarsa resistenza meccanica dei calcestruzzi con i nanotubi si proceduto alla loro caratterizzazione con diverse tecniche di analisi chimico-fisiche.

Dalla spettroscopia IR (figura 4) è emersa una presenza lievemente superiore di acqua (*stretching* delle molecole di H₂O) nei provini con i nanotubi (spettri *c* e *d*) rispetto al calcestruzzo di riferimento (spettro *b*). In questi tre spettri sono anche individuabili le frequenze di vibrazione degli ioni carbonato (banda da 1560 a 1315 cm⁻¹), dovuti all'idratazione del cemento che ha portato alla formazione di Ca(OH)₂ che successivamente si è trasformato in CaCO₃; inoltre le vibrazioni dei gruppi solfatici (1105 cm⁻¹) sono attribuibili al gesso aggiunto al Portland. Le curve *c* e *d* nella regione tra 1200 e 600 cm⁻¹ differiscono leggermente dallo spettro *b* di calcestruzzo tal quale, ad indicare che le fasi C-S-H (silicati di calcio idrati) nei provini hybrid con CNT e CNT+1%FV è differente da quella presente nel calcestruzzo tal quale. E' anche da notare la presenza, nel campione CNT+1%FV (spettro *d*), di due picchi a 779 e 678 cm⁻¹, associati rispettivamente alle fasi β-C₂S e α-C₂S, presenti anche nello spettro del cemento *a*, a indicare la mancata reazione di idratazione.

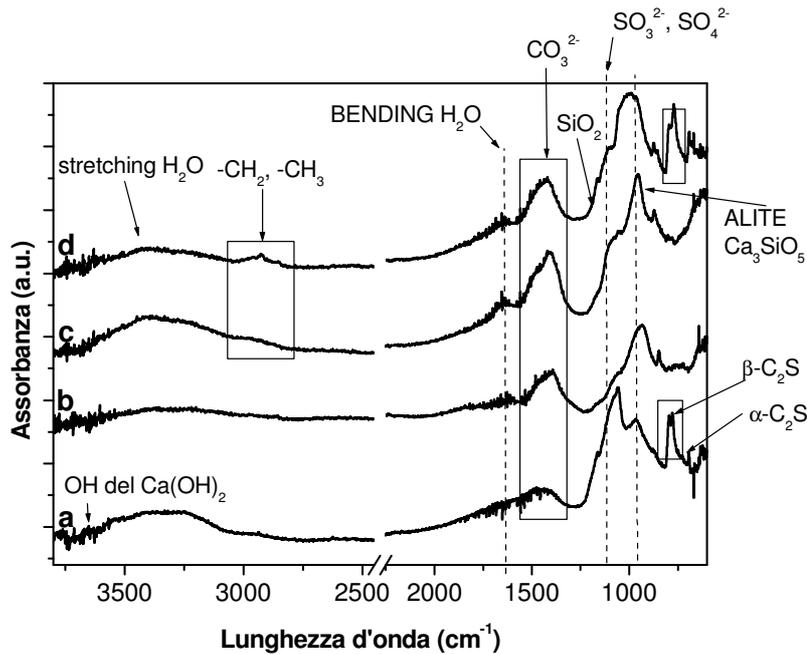


Figura 4: Spettroscopia IR sulle polveri setacciate dei campioni:
a) Cemento; b) Calcestruzzo; c) Cls + CNT; d) Cls + CNT + 1%FV.

La maggiore idratazione del calcestruzzo è stata anche confermata dalla prova termogravimetrica. In figura 5 si assiste ad una prima perdita di peso ad una temperatura di poco superiore ai 100 °C dovuta all'acqua fisisorbita ed ai silicati di calcio idrati (CSH) ed una successiva a 160 °C attribuita agli altri prodotti di idratazione del cemento (ettringite). Questa perdita, essendo più consistente nel calcestruzzo rispetto a quello additivato con nanotubi e CNT+1%FV, conferma una maggiore reazione di idratazione del primo rispetto ai due *Hybrid*.

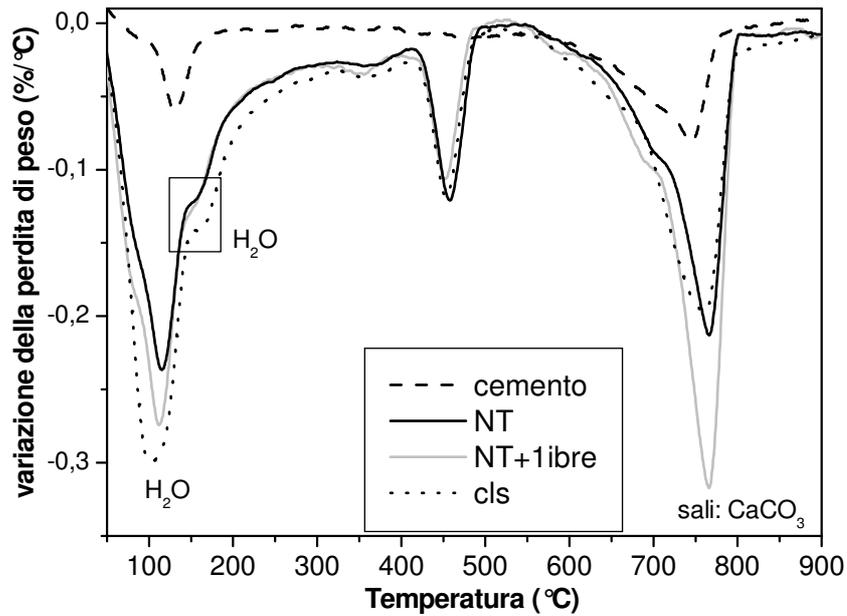


Figura 5: Analisi termogravimetrica sulle polveri in flusso di azoto (15mL/min), velocità di riscaldamento 15°C/min

Dalla diffrattometria R sono state ottenute ulteriori informazioni sulla composizione cristallina dei vari campioni. (figura 6)

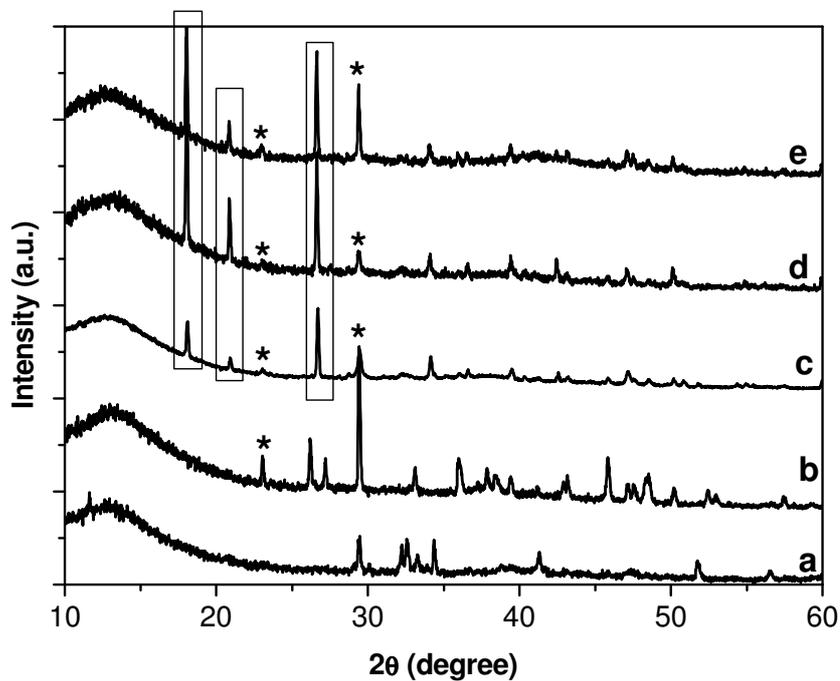


Figura 6: RD sulle polveri setacciate dei campioni: a) Cemento; b) Sali depositati sull'esterno dei provini; c) Calcestruzzo; d) Cls + CNT e) Cls + CNT + 1%FV.

Lo spettro di diffrazione *b* relativo ai sali evidenzia la presenza di due fasi cristalline distinte di carbonato di calcio: oltre alla calcite è infatti presente l'aragonite, del tutto inattesa. Si ipotizza che la sua cristallizzazione sia indotta dalla presenza dei gruppi carbossilici presenti sui nanotubi funzionalizzati, di cui ne abbiamo un esempio ottenuto da micrografia TEM in figura 7.

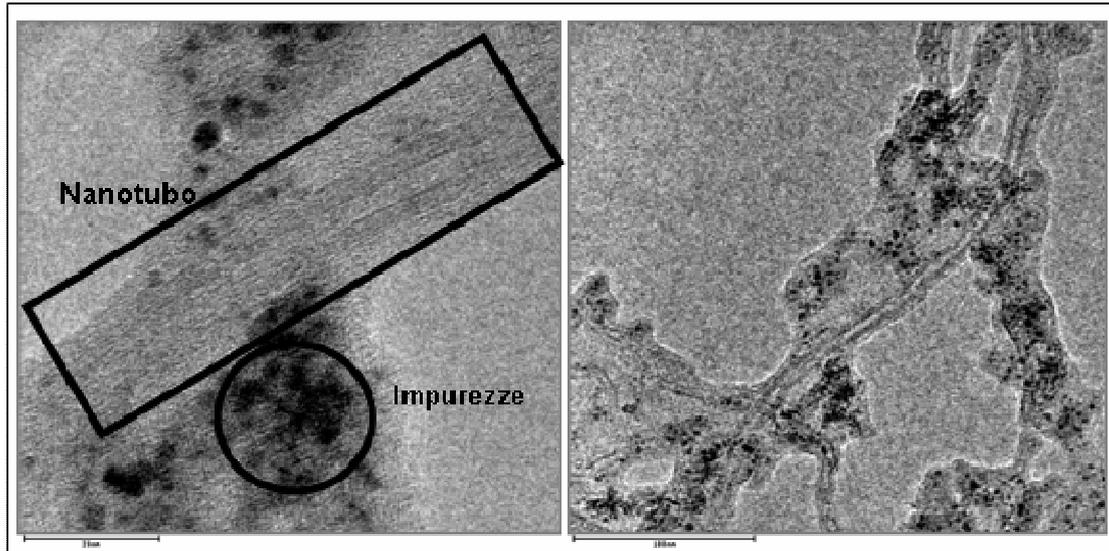


Figura 7: Micrografia TEM dei nanotubi di carbonio, con impurezze dovute probabilmente alla sintesi.

In figura 7, gli spettri R *c*, *d* ed *e*, relativi rispettivamente a calcestruzzo tal quale, al cls + nanotubi e cls + CNT+ 1% fibre di vetro, presentano nuovi picchi (evidenziati dai riquadri), rispetto allo spettro *a* del cemento, dove sono visibili i picchi del C₂S, del C₃S (rispettivamente il silicato bicalcico e il silicato tricalcico).

Dall'analisi al microscopio elettronico a scansione, si è potuto verificare la presenza di zone a diverso grado di idratazione appartenenti allo stesso campione Hybrid. Come esempio è riportato in figura 8 il campione di calcestruzzo contenente i CNT e l'1% di fibre di vetro. Appare chiaramente a destra la maggiore porosità e la mancata coesione tra gli aggregati per una quasi totale assenza di ponti di idrossido di calcio, abbondantemente presenti nell'immagine a destra.

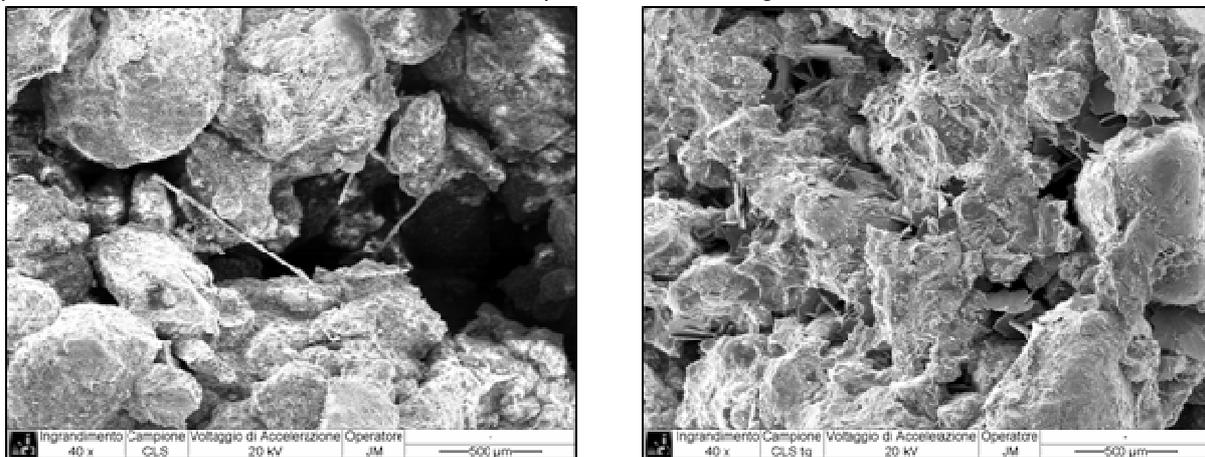


Figura 8: Micrografie a scansione di un provino in calcestruzzo con CNT+ 1%FV, dove è mostrata la disomogeneità della reazione di idratazione.

Conclusioni

Questo contributo riporta lo studio delle proprietà meccaniche e la microstruttura di calcestruzzi compositi contenenti fibre di vetro e nanotubi di carbonio. I nanotubi di carbonio utilizzati possedevano una funzionalizzazione superficiale con gruppi carbossilici, in grado di aumentare l'interazione tra cemento e CNT.

Sono stati preparati campioni con diverse quantità di fibre di vetro (0,5 e 1%) con e senza nanotubi (0,5% in peso), e un campione con soli CNT. Come riferimento si sono utilizzati provini di calcestruzzo tal quale.

I risultati delle prove a flessione e compressione hanno evidenziato in tutti i campioni una resistenza meccanica inferiore a quella del calcestruzzo non additivato. Questo vale sia per l'aggiunta

di fibre di vetro, che non hanno fornito un apporto positivo, sia per il calcestruzzo additivato con i nanotubi di carbonio.

Anche nell'aspetto suddetti campioni si presentavano estremamente incoerenti come se vi fosse una limitata idratazione del cemento. Per capirne la possibile motivazione si è proceduto con una caratterizzazione chimico-morfologica dei diversi campioni, la quale ha mostrato un inferiore grado di idratazione del calcestruzzo ibrido rispetto al tal quale.

Tuttavia, la caratterizzazione meccanica dei campioni dopo 20 giorni di invecchiamento ha mostrato un parziale recupero delle proprietà meccaniche, che ciononostante rimangono inferiori a quelle del calcestruzzo non rinforzato.

Bibliografia

¹ Iijima S. *Nature* 199; 354 (7):56–8;

² Wagner HD, Lourie O, Feldman , et al. *Appl Phys Lett* 1998;72(2):188–90.

³ Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. *Appl Phys Lett* 2000;76(20):2868–70.

⁴ Dong SR, Tu JP, Jiang B. *Mater Sci Eng A* 2001;313:83–7.

⁵ Kuzumaki T, Miyazawa K, Ichinose H, Ito K. *J Mater Res.* 1998;13:2445–9.

⁶ Peigney A, Laurent Ch, Flahaut E, Rousset A. *Ceram Int* 2000;26:677–83.

⁷ Ma R , Wu J, Wei BQ, Liang J, Wu DH. *J Mater Sci* 1998;33:5243–6.

⁸ Li G. , Ming W. P., hao . *Carbon* 2005;43: 1239–1245

⁹ *Nanocyl. 3101*; per schede informative: Nanocyl.com

¹⁰ UNI-EN 196-1.

¹¹ Taylor H.F.W., *Cement Chemistry*, Academic Press, London, 1992