



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di mescole per la produzione di calcestruzzo per accumulo termico. Produzione di elementi d'accumulo di calore e valutazione del comportamento dopo trattamento termico

Fabrizio Girardi, Rosa Di Maggio

SVILUPPO DI MESCOLE PER LA PRODUZIONE DI CALCESTRUZZO PER ACCUMULO TERMICO. PRODUZIONE DI ELEMENTI D'ACCUMULO DI CALORE E VALUTAZIONE DEL COMPORTAMENTO DOPO TRATTAMENTO TERMICO.

Fabrizio Girardi, Rosa Di Maggio, Università di Trento

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare

Obiettivo: Studio di configurazioni impiantistiche alternative

Responsabile del Progetto: Domenico Maffei, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio e caratterizzazione di calcestruzzi per l'accumulo di calore sensibile per media temperatura, con produzione di elementi strumentati per campagna sperimentale"

Responsabile scientifico ENEA: Giuseppe Mauro Giannuzzi

Responsabile scientifico UNITN: Rosa Di Maggio.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	7
2.1 OTTIMIZZAZIONE DELLE CARATTERISTICHE TERMICHE E MECCANICHE DEL CALCESTRUZZO DA IMPIEGARE NEGLI ELEMENTI DI ACCUMULO TERMICO.	7
2.1.1 <i>Introduzione</i>	7
2.1.2 <i>Descrizione miscela di riferimento (miscela A)</i>	8
2.1.3 <i>Descrizione nuova miscela (miscela B)</i>	9
2.2 PRODUZIONE DI PROVINI ED ELEMENTI DI ACCUMULO DA IMPIEGARE NELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE.....	10
2.2.1 <i>Produzione di provini ed elementi di accumulo</i>	10
2.2.2 <i>Prove su calcestruzzo fresco</i>	13
2.2.2.1 Test abbassamento del cono	13
2.2.2.2 Massa volumica del calcestruzzo fresco	14
2.2.2.3 Ritiro igrometrico	15
2.2.3 <i>Prove su meccaniche su calcestruzzo indurito</i>	15
2.2.3.1 Prove meccaniche di compressione (UNI EN 12390-3) e misura del modulo elastico (UNI 6556)	15
2.2.4 <i>Caratterizzazione Termica</i>	16
2.2.4.1 Misure di stabilità termica.....	16
2.2.4.2 Analisi termogravimetriche su aggregati e su calcestruzzo indurito.	17
2.2.4.3 Misure di calore specifico	18
2.2.4.4 Misure di conducibilità termica	19
2.2.4.5 Misure CTE.....	20
2.2.5 <i>Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)</i>	21
2.3 RILIEVO DEL GRADO DI DANNEGGIAMENTO DI PROVINI ED ELEMENTI DI ACCUMULO TRATTATI TERMICAMENTE	25
3 CONCLUSIONI	31
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	32
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	34
CURRICULUM VITAE DEL GRUPPO DI RICERCA.....	34

Sommario

Lo scopo di questo lavoro è stato la preparazione e la caratterizzazione di un calcestruzzo innovativo, contenente materiali di riciclo a basso costo e con migliorate proprietà termiche, ottimizzato per la preparazione di moduli di accumulo termico su media e larga scala. Tale applicazione trova impiego negli impianti per la conversione dell'energia solare in elettrica, in tecnologie e metodologie usate nelle centrali elettriche a concentrazione solare (CSP). Come le centrali elettriche convenzionali, gli impianti solari devono coprire la domanda di energia dei consumatori durante tutta la giornata, e questo requisito spesso non è soddisfatto, perchè l'assorbimento di energia della centrale solare è limitato dai cambiamenti d'irraggiamento giornaliero, stagionale e meteorologico. La scelta del calcestruzzo come materiale per il Thermal Energy Storage (TES) nasce da una somma di considerazioni: è un materiale a basso costo, facilmente reperibile, facile da produrre, durevole, i suoi ingredienti principali sono disponibili ovunque, e i suoi componenti non pongono problemi critici dal punto di vista ambientale. Inoltre grazie al suo calore specifico, alle proprietà meccaniche, quali la resistenza a compressione e ad un coefficiente di espansione termica simile a quello dei tubi d'acciaio dello scambiatore, garantisce un'elevata resistenza meccanica alle sollecitazioni termiche cicliche già nella formulazione ordinaria. A tal proposito è stato valutato con un'accurata analisi microstrutturale, il danneggiamento di un modulo di accumulo, prodotto con una precedente miscela, definita di riferimento, testato attraverso ciclaggio termico presso i laboratori ENEA. Si è potuto concludere che le cricche visibili in superficie si propagano anche verso l'interno, rimanendo sempre ortogonali all'asse principale dell'elemento. Le cricche si sono sviluppate a causa dell'insufficiente conducibilità termica del materiale, che instaura gradienti termici ancora troppo elevati al fine dell'applicazione.

L'innovazione principale, che è stata apportata alla miscela di calcestruzzo studiata in questo lavoro, è stata quella di utilizzare cariche metalliche, consistenti di trucioli di riciclo di scarti di officina meccanica. Quest'ultimo aspetto ha grande interesse per il basso costo delle materie prime unitamente al miglioramento delle proprietà termiche del calcestruzzo che ne è conseguito. Si descrive in tale relazione la preparazione della nuova miscela con caratteristiche ottimizzate per il funzionamento di un modulo di accumulo termico, ossia con maggiori conducibilità termica e calore specifico. A tal fine l'aggiunta di trucioli metallici da scarto di officina meccanica si è rivelata un elemento vincente, con molteplici benefici. Infatti non solo si è registrato l'atteso incremento della conducibilità termica (fino a valori di 2.74 W / m K) e della capacità termica (0.80 J / g K), ma anche il miglioramento delle proprietà meccaniche ed in particolare del modulo elastico. Nella preparazione della miscela la valutazione degli aspetti economici e degli aspetti tecnici per un'eventuale industrializzazione per processo produttivo è stata sempre tenuta in gran considerazione ed il calcestruzzo realizzato è di sicuro interesse dal punto di vista commerciale. L'elemento di accumulo termico realizzato con tale miscela innovativa di calcestruzzo è stato nuovamente sottoposto a ciclaggio termico presso i laboratori dell'ENEA, senza mostrare fenomeni di spalling. Il coefficiente di dilatazione termica lineare misurato per tale miscela si è confermato essere paragonabile a quello di un acciaio inossidabile usato per la costruzione dello scambiatore di calore.

1 Introduzione

Lo scopo di questo lavoro è stato la caratterizzazione microstrutturale di un elemento di accumulo termico, precedentemente realizzato in calcestruzzo e sottoposto a ciclaggio termico presso i laboratori dell'ENEA, e la preparazione e la caratterizzazione di un calcestruzzo innovativo, ottimizzato per la preparazione di moduli di accumulo termico su larga scala. Tale applicazione trova impiego negli impianti per la conversione dell'energia solare in elettrica, [1] tecnologie e metodologie usate nelle centrali elettriche a concentrazione solare (CSP) [2]. Come le centrali elettriche convenzionali, gli impianti solari devono coprire la domanda di energia dei consumatori durante tutta la giornata, e questo requisito spesso non è soddisfatto, perchè l'assorbimento di energia della centrale solare è limitato dai cambiamenti d'irraggiamento giornaliero, stagionale e meteorologico [1].

Il continuo aumento del livello di emissioni di gas serra e la salita dei prezzi del carburante sono tra i principali motivi per sviluppare e utilizzare in modo più efficace le varie fonti di energia rinnovabile. In molte parti del mondo, la radiazione solare è considerata una delle più potenziali fonti di energia rinnovabile. La produzione e lo stoccaggio di energia basata su tecnologie verdi avranno un ruolo sempre più importante nel futuro sviluppo economico.

In questo periodo, la tendenza è di sostituire impianti per la produzione d'energia di grandi dimensioni con impianti di piccola e media grandezza, distribuiti su tutto il territorio a livello locale. Impianti piccoli permettono una maggiore flessibilità in termini economici, e riducono i costi riguardanti il trasporto dell'energia. I sistemi di accumulo dell'energia termica (TES) hanno il potenziale di aumentare l'uso efficace dell'energia, ad esempio quella solare, e aumentare il rendimento dell'impianto. I sistemi di accumulo termico, prodotti con piccoli elementi in calcestruzzo connessi tra di loro in serie e/o in parallelo, potrebbero diventare un elemento chiave in diversi settori: nella produzione e nella diffusione di piccoli impianti solari e nel soddisfare la richiesta locale e limitata di energia, come ad esempio il riscaldamento dell'ufficio, la produzione di acqua calda o input specifici relativi alla trasformazione di prodotti agro-alimentari.

I sistemi di accumulo di energia termica hanno la potenzialità di aumentare l'uso dell'energia solare e facilitare la commutazione di impianti di generazione. Per equilibrare la domanda e l'offerta di energia, gli impianti solari devono essere costruiti includendo i TES al fine di prolungare i tempi di funzionamento, di garantire un determinato target produttivo e di spostare la produzione di energia oltre i periodi di picco [1-5].

L'attenzione si è da sempre concentrata su materiali che aumentano la loro energia interna, e quindi la loro temperatura, assorbendo energia termica. Dal punto di vista pratico, i requisiti più importanti di un materiale per un modulo di accumulo sono: capacità d'immagazzinare energia, efficiente trasferimento di calore al fluido termovettore (HTF, high temperature fluid), compatibilità con l'HTF, stabilità chimica e meccanica, elevata resistenza ai cicli di carico-scarico, trascurabili perdite termiche, basso costo e facile integrazione nell'impianto. Inoltre, il materiale deve essere facile da formare per consentire l'inserimento della rete di tubazioni per la circolazione dell' HTF [2,6].

Attualmente, la costruzione di un impianto a concentrazione solare (CSP), funzionante ad alta temperatura (nell'intervallo tra 400°C e 500°C), richiede molto spazio per i campi solari e grandi risorse in termini di capitale, lavoro, apparecchiature ed impianti. Per ovviare a questi problemi, una possibile soluzione può essere lo sviluppo di dispositivi di accumulo termico a basso costo, di dimensioni limitate, facili da produrre e da gestire [1-5]. Tale scelta evita la necessità di grandi investimenti e allo stesso tempo può soddisfare una richiesta locale e limitata di energia, come ad esempio il riscaldamento dell'ufficio, la produzione di acqua calda o input specifici relativi alla trasformazione di prodotti agro-alimentari. Il dispositivo di accumulo può essere prodotto utilizzando innovativi elementi di piccole dimensioni collegati in serie e / o parallelo.

Nello sviluppo di un dispositivo per l'accumulo termico, un'elevata capacità termica riduce il volume dell'elemento mentre una conducibilità termica elevata ne aumenta la dinamicità. Il coefficiente di espansione termica lineare del materiale d'accumulo deve corrispondere a quello del materiale metallico

dello scambiatore di calore incorporato. Inoltre, un'elevata stabilità durante i cicli di carico-scarico è importante per la vita utile dell'elemento [2,6].

La scelta del calcestruzzo come materiale per il Thermal Energy Storage (TES) nasce da una somma di considerazioni: è un materiale a basso costo, facilmente reperibile, facile da produrre, durevole, i suoi ingredienti principali sono disponibili ovunque, e i suoi componenti non pongono problemi critici dal punto di vista ambientale [7]. Inoltre grazie al suo calore specifico, alle proprietà meccaniche, quali la resistenza a compressione e ad un coefficiente di espansione termica simile a quello dei tubi d'acciaio dello scambiatore, garantisce un'elevata resistenza meccanica alle sollecitazioni termiche cicliche già nella formulazione ordinaria [8,9].

È fondamentale conoscere molto bene quale sia la risposta del calcestruzzo al riscaldamento, tenendo conto che l'acqua, presente al suo interno in varie forme da quella libera a quella combinata, viene eliminata gradatamente, attraverso processi e reazioni attivati termicamente, modificando la sua struttura fino alla completa perdita. La perdita di acqua oltre ad influenzare la resistenza del materiale altera anche le altre proprietà, quali la densità, la capacità termica specifica, la conducibilità termica, il coefficiente di espansione termica.

In questo progetto è stato proposto lo sviluppo di una miscela di calcestruzzo, adatta alla produzione di sistemi di accumulo termico (TES), avente un basso rapporto acqua/cemento ed elevate proprietà termiche e meccaniche, non trascurando il contenimento dei costi.

Il calcestruzzo è un materiale che è stato fondamentale per lo sviluppo dell'ingegneria moderna, ma, come tutti i materiali, è in continua evoluzione, a causa del cambiamento delle fonti delle materie prime usate, delle nuove possibili applicazioni legate al cambiamento della composizione e della microstruttura. L'evoluzione è in parte guidata dalle nuove conoscenze che si hanno sul calcestruzzo, che rispetto al passato più di altri materiali oggi beneficia di studi approfonditi sulle relazioni esistenti tra proprietà e microstruttura. Se finora, le applicazioni principali del calcestruzzo rinforzato con acciaio, sono state di tipo strutturale, oggi vi sono altri campi di applicazione quali l'uso di calcestruzzo per la conversione dell'energia termica in elettrica, la cui domanda è in continuo aumento.

Fu e Chung [10], recentemente, hanno pubblicato i valori di calore specifico di paste cementizie preparate con vari additivi, misurati a temperatura ambiente. Una pasta di cemento ordinario con un rapporto $a/c=0.45$ e densità 1990 kg/m^3 ha un calore specifico di 0.703 J / g K . Una pasta cementizia contenente il 15% in peso di cemento di fumo di silice, 3% di agente riduttore d'acqua, rapporto $a/c=0.35$, densità di 1720 kg/m^3 ha un calore specifico di 0.765 J / g K [10]. Le corrispondenti conducibilità termiche sono 0.52 W / m K e 0.36 W / m K , rispettivamente. In un altro recente lavoro, Tamme et al. [11] ha presentato le proprietà termofisiche ad alta temperatura di un calcestruzzo con una conducibilità termica nell'intervallo $1.20\text{-}1.45 \text{ W / m K}$ e una capacità termica volumetrica di $0.64 \text{ kWh / (m}^3 \text{ K)}$.

Inoltre è stato dimostrato che l'uso di fibre di rinforzo è un modo efficace per migliorare la resistenza alla frattura del calcestruzzo in tutti i suoi modi. Il rischio di spalling può essere ridotto aumentando la permeabilità del calcestruzzo e potrebbe essere eliminato del tutto con l'aggiunta di fibre polimeriche (ad esempio polipropilene) alla miscela [12-14]. Le fibre di polipropilene rammolliscono a circa 160°C e fluendo via lasciano porosità nel calcestruzzo. Questa è ritenuta benefica al fine di ridurre o eliminare lo spalling del calcestruzzo, in quanto, attraverso la porosità, l'umidità che si genera per effetto del riscaldamento può diffondere, senza creare sovrappressioni localizzate.

Le fibre di polipropilene (PP) sono state utilizzate nel calcestruzzo per controllare la fessurazione da ritiro e (in misura più limitata) per migliorare la tenacità e la resistenza agli urti [15,16]. Recentemente si è dimostrato che l'aggiunta di una piccola quantità di fibre PP riduce chiaramente la fessurazione da ritiro plastico del calcestruzzo alle brevi stagionature. Alcuni autori hanno dimostrato un'attività di post-fessurazione delle fibre di poliammide: quando si forma una cricca all'interno della matrice cementizia, le fibre si oppongono alla sua propagazione [17-22]. Nel calcestruzzo fresco, fibre uniformemente distribuite aiutano a prevenire la formazione di fessure da ritiro plastico. Furlan, Hanai e Karahan hanno osservato nei loro esperimenti che l'aggiunta di fibre riduce la lavorabilità del calcestruzzo fresco [23,24], in particolare usando fibre sintetiche con un rapporto di forma molto elevato (lunghezza / diametro) [24].

Il presente documento affronta la preparazione di un calcestruzzo fibro-rinforzato e l'identificazione delle sue proprietà - resistenza alla compressione, durezza, calore specifico, conducibilità termica, dilatazione termica, e ritiro igrometrico - cruciali per prefigurare il comportamento del calcestruzzo, prima e dopo l'uso in un'unità di accumulo.

Oggetto della ricerca è stato lo studio e la selezione di mescole di calcestruzzo da impiegare per la realizzazione di un'unità di accumulo termico (TES: Thermal Energy Storage). In particolare è stato richiesto di aumentare la capacità d'immagazzinamento di energia di un sistema elementare costituito da un tubo di acciaio, che convoglia un fluido termo-vettore, immerso e circondato da un manicotto di opportuno volume in calcestruzzo. A tal fine ci si è prefissi di bilanciare ed incrementare opportunamente le due quantità fisiche che controllano la dinamica del trasporto di calore: conducibilità e calore specifico. Naturalmente il conseguimento di tale obiettivo non sarebbe dovuto andare a detrimento delle caratteristiche meccaniche e della durabilità, per un tempo di vita in esercizio del componente stimato in 30 anni. È stato necessario considerare anche i parametri che determinano la lavorabilità, la facilità della messa in opera abbinata al basso costo della materia prima impiegata, i coefficienti di dilatazione termica e di ritiro in modo da limitare eventuali distacchi tra tubo e calcestruzzo che potrebbero inficiare i fenomeni di trasporto e di accumulo di calore. Nella progettazione delle miscele si sono tenuti in considerazione gli standard delle norme Europee EN.197-1 e EN 206-1. Per la produzione dei provini di varia forma (cilindrica, cubica e a travetto), da impiegare nelle caratterizzazioni meccaniche, si è applicato quanto prescritto della seguenti norme UNI: ritiro igrometrico UNI 11307:2008, resistenza a compressione UNI EN 12390-3:2003, modulo elastico UNI 6556:1976. Dopo 28 gg di stagionatura sono state eseguite le seguenti caratterizzazioni: misure di capacità termica mediante Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC), di coefficiente di dilatazione termica tramite test dilatometrico ed infine conducibilità termica. Sono state inoltre eseguite indagini volte a valutare la stabilità del calcestruzzo in temperatura con misure di perdita di massa con misure termo-gravimetriche (TG). La morfologia dei campioni prima e dopo il ciclaggio termico è stata indagata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM).

Con la miscela infine selezionata sono stati prodotti elementi di accumulo completi di tubazione e termocoppie, sottoposti in seguito presso i laboratori dell'ENEA a campagna sperimentale di monitoraggio durante ciclaggio termico. Sono state condotte indagini di laboratorio per valutare il grado di danneggiamento subito dal materiale in temperatura, anche attraverso comparazione con analisi su elementi simili, ma prodotti con calcestruzzi ordinari.

In accordo con l'allegato tecnico, il presente lavoro è stato diviso in tre fasi:

- Ottimizzazione delle caratteristiche termiche e meccaniche del calcestruzzo da impiegare negli elementi di accumulo termico;
- Produzione di provini ed elementi di accumulo da impiegare nella campagna sperimentale;
- Rilievo del grado di danneggiamento di provini ed elementi di accumulo trattati termicamente.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 *Ottimizzazione delle caratteristiche termiche e meccaniche del calcestruzzo da impiegare negli elementi di accumulo termico.*

2.1.1 Introduzione

La presente sezione è dedicata alla scelta della miscela da utilizzare nella produzione dei prototipi di modulo di accumulo termico. Partendo da una miscela di riferimento (miscela A) di adeguate caratteristiche meccaniche già sviluppata dall'università di Trento, si è operato un incremento della conducibilità termica, al fine di ridurre i tempi dei cicli di carico e scarico termico, mediante l'inserimento di

trucioli metallici nell'impasto che, come quello usato come riferimento conteneva già fibre di nylon per ridurre lo spalling. Entrambi, fibre e trucioli, sono scarti di produzione industriale. Con la miscela selezionata di tipo B saranno realizzati i prototipi di unità di accumulo ed i provini per le caratterizzazioni termiche e meccaniche necessarie alla fase successiva di simulazione numerica.

2.1.2 Descrizione miscela di riferimento (miscela A)

In Tabella 1 è riportato il mix design relativo alla miscela A di riferimento. Questa è il risultato di una precedente ricerca [25] condotta dall'università di Trento che ha portato, con la collaborazione di ENEA, alla produzione di prototipi strumentati. La caratteristica principale di questa miscela è il basso rapporto $a/c=0.35$, e, anche a causa dell'assenza di super fluidificanti, la scarsa lavorabilità: l'abbassamento del cono di Abrams è nullo. La scarsa lavorabilità di per sé non è un parametro negativo, anzi fondamentale quando si vuole industrializzare e automatizzare il processo di produzione di manufatti in calcestruzzo, perché è compatibile con alcune tecnologie produttive già in uso per la produzione di tubazioni.

Tabella 1: Mix design della miscela A di riferimento [25].

	Miscela A
Acqua (kg/m^3)	97
Cemento (kg/m^3)	280
Ghiaia (12-25) (kg/m^3)	400
Ghiaino (8-12) (kg/m^3)	200
Sabbia (0-4) (kg/m^3)	995
Fibre Nylon (kg/m^3)	5
Rapporto a/c	0.35
Massa volumica (kg/m^3)	2440
Slump (cm)	0

* gli aggregati sono stati utilizzati in condizione satura superficie asciutta (SSD).

L'uso di materiali di riciclo è generalmente incoraggiato per l'abbassamento dei costi. Le fibre utilizzate sono di poliammide (Nylon 66), provenienti dallo smaltimento dei rifiuti dell'industria delle moquettes. Le caratteristiche sono riportate in Tabella 2

Tabella 2 – Principali caratteristiche delle fibre di Nylon.

Lunghezza	$8 \pm 3 \text{ mm}$
Diametro	$38\text{-}41 \text{ }\mu\text{m}$
Aspect Ratio	122-289
σ_u	$286 \pm 38 \text{ MPa}$
ϵ_u	$19 \pm 3 \text{ \%}$
E	$5.0 \pm 0.4 \text{ GPa}$
T_m	268°C
Densità lineare	13-15 dtex

Sempre per il contenimento dei costi, la scelta del cemento è caduta sul Portland al calcare di tipo II (CEM II/A-LL 42.5), che è tra i cementi più diffusi ed economici che si trovano in commercio. E' stato utilizzato aggregato di tipo dolomitico in tre frazioni e la massa volumica ha raggiunto un valore soddisfacente. In Tabella 3 sono riportate la resistenza su cilindro ed il modulo elastico misurati su campioni cilindrici di mescola A dopo 28 giorni di stagionatura umida.

Tabella 3: Proprietà meccaniche della mescola A di riferimento [25].

	Mescola A
f_{cm} [MPa]	39 ± 2
E_m [GPa]	36 ± 2

La mescola A possiede una conducibilità termica a 25°C di 1.30 ± 0.02 W / m K ed 1.16 ± 0.02 W / m K dopo un trattamento termico a 300 ° C per 4 ore. Il calore specifico risulta essere compreso tra 0.6 e 0.7 J / g K dopo un ciclaggio termico fino a 350°C. Inoltre, la misura del coefficiente di dilatazione termica lineare (CTE) mostra un valore di $\alpha_{calcestruzzo} = 17.2 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ che è molto simile a quello dell'acciaio inossidabile, $\alpha_{acciaio} = 17.5 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, usato commercialmente per le tubazioni.

2.1.3 Descrizione nuova miscela (mescola B)

L'obiettivo principale di questo lavoro è la richiesta di aumentare la capacità d'immagazzinamento di energia di un elemento base costituito da un tubo di acciaio che convoglia un fluido termo-vettore circondato da un'opportuna quantità di calcestruzzo. Sulla base dei lavori fatti in precedenza (mescola A) e sui dati di letteratura, il miglioramento delle proprietà termiche del calcestruzzo può essere ottenuto aggiungendo una carica metallica all'impasto. Con questa modifica, si possono avere molteplici effetti come l'aumento della conducibilità termica, ma anche il miglioramento delle proprietà meccaniche e soprattutto della tenacità a frattura.

In tabella 4 è riportato il mix design della miscela B selezionata.

Tabella 4: Mix design della mescola B.

	Mescola B
Acqua (kg/m ³)	120
Cemento (kg/m ³)	340
Ghiaino (7-15) (kg/m ³)	780
Sabbia (0-7) (kg/m ³)	780
Sabbia (0-4) (kg/m ³)	390
Fibre Nylon (kg/m ³)	5
Trucioli metallici (kg/m ³)	77
Rapporto a/c	0.35

* gli aggregati sono stati utilizzati in condizione satura superficie asciutta (SSD).

La scelta di aggiungere trucioli metallici, provenienti da scarti di lavorazione, è giustificata dall'elevata disponibilità di materiale e dal suo basso costo. E' stato considerato anche l'utilizzo di polveri metalliche ottenute per atomizzazione e commercializzate per la formatura per sinterizzazione di polveri. Nonostante le elevate potenzialità di queste polveri, il loro uso è stato scartato a causa dei costi troppo elevati che avrebbe raggiunto il calcestruzzo.

L'aggregato è stato scelto di dimensione 15 mm sulla base dell'esperienza precedente e sulla base delle dimensioni finali del prototipo da realizzare. Tenendo conto anche di una possibile industrializzazione, il

cemento usato è del tipo II rapido, sebbene sempre al calcare (CEM II/A-LL 42.5 R). Le fibre di nylon sono dello stesso tipo di quelle utilizzate nel precedente caso e le cui caratteristiche sono in tabella 2.

Per quanto riguarda i trucioli metalli, sono scarti di lavorazione di materiale ferroviario, acciaio con un leggero quantitativo di manganese. La lunghezza dei trucioli metallici varia tra 10 e 30 mm, mentre la sezione è compresa tra 0.1 e 0.2 mm². In figura 1 è riportata un'immagine relativa ai trucioli metallici e alle fibre di nylon 66.



Figura 1 – Fibre di nylon 66 (a) e trucioli metalli (b)

2.2 Produzione di provini ed elementi di accumulo da impiegare nella campagna sperimentale

2.2.1 Produzione di provini ed elementi di accumulo

L'obiettivo principale di quest'attività è la realizzazione di due moduli di accumulo, chiamati d'ora in poi Elemento 1 ed Elemento 4. In centrale di betonaggio è stato realizzato il calcestruzzo secondo il mix-design riportato in tabella 4. I quantitativi di materiale sono riferiti alla produzione di un metro cubo di calcestruzzo fresco, considerando gli aggregati nella condizione di saturazione con superficie asciutta (SSD). L'impianto, grazie al sistema di sonde per il controllo dell'umidità degli aggregati, ha fornito i valori percentuali di umidità presente nelle tre tipologie di aggregato utilizzate, riportati in tabella 5 assieme ai valori di assorbimento degli aggregati.

Tabella 5: Umidità ed assorbimento degli aggregati.

	Umidità [%]	Assorbimenti [%]
Sabbia (0-4 mm)	7.5	1.7
Sabbia (0-7 mm)	7	1.5
Ghiaino (7-15 mm)	2.5	1.3

Per il confezionamento di un singolo getto di calcestruzzo, al fine di ottenere un modulo strumentato (diametro 10 cm, altezza 100 cm), quindici cilindri (diametro 10 cm, altezza 20 cm) e tre travetti (10 cm x 10 cm x 40 cm), è stato calcolato come necessario un volume di 40 litri di calcestruzzo (vedasi Tabella 6). L'impianto di betonaggio è attrezzato con sonde per la misurazione dell'umidità e dei valori di assorbimento d'acqua degli aggregati. Il dosaggio finale di acqua quindi ha tenuto conto della condizione SSD per gli aggregati per ottenere una miscela con slump nullo secondo la norma UNI EN 12350-2, ossia un abbassamento del cono minore di 10 mm.

Tabella 6: Pesate reali per il confezionamento di 40 l di calcestruzzo.

Quantitativi	[kg] x 40 l
Sabbia (0-4 mm)	16.77
Sabbia (0-7 mm)	33.38
Ghiaia (7-15 mm)	31.98
Cemento (CEM II 42.5 R – A/LL)	13.60
Acqua	1.61
Trucioli metallisi	3.08
Fibre di Nylon PA 66	0.20

* gli aggregati sono stati utilizzati non in condizione satura superficie asciutta (SSD), ma con l'umidità riportata in tabella 5.

Per il confezionamento del calcestruzzo si è operato utilizzando la seguente procedura:

- Pesata di tutti i componenti previsti dal mix-design e delle casseforme;
- Miscelazione della sabbia 0-7 con le fibre di nylon tramite l'impiego di una frusta azionata da un trapano;
- Miscelazione in betoniera di tutti gli ingredienti secondo la seguente sequenza (figura 2): aggregato 7-15, trucioli metallici, sabbia 0-4, sabbia 0-7 + fibre di nylon, cemento, acqua;
- Dopo l'omogeneizzazione di tutti i componenti in betoniera, è stato eseguito il test di slump;
- Confezionamento del modulo strumentato e dei provini cilindrici destinati alla caratterizzazione del calcestruzzo prodotto secondo la procedura descritta nella norma UNI EN 12390-2, e la compattazione del calcestruzzo è avvenuta a mezzo di tavola vibrante;
- Tutti i provini, sono stati posti a stagionare a 20°C con il 95% di umidità relativa.



Figura 2 – Fasi di confezionamento del calcestruzzo: a) aggregato e trucioli metallici, b) sabbia 0-7 e fibre di nylon, c) cemento, d) impasto prima del test di abbassamento del cono.

Sono stati preparati due moduli di accumulo strumentati del diametro di 10 cm e della lunghezza di 100 cm. Le termocoppie dei moduli strumentati sono state disposte ad un quarto (25 cm) e tre-quarti (75 cm) della lunghezza del modulo e denominate secondo lo schema riportato in figura 3.

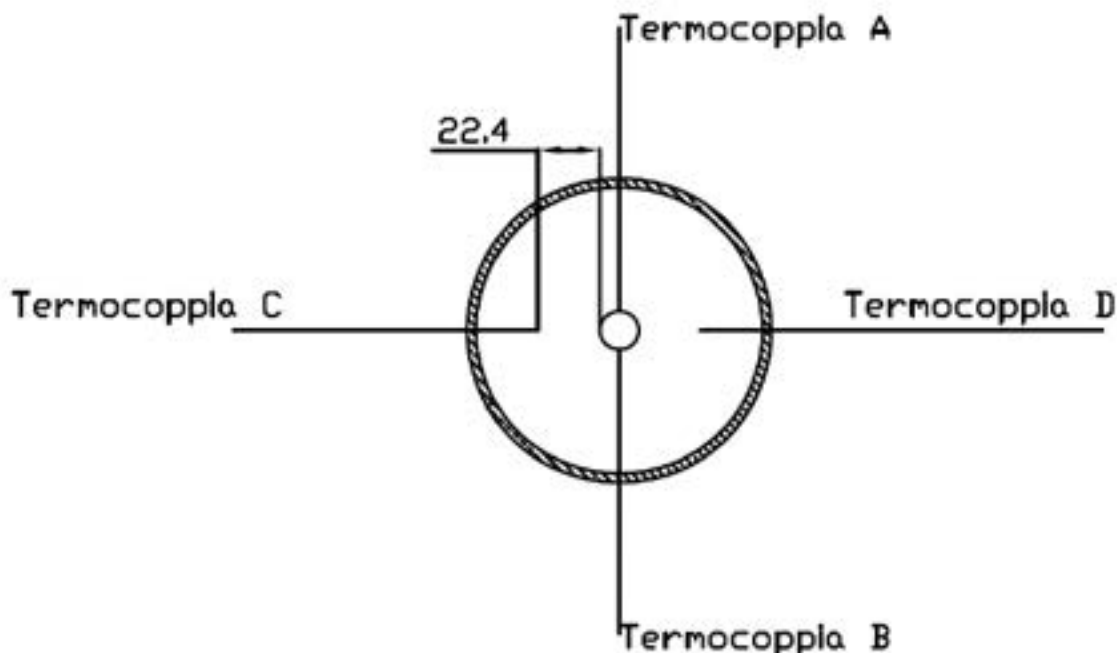


Figura 3 – Disposizione delle termocoppie all'interno del prototipo

Le termocoppie classificate con le lettere A e B sono state poste a diretto contatto con il tubo centrale, mentre quelle classificate con le lettere C e D sono state annegate nel calcestruzzo ad una distanza intermedia (22.4 mm) tra la superficie esterna dell'elemento e la superficie del tubo di metallo interno. Inoltre, le termocoppie si identificano in base al lato di ingresso ed uscita del fluido, per un totale di otto termocoppie per ogni modulo. In tabella 7 sono riportate le sigle apposte sui due prototipi.

Tabella 7 – Sigle identificative delle termocoppie

	Elemento 1	Elemento 4	
Lato ingresso fluido (lunghezza 25 cm)	1Ai	4Ai	Termo coppie a contatto con il tubo di acciaio
	1Bi	4Bi	
	1Ci	4Ci	Termo coppie a profondità intermedia
	1Di	4Di	
Lato uscita fluido (lunghezza 75 cm)	1Au	4Au	Termo coppie a contatto con il tubo di acciaio
	1Bu	4Bu	
	1Cu	4Cu	Termo coppie a profondità intermedia
	1Du	4Du	

Le termocoppie sono state applicate ai due elementi subito dopo in confezionamento del calcestruzzo in betoniera, utilizzando due tecniche diverse. Per l'elemento 1 (figura 4a,b,c) è stato preparato un cassero diviso in tre parti, corrispondenti la posizione delle termocoppie. Il cassero è stato riempito per un quarto (25 cm), vibrato e in seguito sono state sistemate le quattro termocoppie d'ingresso. Poi è stato aggiunto il pezzo centrale del cassero (lunghezza 50 cm) riempito e vibrato, e poi sono state sistemate le 4 termocoppie di uscita. Alla fine è stato aggiunto il terzo elemento del cassero (25 cm), riempito di calcestruzzo e vibrato a rifiuto.

Per l'elemento 4 è stata utilizzata una metodologia differente (Figura 4d). E' stato creato un cassero con le dimensioni finali desiderate, riempito di calcestruzzo e vibrato a rifiuto. In seguito sono stati praticati dei fori per la disposizione delle termocoppie alle profondità richieste. Una volta inserite e bloccate le termocoppie, il tutto è stato ulteriormente vibrato ed i fori sigillati.



Figura 4 – Confezionamento dell'Elemento 1 (a,b,c) e dell'Elemento 4 (d).

2.2.2 Prove su calcestruzzo fresco

2.2.2.1 Test abbassamento del cono

Il test di abbassamento del cono è stato eseguito in accordo con la norma UNI EN 12350-2:2009. Il risultato del test ha confermato lo slump nullo previsto, come si può chiaramente osservare in figura 5.



Figura 5 – Slump test.

2.2.2.2 Massa volumica del calcestruzzo fresco

Al termine del confezionamento dei provini cilindrici si è provveduto al calcolo della massa volumica, come descritto dalla norma di riferimento UNI EN 12350-6. In tabella 8 sono riportati i dati relativi al getto del primo modulo di accumulo (Elemento 1) e del secondo (Elemento 4).

Tabella 8 – Massa volumica da fresco secondo la norma UNI EN 12350-6.

Elemento 1		Elemento 4	
Campioni	[kg/m ³]	Campioni	[kg/m ³]
6	2625	1	2647
16	2596	2	2555
17	2600	3	2584
18	2588	4	2567
19	2590	7	2546
20	2614	8	2486
21	2585	10	2606
23	2611	11	2563
26	2632	12	2645
27	2639	13	2646
28	2595	15	2602
29	2525	22	2551
30	2538		
34	2581		
35	2526		
Media	2590	Media	2583

Si può notare come i due getti siano equivalenti e che la massa volumica del calcestruzzo fresco sia 2587 kg/m³.

2.2.2.3 Ritiro igrometrico

In figura 6 è riportato l'andamento del ritiro igrometrico condotto secondo la norma UNI 11307:2008. Il test è stato eseguito su tre travetti di dimensione 10 cm x 10 cm x 40 cm, scasserati 24 ore dopo il getto e successivamente mantenuti in un ambiente controllato con umidità relativa ambientale del 50%. La variazione di lunghezza è stata misurata utilizzando un comparatore digitale Borletti con precisione di 0.001 mm. Dopo una leggera espansione che mostra un picco 7 giorni dopo il getto, si nota che tutti i campioni analizzati mostrano un ritiro che si stabilizza dopo circa 30 giorni. Alla fine del test, dopo 90 giorni, il ritiro è compreso tra gli 0.02 e il 0.03%. Il ritiro complessivo del calcestruzzo prodotto con la miscela B risulta essere inferiore a quello della miscela A di riferimento. Questa diminuzione è dovuta, con molta probabilità, alla presenza dei trucioli d'acciaio.

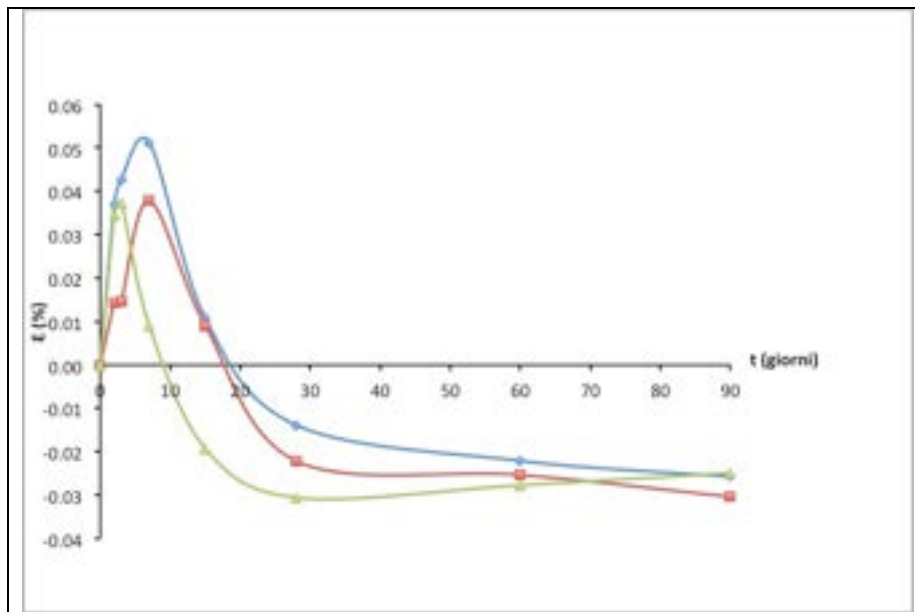


Figura 6 - Ritiro igrometrico misurato in accordo con la norma UNI 11307:2008.

2.2.3 Prove su meccaniche su calcestruzzo indurito

2.2.3.1 Prove meccaniche di compressione (UNI EN 12390-3) e misura del modulo elastico (UNI 6556)

Le prove di compressione sono state eseguite a 28 giorni con la macchina Metrocom (classe 1 e carico massimo 1000 kN). Per la misura degli spostamenti è stato utilizzato un trasduttore Typ:WA/100 mm della HBM (spostamento nominale 100 mm e sensibilità 80 mV/V). L'acquisizione dei dati è stata eseguita tramite una centralina di misura Spider 8, della HBM collegata ad un PC. Per le prove di compressione stati utilizzati 6 provini cilindrici (diametro 10 cm, altezza 20 cm), precedentemente rettificati, asciugati dall'umidità in eccesso sulle superfici, misurati e pesati in modo tale da determinarne le caratteristiche geometriche e di massa. Tutte le superfici portanti della macchina sono state pulite, e sono stati rimossi gli eventuali residui di particelle o altri materiali estranei. Ogni campione è stato opportunamente centrato e sottoposto a prova di compressione. La prova è stata eseguita in condizioni di controllo di carico, con un gradiente di carico compreso tra 1.5 e 2.1 kN/s.

Per la determinazione delle deformazioni per il calcolo del modulo elastico (UNI 6556) si è fatto uso di estensometri DD1, della HBM, (classe 0.1, $S_{max} \pm 2.5$ mm) con base di misura 50 mm.

Dai dati riportati in tabella 9 si può notare che le modifiche apportate alla miscela B rispetto alla A di riferimento non hanno modificato significativamente la resistenza su cilindro, lievemente diminuita a causa del più basso diametro massimo dell'aggregato, mentre il lieve aumento del modulo elastico è dovuto all'aggiunta dei trucioli di acciaio.

Tabella 9 – Risultati prove meccaniche.

	Mescola B
f_{cm} [MPa]	34 ± 2
E_m [GPa]	38 ± 3
Densità [kg/m ³]	2483 ± 22

2.2.4 Caratterizzazione Termica

2.2.4.1 Misure di stabilità termica

Diversi set di campioni di calcestruzzo sono stati sottoposti a trattamenti isotermi in aria a temperature diverse. E' stata utilizzata una muffola Nabertherm N 30/85 H, a quattro differenti temperature: 150°C, 250°C, 350°C, 450°C. La variazione di massa è stata misurata ogni 30 minuti per un totale di 4 ore, con una microbilancia Mettler AE 240 con una precisione di $\pm 10 \mu\text{g}$. Come si può notare in Figura 7, la perdita di massa aumenta con il passare del tempo a causa dei processi di disidratazione, che hanno luogo principalmente durante la prima ora di trattamento, raggiungendo l'equilibrio poche ore dopo. La perdita di massa aumenta all'aumentare della temperatura di trattamento, per la perdita di acqua adsorbita nella porosità e per la perdita dell'acqua legata chimicamente ai prodotti d'idratazione del cemento che è gradualmente rilasciata. Inoltre bisogna considerare che le fibre di nylon assorbono una piccola parte di acqua (circa il 13% in peso della loro massa) durante il confezionamento del calcestruzzo. Alla temperatura di 150°C, la perdita di massa iniziale dopo 1 ora e mezza, si attesta a circa -1.8%. Alla fine della misura, dopo 4 ore, la perdita finale risulta essere -2.0%. A temperature più elevate, le perdite variano in maniera simile, raggiungendo il massimo già dopo la prima mezz'ora di trattamento. Inoltre a temperature superiori i 150°C avviene il rammollimento delle fibre di nylon, la cristallizzazione ed infine la fusione. Da notare che non vi sono grosse differenze dopo 4 ore, se i campioni si trattano a 350°C o 450°C e la maggiore perdita di massa dei campioni suggerisce anche che a quella temperatura il calcestruzzo ha una maggiore permeabilità ai gas [11-16]. Tutti i campioni, alla fine delle 4 ore di trattamento non mostrano fenomeni di spalling.

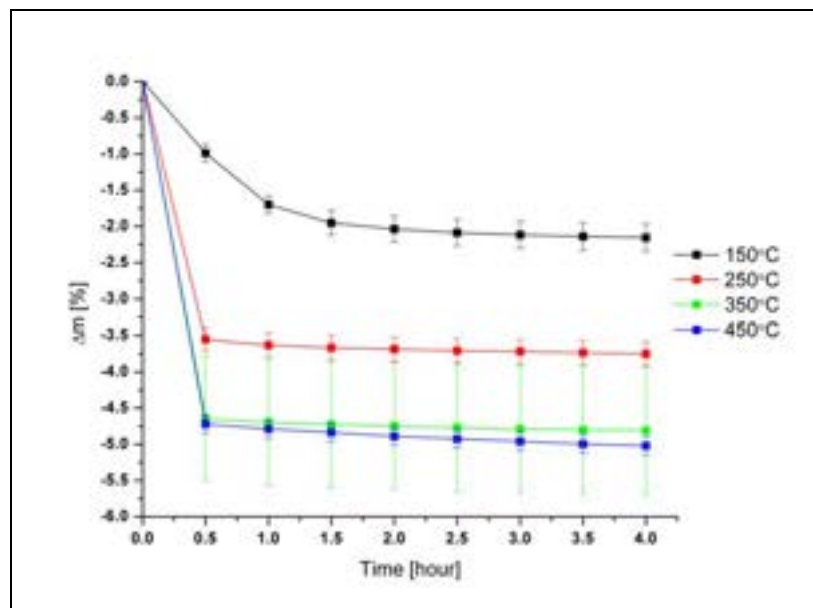


Figure 7 - Variazione percentuale di massa durante trattamento isotermi a diverse temperature.

2.2.4.2 Analisi termogravimetriche su aggregati e su calcestruzzo indurito.

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite utilizzando una TG/HT-DSC (Thermo-Gravimetry/High Temperature Differential Scanning Calorimetry) della SETARAM, che permette la simultanea misurazione della perdita di peso e del flusso di calore nel campione fino ad alta temperatura. Tutte le misure sono state eseguite con il seguente programma termico: da 25°C a 1000°C a 10°C/min in flusso di aria di 100 ml/min. Tutti i campioni sono stati macinati, per aumentare l'omogeneità e la rappresentatività delle piccole quantità inserite nei crogioli di allumina per la misura. In figura 8 sono riportati i risultati dell'analisi eseguita sulle tre frazioni di aggregato.

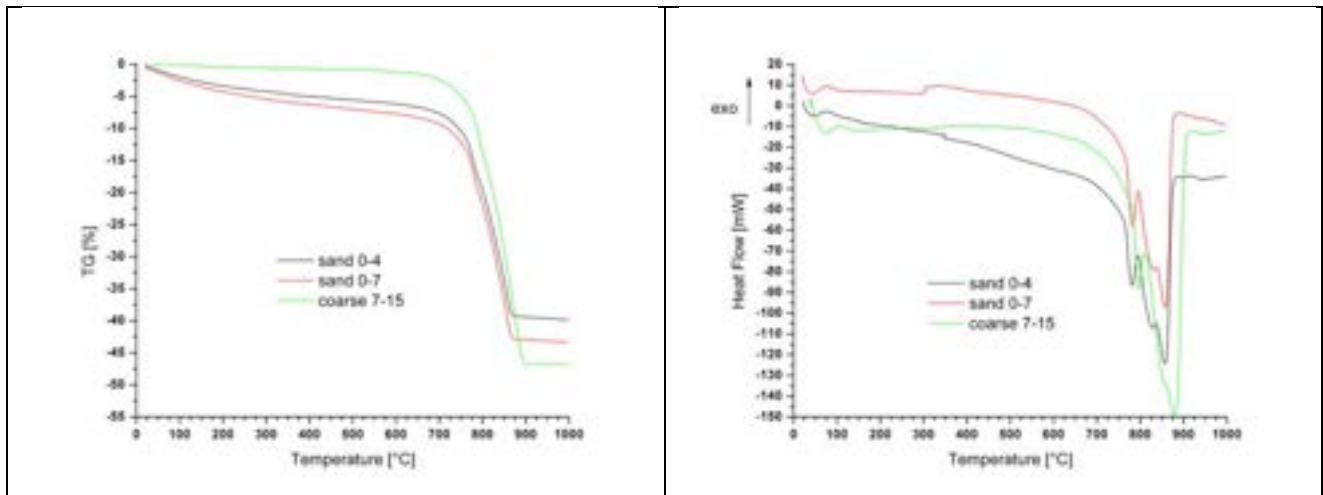


Figura 8 – Analisi termogravimetrica (a) ed analisi HT-DSC (b) sulle tre frazioni di inerte.

Per temperature inferiori a 500°C non avvengono eventi termici rilevanti ed all'aumentare della temperatura si registra la perdita di massa accompagnata da forte assorbimento di calore della tipica evoluzione di CO₂ della decomposizione delle varie forme carbonatiche, di cui sono costituiti gli aggregati, in particolare dolomite e calcite. Le curve DSC confermano l'assenza di quarzo: non ci sono i segnali della transizione tra quarzo α e quarzo β a 573°C.

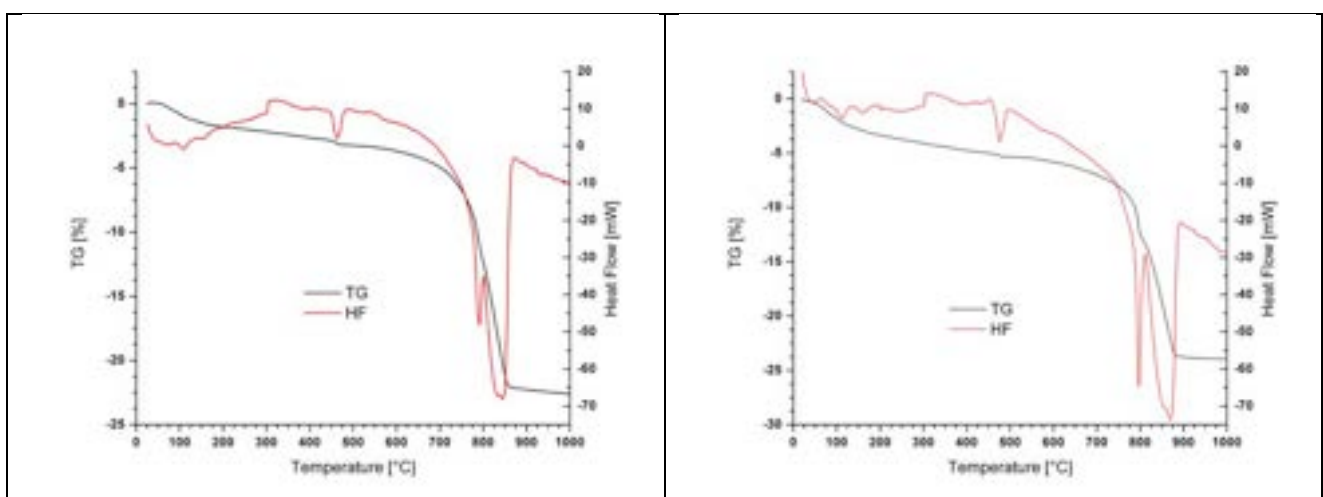


Figura 9 – Analisi TG- DSC sul calcestruzzo prodotto con miscela B. (a) zona interna del cilindro; (b) zona esterna.

Per quanto riguarda le curve TG del calcestruzzo con miscela B, riportate in figura 9 a e b, rispettivamente della parte più interna e di quella più esterna del cilindro, si osserva che al crescere della temperatura si ottiene una perdita di peso totale da 25°C a 1000°C, pari a 22% nella zona interna e circa 24 % nella zona

esterna. Quest'ultimo dato indica la buona omogeneità dei getti di calcestruzzo. In tabella 10 sono riportate le variazioni di massa attribuibili all'acqua libera, che spiegano anche le leggere differenze di perdita di massa totale.

L'andamento delle curve del flusso di calore mostra i quattro effetti endotermici caratteristici del calcestruzzo. Tra 25°C e 140°C si ha l'evaporazione dell'acqua assorbita nella porosità microscopica di calcestruzzo; da 140°C a 350°C si ha un effetto endotermico attribuito alla disidratazione del silicato idrato di calcio (C-S-H), dell'ettringite e dell'alluminato idrato di calcio. La temperatura alla quale queste componenti perdono l'acqua dipende dalla disponibilità del rapporto ossido di calce-ossido di silicio (CaO:SiO₂) nella matrice del cemento idratato. Il terzo effetto, con temperatura di picco tra 430°C e 460°C, corrisponde alla decomposizione dell'idrossido di calcio Ca(OH)₂ (portlandite) formatosi durante l'idratazione; il quarto e ultimo processo endotermico avviene attorno a 790°C e indica la de-carbonatazione delle varie forme cristalline di carbonato di calcio (CaCO₃), di cui sono costituiti gli aggregati.

Tabella 10 – Variazioni di massa fino a 150°C del calcestruzzo prodotto con mescola B, nella zona interna del cilindro e nella zona esterna.

Interno	T _{on,set} [°C]	T _{inflex} [°C]	T _{off,set} [°C]	Δm [%]
1	53.48	72.75	85.89	-0.648
2	90.11	104.32	144.28	-1.123
Esterno	T _{on,set} [°C]	T _{inflex} [°C]	T _{off,set} [°C]	Δm [%]
1	43.33	73.42	90.04	-1.501
2	93.67	107.38	127.11	-1.009

2.2.4.3 Misure di calore specifico

Un parametro importante per un dispositivo di accumulo dell'energia termica è la capacità termica. Le misure di calore specifico sono state eseguite mediante calorimetria a scansione differenziale ad alta temperatura (HT-DSC) utilizzando uno strumento DSC92 della SETARAM. Le analisi sono state eseguite in atmosfera inerte (in flusso di 100 ml/min di azoto) da 25°C a 350°C con una velocità di riscaldamento di 3°C/min.

In figura 10 è riportato l'andamento del calore specifico rispetto alla temperatura, durante due successive scansioni di riscaldamento fino a 350°C, risultato della media di 5 campioni. Le due curve rappresentano la variazione della capacità termica durante le prime due fasi di ricarica del sistema di accumulo. Come riportato da altri autori [2,3], il campione durante la prima scansione mostra un massimo a 100°C a causa dell'evaporazione dell'acqua adsorbita nella porosità. A differenza della prima scansione, la seconda mostra una curva con una pendenza nulla e valori leggermente più bassi. Infatti, i campioni non hanno perso solo l'acqua, ma anche una parte delle fibre polimeriche, che non possono più contribuire ad aumentare il calore specifico nella seconda scansione. Come si può notare i calcestruzzi prodotti con la mescola B possiedono un calore specifico di circa 0.80 J / g K dopo la prima scansione ed alla fine della seconda. Tutti e due i valori risultano essere maggiori rispetto alla miscela di riferimento A [25].

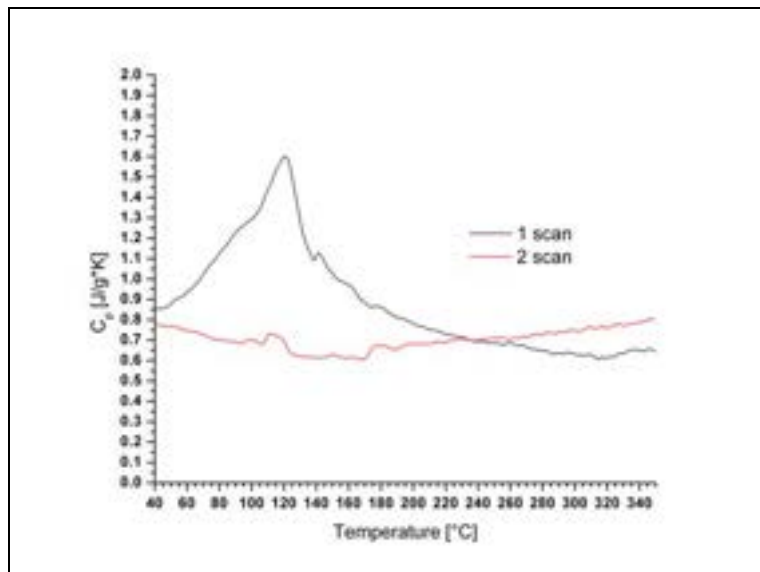


Figure 10 – Andamento del calore specifico in funzione della temperatura.

2.2.4.4 Misure di conducibilità termica

Le misure di conducibilità termica, sono state eseguite utilizzando un TPS 2500-S HotDisk a temperatura ambiente (25°C), prima e dopo un trattamento isoterico 300°C in aria di quattro ore. L'Hot Disk utilizza la tecnica del transient plane source (TPS) per misurare la conducibilità termica e coinvolge sensori piani costituiti da doppie spirali continue di nichel (Ni) racchiuse in un film di Kapton (film di poliimmide). Quando la corrente elettrica passa attraverso la spirale di nichel aumenta la temperatura del sensore, e il calore fluirà nel materiale con una velocità che dipende dalle proprietà di trasporto termico del materiale in esame. Il sensore (Hot n. 4922) ha un raggio di 14.6 mm ed è inserito tra due campioni di uguali dimensioni (diametro 10 cm, spessore 3 cm). La misura di conducibilità termica è il risultato della misurazione su tre campioni. Per ogni campione sono state effettuate 10 misurazioni in 3 punti diversi, vista anche eterogeneità del materiale in esame. Il tempo di attesa tra ogni misurazione è di 60 minuti, al fine di dissipare l'impulso termico imposto (potenza termica 0.8 W, tempo di misurazione 640s).

In tabella 11 sono riportati i valori di conducibilità termica misurata a temperatura ambiente, prima e dopo un trattamento termico a 300°C per 4 ore.

Tabella 11 – Conducibilità termica

	Prima del trattamento termico (W / m K)	Dopo il trattamento termico 300°C 4h (W / m K)
Mescola B	2.74 ± 0.11	2.13 ± 0.21

In tabella 12 sono riportati i valori di conducibilità termica misurati dopo i trattamenti isoterici riportati nel paragrafo 2.4.2.1. Si può facilmente notare come già dopo i 150°C, la conducibilità si riduce notevolmente, per la perdita dell'acqua libera e parzialmente di quella presente all'interno delle fibre.

Tabella 12 . Conducibilità termica dopo i trattamenti isoterici (2.2.4.1)

Campione	(W / m K)
TT 150C 4h	2.36 ± 0.31
TT 250C 4h	2.24 ± 0.27
TT 350C 4h	2.15 ± 0.11
TT 450C 4h	2.10 ± 0.09

2.2.4.5 Misure CTE

Per la valutazione del coefficiente di espansione termica lineare (CTE) è stato utilizzato un dilatometro SEIKO INSTRUMENT INC EXSTAR 6000 con probe in allumina. Il programma termico consisteva in un riscaldamento da 25 a 450 °C a 3 °C/min in aria.

In figura 12 è riportata la deformazione termica subita dal campione durante due successive scansioni. Si può notare che durante la prima scansione, la deformazione è più contenuta alle basse temperature. Questo è dovuto alla presenza delle fibre di nylon che assorbono parte della deformazione. Durante la seconda scansione, il loro contributo è nullo a causa del degrado. Il CTE dopo la prima scansione risulta essere $\alpha_{\text{calcestruzzo}} = 17.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

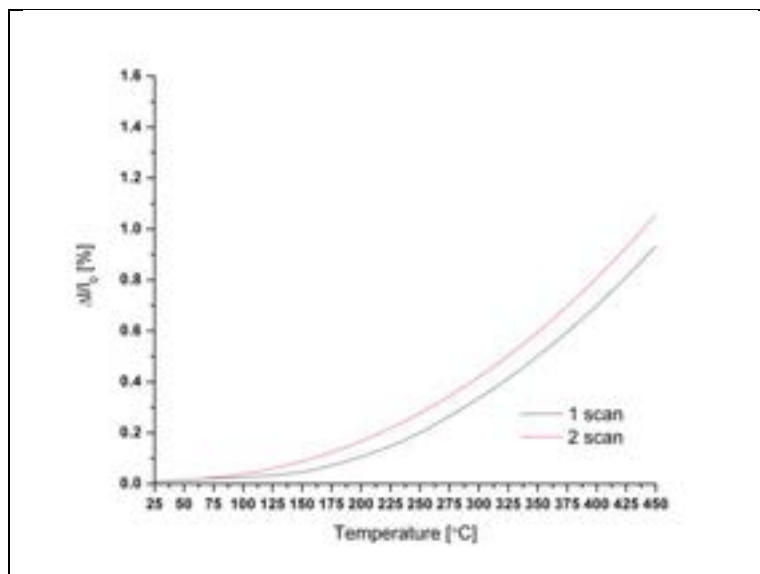


Figura 12 – Risultati della prova dilatometrica.

2.2.4.6 Misure di permeabilità ai gas

In Italia la prova per definire il coefficiente di permeabilità all'ossigeno di provini di calcestruzzo è disciplinata dalla normativa UNI 11164:2005 ("Calcestruzzo - Determinazione della permeabilità all'ossigeno"). Essa si basa sul metodo di Cembureau, il quale prevede l'applicazione di un gradiente di pressione tra due superfici parallele misurando poi il flusso di gas che attraversa il campione. La norma definisce il tipo di condizionamento al quale il provino può essere sottoposto, l'apparecchiatura (figura 13) necessaria per la prova e la procedura da seguire. Il flusso di fluidi comprimibili in un corpo microscopico in condizioni stazionarie è governato dalla relazione di Hagen-Poiseuille attraverso la quale si ottiene il coefficiente di permeabilità k :

$$k = \frac{2 \cdot Q \cdot p_0 \cdot H \cdot \eta}{A \cdot (p^2 - p_a^2)}$$

Dove:

A: area della sezione trasversale del provino;

H: altezza del provino;

η : viscosità dinamica del fluido alla temperatura di prova;

Q: portata del gas;

p_a : pressione atmosferica;

p: pressione di immissione del gas.

Per ogni campione, il valore del coefficiente di permeabilità specifica (k) è stato calcolato come la media di cinque misurazioni variando la pressione di ingresso da 129 kPa a 169 kPa con un incremento di passo 10 kPa.



Figura 13 – Cella per la misurazione della permeabilità ai gas.

In tabella 13 sono riportati i valori di permeabilità all'aria dei campioni preparati con la miscela B. Si nota chiaramente che il trattamento termico ha aumentato il valore di k, dovuto all'aumento di porosità lasciato dalle fibre di nylon dopo il loro rammollimento, scorrimento ed infine degradazione termica.

Tabella 13 – Valori di permeabilità della miscela B

	Prima del trattamento termico (10^{-16} m^2)	Dopo il trattamento termico 300°C 4h (10^{-16} m^2)
Miscela B	4.0 ± 0.3	426 ± 71

2.2.5 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

Le analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) sono state eseguite su campioni inglobati in resina e lucidati fino alla carta 4000. E' stato utilizzato un microscopio della Phillips modello XL-30 con analizzatore EDXA (Energy Dispersive X-ray Analysis).

In figura 14 sono riportate le micrografie a vari ingrandimenti del calcestruzzo prodotto dopo una stagionatura umida di 28 giorni. Dalla micrografia a più bassi ingrandimenti (25x) si può notare come le fibre di nylon sono distribuite in maniera casuale ed omogenea in tutto il campione.

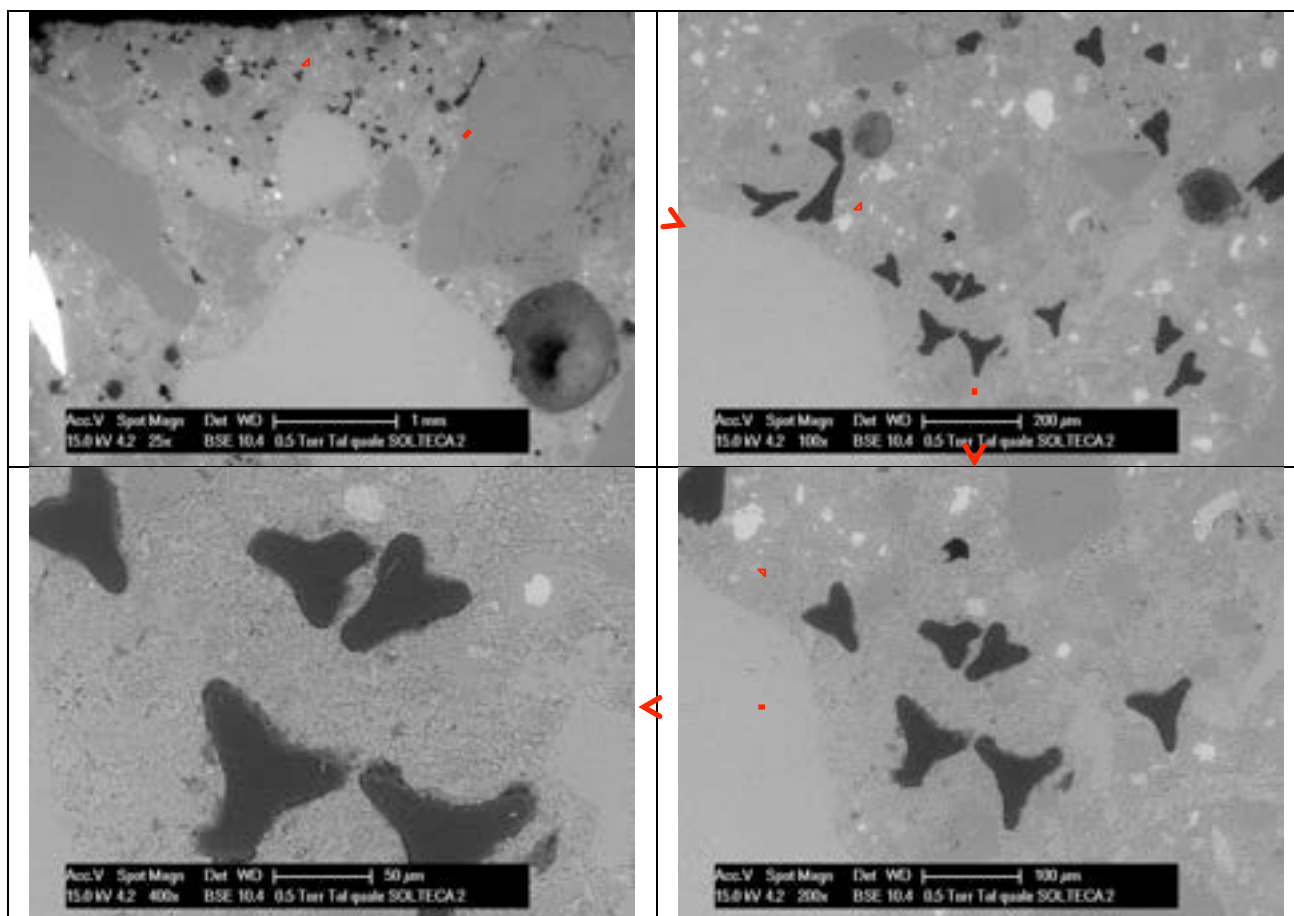


Figura 14 – Micrografie a ingrandimenti crescenti del calcestruzzo preparato con la miscela B.

Per poter visualizzare al meglio le fibre di nylon è stata analizzata una zona priva di trucioli metallici, la cui presenza crea un forte contrasto nelle immagini SEM. In figure 15 sono riportate le micrografie relative ad una zona contenente trucioli metallici.

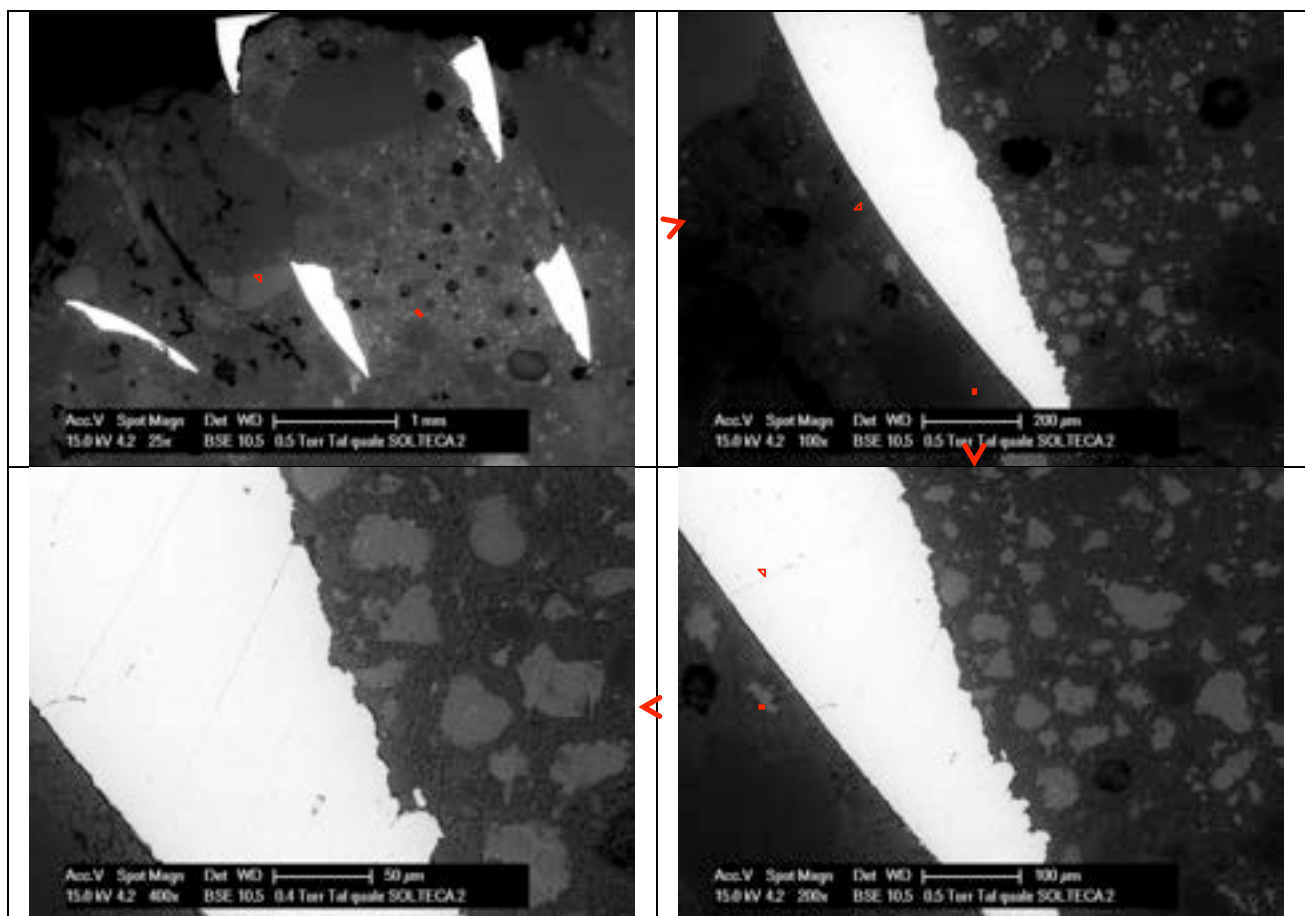


Figura 15 – Micrografie a ingrandimenti crescenti del calcestruzzo preparato con la miscela B.

Si può notare chiaramente, che anche i trucioli metallici sono distribuiti in maniera omogenea. Vi è anche una perfetta adesione tra la matrice cementizia e la superficie metallica, necessaria per un ottimo trasferimento dei carichi sia meccanici sia termici. I risultati della microanalisi EDXA, eseguita su una porzione di calcestruzzo, sono riportati in tabella 14: sono presenti i tipici elementi costituenti il calcestruzzo.

Tabella 14 – Risultati analisi EDXA

Elemento	Wt %	At %
Na K	1.03	1.57
Mg K	6.66	9.61
Al K	5.52	7.17
Si K	18.03	22.53
S K	1.57	1.72
K K	0.87	0.78
Ca K	60.39	3.73
Fe K	5.93	3.73

In seguito, sono stati analizzati i campioni prodotti con la miscela B dopo un trattamento termico a 250°C per 4 ore. Anche in questo caso per ovviare a problemi tecnici di acquisizione delle immagini si è preferito analizzare la superficie dei campioni in due zone diverse, senza o con la presenza dei trucioli metallici. In figura 16 sono riportate le micrografie del campione di calcestruzzo in una zona senza trucioli metallici. Si può notare come il calcestruzzo rimane compatto, e che non sono presenti evidenti prove di un danneggiamento. Le fibre di nylon sono ancora presenti all'interno della matrice, ma mostrano un inizio di degrado: si può notare una riduzione della sezione dalla presenza di spazio libero attorno alla fibra stessa.

Si può notare, soprattutto nell'immagine a 100x che l'avanzamento di alcune cricche è stato bloccato alla presenza di una fibra.

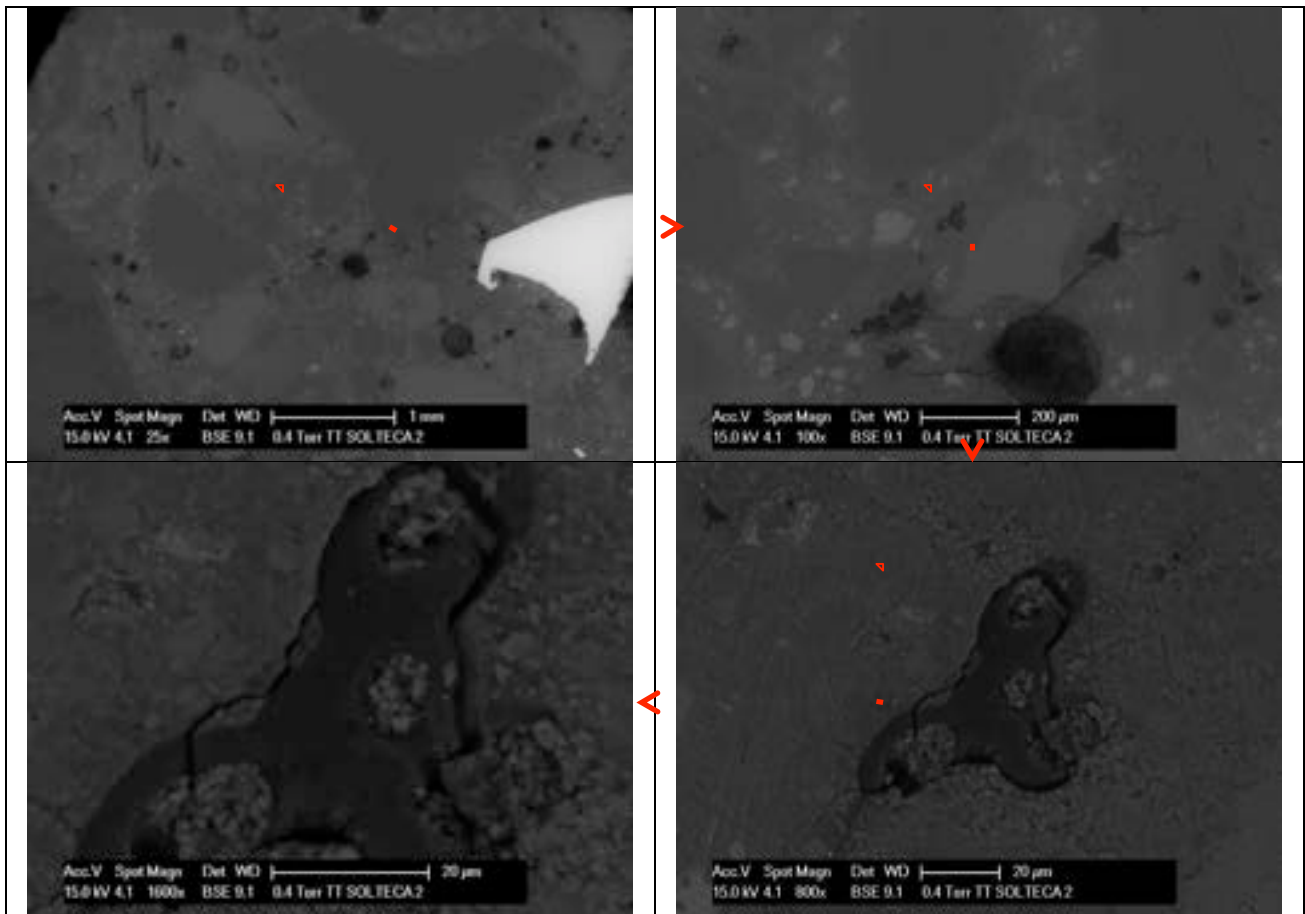


Figura 16 – Micrografie a ingrandimenti crescenti del calcestruzzo preparato con la miscela B dopo il trattamento is termico a 250°C per 4 ore. Zona contenente fibre di nylon.

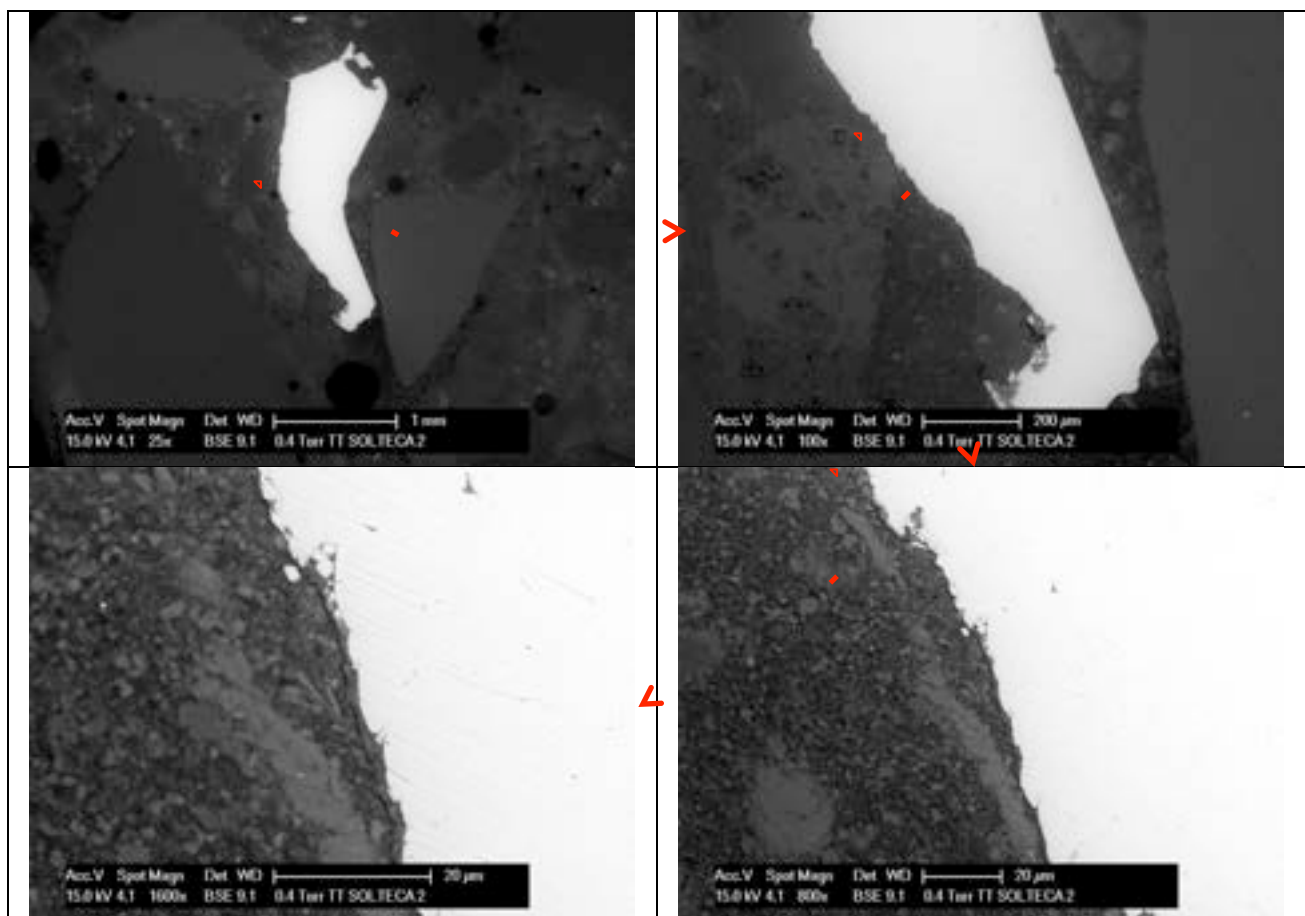


Figura 17 – Micrografie a ingrandimenti crescenti del calcestruzzo preparato con la miscela B dopo il trattamento isoteramico a 250°C per 4 ore. Zona contenente truciolo metallico

Ulteriori importanti informazioni si possono ottenere dalla figura 17, dove sono riportate le micrografie relative ad una zona con la presenza di trucioli metallici: non vi sono gravi segni di distacco tra metallo e matrice cementizia dopo un trattamento termico, indice di una buona compatibilità dei vari elementi costitutivi in calcestruzzo.

2.3 Rilievo del grado di danneggiamento di provini ed elementi di accumulo trattati termicamente

In questa sezione si riportano le indagini eseguite sugli elementi di accumulo prodotti in precedenza con la miscela A, dopo la campagna sperimentale di ciclaggio termico. In figura 18 sono riportati lo stato dell'elemento 4 dopo la campagna sperimentale e si può notare la presenza di alcune cricche sulla superficie esterna del provino (figura 18a, 18b, 18c) soprattutto sul lembo teso. Dopo aver selezionato una porzione dell'elemento contenente alcune cricche, si è proceduto al taglio per prelevare alcuni campioni (Figura 18d, 18e).



Figura 18 – Immagini riguardanti l’elemento 4 dopo la campagna sperimentale.

Come si può notare chiaramente dalla figura 18f, le cricche presenti sulla superficie del campione proseguono verso l’interno fino a raggiungere la tubazione di acciaio. Un particolare molto importante da non trascurare è che le cricche rimangono sempre ortogonali all’asse principale dell’elemento, e così non vanno a compromettere la trasmissione del calore dalla parte interna alla parte esterna. Dall’analisi dell’elemento tagliato si è notato che dopo il ciclaggio termico vi è ancora perfetta aderenza tra il tubo e il calcestruzzo circostante. In un secondo momento si è stata eseguita un’analisi dettagliata al microscopio elettronico a scansione di una porzione di calcestruzzo (Figura 18g) prelevata dall’elemento. E’ stato analizzato sia il campione inglobato e lucidato, sia la superficie di frattura della parte interna a contatto con il tubo e della parte esterna verso la superficie.

In figura 19 sono riportate le micrografie a vari ingrandimenti della parte esterna. Si può notare la presenza delle fibre di nylon 66, distribuite in maniera uniforme. La parte esterna non ha raggiunto temperature tali da degradare completamente le fibre.

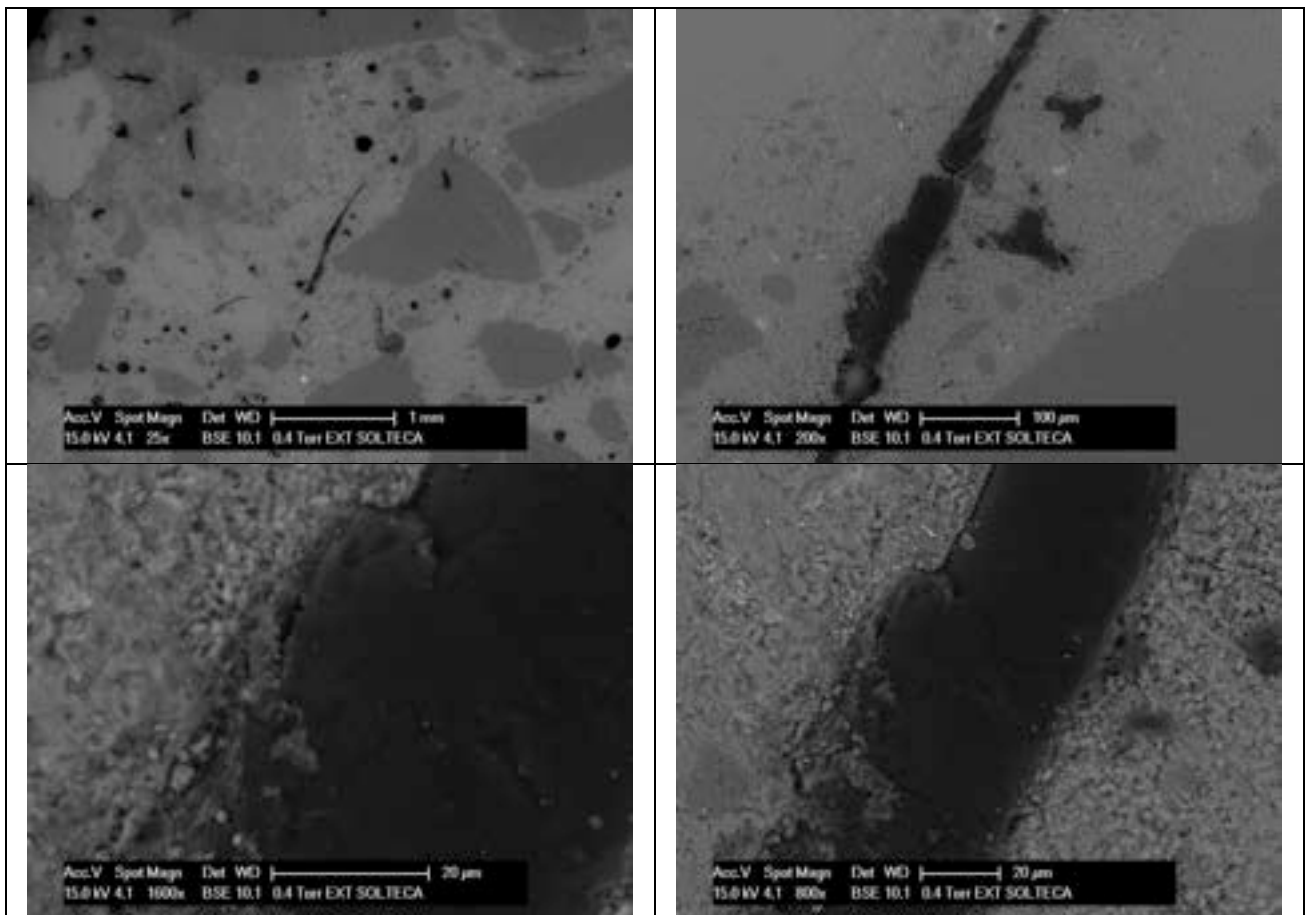


Figura 19 – Micrografie a ingrandimenti crescenti del calcestruzzo dopo la campagna sperimentale. Zona esterna della sezione.

Andando ad analizzare la parte interna del campione (figura 20) si può notare la posizione originaria delle fibre, le quali sono parzialmente degradate come si può notare dall'immagine ad alti ingrandimenti, dove è presente il residuo della fibra.

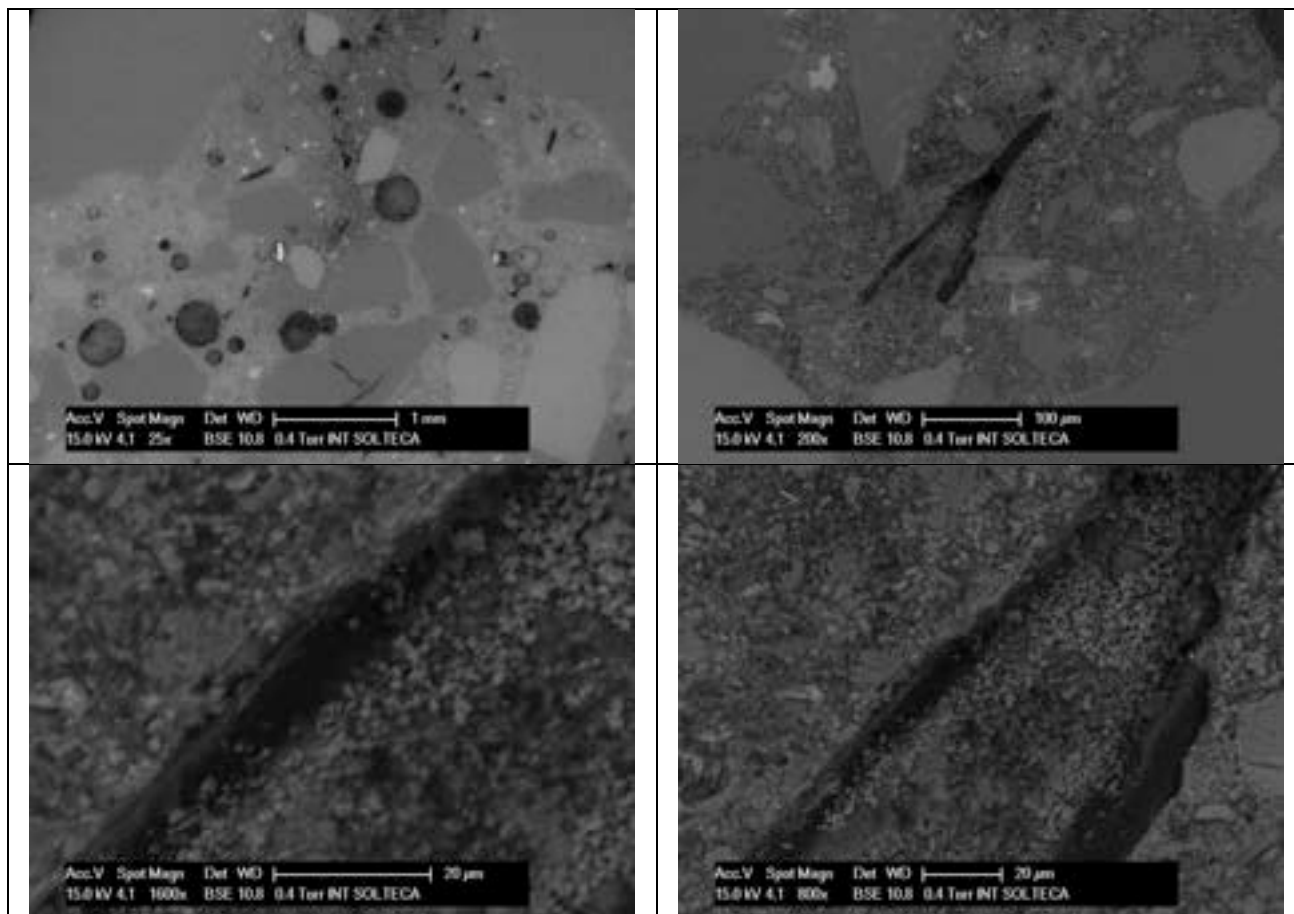


Figura 20 – Micrografie a ingrandimenti crescenti del calcestruzzo dopo la campagna sperimentale. Zona interna della sezione.

Passando ora ad osservare le rispettive superfici di frattura, si può notare come nella parte esterna (figura 21) sono presenti chiaramente ancora delle fibre. Quest'ultime appaiono danneggiate dagli sforzi generati dalla propagazione della cricca, a cui si oppongono le fibre stesse.

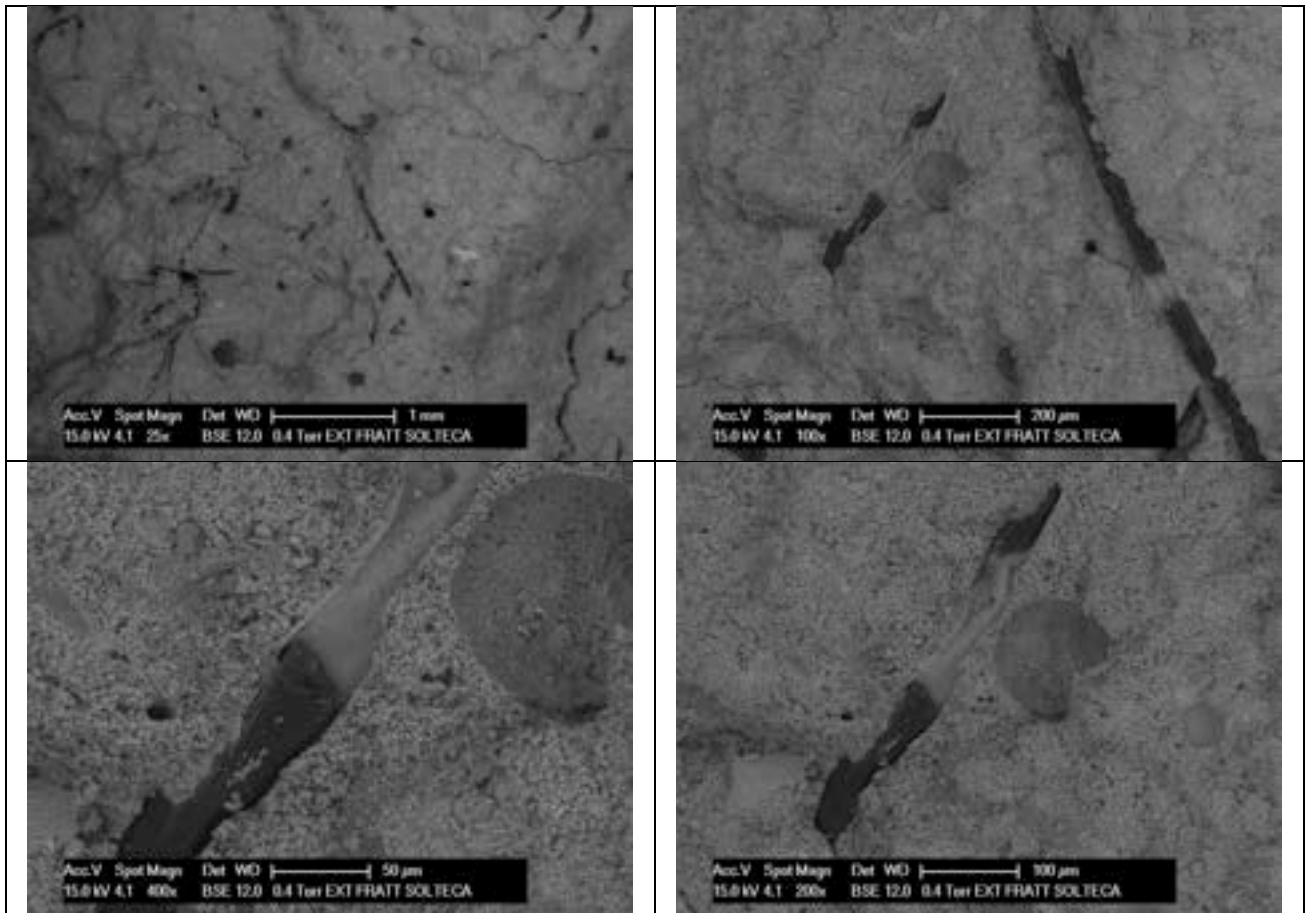


Figura 21 – Micrografie della superficie di frattura a ingrandimenti crescenti del calcestruzzo dopo la campagna sperimentale. Zona esterna della sezione.

Spostandosi verso l'interno (figura 22) si può notare che gran parte delle fibre hanno modificato la forma originale a causa del rammollimento, fusione e degradazione, lasciando una certa porosità. L'iniziale via di fuga per i prodotti di decomposizione è rappresentata dalla stessa cricca.

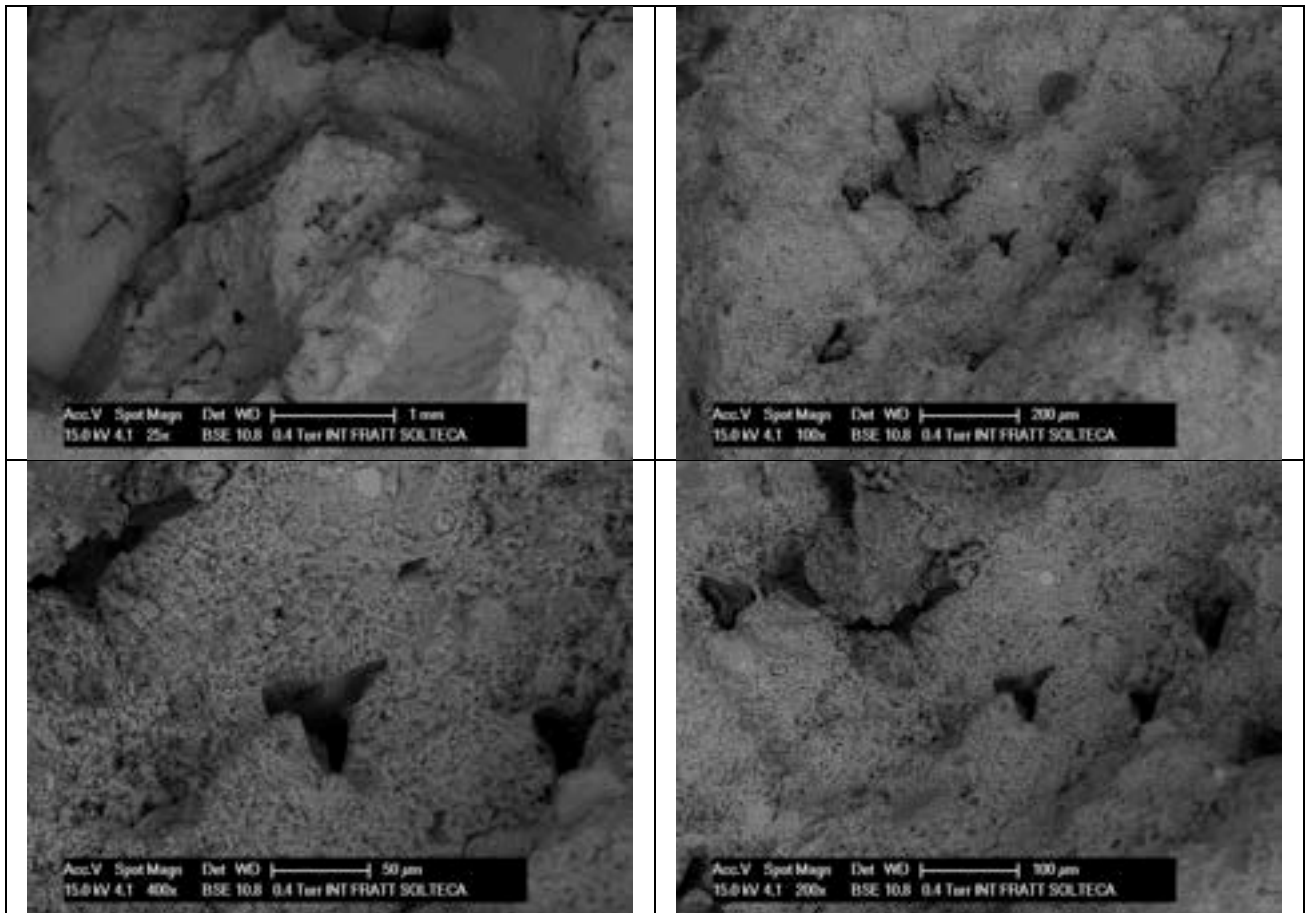


Figura 22 – Micrografie della superficie di frattura a ingrandimenti crescenti del calcestruzzo dopo la campagna sperimentale. Zona interna della sezione.

Per valutare il grado di danneggiamento del calcestruzzo sono state eseguite delle analisi termogravimetriche e di calore specifico. In figura 23 è riportata la misura del calore specifico del calcestruzzo in esame. Si può notare l'assenza del picco relativo all'acqua libera tra i 90 e i 140°C. I valori ottenuti sono in accordo con quelli riportati nel paragrafo riguardante la descrizione della miscela di riferimento A [25]. I valori ottenuti dopo il ciclaggio termico sono in linea con quelli ottenuti dopo due scansioni successive della miscela A dopo i 28 giorni di stagionatura.

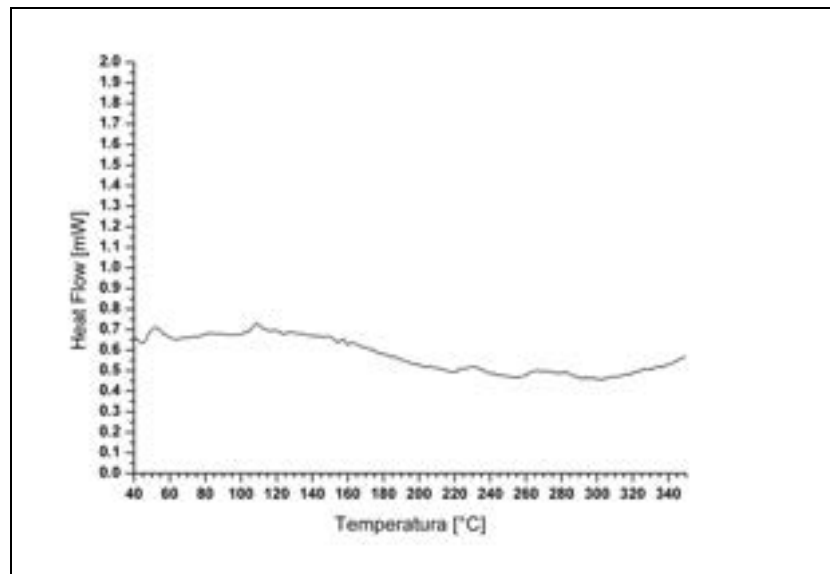


Figura 23 –Misurazione del calore specifico del calcestruzzo dopo la campagna sperimentale.

In figura 24 è riportata l'analisi TG-DSC e si può chiaramente notare il classico termogramma di un calcestruzzo sano, per la presenza del picco della portlandite.

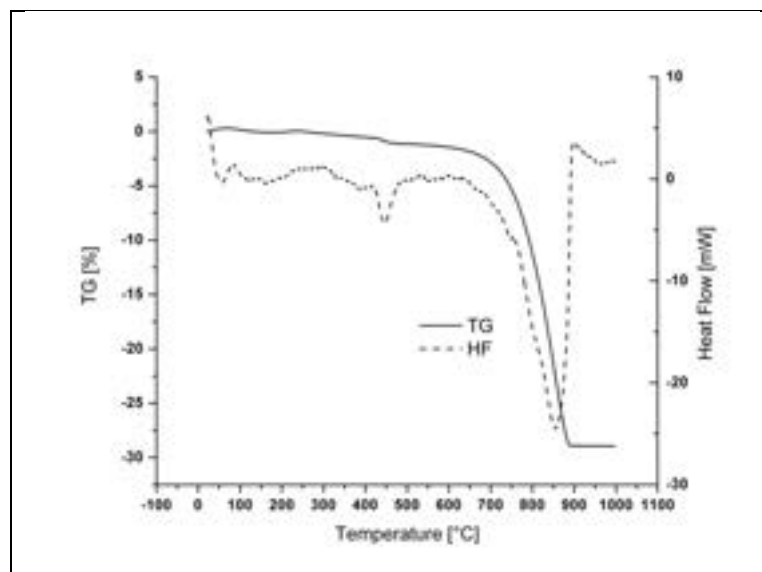


Figura 24 –Analisi TG-DSC calcestruzzo dopo la campagna sperimentale.

La misura di permeabilità eseguita prima e dopo il trattamento termico darebbe una buona indicazione dello stato di degradazione. Purtroppo, data la dimensione e la forma dell'elemento in osservazione, non è stato possibile realizzare gli opportuni campioni per eseguire le prove di permeabilità e di misura della conducibilità termica.

3 Conclusioni

Partendo dai risultati ottenuti in un precedente lavoro, è stato messo a punto un nuovo calcestruzzo innovativo con il fine di aumentare le caratteristiche principali per il funzionamento di un modulo di accumulo termico: conducibilità termica e calore specifico. La scelta di usare componenti semplici, economici, di facile reperibilità sul territorio e di nessuna pericolosità candida questa miscela a trovare un'applicazione industriale. E' stato ottenuto un ottimo calcestruzzo con un rapporto a/c = 0.35 utilizzando

cemento portland al calcare (CEM II 42.5 R – A/LL), aggregato di tipo dolomitico, fibre di nylon e una carica metallica.

L'utilizzo di quest'ultima, trucioli di acciaio di riciclo, ha portato molteplici benefici. Le proprietà meccaniche, come la resistenza a compressione e il modulo elastico, non hanno subito una sostanziale modifica. Al contrario le proprietà termiche si sono spostate nella direzione richiesta da questa collaborazione.

La conducibilità termica ha mostrato l'atteso forte incremento, arrivando a valori di 2.74 W / m K a temperatura ambiente e di 2.13 W / m K dopo aver subito un trattamento termico a 300°C per 4 ore. Il calore specifico è passato dagli 0.5-0.6 J / g K della miscela A di riferimento a valori di circa 0.80 J / g K per la nuova miscela B. Il calcestruzzo innovativo è stabile durante vari trattamenti isotermitici ad alta temperatura (fino a 450°C), senza mostrare fenomeni di spalling. Il coefficiente di dilatazione termica lineare è paragonabile a quello di un acciaio inossidabile usato per la costruzione dello scambiatore di calore. Da questi risultati si evince che è possibile utilizzare questo calcestruzzo per la preparazione di elementi di accumulo termico (TES) per applicazioni su larga scala. L'utilizzo delle fibre di nylon mostra un limitato ritiro igrometrico, e questo è sempre utile perché coincide con una più limitata formazione di micro-fessure nella pasta di cemento e crea un materiale più durevole. Le analisi al microscopio elettronico hanno mostrato una buona compatibilità delle fibre di nylon e i trucioli metallici con il calcestruzzo e non mostrano rilevanti segni di degrado dopo un trattamento termico a 250°C.

Inoltre le modifiche introdotte nella miscela B sono compatibili con l'industrializzazione del processo produttivo per vibro-compattazione, del tutto simile a quello attualmente utilizzato nella produzione di tubazioni in CLS.

Infine è stato valutato il grado di danneggiamento di un modulo di accumulo, prodotto con la miscela di riferimento A e già testato ciclicamente presso ENEA a temperature di circa 240°C. Le cricche presenti in superficie si propagano anche verso l'interno, rimanendo sempre ortogonali all'asse principale dell'elemento non modificando i processi di trasporto dell'energia termica. Il calcestruzzo rimane adeso alla tubazione in acciaio grazie ai simili coefficienti di dilatazione termica lineare. Uno sviluppo futuro per questo lavoro è la valutazione del danneggiamento subito durante la campagna sperimentale dagli Elementi 1 e 4 preparati con la miscela B, descritta in questo studio. Un nuovo sviluppo della ricerca va nella direzione di aumentare ancora la capacità di accumulo termico attraverso un'altra modifica della miscela. A tal proposito l'aggiunta di materiali che assorbano calore attivando trasformazioni di fase in grado di assorbire calore latente, potrebbe accrescere anche di molto il calore accumulato complessivamente nell'elemento in calcestruzzo. Esistono diversi materiali che cambiano fase (PCM, Phase Change Materials) in intervalli di temperature compatibili con quello di interesse in tale studio, così come compatibili con l'ambiente basico della miscela di calcestruzzo ed con le tecnologie di produzione attuali.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] A. Glück, R. Tamme, H. Kalfa, C. Streuber, "Investigation of high-temperature storage materials in a technical-scale test facility", *Sol Energ Mater*, v. 24 (1991), pp. 240-248.
- [2] D. Laing, C. Bahl, T. Bauer, M. Fiss, N. Breidenbach, M. Hempel. "Thermal energy storage for solar thermal power plants", *Proceeding IEEE* (2012), vol. 100, pp. 516-524.
- [3] D. Laing, C. Bahl, T. Bauer, D. Lehmann, W.D. Steinmann, "Thermal energy storage for direct steam generation", *Sol Energ*, v. 85 (2011), pp. 627-633.
- [4] A. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. Lazaro, P. Dolado, B. Zalba, L.F. Cabeza, "State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 1 - Concepts, materials and modellization", *Renew Sustain Energ Rev*, v. 14 (2010), pp. 31-55.

- [5] M. Medrano, A. Gil, I. Martorell, X. Potau, L.F. Cabeza, "State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2 - Case studies", *Renew Sustain Energy Rev*, v. 14 (2010), pp. 56–72.
- [6] D.R. Flynn, "Response of high performance concrete to fire conditions: review of thermal property data and measurement techniques", U.S. Department of Commerce, technology Administration, National Institute of Standards and Technology, 1999.
- [7] F. Bai, C. Xu, "Performance analysis of a two-stage thermal energy storage system using concrete and steam accumulator", *Appl Therm Eng*, v.31 (2011), pp. 2764-2771.
- [8] A.L. Fernandez, M. Martinez, M. Segarra, I. Martorell, L.F. Cabeza, "Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage" *Sol Energy Mater Sol Cell*, v. 94 (2010); pp. 1723-1729.
- [9] D.E. Laing, W.D. Steinmann, R. Tamme, C. Richterm, "Concrete thermal storage for parabolic trough power plants", *Sol Energy*, v. 80 (2006), pp. 1283-1289.
- [10] X. Fu, D.D.L. Chung, "Effects of silica fume, latex, methylcellulose, and carbon fibres on the thermal conductivity and specific heat of cement paste", *Cement Concr Res*, v. 12 (1997), pp. 1799-1804.
- [11] R. Tamme, D. Laing, W.D. Steinmann, "Advanced thermal energy storage technology for parabolic trough" *International solar energy conference*. (2003), pp. 563-571.
- [12] G.A. Khoury. "Effect of fire on concrete and concrete structures", *Prog Struct Eng Mater*, v. 2 (2000), pp. 429-447.
- [13] S.O. Santos, J.P.C. Rodrigues, R. Toledo, R.V. Velasco, "Compressive behaviour at High Temperatures of Fibre Reinforced Concretes", *Acta Polytechnica*, v. 49 (2009), pp. 29-33.
- [14] B.X. Li, M.X. Chen, F. Cheng, L.P. Liu, "The mechanical properties of polypropylene fibre-reinforced concrete", *J Wuhan Univ Technol*, v. 19 (2004), pp. 68-71.
- [15] S. Altoubat, A. Yazdanbakhsh, K.A. Rieder, "Shear behaviour of macro-synthetic fibre-reinforced concrete beams without stirrups", *ACI Mater J*, v. 106 (2009), pp. 381-389.
- [16] M. Nili, V. Afroughsabet, "The effects of silica fume and polypropylene fibres on the impact resistance and mechanical properties of concrete", *Construct Build Mater*, v. 24 (2010), pp. 927-933.
- [17] G.D. Manolis, P.J. Gareis, A.D. Tsonos, J.A. Neal, "Dynamic properties of polypropylene fibre-reinforced concrete slabs", *Cement Concr Compos*, v. 19 (1997), pp. 341-349.
- [18] Z. Bayasi, M.A. Dhaheri, "Effect to exposure to elevated temperature on polypropylene fiber-reinforced concrete", *ACI Mater J*, v. 99 (2002), pp. 22-26.
- [19] M.L. Allan, L.E. Kukacka. "Permeability and microstructure of plain and polypropylene fibre reinforced grouts", *Cement Concr Res*, v. 24 (1994), pp. 671-681.
- [20] Z. Bayasi, J. Zeng, "Properties of polypropylene fiber reinforced concrete", *ACI Mater J*, v. 90 (1993), pp. 605-610.
- [21] S. Mindess, G. Vondran, "Properties of concrete reinforced with fibrillated polypropylene

fibres under impact loading”, *Cement Concr Res*, v. 18 (1988), pp. 109-115.

[22] S.P. Yap, U.J. Alengaram, M.Z. Jumaat, “Enhancement of mechanical properties in polypropylene and nylon fibre reinforced oil palm shell concrete”, *Mater Des*, v. 49 (2013), pp. 1034–1041.

[23] O. Karahan, C.D. Atis, “The durability properties of polypropylene fiber reinforced fly ash concrete”, *Mater Des*, v. 32 (2011), pp. 1044–1049.

[24] S. Furlan, J.B. de Hanai, “Shear behaviour of fibre reinforced concrete beams”, *Cement Concr Compos*, v. 19 (1997), pp. 359-366.

[25] O.B. Ozger, F. Girardi, G.M. Giannuzzi, V.A. Salomoni, C.E. Majorana, L. Fambri, N. Baldassino, R. Di Maggio, “Effect of nylon fibres on mechanical and thermal properties of hardened concrete for energy storage systems”, *Mater Des*, v. 51 (2013), pp. 989–997.

5 Abbreviazioni ed acronimi

CSP - centrali elettriche a concentrazione solare

TES - thermal energy storage

HTF - fluido termovettore

DSC – Calorimetria a scansione differenziale

SEM – Microscopia elettronica a scansione

TG – Termo gravimetria

C-S-H – Silicati idrati di calcio

TPS – transien plane source

EDXA - Energy Dispersive X-ray Analysis

PCM - Phase Change Materials

Curriculum Vitae del Gruppo di Ricerca

Fabrizio Girardi (1978) è laureato in Ingegneria dei Materiali all'Università degli Studi di Trento, presso la quale ha conseguito nel 2009 il titolo di Dottore di Ricerca in Ingegneria dei Materiali. Dal 2009 al 2012 ha lavorato presso il Dipartimento di Ingegneria dei Materiali (DIMTI), e poi dal 2013 nel Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e Meccanica (DICAM) come assegnista su vari progetti di ricerca:

- Progetto dal titolo “Nanostructured metal oxide and inorganic-organic hybrid coatings for cellulose and lignin (paper and wood) for preservation against fungi and chemical attack and as flame retardant “ presso il DIMTI, 2009-2011;

- Progetto dal titolo “Conceptual study and testing of new concretes for thermal storage system” presso il DICAM, 2011-2014.

I suoi principali interessi di ricerca riguardano l'analisi dei materiali, in special modo il degrado del calcestruzzo in ambienti fortemente aggressivi. Negli ultimi anni la sua attività di ricerca ha riguardato lo studio delle proprietà termiche dei materiali, con particolare attenzione all'uso del calcestruzzo per la costruzione di elementi di accumulo di energia termica e sulla produzione di celle fotovoltaiche in CZTS (Copper-Zinc-Tin-Sulphide). Dal 2005 è esercitatore presso il corso di “Materiali innovativi per l'ingegneria civile” e di “Tecnologia dei materiali”. Nel corso degli anni ha supervisionato la stesura di circa 40 tesi di laurea su argomenti attinenti la propria ricerca.

Rosa Di Maggio (1960) si è laureata in Chimica presso l'Università di Bari. È diventata ricercatrice presso l'Università di Trento nel 1988 e dal 2006 è professore associato nel settore scientifico ING-IND/22 (09 D1) Scienza e Tecnologia dei Materiali. Ha ricevuto a Gennaio 2014 l'abilitazione a professore ordinario nello stesso settore. È membro del Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e Meccanica (DICAM) dell'Università di Trento. È membro del consiglio della Scuola di Dottorato dello stesso dipartimento.

È attualmente docente dei corsi di Tecnologia dei Materiali, Materiali Innovativi per l'Ingegneria Civile, Cementi e Calcestruzzi, Ciclo dei Materiali per gli studenti di Ingegneria Civile ed Ambientale. È stata responsabile di molti progetti di ricerca con partner industriali ed istituzionali. Considerando per brevità solo quelli a partire dal 2008, sono sotto elencati i principali:

ASSOBETON, "Study of the mechanisms of concrete's degradation in sulphate rich environment" 2003-2009, 120000 euro;

UNITN "Energia", "Development of structural concrete with the use of post-consume polyamide fibers and waste debris" 2008-2009, 80000 euro;

PAT "CENACOLI", "Nanostructured metal oxide and inorganic-organic hybrid coatings for cellulose and lignin (paper and wood) for preservation against fungi and chemical attack and as flame retardant", 2008-2012, 300000 euro;

CARITRO Foundation "SolTeCa", "Development of Low-Medium temperatures Thermal Energy Storage unit by using concrete", 2011-2013, 70000 euro.

È reviewer di molti giornali scientifici tra cui abitualmente: Cement and Concrete Composites, European Journal of Environmental and Civil Engineering, Materials and Design, Journal of Hydrogen Energy, Journal of Sol-Gel Science and Technology, European Polymer Journal, Journal of Applied Polymer Science, Chemistry of Materials, Surface and Coating Technology, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Journal of Non-Crystalline Solids,

Affiliazioni presenti e passate

Membro del Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e tecnologia dei Materiali (INSTM)

Membro dell' International Sol-Gel Society (ISGS)

Membro dello Scientific Committee for Sustainable Buildings of Scientific and Technological District of Provincia Autonoma di Trento, 2007-2010

Membro del Consiglio di Amministrazione dell'Università di Trento, 2003 - 2005

Membro del Master Committee on " Energy and Sustainable Buildings" of University of Trento, 2007-2008

Consulente della Provincia Autonoma di Trento come Revisore di Proposte di ricerca soggette a finanziamento pubblico.

Brevetti:

Di Maggio R., Vaghini A., Magnesiac Cement Foam I I, PC2000A000025 2000

Di Maggio R. Migliaresi C. Franchini M. Guerrini G., Poli S., MDF cement compositions with improved impact strength, WO 96/01234 1996

Principali interessi di ricerca

Cements and concretes: degradation and thermo-mechanical properties.

Advanced materials for direct energy conversion technology.

Sol-gel synthesis of materials for thin-film photovoltaic cells

Sol-gel synthesis of materials for proton conductive membranes.

Macromolecular organic inorganic materials for anionic conductive membranes.

Thin films against metal corrosion.

Crediti Scientifici

Ha pubblicato oltre 100 lavori, di cui più di 60 in riviste scientifiche peer-reviewed o come parti di libro; ISI index 44; Scopus index 50; lavori pubblicati in riviste internazionali negli anni 2002-2012 e presenti nei

database accreditati ISI o Scopus: 30; Contemporary H-index>9; H-index 13; mean citation index number (total citations/academic career length): ISI 19.39 SCOPUS 19.44

Principali pubblicazioni del gruppo di ricerca nel periodo 2008-2014:

- V. A. Salomoni, C. E. Majorana, G. M. Giannuzzi, A. Miliozzi , R. Di Maggio, F. Girardi, D. Mele, M. Lucentini (2014) Thermal storage of sensible heat using concrete modules in solar power plants, *SOLAR ENERGY* 103, 303–315
- F. Girardi, E. Cappelletto, J. Sandak, G. Bochicchio, B. Tessadri, S. Palanti, E. Feci, R. Di Maggio (2014) Hybrid organic–inorganic materials as coatings for protecting wood, *PROGRESS IN ORGANIC COATINGS*, 77, 449–457
- P.Fermo, G. Ischia, R. Di Maggio, A. Pedrotti, E. Zanoni , S. Gialanella (2013) Microstructural and thermal characterization of neolithic ceramics, *APPLIED PHYSICS A: MATERIALS SCIENCE AND PROCESSING*, DOI: 10.1007/s00339-013-7752-x
- O.B. Ozger, F. Girardi , G.M. Giannuzzi, V.A. Salomoni, C.E. Majorana, L. Fambri, N. Baldassino, R. Di Maggio (2013). Effect of nylon fibres on mechanical and thermal properties of hardened concrete for energy storage systems. *MATERIALS AND DESIGN* 51, 989–997
- V. A. Salomoni, C. E. Majorana, G. M. Giannuzzi, R. Di Maggio, F. Girardi, D. Mele and M. Lucentini, (2013) “Conceptual Study of a Thermal Storage Module for Solar Power Plants with Parabolic Trough Concentrators” in “Application of Solar Energy” Edited by Radu Rugescu, ISBN 978-953-51-0969-3, 193 pages, Publisher: InTech, Chapters published February 06, 2013 under CC BY 3.0 license DOI: 10.5772/50065
- S. Maggini, E. Cappelletto, R. Di Maggio (2013). High temperature resistant silane/zirconium-oxocluster hybrid copolymers containing "free" thiol/ene functionalities in the polymer matrix. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, vol. 127, pp. 2435-2441
- S. Maggini, E. Cappelletto, F. Girardi, W. Vaona, R. Di Maggio (2013). Cellulose nanocomposites based on silane reinforced 3-butynoate-substituted zirconium-oxocluster copolymers: Mechanical, thermal and hydrophobic properties. *PROGRESS IN ORGANIC COATINGS*, vol.76, pp. 173-180
- S. Maggini, E. Feci, E. Cappelletto, F. Girardi, S. Palanti, R. Di Maggio (2012). (I/O) Hybrid Alkoxysilane/Zirconium-Oxocluster Copolymers as Coatings for Wood Protection. *ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES*, vol. 4 (9), p. 4871-4881
- R. Di Maggio, E. Callone, F. Girardi, S. Dirè (2012). Structure-related behavior of hybrid organic-inorganic materials prepared in different synthesis conditions from Zr-based NBBs and 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, vol. 125, p.1713-1723
- F. Graziola, F. Girardi, R. Di Maggio, E. Callone, E. Miorin, M. Negri, K: Müller, S. Gross (2012). Three-components organic-inorganic hybrid materials as protective coatings for wood: Optimisation, synthesis, and characterisation. *PROGRESS IN ORGANIC COATINGS*, vol. 24, p. 479-490
- E. Cappelletto, E. Callone, R. Campostrini, F. Girardi, S. Maggini, C. della Volpe, S. Siboni, R. Di Maggio (2012). Hydrophobic siloxane paper coatings: the effect of increasing methyl substitution. *JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. 62 (3), p. 441-452
- S. Maggini, F. Girardi, K. Mueller, R. Di Maggio (2012). Zirconium nano building blocks based on the 3-butynoic acid ligand: Synthesis and thermomechanical studies of the resulting inorganic-organic hybrid material. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, vol. 124, p. 2110-2117
- F. Girardi, S. Maggini, C. Della Volpe, E. Cappelletto, K. Mueller, S. Siboni, R. Di Maggio (2011). Hybrid organic-inorganic materials on paper: surface and thermo-mechanical properties. *JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. 60 (3), p. 315-323
- A.S. Wahid, A. Gajo, R. Di Maggio (2011). Chemo-mechanical effects in kaolinite. Part 2: exposed samples and chemical and phase analyses. *GEOTECHNIQUE*, vol. 61, p. 449-457, ISSN: 0016-8505

- A.S. Wahid, A. Gajo, R. Di Maggio (2011). Chemo-mechanical effects in kaolinite. Part 1: prepared samples. *GEOTECHNIQUE*, vol. 61, p. 439-447
- F. Girardi, R. Di Maggio (2011). Resistance of concrete mixtures to cyclic sulfuric acid exposure and mixed sulfates: Effect of the type of aggregate. *CEMENT & CONCRETE COMPOSITES*, vol. 33, p. 276-285
- M. Müller, M. Leoni, R. Di Maggio, P. Scardi (2011). Defects in nanocrystalline ceria xerogel. *ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE PROCEEDINGS*, vol. 1, p. 81-86
- P. Scardi, M. Leoni, M. Mueller, R. Di Maggio (2010). In situ size-strain analysis of nanocrystalline ceria growth. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING*, vol. 528, p. 77-82
- F. Girardi, W. Vaona, R. Di Maggio (2010). Resistance of different types of concretes to cyclic sulfuric acid and sodium sulfate attack. *CEMENT & CONCRETE COMPOSITES*, vol. 32, p. 276-285
- R. Di Maggio, S. Dire', E. Callone, F. Girardi, G. Kickelbick (2010). Hybrid organic-inorganic materials using zirconium based NBBs and vinyltrimethoxysilane: effect of pre-hydrolysis of silane. *POLYMER*, vol. 51, p. 832-841
- R. Di Maggio, S. Dire', E. Callone, F. Girardi, G. Kickelbick (2008). Si and Zr based NBBS for hybrids O/I macromolecular materials starting by preformed zirconium oxo-clusters. *JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. 48, p. 168-171
- F. Graziola, F. Girardi, M. Bauer, R. Di Maggio, M. Rovezzi, H. Bertagnolli, C. Sada, G. Rossetto, S. Gross (2008). UV-photopolymerization of poly(methyl methacrylate)-based inorganic-organic hybridcoatings and bulk samples reinforced with methacrylate-modified zirconium oxocluster. *POLYMER*, vol.49, p. 4332-4343
- F. Girardi, F. Graziola, P. Aldighieri, L. Fedrizzi, S. Gross, R. Di Maggio (2008). Inorganic-organic hybrid materials with zirconium oxoclusters as protective coatings on aluminium alloys. *PROGRESS IN ORGANIC COATINGS*, vol. 62, p. 376-381
- L. Paussa, F. Andreatta, P. Aldighieri, L. Fedrizzi, R. Di Maggio, S. Rossi (2008). Rivestimenti a base ZrO_2 su lega di alluminio AA6060. *TRATTAMENTI & FINITURE*, vol. 48, p. 44-52