



Ricerca di Sistema elettrico

# Realizzazione e caratterizzazione di un modulo di accumulo basata su mescola sviluppata da UNITN.

Fabrizio Girardi, Rosa Di Maggio

REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI UN MODULO DI ACCUMULO BASATA SU MESCOLA SVILUPPATA  
DA UNITN

Fabrizio Girardi, Rosa Di Maggio (Università di Trento)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

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 Mazzei, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Realizzazione e caratterizzazione di un modulo di accumulo basata su mescola sviluppata da UNITN"

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 .....	6
2.1 SELEZIONE DEL MIX DA IMPIEGARE CON ADEGUAMENTI LEGATI ALLA LAVORABILITÀ DEL GETTO.....	6
2.1.1 <i>Introduzione</i> .....	6
2.1.2 <i>Descrizione miscela di riferimento (miscela A)</i> .....	6
2.1.3 <i>Descrizione nuova miscela (miscela B)</i> .....	7
2.2 PRODUZIONE DI PROVINI ED ELEMENTI DI ACCUMULO DA IMPIEGARE NELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE.....	8
2.2.1 <i>Produzione di provini ed elementi di accumulo</i> .....	8
2.2.2 <i>Prove su calcestruzzo fresco</i> .....	10
2.2.2.1 Test abbassamento del cono .....	10
2.2.2.2 Massa volumica del calcestruzzo fresco .....	11
2.2.2.3 Ritiro igrometrico .....	11
2.2.3 <i>Prove su meccaniche su calcestruzzo indurito</i> .....	11
2.2.3.1 Prove meccaniche di compressione (UNI EN 12390-3) e misura del modulo elastico (UNI 6556) .....	11
2.2.4 <i>Caratterizzazione Termica</i> .....	12
2.2.4.1 Misure di stabilità termica.....	12
2.2.4.2 Analisi termogravimetriche su aggregati e su calcestruzzo indurito. ....	13
2.2.4.3 Misure di calore specifico .....	14
2.2.4.4 Misure di conducibilità termica.....	15
2.2.4.5 Misure CTE.....	16
2.2.5 <i>Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)</i> .....	17
2.3 RILIEVO DEL GRADO DI DANNEGGIAMENTO DI PROVINI ED ELEMENTI DI ACCUMULO TRATTATI TERMICAMENTE .....	18
3 CONCLUSIONI .....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	21
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....	22
CURRICULUM VITAE DEL GRUPPO DI RICERCA.....	22

## Sommario

Lo scopo di questo lavoro è stato la produzione e la caratterizzazione di un prototipo di modulo di accumulo di calore, impiegando come mezzo di raccolta, un calcestruzzo innovativo, sviluppato nella precedente campagna di ricerca. In questo secondo progetto è stato realizzato un prototipo su scala di laboratorio più complesso dei precedenti: la tubazione (piping) immersa nella matrice cementizia ha una geometria più complessa del semplice tubo con ingresso e uscita. Essa convoglierà un fluido termovettore adatto a temperature di esercizio variabili tra 150 – 300°C. 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 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, testato attraverso ciclaggio termico presso i laboratori ENEA. Si è concluso che le cricche visibili in superficie si propagano anche verso l'interno, rimanendo sempre ortogonali all'asse centrale dell'elemento. L'innovazione principale è stata quella di utilizzare cariche metalliche. Quest'ultimo aspetto ha grande interesse per il 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. 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.

Partendo dai risultati ottenuti in un precedente lavoro, il mix design del calcestruzzo è stato adattato per la produzione del prototipo presso un'azienda italiana che produce da anni manufatti cementizi. Questo elemento, del volume di circa 0.12 m<sup>3</sup>, è stato prodotto utilizzando la tecnologia presente in un impianto industriale della realtà economica della provincia di Treviso, Cav Cestaro S.r.l, attiva da anni nella produzione di tubazioni in calcestruzzo. Le modifiche introdotte nella miscela scelta si sono adattate perfettamente al processo produttivo.

L'utilizzo delle fibre di nylon ha confermato un limitato ritiro igrometrico, e l'aggiunta della carica metallica ha incrementato le proprietà termiche del materiale, non complicando la procedura di produzione del calcestruzzo. Le analisi al microscopio elettronico hanno mostrato una buona compatibilità delle fibre di nylon e quelle metalliche con il calcestruzzo e non mostrano rilevanti segni di degrado dopo un trattamento termico a 350°C.

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. 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.

## 1. Introduzione

Lo scopo di questo lavoro è stato la produzione e la caratterizzazione di un prototipo di modulo di accumulo di calore impiegando come mezzo di raccolta un calcestruzzo innovativo sviluppato nella precedente campagna di ricerca e la caratterizzazione microstrutturale di un elemento di accumulo termico, precedentemente realizzato in calcestruzzo e sottoposto a ciclaggio termico presso i laboratori dell'ENEA.

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, perché l'assorbimento di energia della centrale solare è limitato dai cambiamenti d'irraggiamento giornaliero, stagionale e meteorologico [1].

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 potrebbero diventare un elemento chiave 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].

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].

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.

Il calcestruzzo è un materiale che è stato fondamentale per lo sviluppo dell'ingegneria moderna, ma, come e forse più di tanti 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 l'accumulo nella conversione dell'energia termica in elettrica, la cui domanda è in continuo aumento.

Il presente documento affronta la preparazione di un modulo di accumulo in calcestruzzo fibro-rinforzato e l'identificazione delle sue proprietà cruciali per prefigurare il comportamento del materiale, prima e dopo l'uso in un'unità di accumulo.

È stato prima di tutto necessario considerare i parametri che determinano la lavorabilità, la facilità della messa in opera, per adattare tutto a una realtà industriale, necessaria per passare da una dimensione laboratorio ad una più grande. 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 selezionata è stato prodotto un elemento di accumulo completo di tubazione e termocoppie, sottoposti in seguito presso i laboratori dell'ENEA ad una campagna sperimentale di monitoraggio durante ciclaggio termico.

Il presente lavoro è stato diviso nelle seguenti fasi:

- Progettazione della miscela da impiegare e relativi adeguamenti per incrementare la lavorabilità al getto;
- Recupero e completamento delle caratteristiche termo-fisiche necessarie alla progettazione strutturale e alle simulazioni numeriche;
- Predisposizione dei casseri e delle armature di rinforzo secondo quanto definito da UNIPD;
- Realizzazione del getto, stagionatura e trasporto presso i laboratori dell'ENEA per la verifica, tramite ciclaggio termico, delle caratteristiche reali del getto realizzato e delle discrepanze rispetto a quelle teoriche previste nella progettazione.
- Rilievo del grado di danneggiamento di provini ed elementi di accumulo trattati termicamente.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 *Selezione del mix da impiegare con adeguamenti legati alla lavorabilità del getto.*

#### 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 nel 2014, si è operato modificando il mix-design al fine di trasferire quanto studiato in laboratorio all'impianto industriale. Al fine di ridurre i tempi dei cicli di carico e scarico termico si è fatto uso di una carica metallica nell'impasto, e di fibre di nylon per ridurre lo spalling. Con quest'ultima miscela (tipo B) sarà realizzato il prototipo di unità di accumulo di grandi dimensioni e tutti 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 delle precedenti ricerche [11], condotte dall'Università di Trento in collaborazione di ENEA, ed ha portato alla produzione di precedenti prototipi strumentati. Le caratteristiche principali di questa miscela sono il basso rapporto  $a/c=0.35$ , e, anche a causa dell'assenza di super fluidificanti, la scarsa lavorabilità. 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 ( $\text{kg/m}^3$ )	120
Cemento ( $\text{kg/m}^3$ )	340
Ghiaino (7-15) ( $\text{kg/m}^3$ )	780
Sabbia (0-7) ( $\text{kg/m}^3$ )	780
Sabbia (0-4) ( $\text{kg/m}^3$ )	390
Fibre Nylon ( $\text{kg/m}^3$ )	5
Carica metallica ( $\text{kg/m}^3$ )	77
Rapporto a/c	0.35

\* 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), (lunghezza  $8 \pm 3$  mm, diametro  $38-41 \mu\text{m}$ ) e provenienti dallo smaltimento dei rifiuti dell'industria delle moquettes. Le cariche metalliche possono essere polveri di acciaio.

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. Dopo 28 giorni di stagionatura umida la resistenza su cilindro risulta essere di 34 MPa ed il modulo elastico di 38 GPa. La miscela A possiede una conducibilità termica a  $25^\circ\text{C}$  di  $2.74 \text{ W / m K}$  ed  $2.13 \text{ W / m K}$  dopo un trattamento termico a  $300^\circ\text{C}$  per 4 ore. Il calore specifico è  $0.80 \text{ J / g K}$  dopo un ciclaggio termico fino a  $350^\circ\text{C}$ .

### 2.1.3 Descrizione nuova miscela (miscela B)

L'obiettivo principale di questo lavoro è la produzione di un prototipo di elemento di accumulo di grandi dimensioni, contenente un'armatura di rinforzo e un sistema di piping complesso. Sulla base dei lavori fatti in precedenza (miscela A) per il miglioramento delle proprietà termiche del calcestruzzo è stata formulata una soluzione per adattare le richieste del progetto con disponibilità di materie prime, in termini di dimensioni degli aggregati, tipologie di cemento e il trasferimento di quanto sviluppato ad una realtà industriale. Il getto è stato realizzato con il supporto di una realtà industriale del panorama italiano, attiva nel settore delle tubazioni in calcestruzzo: Cav. Cestaro Gustavo s.r.l. Manufatti in Cemento, Preganziol Treviso

In tabella 2 è riportato il mix design della miscela B selezionata.

**Tabella 2: Mix design della miscela B.**

	Miscela B
Acqua ( $\text{kg/m}^3$ )	120
Cemento ( $\text{kg/m}^3$ )	340
Ghiaino (7-15) ( $\text{kg/m}^3$ )	780
Ghiaino (4-8) ( $\text{kg/m}^3$ )	390
Sabbia (0-4) ( $\text{kg/m}^3$ )	780
Fibre Nylon ( $\text{kg/m}^3$ )	5

Carica metallica (kg/m <sup>3</sup> )	77
Rapporto a/c	0.35

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

L'aggregato è stato scelto di dimensione 15 mm in base alla disponibilità dell'impianto e in base alle dimensioni dell'armatura del prototipo. Tenendo conto anche dell'industrializzazione, il cemento usato è del tipo II, sebbene sempre al calcare (CEM II/A-LL 42.5). Per quanto riguarda la carica metallica, sono polveri residue di 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 mm<sup>2</sup>. In figura 1 è riportata un'immagine relativa alle fibre di nylon 66.



Figura 1 – Fibre di nylon 66

## 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 un modulo di accumulo, chiamato d'ora in poi Prototipo. Nello stabilimento di Cav Cestaro s.r.l. di Preganziol (TV) (figura 2) è stato realizzato il calcestruzzo secondo il mix-design riportato in tabella 2. 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).

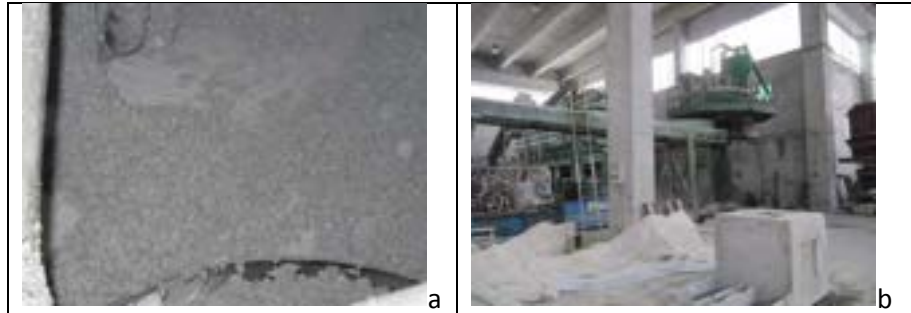
Per il confezionamento di un singolo getto di calcestruzzo, al fine di ottenere il prototipo strumentato (parallelepipedo di dimensioni 200 mm x 200 mm x 3000 mm), dodici cilindri (diametro 10 cm, altezza 20 cm), tre travetti (10 cm x 10 cm x 40 cm) e 6 cubetti (15 cm di lato), è stato calcolato come necessario un volume di 200 litri di calcestruzzo (vedasi Tabella 3). 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 3: Pesate reali per il confezionamento di 200 l di calcestruzzo.

Quantitativi	[kg] x 200 l
Sabbia (0-4 mm)	156
Ghiaino (4-8 mm)	78
Ghiaino (7-15 mm)	156
Cemento (CEM II 42.5 R – A/LL)	68

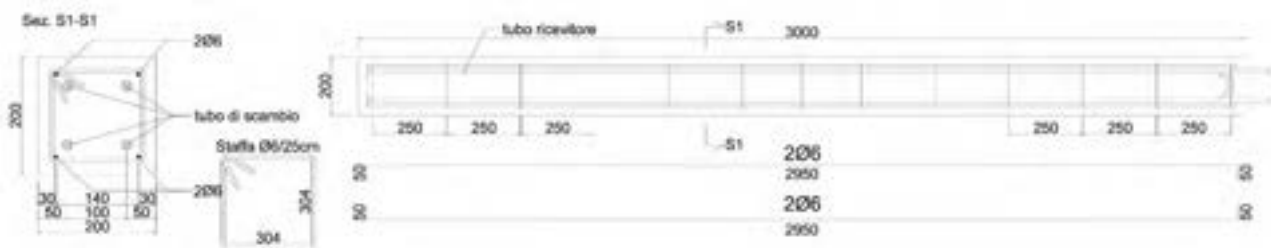
Acqua	24
Carica metallica	15.4
Fibre di Nylon PA 66	1

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



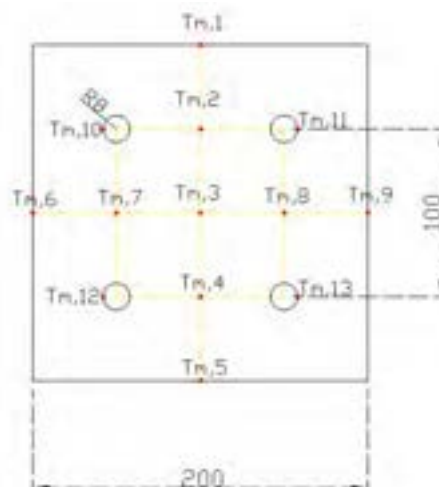
**Figura 2 – Confezionamento del calcestruzzo.**

E' stato preparato un modulo strumentato lungo 3 m e di sezione quadrata di lato 20 cm, contenente la tubazione. Il prototipo è stato dotato di una piccola armatura di rinforzo necessaria a garantire una minima resistenza per la movimentazione. In figura 3 è riportato lo schema dell'armatura, realizzata con tondini di acciaio di diametro 6 mm.



**Figura 3 – Disposizione e dimensioni dell'armatura.**

Le termocoppie del modulo strumentato sono state disposte nella mezzaria seguendo lo schema riportato in figura 4.



**Figura 4 – Disposizione delle termocoppie all'interno del prototipo**

Le termocoppie classificate con le sigle Tm,10 Tm,11 Tm,12 Tm,13 sono state poste a diretto contatto con il tubo di acciaio tramite l'utilizzo di una fascetta metallica. Tutti i collegamenti elettrici escono dalla parte superiore del cassero come riportato in figura 5.

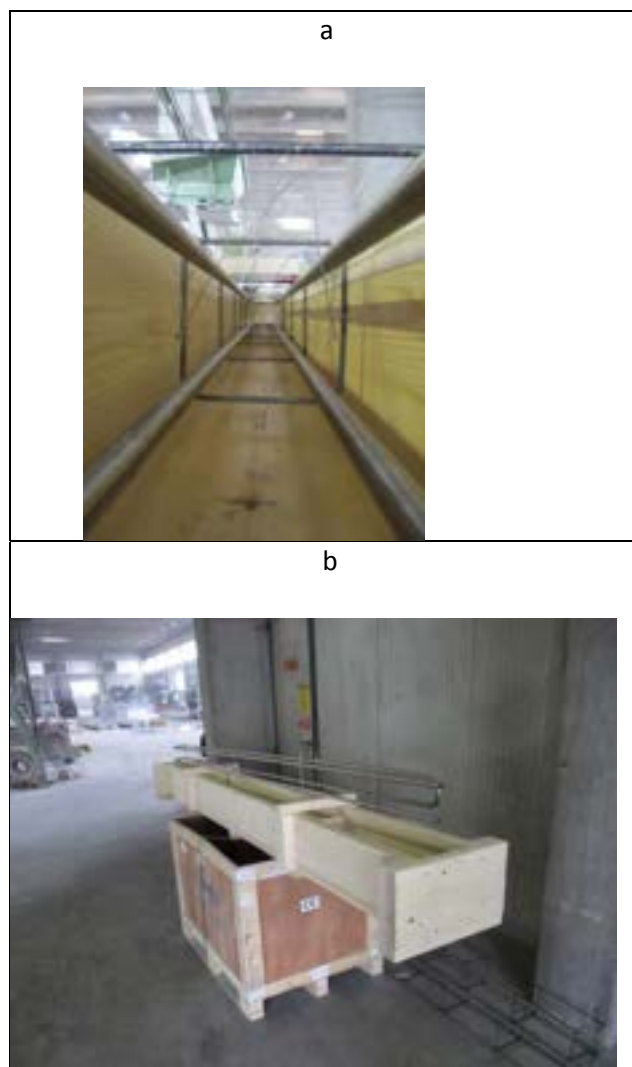


Figura 5 – Disposizione delle termocoppie e piping nella sezione centrale (a) e (b).

## 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 6.



Figura 6 – 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, che è di  $2650 \text{ kg/m}^3$ .

### 2.2.2.3 Ritiro igrometrico

In figura 7 è riportato l'andamento del ritiro igrometrico condotto secondo la norma UNI 11307:2008. Il test è stato eseguito su tre travetti di dimensione  $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ , 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  $0.001 \text{ mm}$ . Dopo una leggera espansione che mostra un picco 7 giorni dopo il getto, si nota che tutti i campioni analizzati hanno mostrato un ritiro stabilizzatosi dopo circa 30 giorni. Alla fine del test, dopo 90 giorni, il ritiro è compreso tra gli 0.02 e il 0.03%.

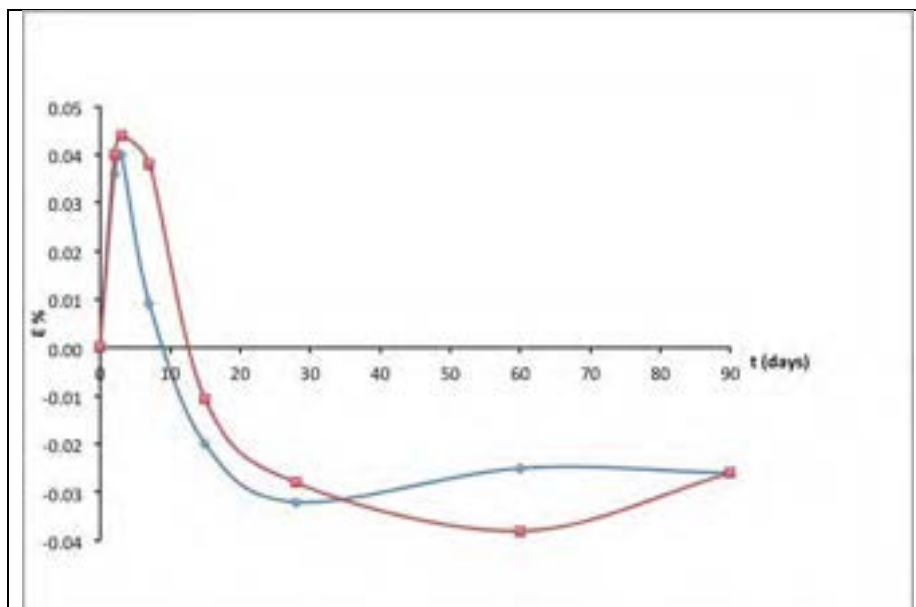


Figura 7 - Ritiro igrometrico misurato in accordo con la norma UNI 11307:2008.

## 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.

I risultati delle prove meccaniche sono riportati nella tabella 4.

**Tabella 4 – Risultati prove meccaniche.**

	FSC
$R_{cm}$ [MPa]	$47.3 \pm 0.7$
$f_{cm}$ [MPa]	$36 \pm 2$
$E_m$ [GPa]	$41 \pm 1$
Densità [2449 kg/m <sup>3</sup> ]	2449

## 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  $\pm 10$  µg. Come si può notare in Figura 8, 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. Alla temperatura di 150°C, la perdita di massa iniziale dopo 1 ora e mezza, si attesta a circa -3% che resta costante fino della misura, dopo 4 ore. 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. Tutti i campioni, alla fine delle 4 ore di trattamento non mostrano fenomeni di spalling.

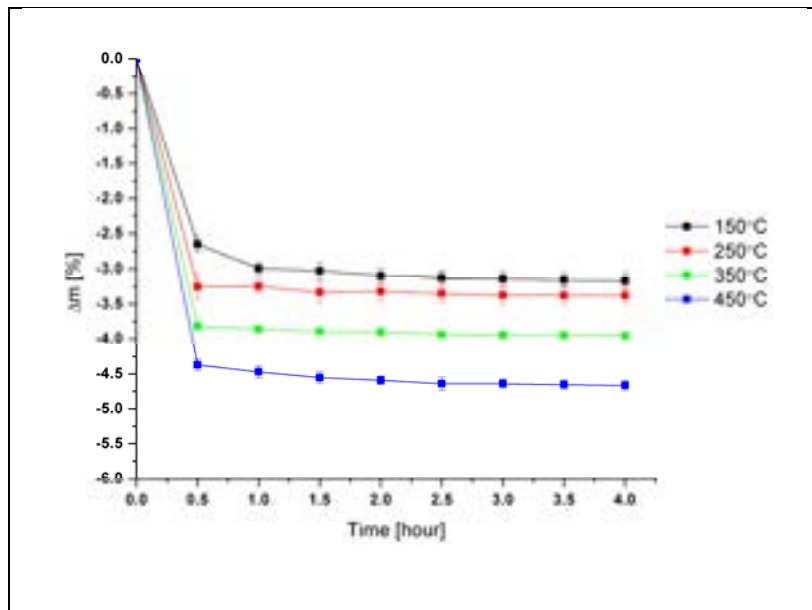


Figure 8 - Variazione percentuale di massa durante trattamento isoterma a diverse temperature.

#### 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 9 sono riportati i risultati dell'analisi eseguita sulle tre frazioni di aggregato.

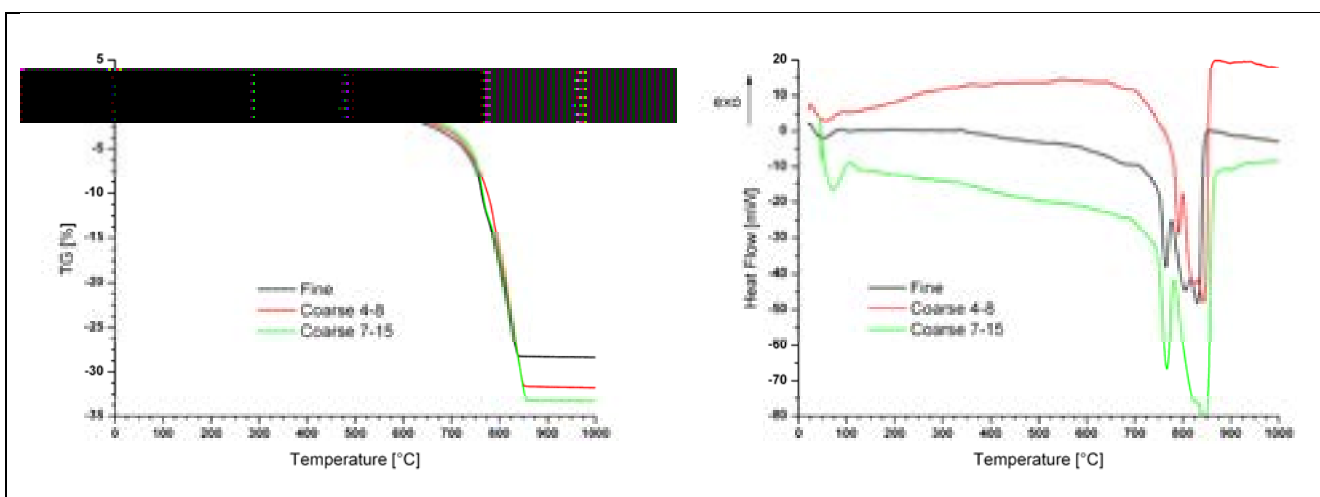


Figura 9 – Analisi termogravimetrica (a) ed analisi HT-DSC (b) sulle tre frazioni di inerte.

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 CO<sub>2</sub> 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.

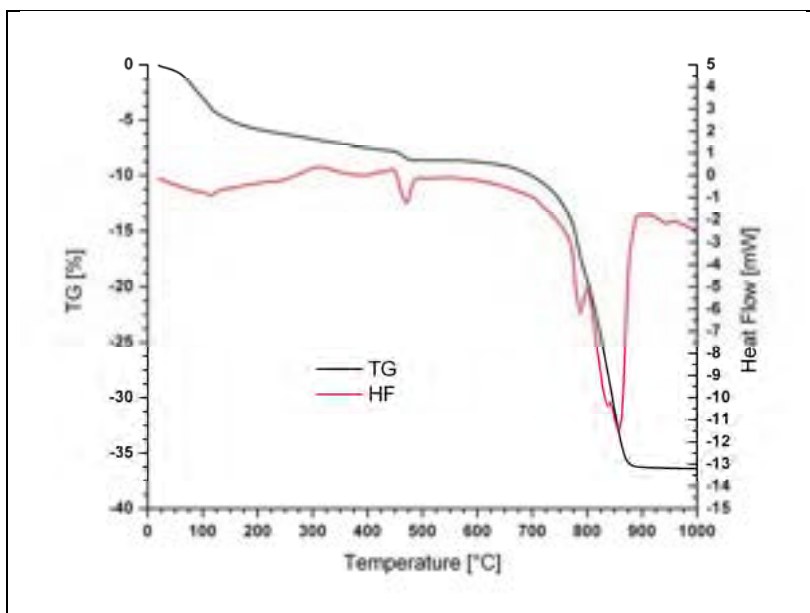


Figura 10 – Analisi TG- DSC sul calcestruzzo prodotto con miscela B.

Per quanto riguarda le curve TG del calcestruzzo con miscela B, riportate in figura 10, si osserva che al crescere della temperatura si ottiene una perdita di peso totale da 25°C a 1000°C, pari al 36%. In tabella 5 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:SiO<sub>2</sub>) 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)<sub>2</sub> (portlandite) formatosi durante l’idratazione; il quarto e ultimo processo endotermico avviene attorno a 790°C e indica la decarbonatazione delle varie forme cristalline di carbonato di calcio (CaCO<sub>3</sub>), di cui sono costituiti gli aggregati.

Tabella 5 – Variazioni di massa fino a 150°C del calcestruzzo prodotto con miscela B.

Interno	T <sub>on,set</sub> [°C]	T <sub>inflex</sub> [°C]	T <sub>off,set</sub> [°C]	Δm [%]
1	48.89	82.86	96.12	-2.660
2	95.59	108.80	131.89	-2.223

### 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 11 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 miscela B possiedono un calore specifico di circa 0.80 J / g K dopo la prima scansione ed alla fine della seconda. Entrambi i valori risultano essere in linea con la miscela di riferimento A [11].

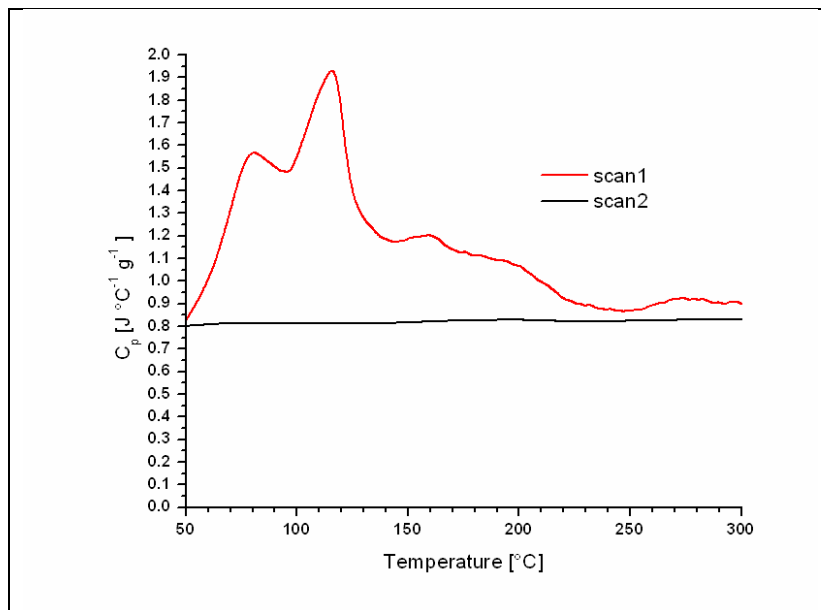


Figure 11 – Andamento del calore specifico in funzione della temperatura.

#### 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 isoteramico 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 poliammide). 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 6 sono riportati i valori di conducibilità termica misurata a temperatura ambiente, prima e dopo un trattamento termico a 300°C per 4 ore.

Tabella 6 – Conducibilità termica

	Prima del trattamento termico (W / m K)	Dopo il trattamento termico 300°C 4h (W / m K)
Miscela B	2.68 ± 0.22	2.21 ± 0.22

#### 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. E' stata analizzata la deformazione termica subita dal campione durante due successive scansioni. Essa 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 nulla a causa del degrado. Il CTE dopo la prima scansione risulta essere  $\alpha_{\text{calcestruzzo}}=17.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

#### 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;

$\eta$ : 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 12 – Cella per la misurazione della permeabilità ai gas.**

In tabella 7 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.

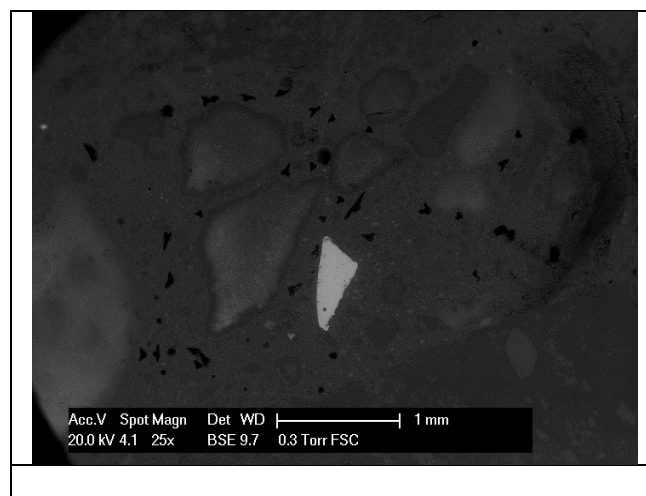
**Tabella 7 – Valori di permeabilità della miscela B ( $k$ )**

Prima del trattamento termico ( $10^{-16} \text{ m}^2$ )	Dopo il trattamento termico 300°C 4h ( $10^{-16} \text{ m}^2$ )
$3.5 \pm 0.4$	$341 \pm 43$

#### 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).

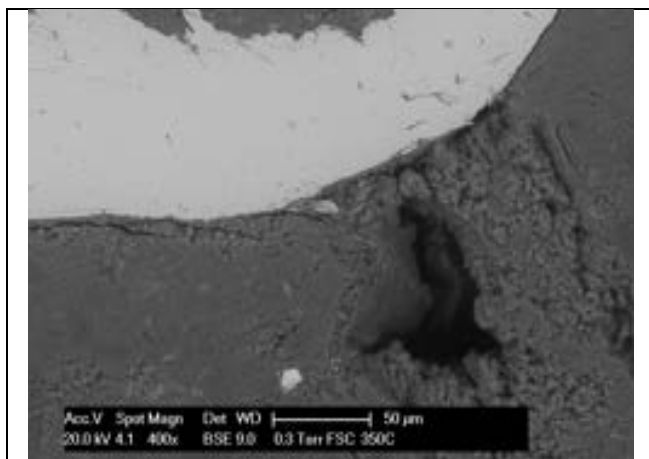
In figura 13 è riportata la micrografia del calcestruzzo prodotto dopo una stagionatura umida di 28 giorni, in cui si può notare come le fibre di nylon sono distribuite in maniera casuale ed omogenea in tutto il campione.



**Figura 13 – Micrografia del calcestruzzo preparato con la miscela B.**

In essa è anche possibile osservare una buona adesione tra la matrice cementizia e la superficie metallica, necessaria per il trasferimento dei carichi sia meccanici sia termici.

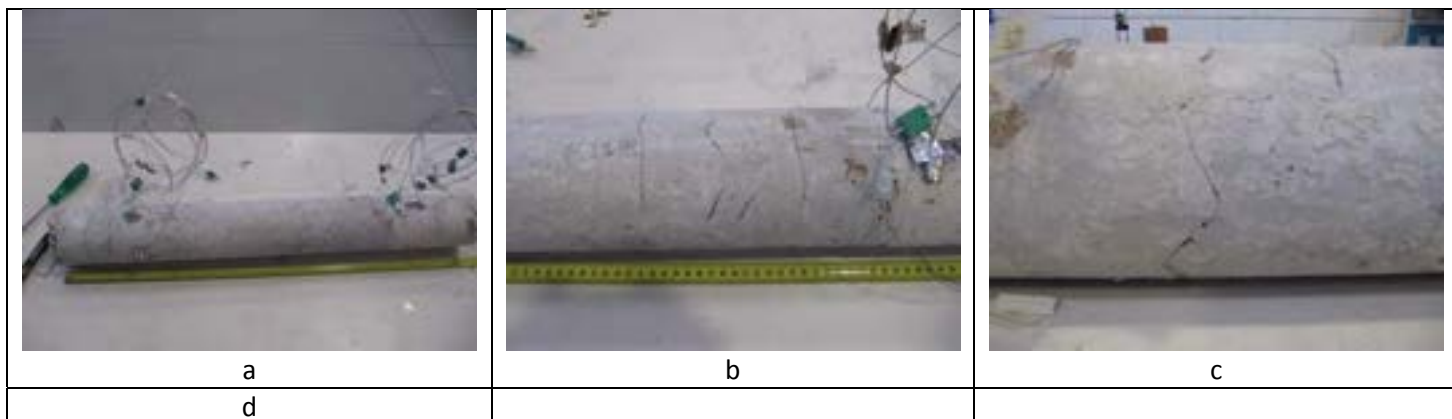
Sono stati analizzati anche i campioni prodotti con la miscela B dopo un trattamento termico a 350°C per 4 ore (figura 14). Si può notare che il calcestruzzo rimane compatto, non sono presenti segni di danneggiamento e le fibre di nylon sono fluite dall'interno della matrice. Inoltre non vi è distacco tra metallo e matrice cementizia dopo il trattamento termico, indice di una buona compatibilità dei vari elementi costituenti il calcestruzzo.

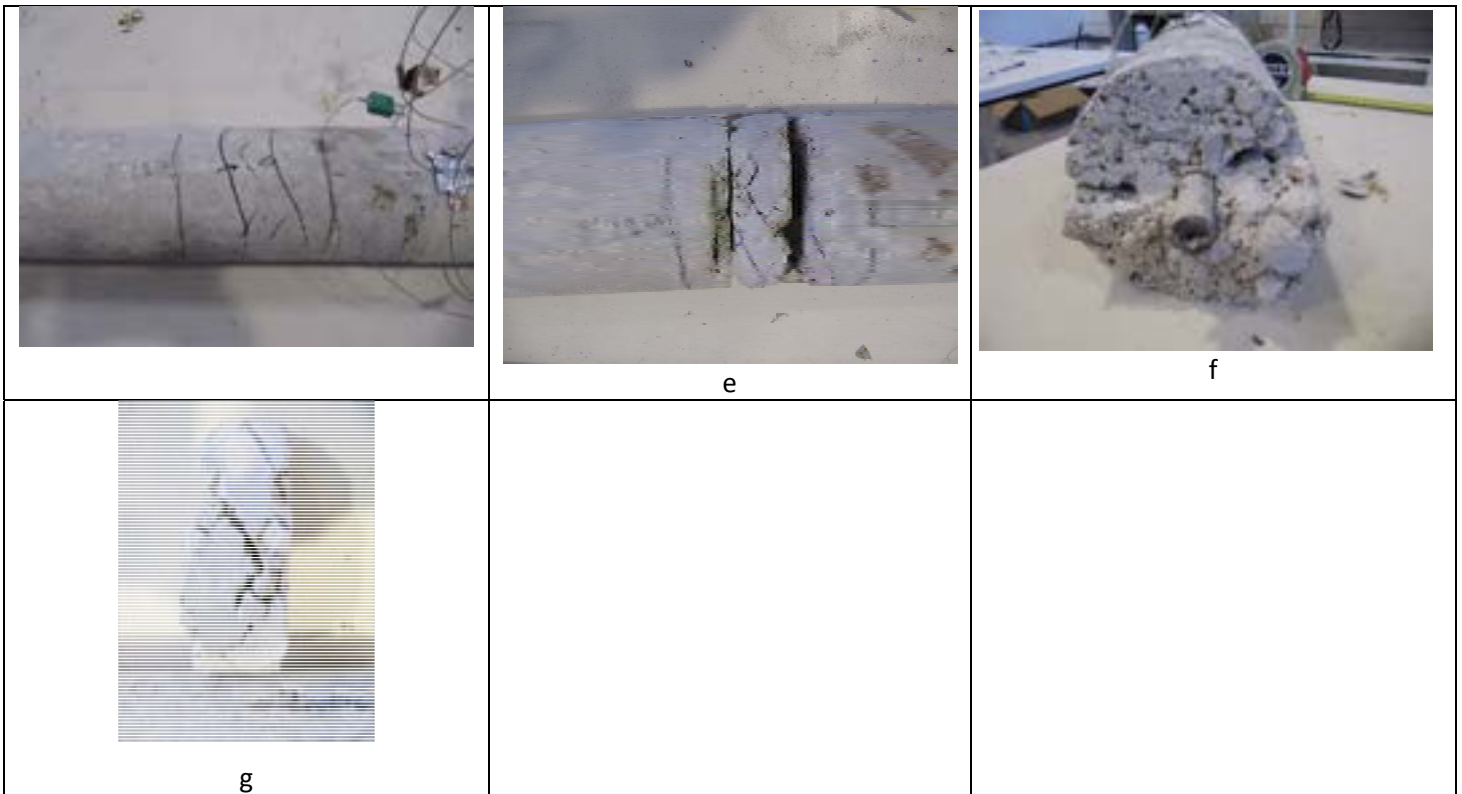


**Figura 14 – Micrografia all’interfaccia metallo-matrice del calcestruzzo con la miscela B dopo il trattamento isoteramico a 350°C per 4 ore.**

### 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 15 sono riportati lo stato dell’elemento dopo la campagna sperimentale e si può notare la presenza di alcune cricche sulla superficie esterna del provino (figura 15a, 15b, 15c, 15d) soprattutto sul lembo teso. Dopo aver selezionato una porzione dell’elemento contenente alcune cricche, si è proceduto al taglio per prelevare alcuni campioni (Figura 15e).



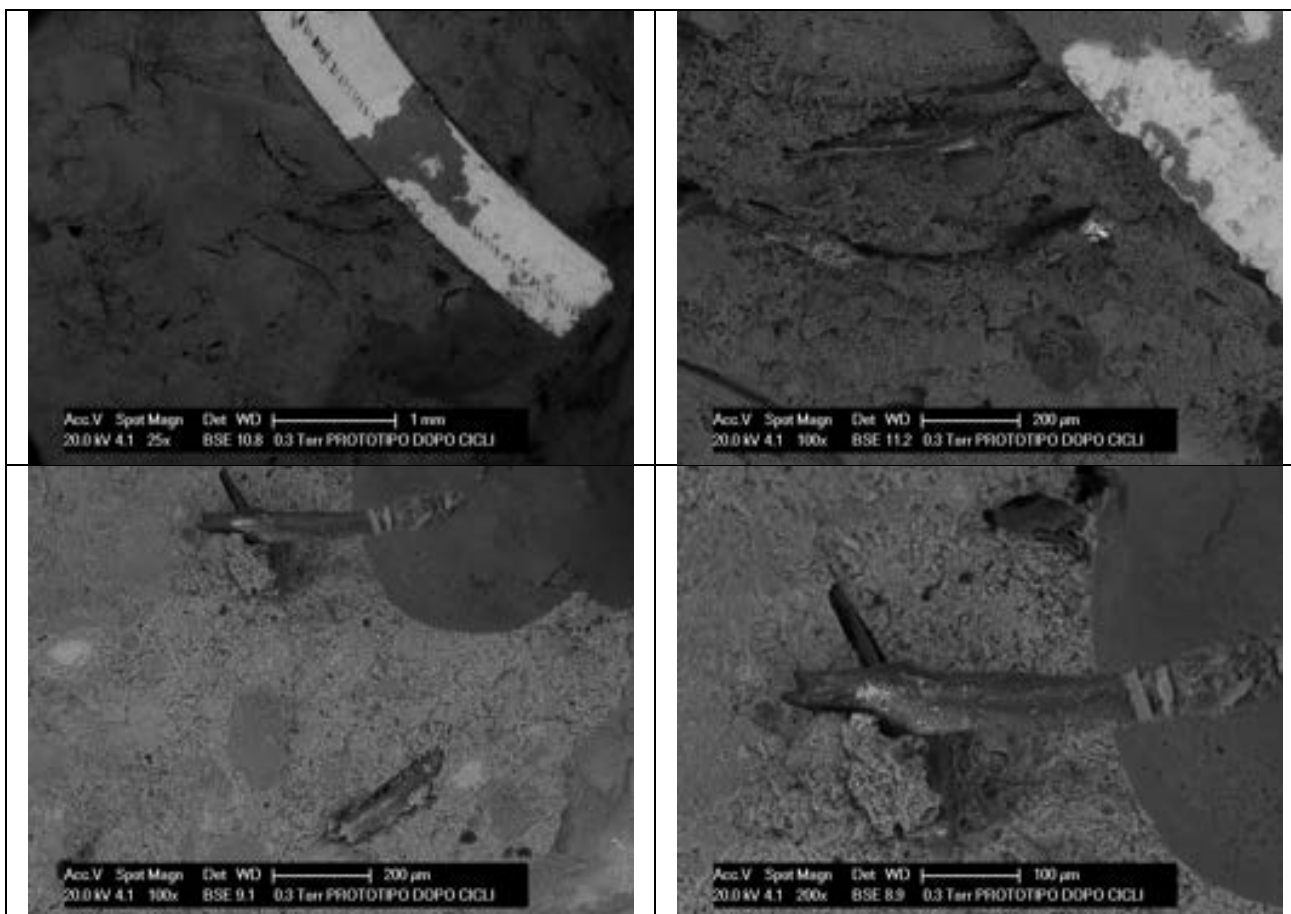


**Figura 15 – Immagini riguardanti l’elemento 4 dopo la campagna sperimentale.**

Come si può notare chiaramente dalla figura 15f, 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 non compromettendo la trasmissione del calore dalla parte interna alla parte esterna. Dall’analisi della sezione si è notato che dopo il ciclaggio termico vi è ancora una buona 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 15g) prelevata dall’elemento. E’ stata analizzata la superficie di frattura della parte interna a contatto con il tubo.

In figura 16 sono riportate le micrografie a vari ingrandimenti. Si può notare la presenza delle fibre di nylon 66, distribuite in maniera uniforme e non degradate.

Alcune fibre appaiono danneggiate, probabilmente a causa degli sforzi generati dalla propagazione della cricca.



**Figura 16 – Micrografie della superficie di frattura a ingrandimenti crescenti del calcestruzzo dopo la campagna sperimentale.**

Per valutare il grado di danneggiamento del calcestruzzo sono state eseguite delle analisi di calore specifico e termo-gravimetriche. Nella curva del calore specifico del calcestruzzo vs. Temperatura si nota l’assenza del picco relativo all’acqua libera tra i 90 e i 140°C. I valori ottenuti dopo il ciclaggio termico sono in linea con quelli ottenuti dopo due scansioni successive della miscela A, assestatosi intorno a 0.7 W / g K. La presenza del picco della portlandite osservata durante l’analisi TG-DSC conferma la buona condizione del calcestruzzo dopo il ciclaggio termico. 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 nel precedente progetto PAR2013, 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, polveri residue della lavorazione dell’acciaio, ha portato molteplici benefici. Le proprietà meccaniche, resistenza a compressione e modulo elastico, non sono minori di quelle di un calcestruzzo strutturale. In più, le proprietà termiche sono migliorate rispetto a quelle di un normale calcestruzzo proprio nella direzione auspicata dalla collaborazione col gruppo ENEA.

Grazie ai risultati ottenuti e descritti nella presente relazione, è stato possibile realizzare un prototipo di elemento di accumulo termico (TES), del volume di 0.12 m<sup>3</sup>, grazie alla tecnologia produttiva esistente presso l'impianto industriale della Cav Cestaro S.r.l in provincia di Treviso, attiva da anni nella produzione di manufatti in calcestruzzo.

L'utilizzo delle fibre di nylon ha confermato l'effetto di limitare il ritiro igrometrico nella fase post-produzione e ridurre lo spalling ad alta temperatura. L'aggiunta della carica metallica ha contribuito ad le proprietà termiche del materiale anche se con qualche complicazione della procedura di produzione del calcestruzzo. Le analisi al microscopio elettronico hanno mostrato una buona compatibilità delle aggiunte di nylon e metallo con il calcestruzzo, non mostrando segni di degrado dopo il trattamento termico a 350°C. 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, ma rimanendo sempre ortogonali all'asse principale dell'elemento, non modificano negativamente i processi di trasporto dell'energia termica. Il calcestruzzo rimane adeso alla tubazione in acciaio, grazie ai simili coefficienti di dilatazione termica lineare tra i due materiali.

Il successivo sviluppo della ricerca andrà nella direzione di aumentare ancora la capacità di accumulo termico ad esempio introducendo fasi nuove (PCM, Phase Change Materials), che assorbano calore in intervalli di temperature di interesse in tale studio e compatibili sia con l'ambiente basico della miscela di calcestruzzo che con le moderne tecnologie di produzione industriali.

## 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 Energ 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 Energ 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] 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

## Curriculi Vitae dei membri 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. A Gennaio 2014 ha ricevuto 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, Materials and Design, European Journal of Environmental and Civil Engineering, 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., Magnesiatic 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.

Thin films against metal corrosion.

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.

#### Crediti Scientifici

Ha pubblicato oltre 100 lavori, di cui 70 in riviste scientifiche peer-reviewed o come parti di libro, pubblicati in riviste internazionali negli anni 2002-2012 e presenti nei database accreditati ISI o Scopus: H-index 15.

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. Pausa, 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