



## Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione termica e meccanica di  
miscele di calcestruzzi per accumulo  
termico a temperature medio-alte con  
aggiunta di una piccola quantità di  
materiale a cambiamento di fase  
stabilizzato in forma

A. Miliozzi, D. Mele, D. Nicolini, R. Liberatore, E. Veca, G. Napoli

CARATTERIZZAZIONE TERMICA E MECCANICA DI  
MISCELE DI CALCESTRUZZI PER ACCUMULO TERMICO A TEMPERATURE MEDIO-ALTE  
CON AGGIUNTA DI UNA PICCOLA QUANTITÀ DI MATERIALE A CAMBIAMENTO DI FASE  
STABILIZZATO IN FORMA

A. Miliozzi, D. Mele, D. Nicolini, R. Liberatore, E. Veca, G. Napoli (ENEA)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2019-21

Obiettivo: 1

Progetto di ricerca: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico, power to gas, e relative interfacce con le reti

Pacco di lavoro: 2 Accumulo termico

Linea di attività: LA1 Test su accumulo termico in materiali cementizi compatti e con diatomite e con aggiunta di materiale a cambiamento di fase (SS-PCM)

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Pacco di Lavoro: Raffaele Liberatore, ENEA

**RINGRAZIAMENTI**

Un ringraziamento particolare va all'ing. Giuseppe Mauro Giannuzzi, che ha ispirato l'intera attività ed è stato fondamentale per tutti i consigli profusi e che continua a fornire, per il buon esito del presente lavoro.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 I MATERIALI.....	6
2.1.1 <i>La miscela base del calcestruzzo</i> .....	6
2.1.2 <i>Il PCM</i> .....	7
2.1.3 <i>La diatomite con il PCM</i> .....	7
2.1.4 <i>La miscela del calcestruzzo/diatomite/PCM</i> .....	10
2.2 LA CARATTERIZZAZIONE DEI PROVINI.....	11
2.2.1 <i>La fase di degassaggio</i> .....	13
2.2.1.1 Procedimento.....	13
2.2.1.2 Camera climatica.....	14
2.2.1.3 Risultati.....	15
2.2.2 <i>Il trattamento termico</i> .....	16
2.2.2.1 Procedimento.....	16
2.2.2.2 Il forno.....	17
<b>2.2.2.1 Risultati</b> .....	18
2.2.3 <i>Caratterizzazione termica</i> .....	20
2.2.3.1 Metodo di misura.....	20
2.2.3.2 Conducibilità termica.....	21
2.2.3.3 Capacità termica volumetrica.....	21
2.2.3.4 Calore specifico.....	22
2.2.3.5 Diffusività termica.....	22
2.2.3.6 Effusività termica.....	23
2.2.4 <i>Caratterizzazione meccanica</i> .....	24
2.2.4.1 Prove di compressione (provini lunghi).....	24
2.2.4.2 Prove a trazione indiretta (provini corti).....	25
3 CONCLUSIONI.....	28
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	29
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	29
APPENDICE 1: FOTO DEI PROVINI DURANTE IL CONDIZIONAMENTO TERMICO.....	30
APPENDICE 2: PROVA DI TRAZIONE INDIRETTA “BRASILIANA”.....	54

## Sommario

Il presente studio è parte integrante del lavoro previsto nell'ambito della Linea di Attività LA1, relativa all'analisi della tecnologia di accumulo termico a calore sensibile e latente basata su materiali cementizi con PCM stabilizzato in forma e diatomite. Tale attività rientra nel WP2 "Accumulo termico" del Progetto "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti", afferenti al PAR2019 dell'Accordo di Programma ENEA-MISE 2019-2020.

I sistemi di accumulo dell'energia termica (TES) rappresentano uno strumento chiave sia per rendere più efficienti i sistemi produttivi industriali, sia per incrementare la flessibilità delle tecnologie energetiche rinnovabili. Al fine di promuovere l'applicazione di tali sistemi in ambito industriale ed energetico è necessario diminuirne il costo e l'impatto ambientale, sia attraverso l'uso di materiali economici, ecocompatibili e di larga disponibilità, sia attraverso l'incremento della densità di accumulo termico, con conseguente riduzione dei volumi occupati.

La scelta del calcestruzzo come materiale di accumulo è supportata dai seguenti elementi: basso costo, alta reperibilità, facile produzione, durevolezza, disponibilità ed eco compatibilità dei principali costituenti. Se finora le applicazioni principali del calcestruzzo sono state limitate al settore edile, nel presente lavoro si propone di utilizzarlo per l'accumulo termico nel settore industriale ed energetico.

Tra i diversi metodi d'immagazzinamento dell'energia termica, l'accumulo basato sul calore latente attraverso l'uso di materiali a cambiamento di fase (PCM) sta guadagnando notevole attenzione nel settore civile e industriale. L'utilizzo di PCM in aggiunta al calcestruzzo può consentire una riduzione significativa delle dimensioni dell'accumulo termico e, conseguentemente, dei costi, per effetto dell'incremento della densità macroscopica di stoccaggio termico.

Scopo specifico del presente lavoro, che si configura come la prosecuzione dell'attività descritta nel Rapporto D1.1, relativa allo studio sperimentale di un modulo di calcestruzzo base, è la caratterizzazione di una miscela innovativa di calcestruzzo contenente anche sali nitrati micro-incapsulati in materiali fossili. L'aggiunta di sali nitrati micro-incapsulati è finalizzata all'incremento della capacità termica dei sistemi di accumulo termico a calore sensibile basati sul cemento. In particolare i provini della miscela innovativa, sottoposti a degassaggio e a diversi trattamenti termici nell'intervallo di temperatura 100-400°C, sono stati caratterizzati sia termicamente che meccanicamente.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che la presenza di una piccola quantità di PCM all'interno del calcestruzzo da un lato porta benefici nella capacità e nell'effusività termica del materiale, dall'altro induce peggioramenti nella conducibilità e nella diffusività termica, e nessun cambiamento significativo nella resistenza meccanica. Si osserva inoltre un peggioramento delle proprietà del materiale, soprattutto quelle meccaniche, con l'incremento della temperatura di trattamento. Ciò sembra in relazione con la perdita di acqua dei materiali rilevata durante i vari trattamenti termici.

La risposta del materiale andrà ulteriormente indagata in futuro con nuovi esperimenti, incrementando la quantità di PCM presente e il numero di provini da testare.

## 1 Introduzione

I sistemi di accumulo dell'energia termica (TES) possono contribuire ad incrementare l'efficienza dei sistemi produttivi industriali [9], oltre che rendere l'uso di risorse rinnovabili più flessibile. I sistemi TES possono infatti svolgere una funzione chiave nell'efficientamento dei processi produttivi sia attraverso il recupero del calore di scarto nei processi industriali e civili (riscaldamento/raffrescamento di edifici), sia attraverso l'ottimizzazione degli scambi termici nei cicli energetici complessi.

Al fine di promuovere l'applicazione di tali sistemi in ambito industriale ed energetico è necessario diminuirne il costo e l'impatto ambientale, sia attraverso l'uso di materiali economici, ecocompatibili e di larga disponibilità, sia attraverso l'incremento della densità di accumulo termico, con conseguente riduzione dei volumi occupati.

La scelta del calcestruzzo come materiale di accumulo è supportata dai seguenti elementi: basso costo, alta reperibilità, facile produzione, durevolezza, disponibilità ed eco compatibilità dei principali costituenti [2-5]. Il calcestruzzo è un materiale fondamentale per lo sviluppo dell'ingegneria moderna, e, come e forse più di altri materiali, è in continua evoluzione per effetto del cambiamento delle fonti delle materie prime usate, delle nuove conoscenze (es. relazioni esistenti tra proprietà e microstruttura), e delle esigenze di nuove possibili applicazioni. Se finora le applicazioni principali del calcestruzzo sono state limitate al settore edile, attualmente si stanno delineando diversi campi di applicazione, quali l'uso di calcestruzzo per l'accumulo termico nei processi di conversione energia termica/elettrica.

Tra i diversi metodi d'immagazzinamento d'energia, l'accumulo basato sul calore latente attraverso l'uso di materiali a cambiamento di fase (PCM) sta guadagnando notevole attenzione nel settore civile (telerriscaldamento, raffreddamento, efficienza energetica negli edifici) e può essere applicato anche nel settore industriale. L'utilizzo di PCM in aggiunta al calcestruzzo può infatti consentire una riduzione significativa delle dimensioni dell'accumulo termico e, conseguentemente, dei costi, per effetto dell'incremento della densità macroscopica di stoccaggio termico. In questo caso la temperatura ottimale di assorbimento e rilascio del calore è determinata dal punto di fusione del PCM, mentre la capacità termica del sistema TES è determinata in buona misura dal calore latente del PCM, oltre che dal calore sensibile del PCM e del calcestruzzo.

Lo scopo del presente lavoro è la caratterizzazione di nuovi materiali di accumulo termico basati su mescole innovative, realizzate in precedenti attività di ricerca, contenenti cemento e sali nitrati micro-incapsulati in materiali fossili, progettati per incrementare la capacità termica del sistema. In particolare, sono stati realizzati e caratterizzati termicamente e meccanicamente diversi provini (Figura 1), costituiti da due tipologie di calcestruzzo: la miscela base, e la miscela base additivata con materiale a cambiamento di fase sotto forma di diatomite impregnata (SS-CPCM, Shape Stabilized Composite PCM). I provini sono stati sottoposti a degassaggio e a diversi trattamenti termici tra 100 e 400°C.



Figura 1 – Provini in calcestruzzo e calcestruzzo/diatomite/PCM.

Tale lavoro è parte integrante della Linea di Attività LA1, finalizzata allo sviluppo della tecnologia di accumulo termico a calore sensibile e latente basata su materiali cementizi con PCM stabilizzato in forma e diatomite.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 I materiali

#### 2.1.1 La miscela base del calcestruzzo

La miscela base del calcestruzzo è stata precedentemente sviluppata da ENEA in collaborazione con l'Università di Trento [6] per realizzare sistemi di accumulo termico operativi fino a circa 400°C. Il mix design di tale miscela è stato ottenuto partendo da una precedente formulazione e modificandone la composizione allo scopo di facilitare il possibile trasferimento da un ambiente di laboratorio ad un impianto industriale.

In particolare si è fatto uso nell'impasto di una carica metallica per promuovere la conducibilità del materiale e, pertanto, ridurre i tempi dei cicli di carico e scarico termico, e di fibre di nylon, per limitare la probabilità di spalling (distacco del calcestruzzo dal metallo).

In Tabella 1 è riportato il mix design relativo alla prima miscela sviluppata da ENEA e Università di Trento (miscela A) [4].

**Tabella 1 – Mix design della miscela di riferimento.**

Acqua (kg/m <sup>3</sup> )	120
Cemento (kg/m <sup>3</sup> )	340
Ghiaino* (7-15) (kg/m <sup>3</sup> )	780
Sabbia* (0-7) (kg/m <sup>3</sup> )	780
Sabbia* (0-4) (kg/m <sup>3</sup> )	390
Fibre Nylon (kg/m <sup>3</sup> )	5
Carica metallica (kg/m <sup>3</sup> )	77
Rapporto a/c	0.35

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

Le caratteristiche principali di questa formulazione sono il basso rapporto acqua/cemento (a/c) =0.35, e, anche a causa dell'assenza di super fluidificanti, la limitata lavorabilità. La limitata lavorabilità è comunque compatibile con le tecnologie produttive già in uso (es. produzione di tubazioni) e consente di industrializzare e automatizzare il processo di produzione di manufatti in calcestruzzo.

Le fibre utilizzate sono costituite da poliammide (Nylon 66 - lunghezza  $8 \pm 3$  mm, diametro 38-41  $\mu$ m), provenienti dallo smaltimento dei rifiuti dell'industria della moquette. L'uso di materiali di riciclo è tipicamente finalizzato ad una riduzione dei costi, ma nel caso in questione molto più importante è il ruolo che le fibre svolgono nel primo ciclo termico. Le cariche metalliche possono essere polveri di acciaio.

Sempre per il contenimento dei costi, la scelta del legante è ricaduta sul Portland al calcare di tipo II (CEM II/A-LL 42.5), che è tra i cementi più diffusi ed economici tra quelli commercialmente disponibili. Il materiale aggregato usato, cioè ghiaio e sabbia, è di tipo dolomitico in tre frazioni (ghiaio/sabbia/sabbia).

Dopo 28 giorni di stagionatura umida la resistenza a compressione misurata su cilindro risulta essere di 34 MPa ed il modulo elastico di 38 GPa. La miscela A possiede una conducibilità termica a 25°C pari a 2.74 W/mK e a 2.13 W/mK dopo un trattamento termico a 300°C per 4 ore. Il calore specifico è pari a 0.80 J/gK dopo un ciclaggio termico fino a 350°C.



Tale miscela è stata successivamente modificata ottenendo una nuova miscela (miscela BASE o di riferimento) con migliorate proprietà termiche e costituita da materie prime più facilmente reperibili, in termini di dimensioni degli aggregati, agevolando la produzione del materiale su scala industriale.

In Tabella 2 è riportato il mix design della miscela BASE selezionata, riferita alla produzione di un metro cubo di calcestruzzo fresco. L'aggregato (ghiaio e sabbia) è stato scelto di dimensione massima di 12 mm in base alla disponibilità e in base alle dimensioni di un prototipo cilindrico di riferimento avente diametro 10 cm.

**Tabella 2 – Mix design della miscela BASE.**

	Miscela BASE
Acqua (kg/m <sup>3</sup> )	120
Cemento (kg/m <sup>3</sup> )	340
Ghiaio (7-12) (kg/m <sup>3</sup> )	780
Ghiaio (4-8) (kg/m <sup>3</sup> )	390
Sabbia (0-4) (kg/m <sup>3</sup> )	780
Fibre Nylon (kg/m <sup>3</sup> )	5
Carica metallica (kg/m <sup>3</sup> )	77
Rapporto a/c	0.35

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

### 2.1.2 Il PCM

Al fine di incrementare le caratteristiche termiche del calcestruzzo, in particolare la capacità termica, alla formulazione BASE è stata aggiunta una miscela binaria di nitrato di sodio e potassio (40/60<sub>w/w</sub> KNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub>) come PCM. La miscela di sali è stata preparata essiccando in forno i due nitrati (a 120°C per 24 ore) e miscelandoli sotto forma di polvere con un miscelatore planetario (Figura 2). Successivamente, la miscela di sali è stata ulteriormente polverizzata con un mortaio per eliminare eventuali aggregati solidi.



**Figura 2 - Miscelatore planetario.**

### 2.1.3 La diatomite con il PCM

Per la realizzazione di sistemi additivati con materiali a cambiamento di fase, i PCM possono essere incapsulati in strutture chiuse o inseriti in strutture di supporto (carrier structure) quali i materiali rocciosi. In quest'ultimo caso i PCM vengono assorbiti da un'argilla o da un altro materiale poroso [5]. In particolare la diatomite, una farina fossile, ha dimostrato di essere molto efficace nell'assorbire il PCM. La diatomite è originata da alghe depositate e fossilizzate sui fondi di oceani o di bacini lacustri durante e dopo il miocene (da 100 000 a 15 000 000 di anni fa). La farina fossile viene tipicamente estratta da giacimenti, all'interno dei quali si trova in stratificazioni di varia altezza e di varia purezza, e successivamente pre-essiccata. Essa può essere poi calcinata a temperature superiori a 800°C in forni rotanti ottenendo una farina fossile di

colore rosato. Le proprietà più interessanti della diatomite sono principalmente l'elevata area superficiale, l'adsorbibilità e la buona stabilità termica e chimica a elevate temperature.

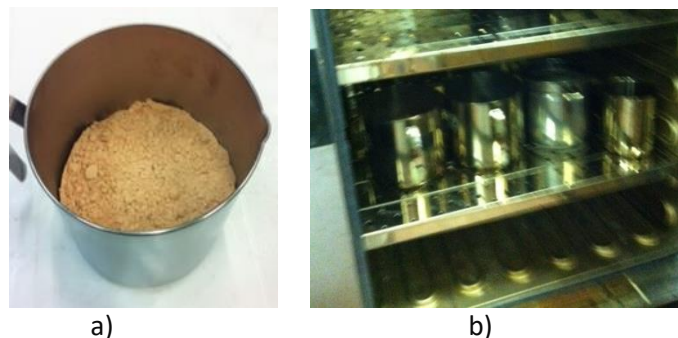
La diatomite, se osservata al microscopio a scansione elettronica (SEM), presenta un'ampia varietà di diatomee (radiolari, cilindriche, aghiformi, ecc.) con cavità. Queste cavità danno alla diatomite la proprietà più importante, ossia la capacità di assorbire i liquidi. Essa può essere utilizzata per assorbire PCM come acidi grassi, solfato di sodio e paraffina.

Nel presente lavoro si è cercato di impregnare la diatomite facendo penetrare il PCM all'interno di queste cavità. Il PCM scelto è la miscela di sali nitrato di sodio/nitrato di potassio precedentemente descritta. La diatomite utilizzata è prodotta dalla DERE S.p.A. di Genova ed è del tipo calcinato.

Il metodo di produzione selezionato prevede l'impregnazione diretta della diatomite in forno con temperatura al di sopra del punto di fusione del PCM. Tale metodo ha il vantaggio di essere diretto e abbastanza rapido, agevolando la produzione di rilevanti quantità di materiale. E' importante sottolineare che non vengono introdotti additivi per favorire l'impregnazione: gli unici materiali impiegati sono l'argilla porosa e il PCM.

Il rapporto ottimale tra PCM e diatomite, in termini di impregnazione, è risultato essere pari a 80:20 (in peso). La miscela di sali allo stato solido (polvere) è stata miscelata alla diatomite (anch'essa in polvere) e introdotta in diversi contenitori d'acciaio (Figura 3-a). Si è deciso di produrre campioni con un peso massimo totale di 500 g (100 g di diatomite e 400 g di PCM), poiché questa è risultata essere la quantità massima lavorabile con gli strumenti a disposizione, dovendo mescolare frequentemente i due componenti.

I contenitori d'acciaio da 1 l sono stati poi tenuti in muffola a 300°C per 4 ore miscelando ogni ora il composto per favorire l'impregnazione della diatomite. Stesso risultato è stato ottenuto introducendo più contenitori in un forno più grande (Figura 3-b) per almeno 6 ore a 300°C seguiti da 2 ore in muffola alla stessa temperatura.



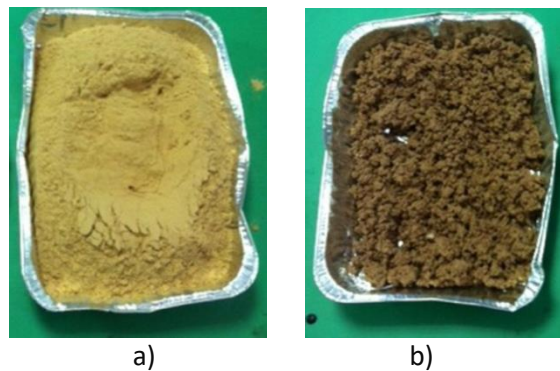
**Figura 3 - a) Contenitore con diatomite e PCM miscelati non ancora impregnati, b) contenitori in forno.**

In sintesi, il metodo messo a punto è costituito dalle seguenti fasi operative:

- essiccazione dei sali (nitrato di sodio e di potassio) a 120°C per 24 ore;
- miscelazione a secco dei due sali;
- miscelazione a secco del PCM e diatomite (400 g:100g);
- mantenimento in muffola a 300°C per 4 ore (o 6 ore in forno più 2 in muffola) con miscelazione ogni ora.

La Figura 4 mostra la diatomite non impregnata (sinistra) e la diatomite impregnata di PCM (destra): anche visivamente si nota come la diatomite impregnata sia molto più scura e aggregata.





**Figura 4 - a) Diatomite non impregnata, b) PCM/diatomite: prodotto finale.**

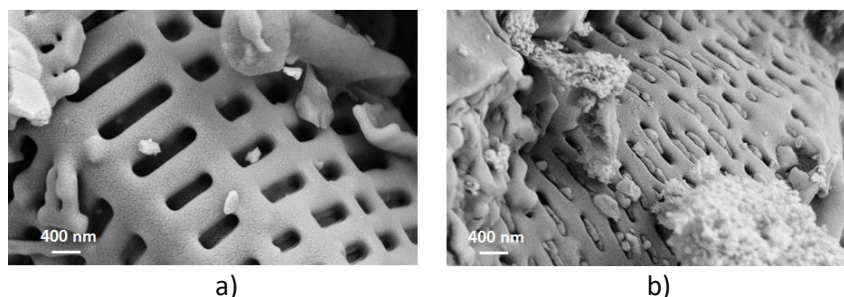
Seguendo tale procedura è stata ottenuta la quantità di materiale PCM/diatomite sufficiente alla produzione di 100 kg di cemento. In particolare si è stabilito di produrre tre tipologie di calcestruzzo contenente il 2, 3 e 5% di PCM in peso. La Tabella 3 illustra, per ogni tipologia di calcestruzzo, la quantità di PCM e diatomite necessarie per ottenere una buona impregnazione. La quantità totale di PCM/diatomite prodotta è pari a circa 12.5 kg. Si noti che la percentuale espressa nella prima colonna della tabella si riferisce alla quantità del solo PCM che viene aggiunta ai 100 kg di cemento, dunque per esempio il 2% significa che sono stati aggiunti 2 kg di PCM ai 100 kg di cemento. Siccome il PCM ha bisogno del supporto di diatomite in ragione di circa 1/4 del suo peso occorrono anche 0.5 kg di questa.

**Tabella 3 – Quantità di PCM/diatomite prodotte per 100 kg di cemento.**

Quantità aggiunta (%)	PCM (kg)	Diatomite (kg)	PCM+diatomite (kg)
2	2	0.50	2.50
3	3	0.75	3.75
5	5	1.25	6.25

La miscela PCM/diatomite prodotta è stata successivamente miscelata nel miscelatore planetario per rendere le dimensioni degli agglomerati più omogenee possibili e frammentare gli aggregati più grandi. L'impregnazione della diatomite è stata valutata sia al microscopio a scansione elettronica (SEM) che al calorimetro (DSC).

Per quanto riguarda la caratterizzazione morfologica sono state confrontate le immagini SEM della diatomite pura (Figura 5-a) con la diatomite impregnata (Figura 5-b). Nella prima immagine si osserva una delle diatomee di cui è composta la diatomite con i pori liberi. Il SEM ha confermato l'avvenuta impregnazione: in Figura 5-b si vede infatti come la miscela di sali sia uniformemente distribuita all'interno dei pori della diatomite.



**Figura 5- Immagini al SEM di: a) diatomite pura; b) PCM/diatomite.**

Anche l'analisi al calorimetro su campioni del materiale prodotto (Figura 6) ha confermato l'impregnazione della diatomite con l'80% in peso di PCM. Si nota infatti il picco di fusione caratteristico della miscela di

nitrati. Come si vede dalla Tabella 4 il calore latente di fusione è risultato pari a circa il 76% dell’entalpia di fusione della miscela di sali contro il valore teorico dell’80% (ossia della quantità di PCM introdotta nella diatomite). Ciò può essere dovuto ad un probabile aumento dei difetti cristallini a causa della diminuita mobilità e della cristallizzazione del PCM all’interno dei pori della diatomite. In ogni caso il fenomeno rilevato è in linea con risultati riportati in letteratura per altri PCM (come ad esempio nitrato di litio) e diatomite.

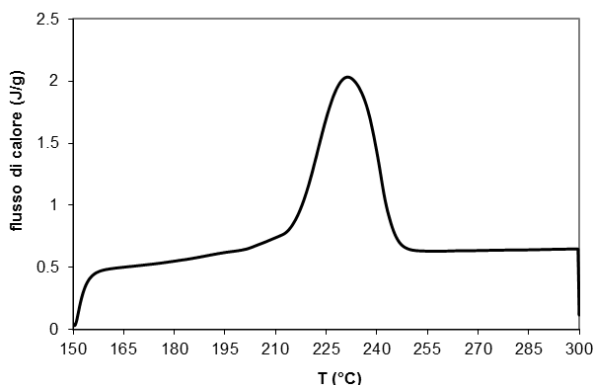


Figura 6- Curva DSC di PCM/diatomite.

Tabella 4 – Calore di fusione,  $T_{onset}$  e  $T_{fusione}$  dei materiali prodotti.

Materiali	$\Delta H_{fusione}$ (J/g)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{fusione}$ (°C)
PCM (NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> )	116.0	219.8	225.7
PCM/diatomite 80/20	88.1	215.6	231.2

#### 2.1.4 La miscela del calcestruzzo/diatomite/PCM

Per il confezionamento di un singolo getto di calcestruzzo, al fine di ottenere i provini richiesti per le diverse prove (8 elementi di accumulo:  $D_e=10$  cm e  $L=50$  cm; 8 provini cilindrici corti:  $D_e=10$  cm e  $H=10$  cm; 4 cilindri:  $D_e=10$  cm e  $H=20$  cm), è stato prodotto un volume di 150 litri di calcestruzzo (Tabella 5).

Tabella 5 – Pesate reali per il confezionamento di 150 l di calcestruzzo “BASE”.

Quantitativi	[kg] x 150 l
Sabbia (0-4 mm)	117
Ghiaino (0-7 mm)	57
Ghiaino (7-12 mm)	117
Cemento (CEM II 42.5 R – A/LL)	51
Acqua	19
Carica metallica	11.6
Fibre di Nylon PA 66	0.75

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

La miscela BASE è stata quindi modificata con l’aggiunta di diatomite/PCM. I PCM utilizzati in questa parte del lavoro sono stati sviluppati dall’Università di Perugia. In Tabella 6 è riportato il mix design utilizzato. I quantitativi di materiale sono riferiti alla produzione di circa 60 litri di calcestruzzo fresco, cioè il 40% in peso del totale preparato, considerando gli aggregati nella condizione di saturazione con superficie asciutta (SSD). Questa quantità risulta necessaria per il confezionamento di tutti i campioni per la caratterizzazione termo meccanica con una concentrazione di circa il 3% in peso, calcolato come peso del PCM sul peso della miscela di calcestruzzo base.

I composti diatomite/PCM utilizzati sono di forma granulare e sono stati separati tramite vagliatura, al fine di eliminare la parte più fine e più grossa. La parte con dimensione inferiore ad 1mm è stata scartata per evitare problemi durante la fase di miscelazione per la già scarsa lavorabilità del CLS. Sono stati utilizzati PCM con i seguenti diametri: 1 mm, 2 mm e 4 mm. Al fine di controllare l'uniformità nelle proprietà dei PCM anche a diversi diametri sono state eseguite delle analisi con DSC e con un analizzatore elementare. Il DSC ha confermato che i picchi di fusione dei due sali sono indipendenti dal diametro del PCM sia per quanto riguarda la temperatura di picco che per i valori di entalpia di fusione.

L'analisi elementare eseguita tramite uno strumento LECO CHN 628, ha confermato che in tutti i PCM si riscontra lo stesso contenuto percentuale di azoto, e quindi lo stesso contenuto di nitrati di sodio e di potassio.

**Tabella 6 – Pesate reali per il confezionamento di 60 l di calcestruzzo “BASE + PCM”.**

Quantitativi	[kg] x 60 l
Sabbia (0-4 mm)	47
Ghiaino (0-7 mm)	23
Ghiaino (7-12 mm)	47
Cemento (CEM II 42.5 R – A/LL)	20.4
Acqua	7.6
Carica metallica	4.7
Fibre di Nylon PA 66	0.3
PCM	4.96
Diatomite	1.24

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

Il calcestruzzo è stato realizzato presso lo stabilimento di Cestaro s.r.l. di Preganziol (TV) secondo il mix design riportato in Tabella 5. L'impianto di betonaggio (Figura 7) 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.



**Figura 7- Impianto per il confezionamento del calcestruzzo.**

## 2.2 La caratterizzazione dei provini

Utilizzando il mix design del calcestruzzo descritto in precedenza sono stati realizzati una serie di provini con lo scopo di misurarne le principali caratteristiche termiche e meccaniche, sia in funzione della presenza di diatomite/PCM, che in relazione a differenti trattamenti termici.

I provini in esame sono descritti nella seguente Tabella, con l'indicazione della nomenclatura identificativa.

**Tabella 7 – Tipologia provini il calcestruzzo e loro nomenclatura**

Nr	Tipo	Dimensioni (mm)	Materiale	ID
2	Cilindro alto	D=100 L=200	ClS mix base	aB 1-2
2	Cilindro alto		ClS mix base +PCM	aBP 1-2
4	Cilindro basso	D=100 L=100	ClS mix base	bB 1-4
4	Cilindro basso		ClS mix base +PCM	bBP 1-4

Tali provini, dopo essere stati liberati dai relativi casseri, sono stati successivamente caratterizzati attraverso le seguenti fasi:

- Degassaggio (eliminazione acqua libera);
- Trattamento termico a differenti temperature tra 100 e 400°C;
- Caratterizzazione termica;
- Caratterizzazione meccanica.



**Figura 8- I provini identificati, liberati dai casseri e pronti per la caratterizzazione.**

Le reali dimensioni misurate dei provini sono riportate in Tabella 8:

**Tabella 8 – Dimensioni misurate dei provini corti**

Provino	bB1	bB2	bB3	bB4	bBP1	bBP2	bBP3	bBP4
<b>D (mm)</b>	107.80	102.40	106.20	104.70	101.45	107.80	106.35	105.85
<b>L (mm)</b>	104.15	103.50	105.90	104.25	104.15	104.15	103.40	104.95

**Tabella 9 – Dimensioni misurate dei provini lunghi**

<b>Provino</b>	<b>bB1</b>	<b>bB2</b>	<b>aBP1</b>	<b>aBP2</b>
<b>D (mm)</b>	105.32	104.72	103.93	105.58
<b>L (mm)</b>	200*	200*	200*	200*
	* valore nominale (non misurato)			

### 2.2.1 La fase di degassaggio

Il degassaggio dei provini è finalizzato all'estrazione dell'acqua libera presente al loro interno. Questa, se non eliminata, potrebbe indurre, a causa di sovrappressioni interne, al danneggiamento dei provini quando portati a temperature elevate, se non addirittura a fenomeni di esplosione (spalling).

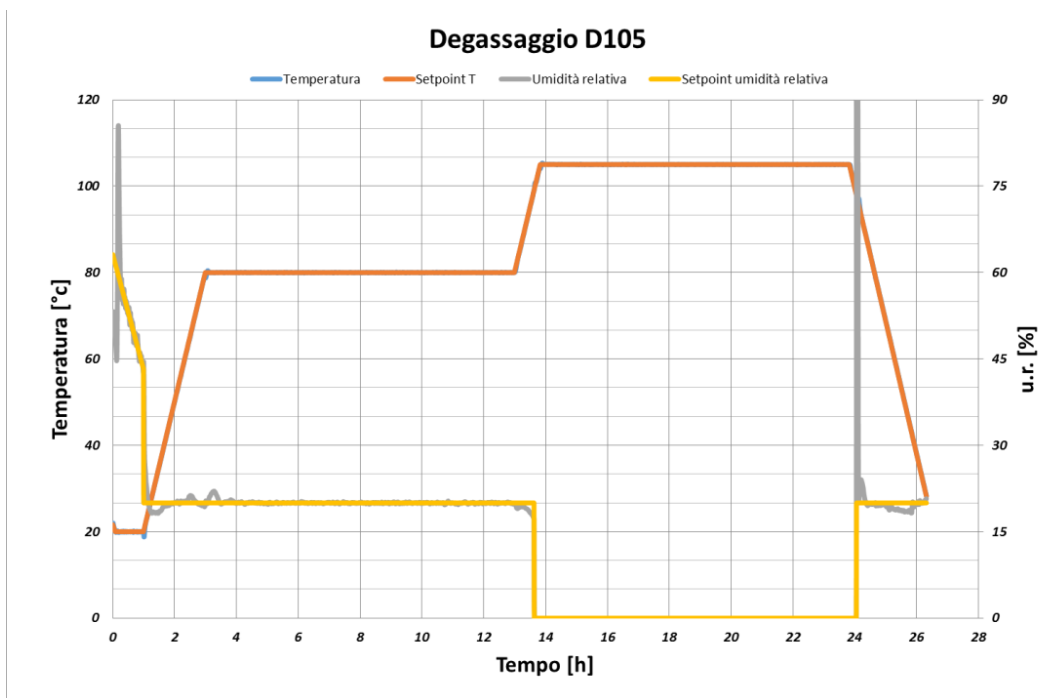
#### 2.2.1.1 Procedimento

Tutti i provini sopra descritti, sia quelli lunghi che quelli corti, sono stati introdotti nella camera climatica "Sunrise" della ditta Angelantoni per eseguire il processo di degassaggio.

Prima di questa operazione i provini sono stati fotografati da ogni angolazione e pesati. Analoga azione è stata eseguita al termine del processo, al fine di valutarne la perdita di peso e l'eventuale insorgenza o propagazione di fratture sulla loro superficie esterna.

Il processo di degassaggio consta sostanzialmente di cinque passi (Figura 9):

1. L'umidità relativa è ridotta fino a circa il 20%. La temperatura è incrementata da quella ambiente (20°C circa) a 80°C in 2 ore con un rateo di salita di 0.5°C/min;
2. La temperatura è mantenuta costante a 80°C per circa 10 ore al fine di uniformare la temperatura interna dei provini ed evitare elevati gradienti termici. La camera mantiene l'umidità relativa pari al 20%;
3. La temperatura è nuovamente incrementata passando da 80°C a 105°C in 50 minuti, sempre con un rateo di salita di 0.5°C/min. A tale temperatura l'acqua libera presente nel provino di calcestruzzo tende ad evaporare. Nella camera l'umidità relativa passa dal 20% allo 0%;
4. La temperatura è mantenuta costante a 105°C per circa 10 ore al fine di completare l'operazione di degassaggio;
5. La camera climatica viene spenta e i provini lasciati a raffreddare fino a tornare a temperatura ambiente.



**Figura 9- Andamento della temperatura e dell’umidità relativa (di set-point e misurate) durante la fase di degassaggio.**

Una volta raffreddati, i provini denominati aB1, aBP1, bB1 e bBP1 (il primo di ogni tipologia) sono stati avvolti in una pellicola trasparente “impermeabilizzante”, per evitare il possibile riassorbimento dell’umidità ambiente. Gli altri provini sono stati invece sottoposti ad ulteriori trattamenti termici, di seguito descritti.

**2.2.1.2 Camera climatica**

La camera climatica utilizzata per il processo di degassaggio, “Sunrise 340”, è prodotta della ditta Angelantoni (Figura 10), e le sue principali caratteristiche sono descritte in Tabella 10.



**Figura 10- La camera climatica “Sunrise” della Angelantoni.**



**Tabella 10 – Caratteristiche della camera climatica Sunrise modello SU340**

<b>CARATTERISTICHE DEL MODELLO SU340</b>	
<b>GENERALITA'</b>	
Capacità utile (litri)	336
Dimensioni interne mm (LxPxA)	600x800x700
Dimensioni esterne mm (LxPxA)	850x1725x1602
Potenza assorbita	7.7 kW (media 4.8 kW)
Tensione di alimentazione	400 V +6%/-10%/50/Hz/3ph + N + T
Rumorosità dBA <sup>1</sup>	59
Peso	550 kg
<b>PRESTAZIONI (valutate a temperatura ambiente di 22°C e a camera vuota)</b>	
Campo di temperatura	-40°C/+180°C
Precisione nel tempo (T)	±0.25...±0.3°C
Velocità riscaldamento <sup>2</sup> (-40/+180°C)	4.5°C/min
Velocità raffreddamento <sup>1</sup> (+180/-40°C)	3°C/min
Campo umidità relativa ( $\tau = -202/+94^\circ\text{C}$ )	10%...98% entro [+5°C; +95°C]
Precisione umidità relativa	±1%...±3%
Campo del Punto di Rugiada	da +2°C a +94°C per prove continuative fino -20°C per brevi durate e se consentito dalle condizioni iniziali di prova secondo norme IEC 60068-3-5 e IEC 60068-3-6
Dissipazione interna T= -25°C	400W
<b>CONTROLLI</b>	
Sistema di controllo con PLC e interfaccia utente KeyKratos Plus Limited con Software WINKRATOS (WINDOWS) per gestione remota di una camera con PC del cliente	
Gestione delle finestre con stile "pop-up" per una facile interazione con il sistema	
Menù di programmazione cicli, con possibilità di archiviare sulla "Compact Flash" fino a 1000 cicli di 350 segmenti ciascuno	
Storico degli allarmi su tabella con data e ora e numero di interventi totali	
Avvisi di manutenzione programmata per le principali componenti della macchina	
<i>1 Misurata a 1 metro dal fronte in ambiente libero</i>	
<i>2 In accordo a a IEC 60068-3-5 e a IEC 60068-3-6</i>	

### 2.2.1.3 Risultati

Prima e dopo la fase di degassaggio i provini sono stati pesati. I risultati sono riportati in Tabella 11. I provini contenenti PCM sono generalmente più pesanti di quelli senza. Infatti le misure evidenziano per i provini senza PCM una riduzione di peso di circa l'1%. Invece, i provini contenenti il PCM hanno una riduzione di peso intorno a 0.6%, ossia presentano una maggiore difficoltà nel rilasciare l'acqua libera in essi contenuta.

**Tabella 11 – Pesì dei provini prima e dopo la fase di degassaggio (D2015) e variazione percentuale di peso**

<b>Provino</b>	<b>Stagionato</b>	<b>D105</b>	<b>Var%</b>
<b>bB1</b>	2200.56	2178.91	-0.98
<b>bB2</b>	2080.07	2056.40	-1.14
<b>bB3</b>	2223.44	2198.14	-1.14
<b>bB4</b>	2214.25	2189.40	-1.12
<b>aB1</b>	4292.61	4239.23	-1.24
<b>aB2</b>	4279.12	4228.25	-1.19
<b>bBP1</b>	2174.73	2160.80	-0.64
<b>bBP2</b>	2298.42	2284.47	-0.61

<b>bBP3</b>	2219.88	2206.33	-0.61
<b>bBP4</b>	2234.51	2221.74	-0.57
<b>aBP1</b>	4320.40	4296.25	-0.56
<b>aBP2</b>	4308.22	4283.67	-0.57

Come precedentemente menzionato, oltre alla misura del peso è stato effettuato un rilievo fotografico dello stato superficiale dei provini, sia prima che dopo la fase di degassaggio (vedi Appendice 1). Nessun tipo di fessurazione è stato riscontrato.

### 2.2.2 Il trattamento termico

A seguito del degassaggio, tutti i provini tranne aB1, aBP1, bB1 e bBP1 sono stati trattati termicamente portandoli a temperature superiori a 100°C.

#### 2.2.2.1 Procedimento

Tutti i provini di calcestruzzo provengono dalla precedente fase di degassaggio, ad una temperatura massima di 105°C. I primi provini di ogni tipologia (aB1, aBP1, bB1 e bBP1), come precedentemente menzionato, sono stati avvolti in pellicola impermeabilizzante a fine degassaggio, e pertanto il trattamento termico è stato concluso a 105°C. I restanti provini sono stati trattati alla temperatura di 200, 300 e 400°C in un forno della Carbolite, la cui temperatura di set-point è stata variata secondo lo schema di Figura 11, e seguendo il protocollo illustrato nel seguito.

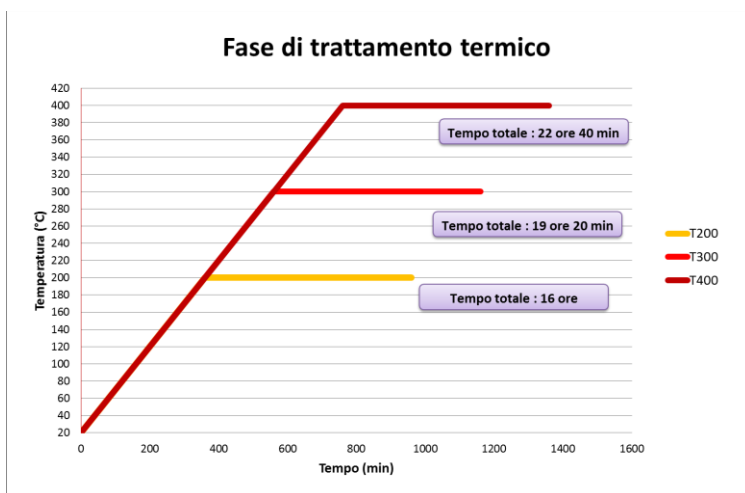


Figura 11- Andamento della temperatura di set-point durante le fasi di trattamento termico.



Figura 12- Disposizione provini in forno prima dei trattamenti a 300 e 400 °C.

### ***Provini cilindrici corti***

I provini corti (bB e bBP) provenienti dalla precedente fase di degassamento (D105) sono stati sottoposti a trattamento termico (Figura 12) a 200°C, 300°C e 400°C (T200, T300 e T400 rispettivamente) per essere successivamente oggetto di alcune prove residuali (inteso come residuo del ciclaggio, cioè testato a freddo dopo il ciclaggio a caldo). Al termine di ciascuna fase del trattamento termico è stata effettuata la misura del peso e il rilievo fotografico dello stato superficiale dei provini (Appendice 1).



**Figura 13- Provini cilindrici corti.**

I restanti provini sono stati introdotti in forno, portati fino a 200°C e raffreddati. Due provini, uno senza e uno con PCM, indicati come bB2 e bBP2, sono stati sigillati dopo questa fase e successivamente sottoposti a test termici e meccanici. I provini restanti sono stati nuovamente introdotti in forno, portati fino a 300°C e raffreddati. Altri due provini, uno senza e uno con PCM, indicati come bB3 e bBP3, sono stati sigillati dopo questa fase e successivamente sottoposti a test termici e meccanici. Gli ultimi due provini, indicati come bB4 e bBP4, sono infine stati re-introdotti in forno, portati fino a 400°C e raffreddati., per poi essere sigillati e tenuti da parte per i test termici e meccanici.

### ***Provini cilindrici lunghi***

I provini lunghi (aB e aBP) provenienti dalla precedente fase di degassamento (D105) sono stati sottoposti a trattamento termico a 200°C, 300°C e 400°C (T200, T300 e T400 rispettivamente) per essere successivamente oggetto di alcune prove residuali. Al termine di ciascuna delle fasi di trattamento termico è stata effettuata la misura del peso e il rilievo fotografico dello stato superficiale dei provini (Appendice 1).



**Figura 14- Provini cilindrici lunghi.**

I provini aB1 e aBP1 non sono stati sottoposti ad alcun ulteriore trattamento dopo il degassaggio, come già illustrato. I due provini restanti, indicati come aB2 e aBP2, sono stati introdotti in forno, portati fino a 200°C e raffreddati. La stessa procedura è stata ripetuta a 300°C e 400°C. Infine i provini aB2 e aBP2 sono stati sigillati e tenuti da parte per effettuale i test termici e meccanici.

#### **2.2.2.2 Il forno**

Il trattamento termico dei provini tra 200 e 400°C è stato eseguito utilizzando un forno da laboratorio ad alte temperature, in grado di operare fino a 600°C (Figura 15). Le principali caratteristiche tecniche dell'apparecchiatura sono di seguito riportate:

- 20 passi di programma;
- Temperatura massima 600°C;

- Stabilità +/-0.5°C;
- Uniformità +/-5°C;
- Dimensioni della camera 645x455x405mm;
- Volume 120 litri;
- Dimensioni esterne 920x1060x650mm;
- Peso 179 kg;
- Alimentazione 220V 50Hz 3kW;

**2.2.1.1 Risultati**

Prima e dopo ciascuna fase di trattamento termico i provini sono stati pesati (Tabella 12).

Dalla Tabella si osserva come i provini contenenti PCM siano inizialmente più pesanti di quelli senza PCM. Già dopo il trattamento a 200°C, però, il peso si allinea con gli altri o diventa addirittura leggermente inferiore.



Figura 15- Forno CARBOLITE modello LHT-6/120.

Tabella 12 – Pesì dei provini dopo le fasi di degassaggio (D2015) e trattamento termico (T200, T300 e T400) con indicazione della variazione percentuale di peso (rispetto al peso iniziale del provino “stagionato” riportato in Tabella 11).

Provino	D105	T200	Var%	T300	Var%	T400	Var%
<b>bB1</b>	2178.91	--		--		--	
<b>bB2</b>	2056.40	2026.59	-2.57	--		--	

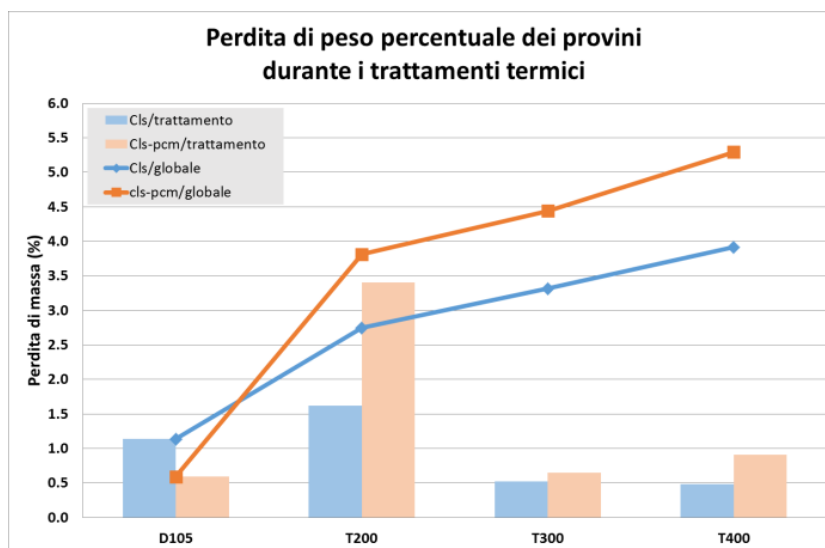
<b>bB3</b>	2198.14	2166.64	-2.55	2155.55	-3.05	--	
<b>bB4</b>	2189.40	2159.23	-2.48	2148.25	-2.98	2138.6	-3.42
<b>aB1</b>	4239.23	--		--		--	
<b>aB2</b>	4228.25	4134.83	-3.37	4111.74	-3.91	4090.2	-4.41
<b>bBP1</b>	2160.80	--		--		--	
<b>bBP2</b>	2284.47	2211.01	-3.80	--		--	
<b>bBP3</b>	2206.33	2133.92	-3.87	2120.68	-4.47	--	
<b>bBP4</b>	2221.74	2145.96	-3.96	2131.99	-4.59	2113.05	-5.44
<b>aBP1</b>	4296.25	--		--		--	
<b>aBP2</b>	4283.67	4124.36	-3.62	4096.61	-4.27	4058.75	-5.15

Le misure evidenziano per i provini senza PCM una riduzione di peso finale intorno al 4% mentre per i provini contenenti il PCM questa supera il 5%, segno di una maggiore quantità di acqua libera rilasciata ad alta temperatura e, in particolare, intorno ai 200°C.

I valori medi di perdita di peso misurati in ogni fase sono riportati in Tabella 13 e mostrati in Figura 16.

**Tabella 13 – Valori medi della perdita di peso percentuale per le varie fasi**

<b>Media gruppo cls</b>	1.14	2.75	3.32	3.92
<b>Media gruppo cls+PCM</b>	0.59	3.81	4.44	5.29



**Figura 16- Perdita di peso dei provini.**

Dalle dimensioni dei provini e dal loro peso è stato anche possibile valutare la densità media, inteso come rapporto tra peso e volume nominale del provino per i due tipi di materiale al variare del trattamento termico (Figura 17). La cospicua differenza di densità è dovuta all'acqua trattenuta dalla diatomite e rilasciata dopo il trattamento a 200 °C soprattutto.

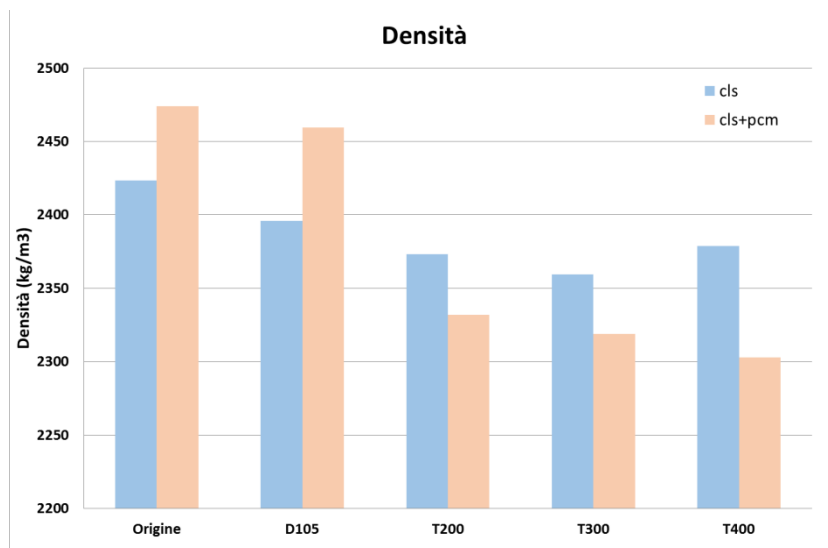


Figura 17- Densità media dei provini.

### 2.2.3 Caratterizzazione termica

#### 2.2.3.1 Metodo di misura

I test di caratterizzazione termica dei provini sono stati condotti mediante un apposito apparato di misura, avente nome commerciale ISOMET, modello 2104, rappresentato in Figura 18. Per la misura è stato usato un probe a membrana (Figura 19), il quale è stato direttamente sovrapposto al centro della sezione superiore di ogni provino. Ogni campione è stato sottoposto al test per almeno quattro volte, spostando leggermente, di volta in volta, il probe sulla superficie stessa. Il range di conducibilità della sonda è compreso tra 0.3 e 2 W/mK.



Figura 18- Dispositivo di misura ISOMET della conducibilità/capacità termica



Figura 19- Probe per la misura della conducibilità/capacità termica

I test effettuati consentono di avere in output i valori della conducibilità termica ( $k$ ), della capacità termica specifica di volume ( $C$ ) e della diffusività termica ( $a$ ). Questa ultima è ricavata dalle altre due. I valori medi misurati relativi ai vari campioni sono riportati nella seguente Tabella 14.

Tabella 14 – Caratteristiche termiche misurate ( $k$  e  $C$ ) e calcolate ( $a$ ,  $C_p$  ed  $e$ ) dei provini

Provino	$k$ (W/mK)	$C \cdot 10^6$ (J/m³K)	$a \cdot 10^{-6}$ (m²/s)	$C_p$ (J/kgK)	$e$ (Js <sup>0.5</sup> /m²K)
<b>bB1</b>	1.91	1.42	1.36	619.49	1646.88
<b>bB2</b>	1.86	1.5	1.24	630.89	1670.33
<b>bB3</b>	1.87	1.19	1.18	517.87	1491.74
<b>bB4</b>	1.58	1.6	0.99	671.51	1589.97
<b>bBP1</b>	2.06	1.44	1.43	561.05	1722.32



<b>bBP2</b>	1.85	1.56	1.19	670.69	1698.82
<b>bBP3</b>	1.93	1.56	1.24	675.67	1735.17
<b>bBP4</b>	1.67	1.61	1.04	703.67	1639.73

### 2.2.3.2 Conducibilità termica

In Figura 20 è mostrata la conducibilità termica misurata per i due materiali e per i differenti trattamenti termici. Si evidenzia una marcata diminuzione della conducibilità termica oltre i 300°C per entrambi i materiali, conseguente sia alla perdita d'acqua che alla fessurazione del provino. I valori di conducibilità del calcestruzzo con aggiunta di PCM sembrano essere leggermente superiori a quelli del calcestruzzo semplice: nel primo caso la conducibilità media tra 100 e 300°C è di circa 1.9 W/m.K mentre nel secondo è di circa 1.86 W/m.K.

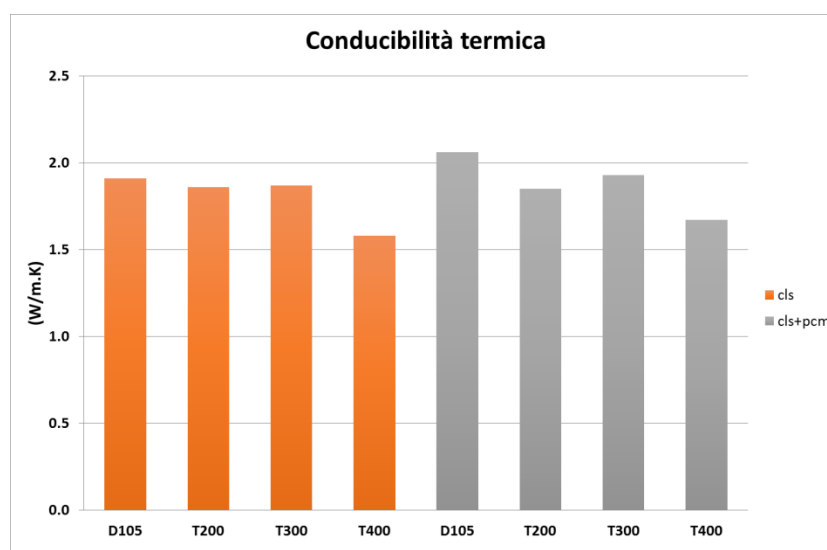


Figura 20- Andamento della conducibilità termica dei provini

### 2.2.3.3 Capacità termica volumetrica

In Figura 21 è mostrata la variazione della capacità termica volumetrica misurata per i due materiali e per i differenti trattamenti termici. I valori di capacità termica volumetrica del calcestruzzo con aggiunta di PCM sembrano essere leggermente superiori a quelli del calcestruzzo semplice: nel primo caso, ad esempio, la capacità termica volumetrica a 200°C è di circa  $1.5 \cdot 10^6$  J/m<sup>3</sup>K mentre nel secondo è di circa  $1.56 \cdot 10^6$  J/m<sup>3</sup>K.

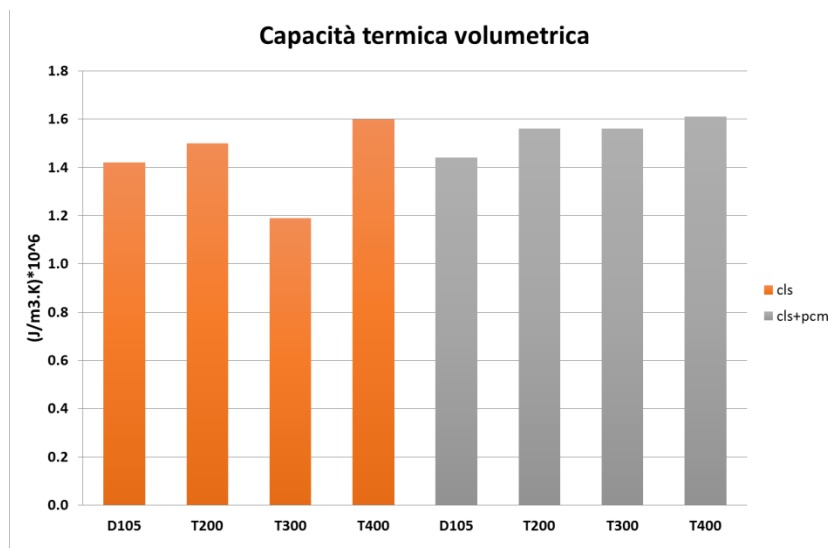


Figura 21- Andamento della capacità termica dei provini

### 2.2.3.4 Calore specifico

Sulla base della capacità termica misurata dei provini, e della densità degli stessi, derivata da peso e dimensioni, è stato possibile valutare l'andamento del calore specifico, come mostrato in Figura 22. I valori del calore specifico del calcestruzzo con aggiunta di PCM sembrano essere leggermente superiori a quelli del calcestruzzo semplice: nel primo caso, ad esempio, la capacità termica volumetrica a 200°C è di circa 670 J/kgK mentre nel secondo è di circa 630 J/kgK.

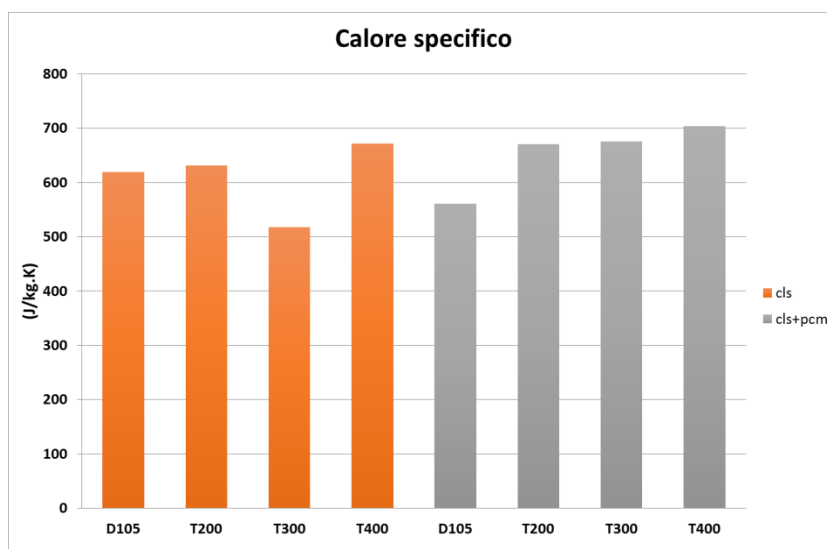


Figura 22- Andamento del calore specifico calcolato dei provini

### 2.2.3.5 Diffusività termica

In Figura 23 è mostrata la variazione della diffusività termica misurata per i due materiali e per i differenti trattamenti termici. Come si nota c'è un evidente decremento al crescere della temperatura di trattamento per entrambi i materiali. I valori di diffusività termica del calcestruzzo con aggiunta di PCM sono equiparabili a quelli del calcestruzzo semplice: in entrambi i casi la diffusività termica, ad esempio, tra 200 e 300°C è di circa  $1.21 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ .

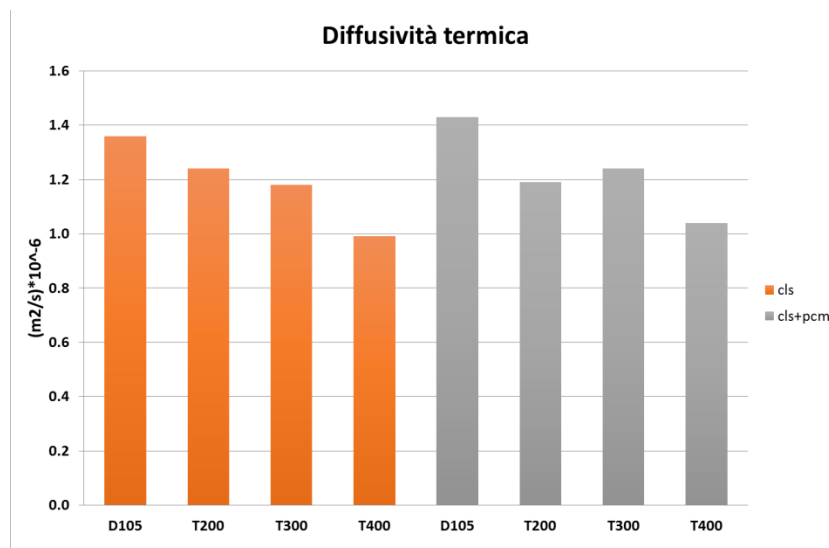


Figura 23- Andamento della diffusività termica dei provini

### 2.2.3.6 Effusività termica

Partendo dalle misure di conducibilità termica e di capacità termica volumetrica è anche possibile ricavare l'effusività termica dei due materiali in funzione dei differenti trattamenti termici. L'effusività termica è mostrata in Figura 24. I valori di effusività termica del calcestruzzo con aggiunta di PCM sono sicuramente superiori a quelli del calcestruzzo semplice: nel primo caso l'effusività termica a 200°C è di circa 670  $\text{Js}^{0.5}/\text{m}^2\text{K}$  mentre nel secondo è di circa 630  $\text{Js}^{0.5}/\text{m}^2\text{K}$ .

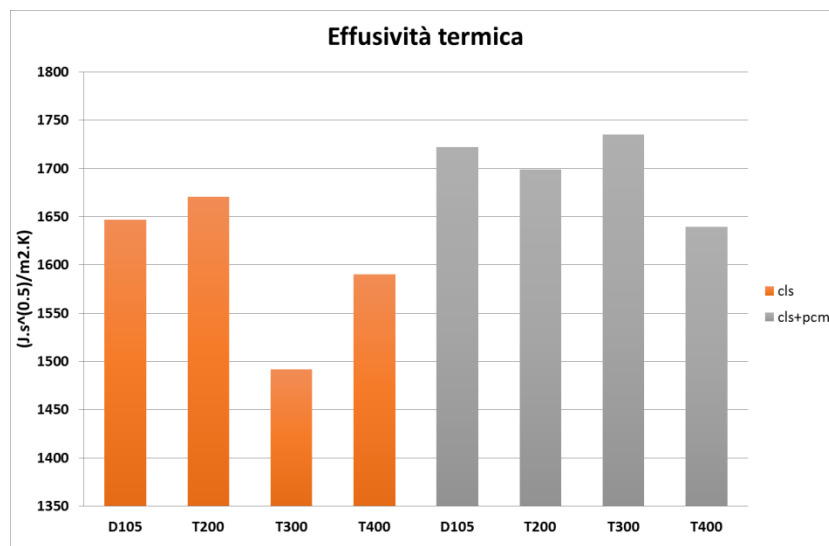


Figura 24- Andamento dell'effusività termica calcolata per i provini

## 2.2.4 Caratterizzazione meccanica

Le prove meccaniche eseguite riguardano la misura della resistenza meccanica sia alla compressione che alla trazione indiretta dei provini in calcestruzzo, con o senza PCM, condizionati termicamente.

### 2.2.4.1 Prove di compressione (provini lunghi)

Le prove meccaniche di compressione sono state eseguite sui provini lunghi, di diametro 100 mm e altezza 200 mm. Questa dimensione è compatibile con le caratteristiche dei provini indicati dalla EN 12390-1 [7]. La prova di resistenza meccanica alla compressione è stata effettuata secondo normativa EN 12390-3 [8], utilizzando una macchina di compressione Tecnotest serie KE con cella di carico da 2000kN (Figura 25).



Figura 25- Macchina di compressione Tecnotest serie KE con carico massimo 1000kN vuota (a sinistra) e con un provino alto inserito (a destra).

Risultato della prova effettuata è la valutazione del carico di rottura  $F$  e quindi della resistenza alla compressione  $f_c$ , calcolata nel seguente modo:

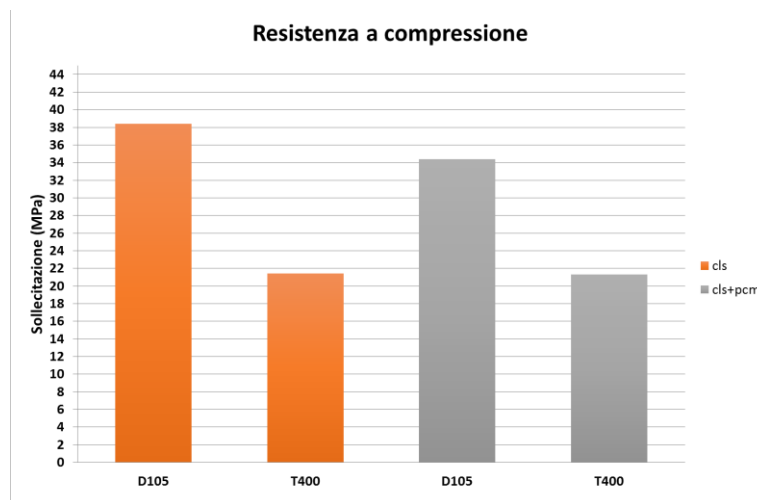
$$f_c = \frac{F}{A_c} = \frac{4F}{\pi * D^2}$$

dove  $A_c$  è l'area di compressione del provino e  $D$  il suo diametro.

Il test è stato condotto in controllo di carico, fino alla rottura del campione, che collassa prevalentemente sulla superficie superiore dopo aver prodotto delle fessurazioni longitudinali nella direzione dell'asse del cilindro. La resistenza alla compressione dei provini è riassunta in Tabella 15 e in Figura 26. La riduzione della resistenza alla compressione è evidente sia a seguito del trattamento termico che, in misura minore, della aggiunta di PCM. Il calcestruzzo semplice mostra una resistenza di circa 38 MPa prima del trattamento termico e di 21.4 MPa dopo. Il calcestruzzo con PCM, invece, ha una resistenza di circa 34 MPa prima del trattamento termico e di 21.3 dopo.

Tabella 15 – Resistenza alla compressione dei provini lunghi.

Provino	aB1	aB2	aBP1	aBP2
F (N)	334300	184700	291500	186600
$f_c$ (MPa)	38.37	21.44	34.36	21.31



**Figura 26- Resistenza a compressione dei provini lunghi**

#### 2.2.4.2 Prove a trazione indiretta (provini corti)

Le prove meccaniche di trazione indiretta sono fatte sui provini corti, di diametro 100 mm e altezza 100 mm. Pur essendo questi provini fuori standard rispetto alla normativa EN 12390-1, nelle prove di resistenza a trazione indiretta sono accettati in deroga alla EN 12390-1, secondo la normativa EN 12390-6 [9].

Per tali prove è stata inizialmente utilizzata la macchina di compressione Tecnotest (solo per il provino bB2); successivamente, dato il basso valore di carico, si è preferito utilizzare un dinamometro della Instron, modello 3382, con cella di carico da 100kN (Figura 27).



**Figura 27- Macchina di compressione Tecnotest KE (a destra) e macchina di trazione/compressione Instron modello 3382 con carico massimo 100kN (a sinistra).**

La prova meccanica di tipo trazione/compressione è anche detta prova “brasiliana” (per approfondimenti si veda l’Appendice 2). Il test è stato eseguito in controllo di carico, ossia con una velocità di aumento dello stesso pari a 45 kN/min fino alla rottura del campione. La rottura del campione di forma cilindrica avviene lungo il piano passante per l’asse del cilindro e per i punti di contatto delle piastre.

Risultato della prova effettuata è la valutazione del carico a rottura  $F$  (Figura 28) e quindi della resistenza a trazione indiretta  $f_{ct}$ , calcolata attraverso la seguente relazione:

$$f_{ct} = \frac{2F}{\pi * L * D}$$

dove  $L$  è la lunghezza del provino e  $D$  il suo diametro.



Figura 28- Provino montato prima della prova e provino danneggiato a fine prova

La resistenza dei provini alla trazione indiretta è riassunta in Tabella 16 e in Figura 29. In Figura 30 sono invece riportate le curve carico-corsa che, in questo caso, è stato possibile misurare.

Tabella 16 – Caratteristiche termiche misurate e calcolate dei provini.

Provino	bB1	bB2	bB3	bB4	bBP1	bBP2	bBP3	bBP4
F (N)	69800	43441	25987	21244	71573	69600	49116	27887
$f_{ct}$ (MPa)	3.96	2.61	1.47	1.24	4.31	3.95	2.84	1.60

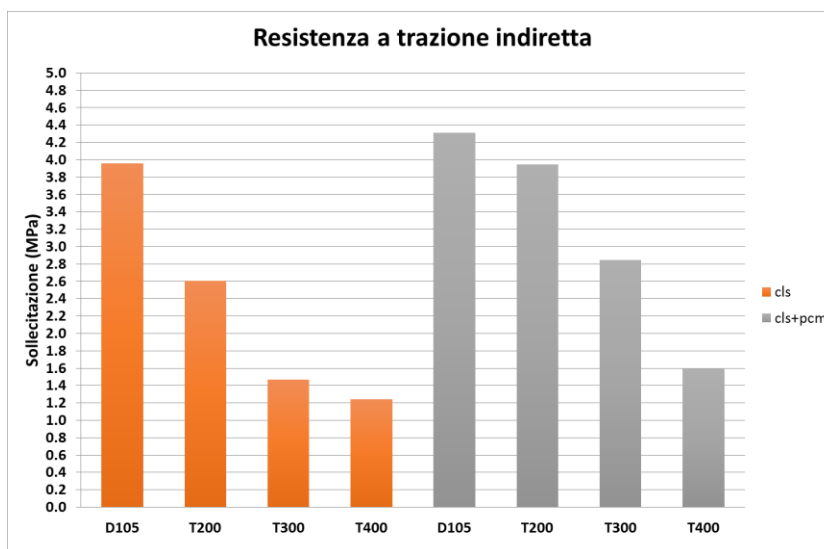
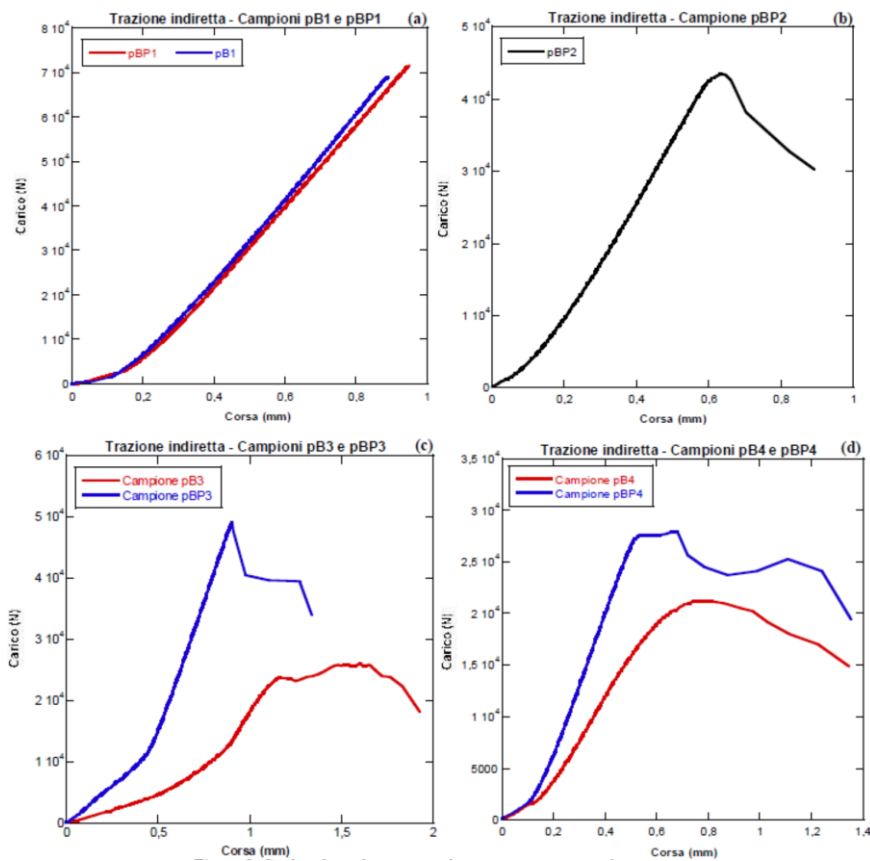


Figura 29- Resistenza alla trazione indiretta dei provini corti





**Figura 30- Grafici carico-corsa per i provini testati.**

Anche in queste prove si può notare una evidente riduzione della resistenza a trazione indiretta a seguito del trattamento termico, mentre l'aggiunta di PCM sembra migliorare questa proprietà. Il calcestruzzo semplice mostra una resistenza di circa 3.96 MPa prima del trattamento termico e di 1.24 MPa dopo il trattamento a 400°C. Il calcestruzzo con PCM, invece, ha una resistenza di circa 4.3 MPa prima del trattamento termico e di 1.6 MPa dopo il trattamento a 400°C.

### 3 Conclusioni

Nel presente lavoro è stata svolta la caratterizzazione meccanica e termica di una miscela innovativa di calcestruzzo, sviluppata in precedenti attività di ricerca, contenente sali nitrati micro-incapsulati in materiali fossili, aggiunti allo scopo di incrementare la capacità termica del calcestruzzo ai fini dell'accumulo di calore per applicazioni energetiche e industriali. Sono stati realizzati e caratterizzati diversi provini, realizzati con due tipologie di calcestruzzo: uno composto da una "miscela base" e l'altro costituito dalla stessa miscela con l'aggiunta di una piccola quantità (circa 3% in peso) di un materiale a cambiamento di fase (PCM) sotto forma di diatomite impregnata.

Tutti i provini sono stati sottoposti a trattamento di degassaggio (a 105°C) e a successivi trattamenti termici a diversi livelli di temperatura (200, 300 e 400°C).

In linea generale dalle prove si osserva come la presenza del PCM non alteri significativamente il comportamento del materiale, ma ne migliori le prestazioni termiche soprattutto in termini di effusività. I provini con PCM mostrano inoltre un'evidente stabilità termica. Da un punto di vista meccanico la presenza di PCM sembra indurre un miglioramento della resistenza a trazione e un peggioramento della resistenza a compressione.

Come previsto, i risultati ottenuti hanno evidenziato un peggioramento delle proprietà meccaniche del materiale (resistenza a compressione e a trazione indiretta) con l'incremento della temperatura di trattamento. Ciò sembra legato alla perdita di acqua dei provini, testimoniata dalla perdita di peso durante i trattamenti termici. Dal punto di vista meccanico, va inoltre evidenziato che i trattamenti termici non hanno causato l'insorgere di alcuna frattura nel materiale.

Dal punto di vista delle caratteristiche termiche, i trattamenti termici sembrano da un lato comportare un lieve peggioramento della conducibilità termica, e dall'altro un leggero miglioramento della capacità termica volumetrica (e del calore specifico).

Pertanto la presenza di una piccola quantità di PCM all'interno del calcestruzzo, sviluppato ed utilizzato come mezzo di accumulo termico a calore sensibile, sembra portare benefici a livello di capacità e di effusività termica, e limitazioni sulla conducibilità e diffusività termica; la presenza di PCM sembra invece non avere effetti significativi sulla resistenza meccanica.

Tali risultati dovranno essere utilizzati per realizzare un modello matematico e ottimizzare il corretto quantitativo di PCM nel calcestruzzo, nonché la preparazione del composito stesso.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. 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.
2. F. Bai, C. Xu, “Performance analysis of a two-stage thermal energy storage system using concrete and steam accumulator”, Appl Therm Eng (2011) , vol.31, pp. 2764-2771.
3. D. Laing, D. Lehmann, M. Fiss, C. Bahl, “Test Results of Concrete Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants”, Journal of Solar Energy Engineering (2009), vol. 131.
4. 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 (2013), vol. 51, pp. 989–997.
5. Zhang, Dong, Li, Z., Zhou, J. and Wu, K. “Development of thermal energy storage concrete”. Cement and Concrete Research (2004), vol. 34.6, pp. 927-934.
6. Girardi, F., Giannuzzi, G.M., Mazzei, D., Salomoni, V., Majorana, C., Di Maggio, R., “Recycled additions for improving the thermal conductivity of concrete in preparing energy storage systems”, Construction and Building Materials (2017), volume 135, pp. 565 - 579
7. “Testing hardened concrete - Part 1: Shape, dimensions and other requirements for specimens and moulds”, BS EN 12390-1:2000.
8. “Testing hardened concrete - Part 3: Compressive strength of test specimens”, BS EN 12390-3:2009.
9. “Testing hardened concrete - Part 6: Tensile splitting strength of test specimens”, BS EN 12390-6:2000.

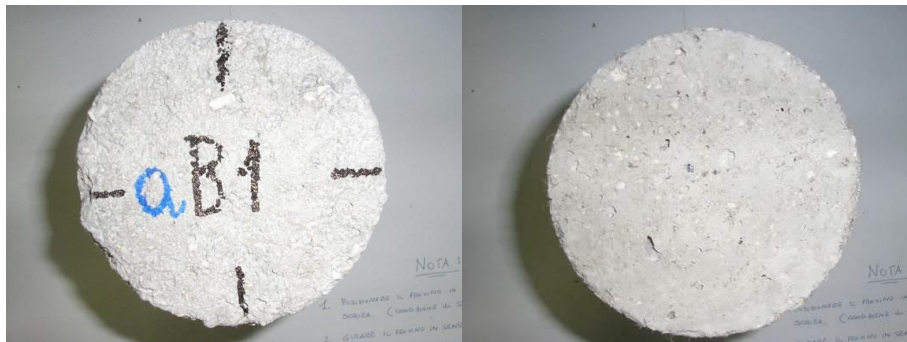
## 5 Abbreviazioni ed acronimi

PAR	Piano Annuale di Ricerca
TES	Thermal Energy Storage
LHTES	Latent Heat Thermal Energy Storage
PCM	Phase Change Material
SS-CPCM	Shape Stabilized Composite PCM

## Appendice 1: Foto dei provini durante il condizionamento termico

Nelle immagini seguenti, sono riportate le immagini dei provini prima del trattamento, dopo il degassamento e i successivi trattamenti subiti dai provini testati e commentati nel report.

### Provino aB1

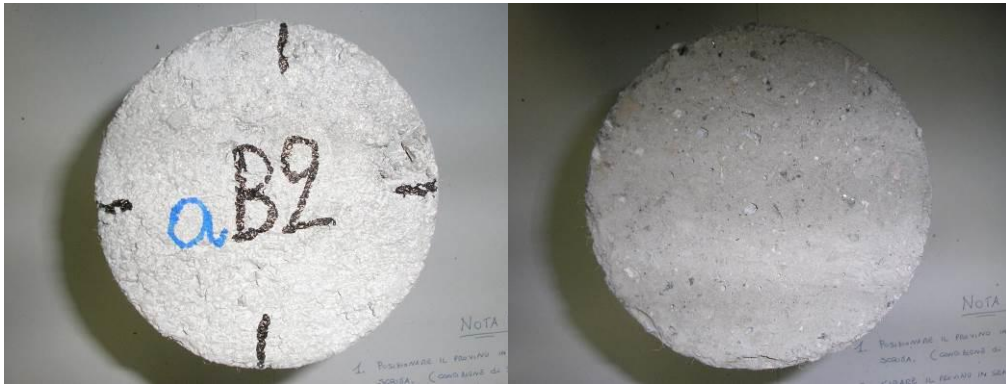


*Prima del trattamento*

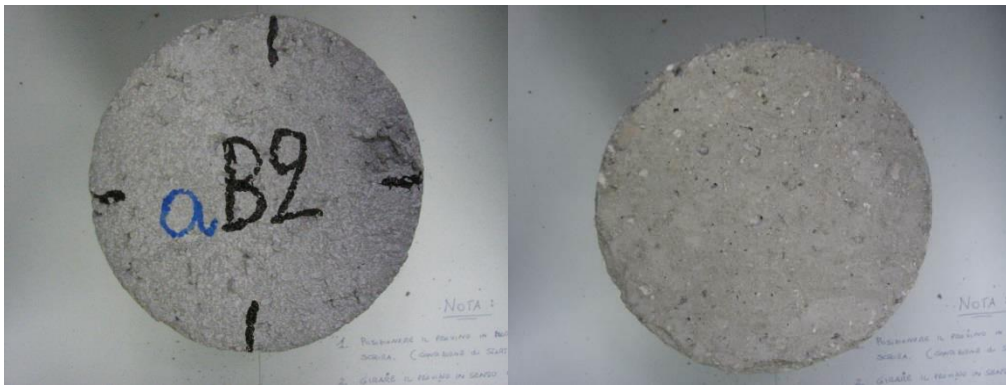


*Dopo degassamento*

**Provino aB2**

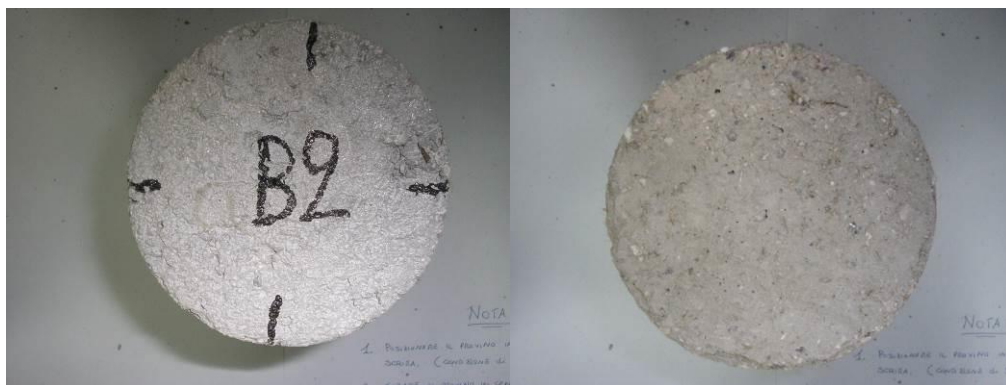


*Prima del trattamento*



*Dopo degassamento*



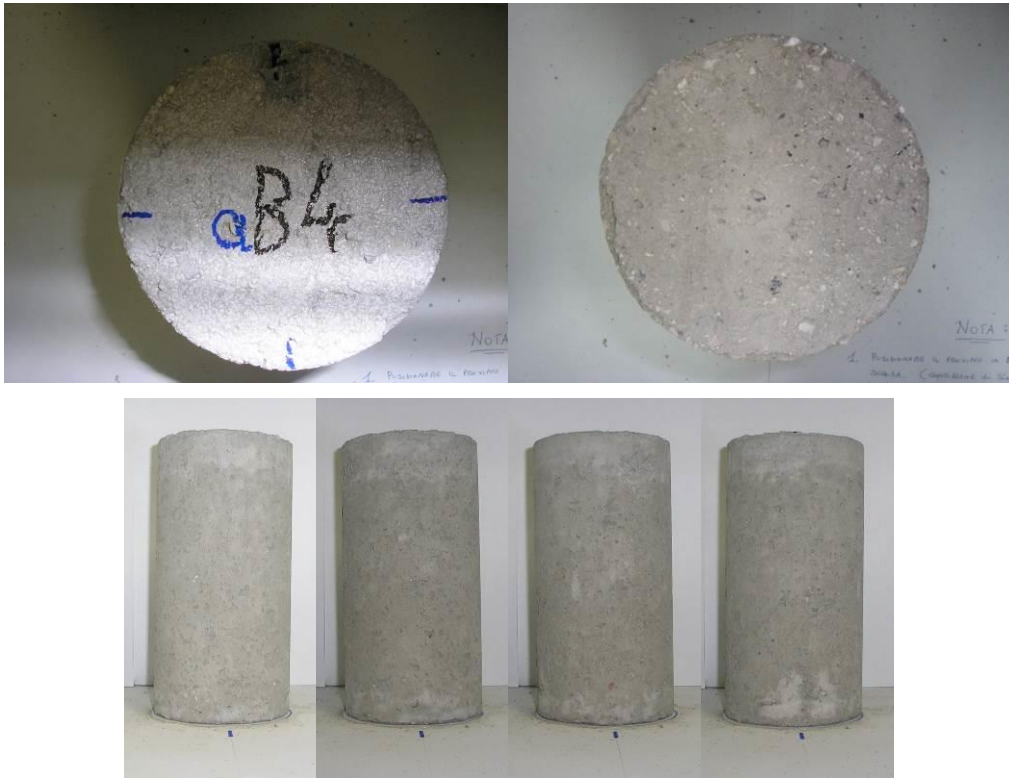


*Dopo trattamento a 200°C*



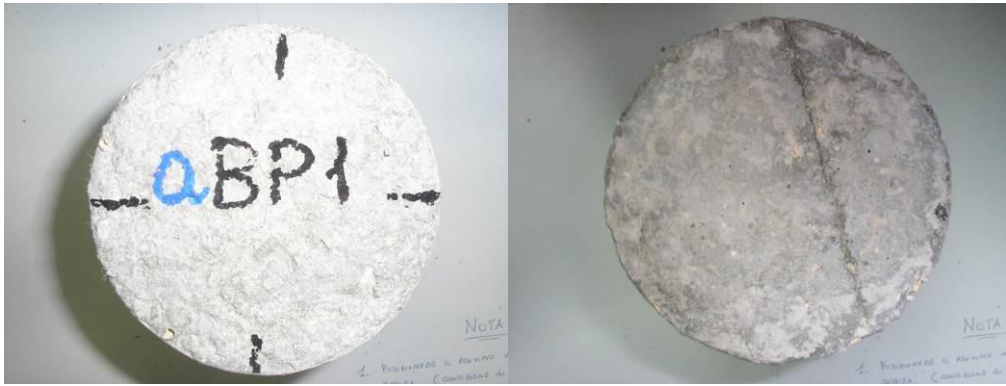
*Dopo trattamento a 300°C*



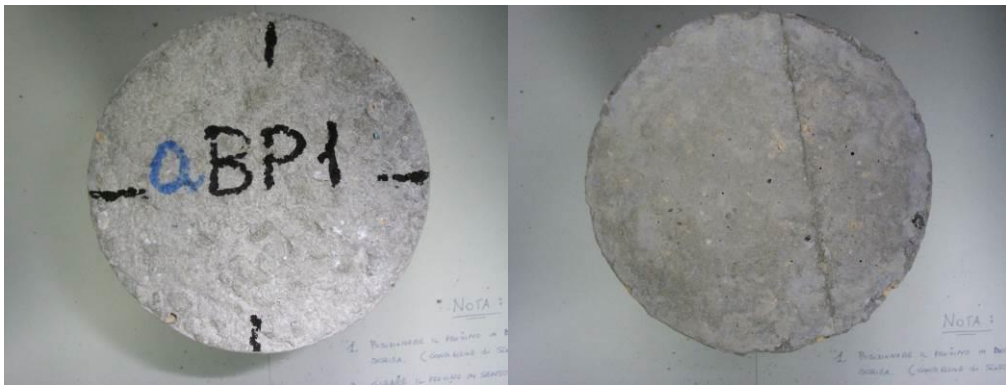


*Dopo trattamento a 400°C*

**Provino aBP1**

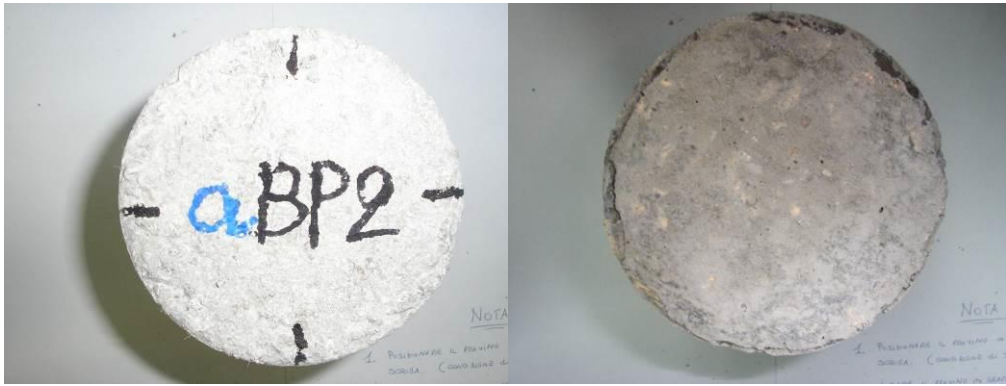


*Prima del trattamento*

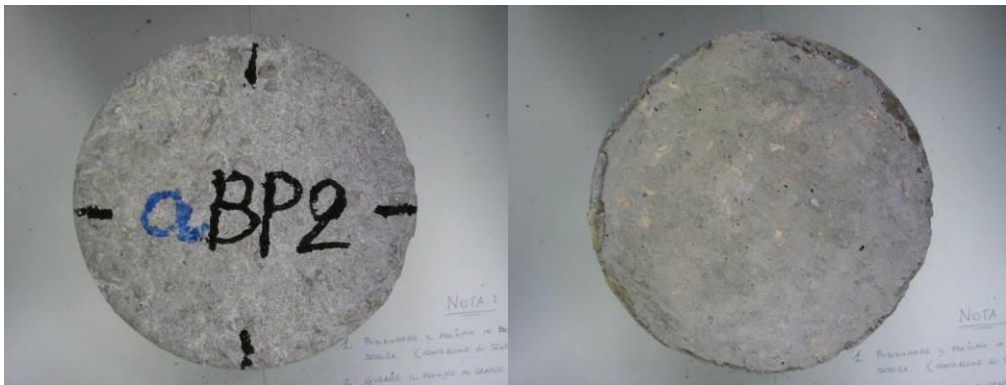


*Dopo degassamento*

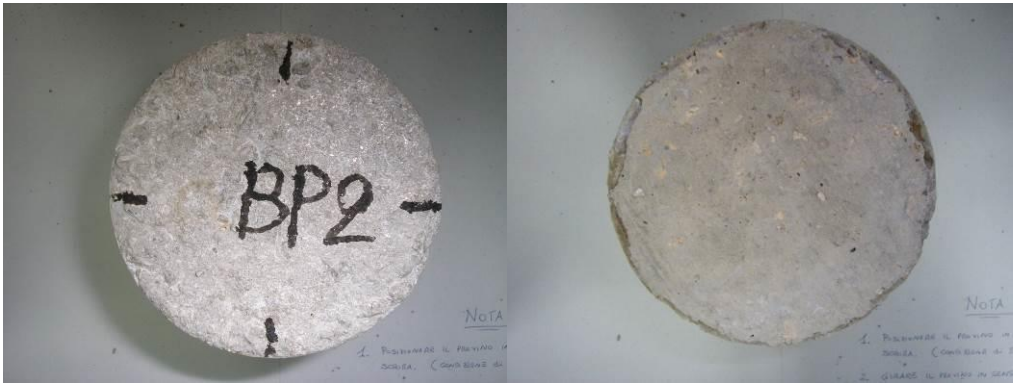
**Provino aBP2**



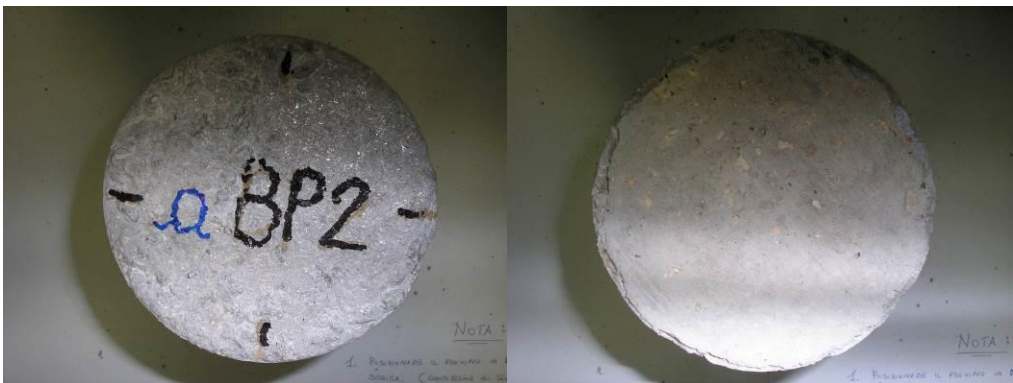
*Prima del trattamento*



*Dopo degassamento*

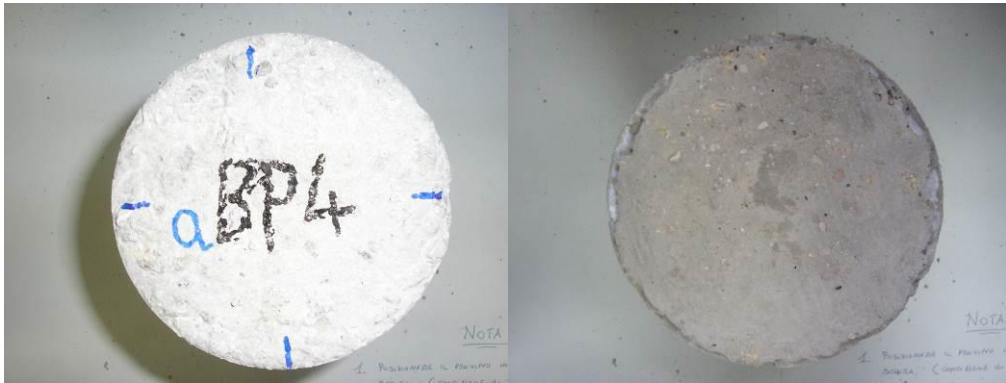


*Dopo trattamento a 200°C*



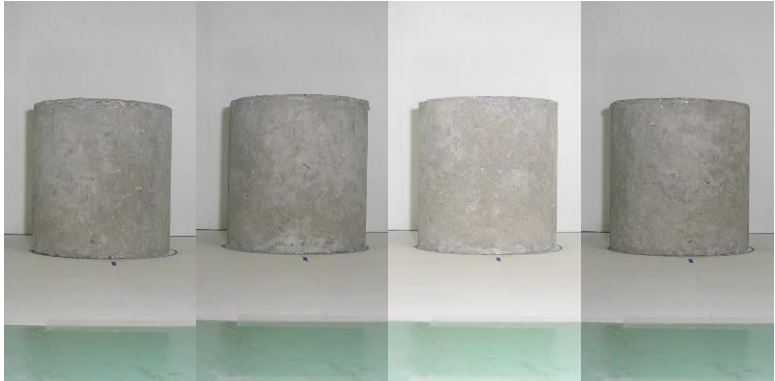
*Dopo trattamento a 300°C*





*Dopo trattamento a 400°C*

**Provino bB1**

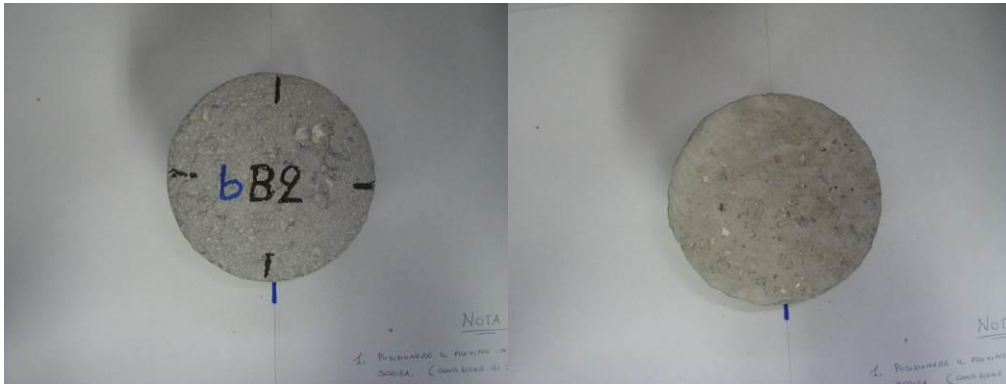


*Prima del trattamento*



*Dopo degassamento*

**Provino bB2**

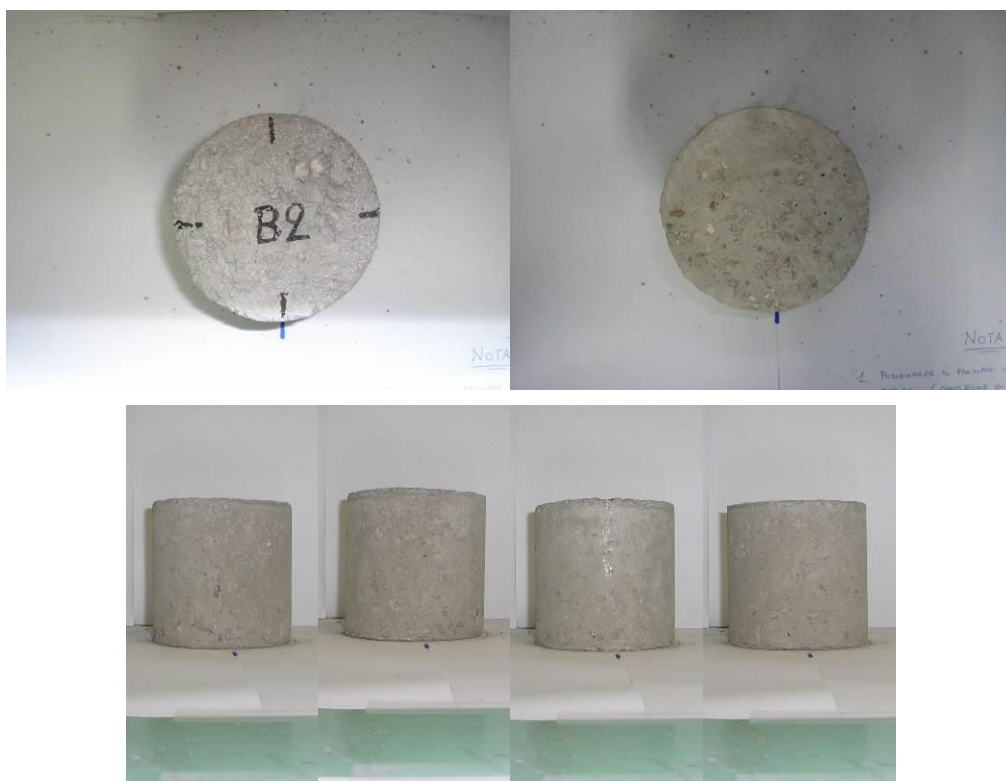


*Prima del trattamento*



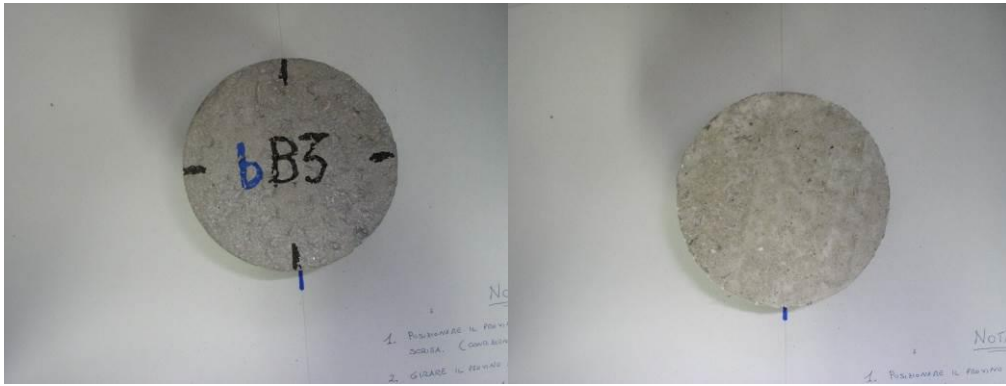
*Dopo degassamento*



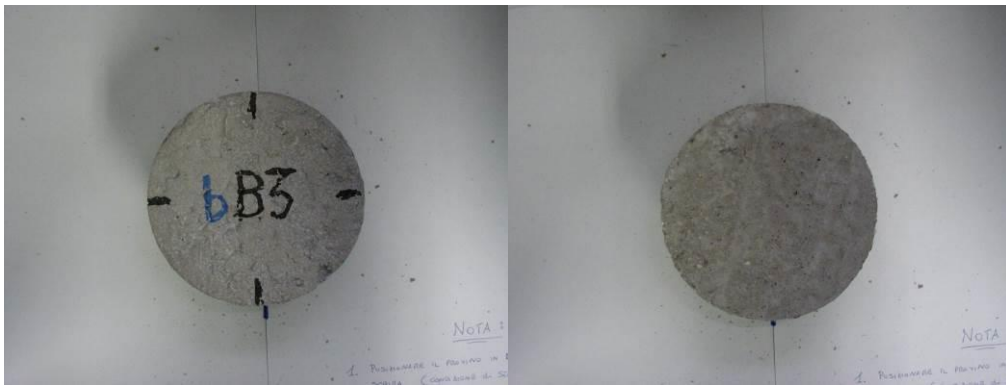


*Dopo trattamento a 200°C*

**Provino bB3**



*Prima del trattamento*



*Dopo degassamento*

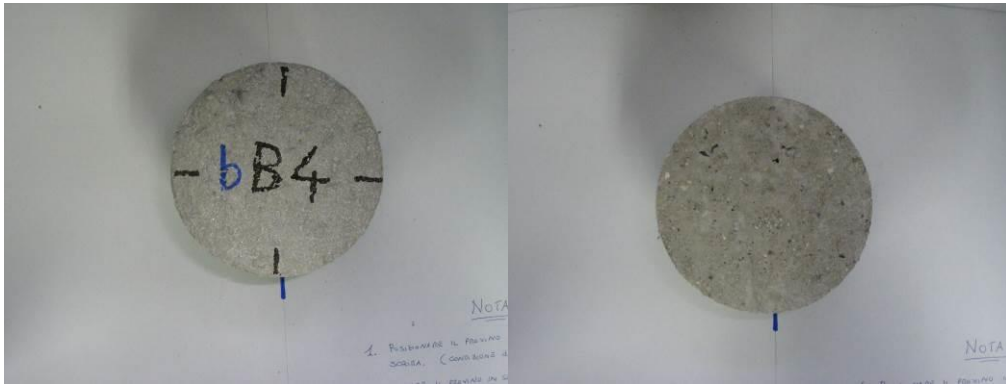


Dopo trattamento a 200°C

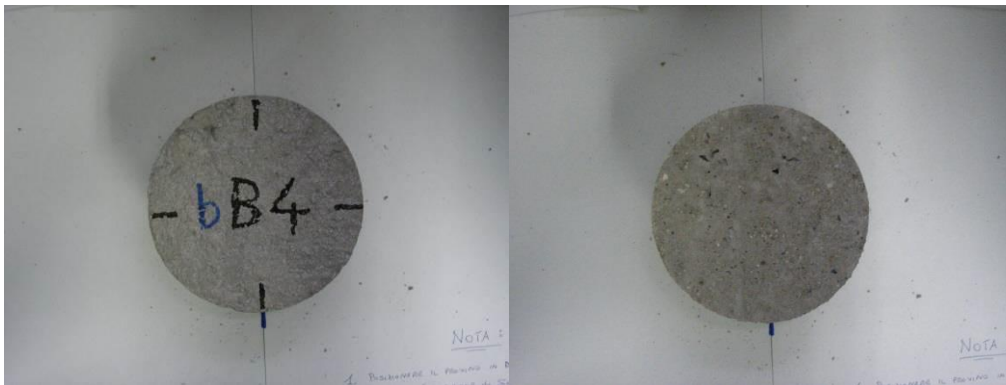


Dopo trattamento a 300°C

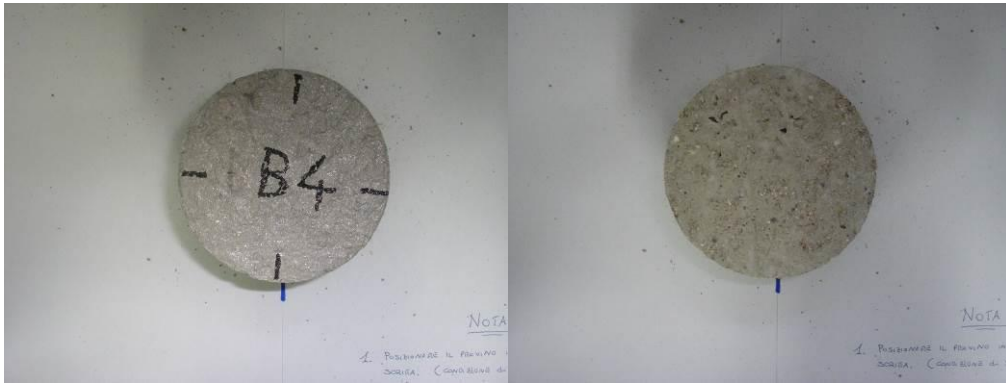
**Provino bB4**



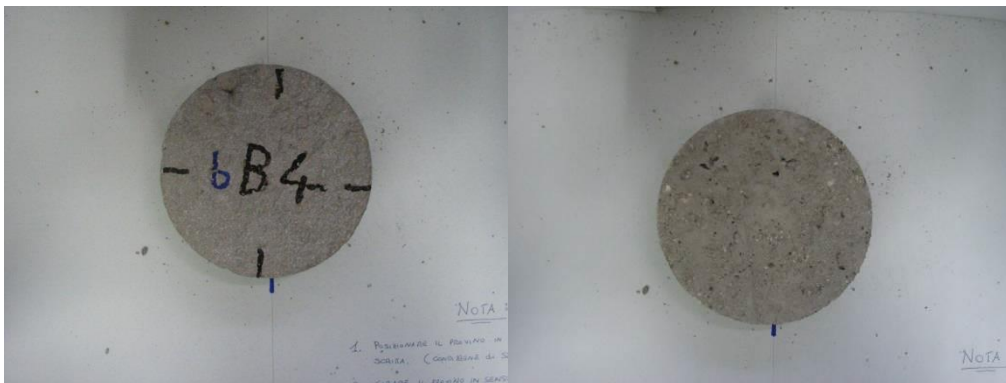
*Prima del trattamento*



*Dopo degassamento*

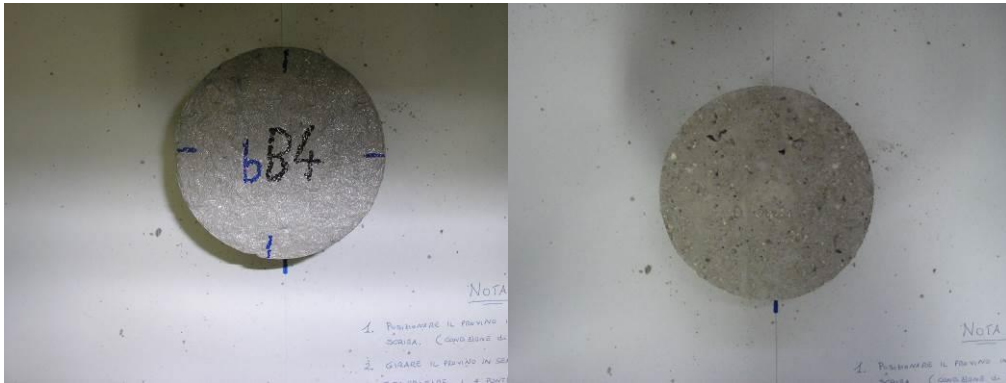


*Dopo trattamento a 200°C*



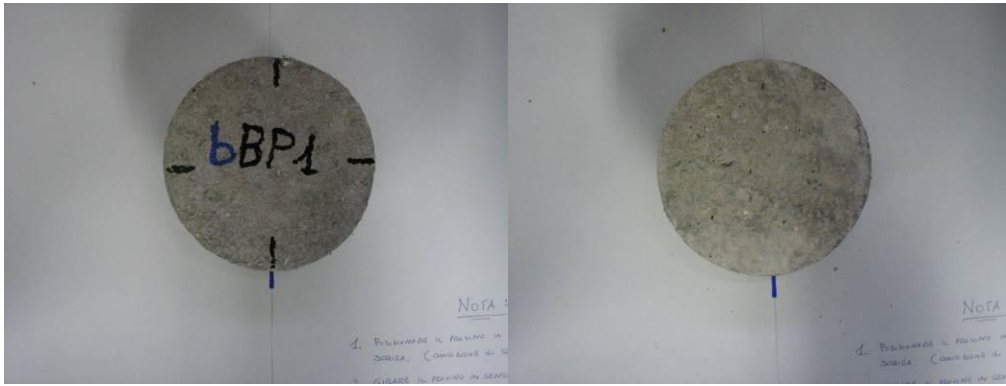
*Dopo trattamento a 300°C*



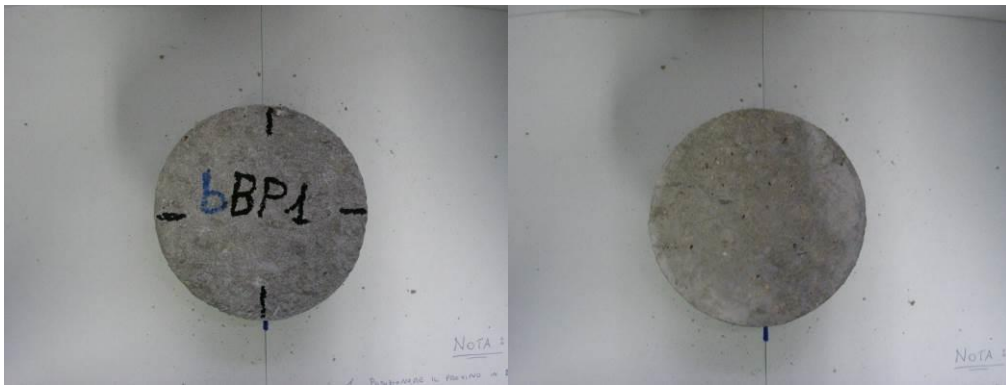


*Dopo trattamento a 400°C*

**Provino bBP1**



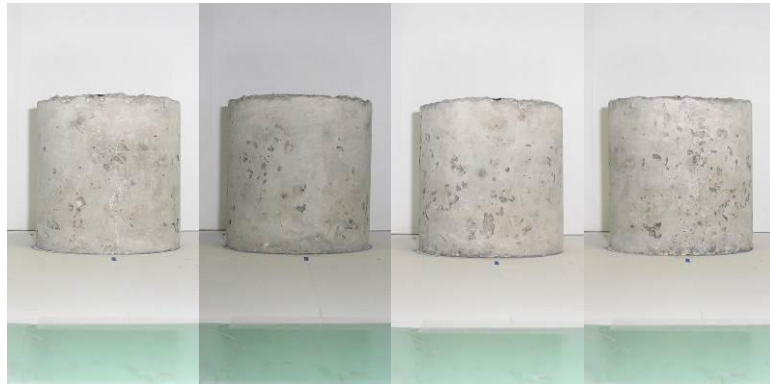
*Prima del trattamento*



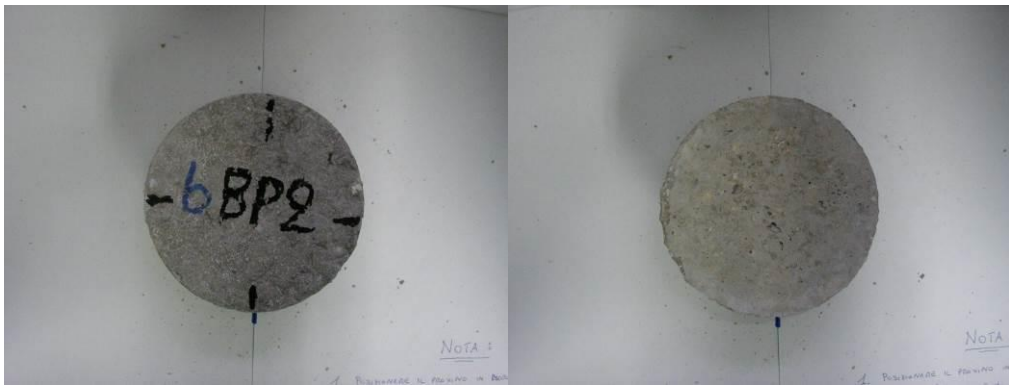
*Dopo degassamento*



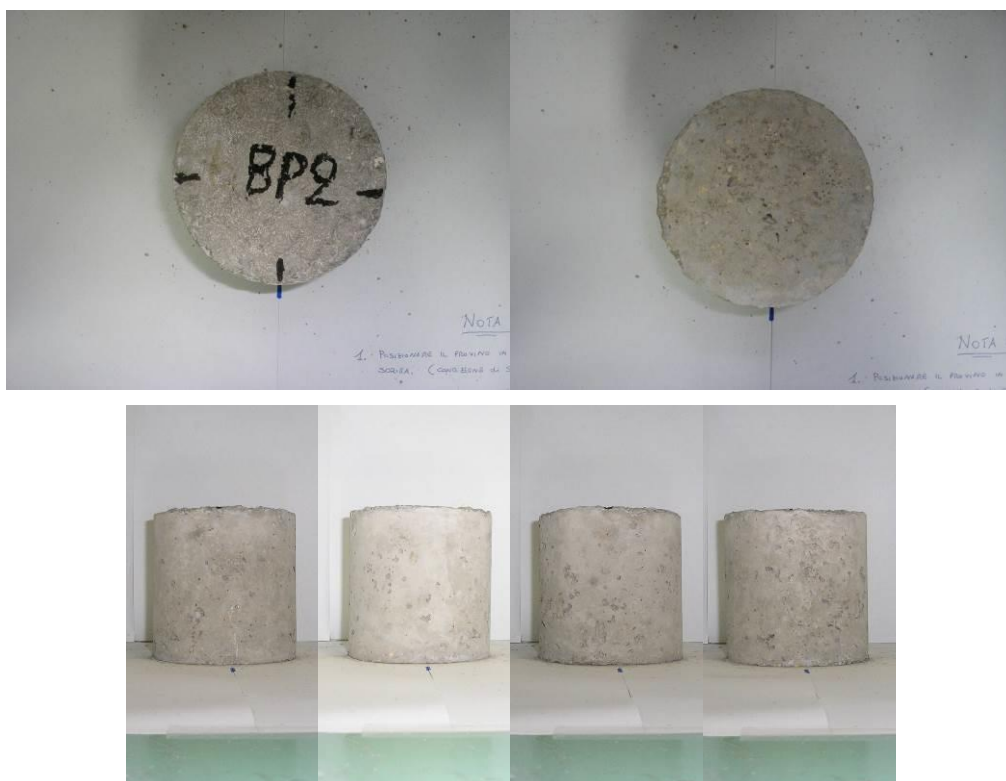
**Provino bBP2**



*Prima del trattamento*



*Dopo degassamento*



*Dopo trattamento a 200°C*

**Provino bBP3**



*Prima del trattamento*



*Dopo degassamento*



Dopo trattamento a 200°C

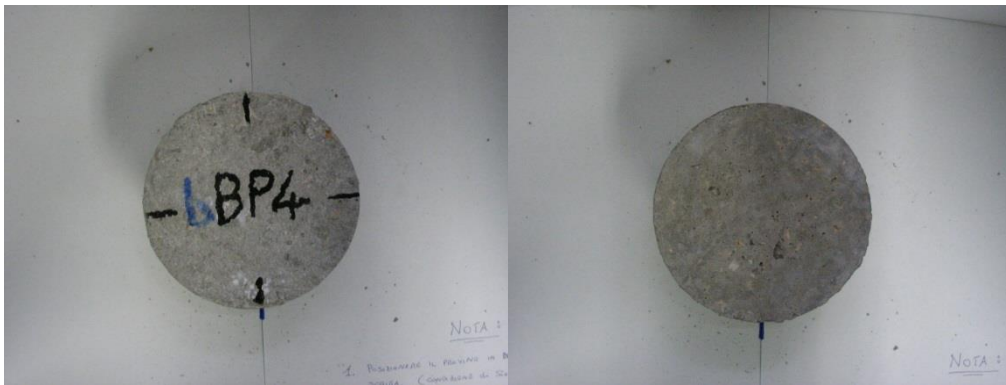


Dopo trattamento a 300°C

**Provino bBP4**

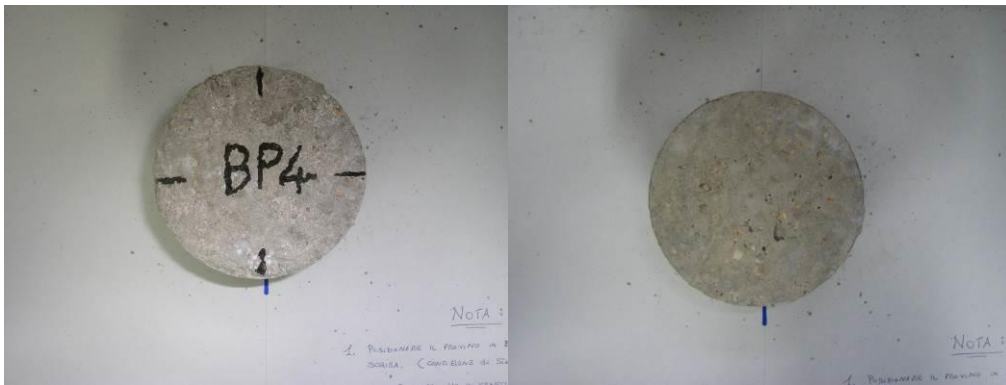


*Prima del trattamento*

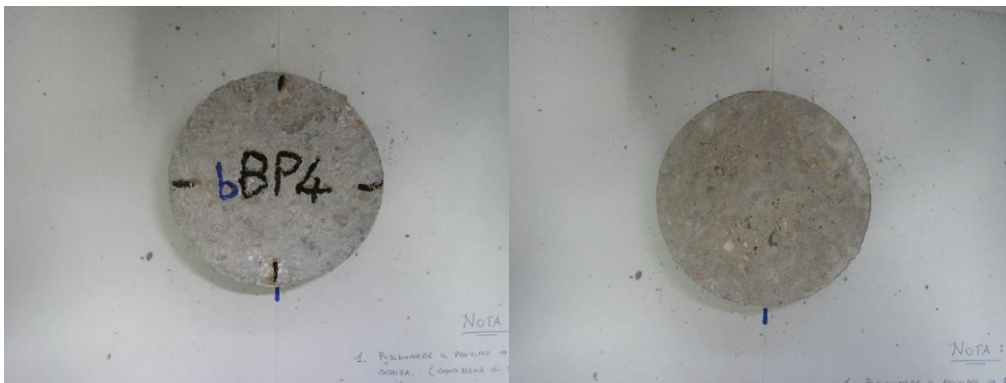


*Dopo degassamento*



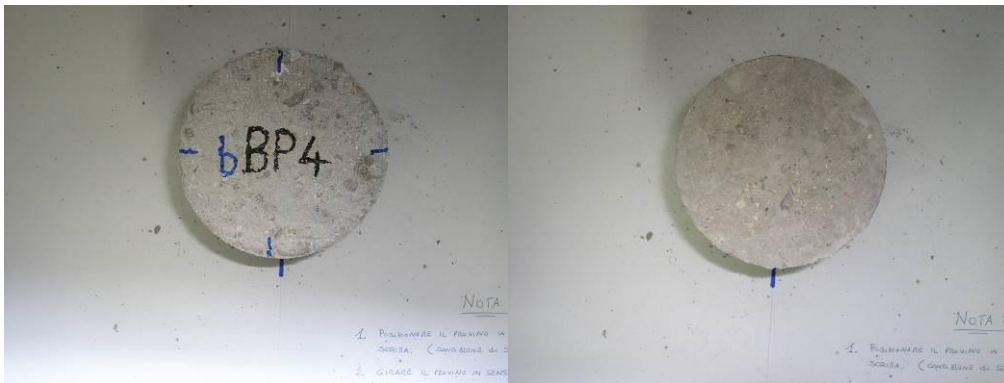


*Dopo trattamento a 200°C*



*Dopo trattamento a 300°C*





*Dopo trattamento a 400°C*

## Appendice 2: Prova di trazione indiretta “Brasiliana”

### 1. Scopo

Scopo della prova è la determinazione del valore della resistenza a trazione su provini di conglomerato cementizio indurito cubici e/o provini cilindrici.

### 2. Norma di riferimento

La norma di riferimento seguita è la UNI EN 12390-6

### 3. Modalità Esecutive

- Lo sperimentatore verifica la planarità delle facce dei provini cubici che deve risultare essere < di 0.05 mm e la rettilinearità dei provini cilindrici in caso che le stesse non lo siano, sottopone i provini a rettifica meccanica.
- Misura con il calibro le dimensioni del provino e trascrive i valori espressi in mm
- Pesa il provino e lo riporta in grammi
- Posiziona il provino tra i piatti della pressa facendo attenzione a centrarlo nel cerchio disegnato nel piatto inferiore.
- Accende la macchina, chiude il circuito e sottopone il provino ad una forza di compressione applicata lungo un segmento; per provini cubici il segmento viene compresso secondo le mezzerie di due facce parallele tramite due rulli di diametro pari allo spigolo del provino, per provini cilindrici la situazione viene realizzata collocandoli con l’asse orizzontale parallelo ai piatti della pressa e quindi comprimendoli secondo due opposte generatrici. Inserisce quindi la velocità di prova che deve essere pari a 50 N/cm<sup>2</sup>sec
- Al momento della rottura, annota il valore del carico di rottura (kN)
- Scarica la macchina e ripone il residuo sul carrello che successivamente sarà depositato nell’area di stoccaggio del materiale provato per almeno 20 gg dopo la certificazione.

### 4. Riferimenti teorici

Per l’attendibilità della prova la rottura deve avvenire secondo una superficie approssimativamente piana contenente le due linee di carico. In tal caso si ammette che la rottura avvenga per trazione indiretta e tensione pari a:  $R_t = 2P / \pi A$ , dove:

P = Carico di rottura espresso in N

A = area della sezione di rottura teorica in cm<sup>2</sup>

### 5. Apparecchiature

