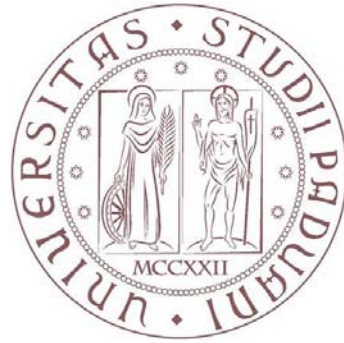


UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriale



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Gestionale

STUDIO SULL'APPLICAZIONE DI SCHIUME METALLICHE IN MATERIALI
A CAMBIAMENTO DI FASE

Relatore: Prof. Giulia Righetti

Silvio Panarotto: 1179866

Anno Accademico 2019-2020

1 SOMMARIO

2	INTRODUZIONE	4
3	CONOSCENZE INGEGNERISTICHE DI BASE	7
3.1	CALORE SENSIBILE E CALORE LATENTE	7
3.2	CENNI SULLA TRASMISSIONE DEL CALORE	11
3.3	MISURA DELLA TEMPERATURA	14
4	PCM.....	18
4.1	PERCHÉ UTILIZZARE I PCM	19
4.2	THERMAL MANAGEMENT E THERMAL ENERGY STORAGE	20
4.3	PRINCIPALI APPLICAZIONI DEI PCM	22
4.4	CLASSIFICAZIONE E REQUISITI DEI PCM	31
4.5	INCENTIVAZIONE DELLE PROPRIETA' DEI PCM ORGANICI	41
4.6	SCHIUME METALLICHE	50
5	PREPARAZIONE DELL'IMPIANTO SPERIMENTALE.....	55
5.1	PROPRIETÀ TERMICHE DEL PCM UTILIZZATO IN LABORATORIO	59
5.2	PREPARAZIONE DEL COMPOSITO DI SCHIUMA METALLICA E PCM	60
6	ANALISI DEI LAVORI SIMILI PRESENTI IN LETTERATURA E PREVISIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI	62
6.1	ANALISI DEI LAVORI SIMILI PRESENTI IN LETTERATURA	62
6.2	ANALISI DELLE CONDIZIONI DI PROVA E PREVISIONE DEI RISULTATI.....	65
6.3	CALCOLO DELLA CONDUTTIVITÀ TERMICA EFFETTIVA TEORICA	78
6.4	ANALISI NON DIMENSIONALE	80
7	PROVE SPERIMENTALI	85
7.1	DETERMINAZIONE DELLE PERDITE ENERGETICHE	88
7.2	CRITERIO PER STABILIRE IL "FINE PROVA"	90
7.3	PARAMETRI DELLE PROVE	91
8	ANALISI DELLE PROVE SPERIMENTALI.....	93
8.1	INFLUENZA DELLA TEMPERATURA DEL HTF	93
8.2	INFLUENZA DELLA PORTATA DI HTF	98
8.3	ANDAMENTO DELLE TEMPERATURE PUNTUALI NEL PROVINO.....	100
8.4	CONFRONTO CON I MODELLI	104
9	CONCLUSIONI	108
10	BIBLIOGRAFIA.....	109

1 SOMMARIO

La tesi sperimentale discute le tecniche per l'incentivazione delle proprietà termofisiche di un accumulatore di calore che utilizza la paraffina commerciale RT42 come materiale a cambiamento di fase (PCM) e acqua come fluido termovettore.

In laboratorio viene allestito un impianto per testare il contributo dalla temperatura e della portata del fluido termovettore sulle prestazioni dell'apparato sperimentale. Al fine di validare i diversi lavori presenti in letteratura verranno analizzati i dati raccolti per permettere un confronto oggettivo sugli scambiatori.

2 INTRODUZIONE

Fin dall'antichità l'energia ha sempre giocato un ruolo fondamentale nell'evoluzione dell'uomo.

Per troppo tempo sono state impiegate tecnologie poco efficienti e materie prime inquinanti per la produzione di energia che hanno contribuito ad incrementare le emissioni in atmosfera.

Secondo l'Energy Information Administration [1] i consumi di energia primaria cresceranno di poco meno del 50% passando dai 620×10^{24} di Btu del 2018, alle circa 910 del 2050. L'aumento sarà guidato dalla forte crescita dei paesi non OECD come Cina, India, e più in generale dalle macroregioni come Africa ed il Sud-Est asiatico.

La ricerca di sistemi sostenibili di generazione e di stoccaggio di energia è tutt'oggi una questione di massimo interesse da parte di tutta la comunità scientifica.

I sistemi di accumulo di energia termica vengono largamente utilizzati sia nel settore industriale che in quello abitativo, il loro scopo è quello di immagazzinare l'energia prodotta dalla fonte per renderla disponibile in un secondo momento. È possibile produrre energia in un periodo di scarsa domanda, stoccarla e poi offrirla quando la richiesta è maggiore oppure, spostare l'acquisto di energia nelle fasce in cui costa meno. Risulta quindi economicamente conveniente l'impiego di un sistema di accumulo.

Negli accumulatori termici si alternano generalmente cicli di carica (stoccaggio) e cicli di scarica. L'energia viene immagazzinata nel ciclo di carica, immagazzinata nell'accumulatore e successivamente rilasciata secondo necessità.

A questo punto è facile comprendere il motivo per cui i sistemi di accumulo energetico risultano fondamentali per sfruttare al meglio le risorse rinnovabili, disponibili per un periodo di tempo limitato durante la giornata e generalmente in modo irregolare nell'arco dell'anno.

Gli accumulatori termici vengono utilizzati non solo nel ramo delle rinnovabili ma trovano largo impiego anche nel campo dei recuperi energetici dato che permettono di sfruttare il calore di scarto a bassa energia proveniente da impianti e/o utenze. È inoltre possibile il loro impiego nel campo della gestione termica, per esempio per ridurre le dimensioni dei dissipatori.

In questa tesi sperimentale svolta in laboratorio viene testato un accumulatore di calore di forma tuboidale-coassiale che utilizza acqua come heat transfer fluid (HTF) nel tubo centrale e paraffina come phase-change material (PCM) nella parte esterna del tubo.

La tesi si pone l'obiettivo di migliorare il processo di accumulo termico mediante l'inserimento una schiuma di alluminio all'interno della paraffina. Verranno comparati i dati raccolti durante le varie prove (paraffina pura, incentivazione per mezzo di schiume di alluminio, incentivazione con maglia metallica economica, effetto dell'angolo d'inclinazione, effetto della variazione di portata di HTF). La parete esterna dell'accumulatore è realizzata in plexiglass per permettere la registrazione delle prove mediante una videocamera HD. Viene analizzato e studiato sia il ciclo di carica che quello di scarica.

La tesi è composta da nove capitoli:

I primi capitoli, dopo una breve parte introduttiva, trattano lo stato dell'arte e le conoscenze ingegneristiche di base.

Nel quarto capitolo viene fornita una panoramica sui Phase Change Materials (PCM), per mezzo di alcuni esempi vengono presentate alcune delle loro principali applicazioni. In seguito, sono presentati i principali metodi per l'incentivazione delle proprietà termiche e viene esposta la classificazione

Nel quinto capitolo seguono la descrizione dell'impianto sperimentale e la spiegazione delle procedure utilizzate per la realizzazione del modulo test. Le prove sperimentali sono realizzate nel laboratorio del Dipartimento di Tecnica e Gestione dei sistemi industriali dell'università di Padova.

Il sesto capitolo vuole fornire una descrizione dei principali metodi di incentivazione delle proprietà termofisiche dei PCM presenti in letteratura e con essa tenta di prevedere i risultati dei test di laboratorio.

Nel settimo capitolo viene proposto il metodo per stabilire l'istante in cui termina la prova sperimentale, sono presentati i parametri dei test e vengono determinate le perdite energetiche del campione.

Nell'ottavo capitolo vengono analizzati e interpretati i dati raccolti, inoltre viene proposto un modello utile a prevedere il tempo di carica del campione.

Sono in fine presenti le conclusioni ricavate dall'analisi dei dati raccolti sperimentalmente.

3 CONOSCENZE INGEGNERISTICHE DI BASE

In questo capitolo verrà fornita una breve spiegazione sulle nozioni base di termodinamica trattate in questa tesi. Queste nozioni costituiscono il punto di partenza dello studio sull'incentivazione dello stoccaggio di energia termica mediante l'impiego di materiali a cambiamento di fase. Gli argomenti sono [2]:

- Calore sensibile e calore latente
- Cenni sulla trasmissione del calore

3.1 Calore sensibile e calore latente

3.1.1 Calore sensibile

Il calore sensibile è l'energia che una volta somministrata ad un corpo porta ad un aumento della sua temperatura. La parola "sensibile" sta ad indicare che è possibile rilevare il calore, ci si può cioè accorgere del suo aumento di temperatura. La temperatura del corpo aumenta quando viene apportato del calore, viceversa diminuisce quando le viene sottratto.

La capacità di una sostanza di immagazzinare calore per poi rilasciarlo nel tempo viene sfruttata dagli accumulatori di calore tradizionali, lo stato del materiale durante il processo non subisce variazioni. La sostanza più utilizzata negli impianti come materiale di accumulo termico è l'acqua date le caratteristiche di:

- Economicità
- Buone proprietà termiche
- Non tossicità
- Disponibilità

La legge fondamentale della termologia spiega l'importante legame che si crea fra la quantità di calore scambiato e la variazione di temperatura della sostanza, matematicamente:

$$Q = C \cdot \Delta T = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Dove:

Q = quantità di calore scambiato [$W/(m^2 \cdot K)$]

m = massa della sostanza [kg]

c = calore specifico del materiale [$J/(kg \cdot K)$]

$\Delta T = t_2 - t_1$

Il calore specifico c è una proprietà intrinseca di ogni sostanza, per definizione esso esprime quanto calore è necessario fornire ad un chilogrammo della sostanza per innalzare la temperatura di un °C. Analogamente si può riscrivere la definizione esprimendo il calore in Kelvin dato che le differenze di temperatura sono equivalenti nelle due scale termometriche.

Di seguito è presentata una tabella dei calori specifici alla temperatura di 20 °C e alla pressione di 1 atm di alcuni materiali [3]:

Sostanza	cal/ (g · K)	J/(Kg · K)
Alluminio	0,21	896
Argento	0,057	239
Rame	0,092	385
Zinco	0,096	389
Piombo	0,031	129
Ferro	0,108	450
Ottone	0,091	380
Oro	0,021	129
Mercurio	0,033	139
Zolfo	0,175	732
Acqua	1	4186
Ghiaccio [0 °C]	0,488	2040
Aria	0,24	1005
Idrogeno	3,397	14280
Ossigeno	0,291	917
Vapore d'acqua	0,464	1940

Tab. 3.1: calori specifici di alcuni materiali (20°C e 1 atm) [3].

3.1.2 Calore latente

Oltre al calore specifico esiste un'altra legge fondamentale per descrivere il comportamento al variare della temperatura delle sostanze: il calore latente.

Si definisce calore latente quella parte di calore che viene assorbito o ceduto da una sostanza nel momento in cui essa cambia di fase. Il termine latente significa "che non si vede" (dal latino *latere*, restare nascosto [4]). La temperatura della sostanza pura rimane costante durante il cambiamento di stato poiché l'energia fornita (o ceduta) va ad agire sulla forza dei legami intermolecolari. La quantità di calore Q è proporzionale alla quantità m [kg] della sostanza e al suo calore latente λ [J/kg], matematicamente:

$$Q = \lambda \cdot m$$

Q = quantità di calore scambiato [J]

m = massa della sostanza [kg]

λ = calore latente della sostanza [J/g]

Per ogni sostanza pura ci sarà un diverso valore di λ (calore latente) in funzione al tipo di passaggio di stato, si distinguono: il calore latente di fusione e il calore latente di vaporizzazione.

Nella tabella si riportano i calori latenti e la temperatura di fusione di alcune sostanze, per la solidificazione si ha lo stesso valore ma di segno opposto.

Sostanza	Calore latente di fusione [J/g]	Temperatura di fusione [°C]
Acqua	333,5	0
Azoto	25,7	-210
Alcol etilico	108	-114
Ammoniaca	339	-75
Mercurio	11	-39
Zolfo	54	115

Tab. 3.2: Calore latente di fusione e temperature di alcune sostanze [5].

Nella tabella si riportano i calori latenti e la temperatura di ebollizione (o di evaporazione) di alcune sostanze, per la condensazione si ha lo stesso valore ma di segno opposto.

Sostanza	Calore latente di ebollizione (J/g)	Temperatura ebollizione (°C)
Acqua	2272	100
Azoto	200	-196
Alcol etilico	855	78,3
Ammoniaca	1369	-33
Mercurio	294	357
Zolfo	1406	445

Tab. 3.3: Calore latente di ebollizione e temperatura di alcune sostanze [5].

Il grafico a pressione costante mette in relazione la temperatura dell'acqua con la quantità di calore fornita [6]:

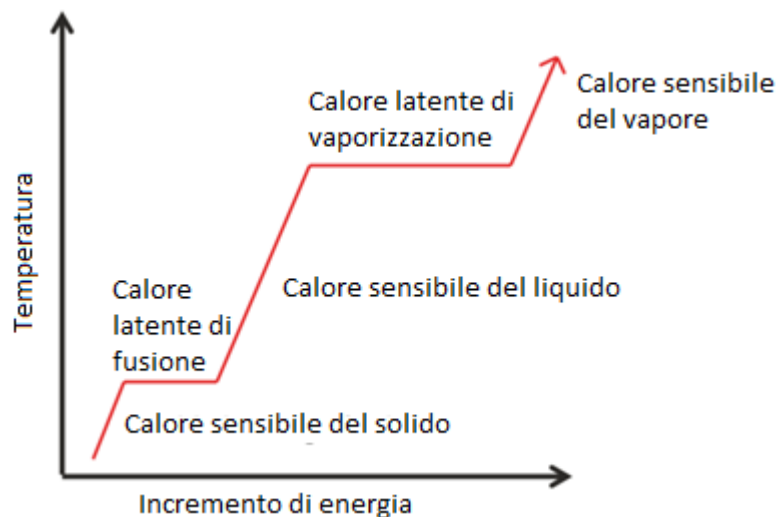


Fig. 3.1: Curva standard di riscaldamento di una sostanza (Fleischer, 2015) [6].

Per innalzare la temperatura di un chilogrammo d'acqua da 14,5 °C a 15,5 °C è necessario fornire 4185,5 J di energia. Per permettere allo stesso chilogrammo di passare dallo stato liquido (a 100°C) a quello gassoso (cambiamento di fase a temperatura costante) sono necessari 226000 J, ovvero circa 54 volte l'energia impiegata precedentemente per innalzare lo stesso chilogrammo di un grado.

A questo punto è intuitivo comprendere il motivo per cui la comunità scientifica si stia muovendo verso la progettazione di accumulatori di calore e sulla ricerca di sostanze che riescano a sfruttare il calore latente. Il focus è l'aumento della capacità termica per consentire di ridurre lo spazio occupato dal materiale e contemporaneamente per diminuire i costi necessari all'acquisto della sostanza.

3.2 Cenni sulla trasmissione del calore

Il calore è una forma di energia propria di un corpo dovuta all'agitazione disordinata delle molecole che lo compongono, fluisce da un corpo ad un altro nel momento in cui tra essi si interpone una differenza di temperatura [2].

Il *primo principio* della termodinamica stabilisce l'equivalenza di "calore e lavoro", questa equivalenza è stata dimostrata da James Prescott Joule nel suo più celebre esperimento. Joule ha accoppiato meccanicamente un peso ed un'elica immersa in un recipiente pieno d'acqua, il peso è stato fatto cadere trasferendo la sua energia meccanica all'elica, che girando ha fatto aumentare la temperatura del fluido. Dall'esperimento si è dedotto che in un processo ciclico il lavoro netto fatto dal (sul) sistema è proporzionale al calore netto ceduto al (dal) sistema.

Il *secondo principio* della termodinamica tratta il trasferimento spontaneo del calore, dati due corpi messi a contatto termico tra loro a temperature differenti, il trasferimento di calore procede dall'oggetto più caldo a quello più freddo, e mai viceversa.

Il calore viene trasmesso in tre differenti modi, spesso concomitanti:

- Conduzione
- Convezione
- Irraggiamento

3.2.1 Conduzione

Per conduzione termica si intende lo scambio di calore che avviene all'interno in un corpo solido, liquido o aeriforme; da zone a temperatura maggiore verso zone a temperatura inferiore.

La trasmissione del calore avviene senza un apparente movimento della materia ma si manifesta microscopicamente sotto forma di oscillazione delle molecole della materia e grazie, dunque, alla loro cessione di energia. Lo stato di agitazione delle molecole aumenta con l'aumentare della temperatura.

Consideriamo uno strato solido di materiale omogeneo e isotropo, limitato da due superfici A a distanza L. Consideriamo che le due superfici siano a temperatura costante e uniforme t_1 e t_2 , dove $t_1 > t_2$. Supponiamo che le superfici esterne siano termicamente isolate, il calore si diffonderà all'interno del corpo passando solamente dalla superficie a temperatura maggiore verso quella a temperatura inferiore, in coerenza con il secondo principio della termodinamica.

La potenza termica che passa attraverso la superficie A normale al flusso di calore è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura delle sue superfici (T1 e T2), all'intervallo di tempo $\Delta\tau$, ed'è inversamente proporzionale allo spessore l dello strato.

$$Q = \frac{\lambda \cdot A (T_1 - T_2) \cdot \Delta\tau}{l}$$

Questa formula prende il nome di legge di Fourier dove la costante λ è detta conduttività termica ed è una grandezza tipica del materiale di cui è composto lo strato.

La conduttività termica λ si misura in watt per metro quadro (W/mC) e rappresenta la quantità di calore che viene trasmessa per unità di superficie, per unità di tempo, per unità di spessore e per differenza unitaria di temperatura T1-T2.

Si propone una tabella con i valori di conduttività termica tipici di alcuni materiali:

Materiale	Conducibilità termica (W/mK)
Aria (a condizione ambiente)	0,026
Polistirolo espanso	0,03
Acqua distillata	0,6
Vetro	1
Ferro	73
Rame	386
Argento	407
Diamante	1000

Tab 3.4: Valori di conduttività tipici di alcune sostanze [7].

3.2.2 Convezione termica

La convezione è il trasferimento di calore dovuto al movimento macroscopico delle molecole del fluido [2]. In particolare, la convezione presuppone che nel trasferimento di energia fra i due sistemi almeno uno dei due sia un fluido, per esempio, un gas oppure un liquido.

È importante sottolineare che affinché si verifichi il fenomeno è indispensabile che ci sia del moto relativo fra i due sistemi, altrimenti il contributo al trasferimento di calore legato alla convezione si annullerebbe.

Se il movimento del fluido avviene per differenza di densità dovuta alla differenza di temperatura si parla di *convezione libera o naturale*. I differenti gradienti di temperatura che si possono creare all'interno del fluido possono generare dei gradienti di densità (non compatibili con l'equilibrio del fluido) generando i moti responsabili del processo stesso.

Si parla di *convezione forzata* nel momento in cui si sfruttano forze esterne come agitatori meccanici, pompe, ventilatori ecc. per generare il moto fra molecole all'interno del fluido.

Fenomeni interessanti di convezione termica si verificano nei fluidi al momento del cambiamento di fase (condensazione e vaporizzazione) dovuti agli elevati gradienti di densità che si possono formare. Il flusso termico convettivo q si esprime con la relazione empirica ricavata da Newton:

$$q = \alpha \cdot A \cdot (t_p - t_f)$$

Dove A esprime l'area della superficie di contatto, t_p è la temperatura superficiale della parete, t_f è la temperatura del fluido e α il *coefficiente di convezione termica* che si misura in W/m^2K .

Il valore di α dipende dalle proprietà fisiche del fluido, dalla geometria del sistema, dalle caratteristiche del campo dinamico e varia in genere da punto a punto sulla superficie.

In tabella gli ordini di grandezza dei coefficienti termici più comuni:

Sostanza	α (W/m^2K)
Aria, in conv. naturale	1-20
Aria, in conv. Forzata	40-250
Vapore d'acqua surriscaldato	25-100
Acqua in conv. naturale	250-750
Acqua in conv. forzata	1000-12000
Acqua, ebollizione	1800-45000
Vapore d'acqua, condensazione a film	5000-20000
Vapore d'acqua, condensazione a gocce	25000-100000

Tab. 3.5: Coefficienti di convezione termica di aria e acqua in diverse condizioni [2].

3.2.3 Irraggiamento

La trasmissione del calore tra due corpi per irraggiamento avviene grazie al trasferimento di energia per mezzo di onde elettromagnetiche [2]. Perché avvenga la trasmissione del calore tra due corpi, dato che la propagazione delle onde avviene nello stesso modo della propagazione della luce, non è necessaria la presenza di un mezzo interposto. La trasmissione per irraggiamento può avvenire nel vuoto oppure attraverso superfici almeno parzialmente trasparenti.

La quantità di energia termica scambiata fra due corpi per irraggiamento dipende dalla posizione geometrica rispettiva, dalla natura delle superfici e dalla potenza quarta delle temperature delle superfici. Il flusso di energia radiante emesso da un corpo a temperatura assoluta T è espresso dalla legge di Stefan-Boltzmann:

$$q = \sigma_n A T^4$$

Nella relazione valida solamente per corpi neri ideali q è l'emittanza termica, T è la temperatura assoluta e σ la costante di Stefan-Boltzmann che vale $5,67 \cdot 10^{-8} W m^{-2} k^{-4}$.

3.3 Misura della temperatura

La temperatura è una grandezza fisica che definisce il grado di agitazione termica delle particelle che costituiscono un corpo e la sua misura viene fatta sfruttando le grandezze fisiche che variano con essa (questo rende possibile stabile una relazione fra la temperatura e la grandezza variabile). La misura viene effettuata per mezzo di termometri, fra i più utilizzati troviamo: le termoresistenze, i pirometri, le termocoppie e le termopile [8].

Le **termoresistenze** basano il loro principio di funzionamento sulla variazione della resistività di alcuni materiali al variare della temperatura. I termometri ad infrarossi chiamati anche **pirometri** sono quei termometri particolarmente adatti per misurare le temperature elevate poiché la misurazione avviene senza contatto. La misura si basa sulla rilevazione dell'intensità della radiazione infrarossa proveniente dal corpo dato che la quantità di energia emessa è proporzionale alla temperatura. Le **termocoppie** sono dei sensori di temperatura molto diffusi in quanto possono operare su un vasto range di temperature, sono economici e standardizzati. Le termocoppie basano il loro funzionamento sull'effetto Seebeck [9]: applicando due temperature differenti alle estremità di un filo metallico si genera una forza elettromotrice secondo la legge:

$$E\sigma = \int_{T_2}^{T_1} \sigma(T) dT$$

Equazione: effetto Seebeck

Dove $\sigma(T)$ è il coefficiente di Seebeck assoluto che è una proprietà intrinseca del materiale. Se si utilizza una coppia di fili di materiale differente, per esempio R e C, si dovrà utilizzare il coefficiente relativo σ_{RC} calcolato come $\sigma_{RC} = \sigma_R - \sigma_C$.

Una termocoppia è costituita da due fili metallici collegati ad un'estremità T_1 che prende il nome di "giunto caldo" mentre l'altro estremo T_2 prende il nome di "giunto freddo". La tensione viene misurata sul giunto freddo fra gli estremi dei due fili lasciati liberi. Nelle tabelle fornite dal produttore sono specificati i parametri di f.e.m. riferiti al giunto di riferimento avente una temperatura di 0°C .

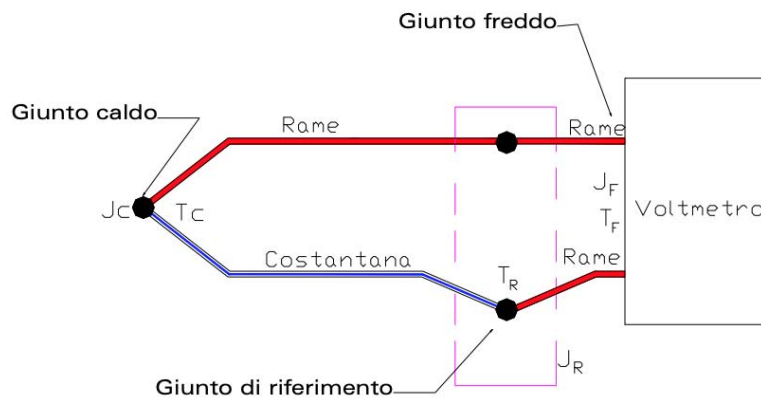


Fig.3.2: Rappresentazione di una termocoppia (istitutobartolo.it) [10].

L'effetto Seebeck è tipico di tutti i metalli e non è necessario l'accoppiamento di due metalli diversi per generarlo. Tuttavia, un giunto costituito dello stesso materiale (per esempio Rame-Rame) non genera alcun contributo alla f.e.m. (potenziale nullo ai capi) poiché si avrebbe che $\sigma_R = \sigma_B$. È opportuno, perciò, l'utilizzo di due filamenti costituiti da materiali differenti. La differenza di potenziale viene misurata in millivolt e per risalire alla temperatura è necessario ricorrere ad un polinomio di trasformazione tipico della termocoppia che si sta utilizzando. Le case costruttrici forniscono delle tavole di riferimento nelle quali vengono mostrate le temperature in funzione della forza elettromotrice, in particolare questa relazione può essere espressa mediante dei polinomi del terzo ordine, del tipo:

$$E = At + Bt^2 + Ct^3$$

Dove i coefficienti A, B e C sono caratteristici della coppia di metalli e del campo di temperature. Per ridurre al minimo l'incertezza della misura è necessario ricorrere alla compensazione, il giunto freddo non deve influenzare la misura e perciò è fondamentale mantenerlo ad una temperatura nota, solitamente si utilizza un bagno di ghiaccio fuso.

In commercio esistono numerose tipologie di termocoppie con differenti range di temperatura di funzionamento, differenti resistenze agli ambienti aggressivi, resistenza all'ossidazione e precisione della misura.

Tipo	Temperatura di esercizio	Materiali	
		Positivo	Negativo
T	-184 ÷ 370 °C -300 ÷ 700 °F	Rame	Costantana
J	0 ÷ 760 °C 32 ÷ 1400 °F	Ferro	Costantana
E	0 ÷ 870 °C 32 ÷ 1600 °F	Chromel	Costantana
K	0 ÷ 1260 °C 32 ÷ 2300 °F	Chromel	Alumel
S	0 ÷ 1480 °C 32 ÷ 2700 °F	Platino/10% Rhodio	Platino
R	0 ÷ 1480 °C 32 ÷ 2700 °F	Platino/13% Rhodio	Platino
B	870 ÷ 1705 °C 1600 ÷ 3100 °F	Platino/30% Rhodio	Platino/6% Rhodio

Tab. 3.6: Termocoppie più utilizzate (moncavi.it) [11].

Nel caso in cui si voglia aumentare la sensibilità della misura è necessario collegare più termocoppie in serie ottenendo una particolare sensore di temperatura che prende il nome di **termopila**. La forza elettromotrice totale è ottenuta dalla somma delle f.e.m. delle singole coppie, una termopila formata da n termocoppie possiede ai suoi capi una f.e.m. n volte superiore alla singola termocoppia. Tuttavia, si deve tener conto del fatto che a causa dell'accresciuta area di misura non viene rilevata una distribuzione delle temperature ma bensì una media delle temperature dei punti, inoltre è preferibile che la differenza tra le diverse temperature non sia elevata. Le termopile sono in grado di misurare una differenza di temperatura con una buona accuratezza, al contrario delle termocoppie (a cui viene dichiarata un'incertezza di $\pm 0,1$ °C) le prime, infatti, sono in grado di misurare la differenza di temperatura con un'incertezza di $\pm 0,05$ °C. Di seguito si riporta il polinomio di trasformazione IPTS90 relativo alla termocoppia di tipo T (rame-costantana) utilizzata in laboratorio [12]:

$$T = 0.10086091 + 25727.94369 v - 767345.8295 v^2 + 78025595.81 v^3 - 9247486589 v^4 + 697688000000 v^5 - 26619200000000 v^6 + 394007800000000 v^7$$

Nella prova in laboratorio vengono utilizzate delle termocoppie di tipo T (rame/costantana). Questa tipologia di termocoppie è particolarmente resistente alla corrosione in ambienti umidi, presenta un elevato potere termoelettrico, ha un costo relativamente basso e può essere usata in un campo di temperature comprese tra -200 e +350 °C. La costantana è una lega metallica formata da rame (tra il 50% e il 65%), nichel e da piccole quantità di ferro, cobalto e manganese; il nome è collegato alla sua caratteristica di mantenere pressoché invariato il valore della resistività al variare della temperatura. Il limite principale di questo tipo di termocoppia sta nel suo utilizzo al di sopra dei 350 °C a causa della facile ossidabilità del rame.

4 PCM

I materiali a cambiamento di fase, in forma abbreviata PCM (Phase Change Materials) sono materiali che vengono sottoposti a cicli di solidificazione-fusione, in ogni ciclo la fase liquida si alterna con la fase solida ogni qualvolta si passi per la temperatura di cambiamento di fase tipica del materiale. Per sfruttare al meglio le loro proprietà è necessario utilizzare PCM aventi temperatura di cambiamento di fase interna al ciclo operativo dell'applicazione termica.

Un materiale per passare dalla fase solida a quella liquida assorbe energia e quindi calore dall'ambiente che lo circonda, viceversa cede il proprio calore all'esterno durante il passaggio di fase inverso. Nel caso di sostanze pure, entrambi i cambiamenti di fase avvengono a temperatura costante. Il passaggio di stato nelle sostanze non pure non avviene sempre ad una temperatura fissa ma si può prolungare in un suo intorno (dunque in un intervallo di temperatura).

L'energia che viene fornita sotto forma di calore va ad incrementare lo stato di agitazione molecolare del materiale fino a raggiungere il valore necessario per provocare la rottura del reticolo. Quando si raggiunge la temperatura di fusione, le particelle si staccano dalla loro rigida posizione portando il materiale ad assumere le caratteristiche di un fluido. La solidificazione è il processo inverso, il materiale cede il calore all'ambiente esterno, l'energia cinetica media delle particelle diminuisce e il liquido inizia a solidificare.

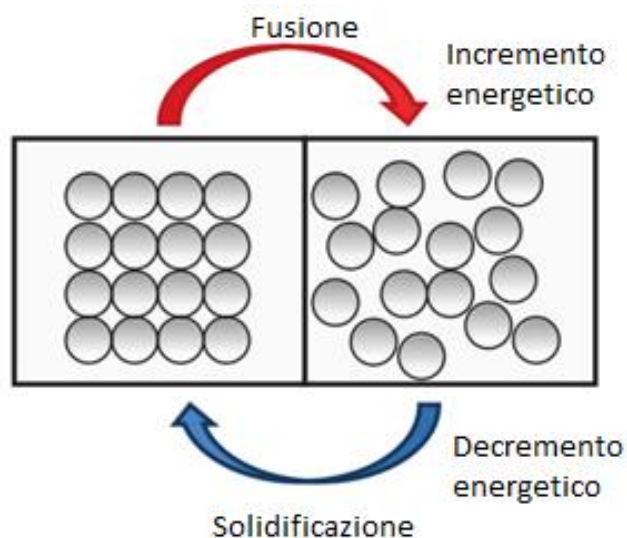


Fig. 4.1: Processo di fusione/solidificazione a livello microscopico [6].

4.1 Perché utilizzare i PCM

Nei serbatoi di accumulo tradizionali, come detto in precedenza, si sfruttano le proprietà termofisiche della sostanza in essi contenute. La capacità di accumulo è funzione della temperatura, della quantità e del calore specifico della sostanza, dalla relazione:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

L'unico modo per aumentare la quantità di energia termica immagazzinata è aumentare la quantità (massa) della sostanza oppure portarla ad una temperatura maggiore.

Un'alternativa più efficace consiste nell'utilizzare i materiali a cambiamento di fase, la ragione deriva dal fatto che oltre ad accumulare energia sensibile, attraverso il cambiamento di stato sono in grado di immagazzinare e quindi a mettere a disposizione la quota di energia latente. La quota latente è funzione del calore latente della sostanza oltre che alla massa della stessa ($\lambda \cdot m$).

A questo punto risulta doveroso fare un esempio.

Vengono confrontate le proprietà di accumulo dell'acqua con quelle di un generico PCM commerciale (RT42 della Rubitherm). Questo PCM possiede un calore specifico di $2000 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ e un calore latente di fusione pari a $165000 \text{ J}/\text{kg}$. Ora calcoliamo il valore ΔT che dovrebbe avere lo stesso chilogrammo d'acqua per immagazzinare la medesima quantità di energia che serve al chilo di PCM per cambiare di fase:

$$E_{H2O} = m \cdot c \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{E_{H2O}}{m \cdot c} = \frac{165000}{1 \cdot 4186} = 39,42 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Dunque, per accumulare la quantità di energia che 1 kg di RT42 immagazzina durante il cambiamento di fase sono necessari 1 kg di acqua con circa 40°C di ΔT . È possibile tradurre il risultato con il rispettivo risparmio in peso, infatti per mantenere valida la relazione al dimezzare del ΔT dell'acqua, la massa dovrà circa raddoppiare. Approssimativamente, per un ΔT di $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ saranno necessari 2 kg di acqua, per $10 \text{ } ^\circ\text{C}$ 4 kg e così via.

Dall'esempio è intuitivo comprendere che i materiali a cambiamento di fase sono in grado di immagazzinare maggiori quantitativi di energia rispetto ai materiali tradizionali, questo è dovuto al fatto che oltre a sfruttare l'energia del cambiamento di fase essi possiedono, allo stesso tempo valori di calore specifico relativamente alti.

Nel prossimo paragrafo viene fornita una panoramica sulle applicazioni tipiche dei PCM.

4.2 Thermal management e thermal energy storage

È possibile affermare che lo stoccaggio di calore tramite PCM è un processo transitorio poiché il materiale cambia di fase ogni qualvolta assorba o ceda energia, durante il processo di fusione o solidificazione. Questi tipi di materiale si adattano particolarmente ad applicazioni soggette a condizioni non stazionarie come:

- cicli di picco periodici
- cicli di accensione/spegnimento
- cicli che richiedono un accumulo di energia termica per un secondo momento

4.2.1 Thermal management

I PCM trovano particolare utilizzo nella gestione termica, ovvero nel campo del corretto controllo del calore. L'eccessiva temperatura in un dispositivo elettronico potrebbe limitare le prestazioni dei chip o dei suoi componenti in generale, l'affidabilità verrebbe a meno e la probabilità di guasto aumenterebbe. Nel thermal management il PCM viene utilizzato per assorbire l'energia termica in eccesso rilasciata, evitando così il surriscaldamento della componentistica del sistema. Al termine del picco di calore, l'energia assorbita viene ceduta all'ambiente, il PCM si raffredda ed 'è pronto per il prossimo ciclo. Il sistema non dovrebbe aumentare la propria temperatura se la durata del ciclo di fusione del PCM è maggiore della durata del ciclo di funzionamento della componentistica. Perché la temperatura rimanga costante è importante che il PCM risponda velocemente ai carichi. È fondamentale che il calore penetri velocemente e uniformemente all'interno del materiale per portare a fusione l'intero volume. Oltre al campo dell'elettronica, il corretto controllo della gestione termica può portare importanti miglioramenti (solo per citarne alcuni) nel settore delle telecomunicazioni, nel settore dell'abbigliamento tecnico, nell'aerospaziale o nel campo delle batterie elettriche.

4.2.2 Thermal energy storage

I PCM possono essere utilizzati nei sistemi per l'accumulo di energia termica (TES) che necessitano di immagazzinare energia termica per un uso successivo. Negli impianti è possibile che per un periodo di tempo si verifichi un eccesso di produzione di energia, quindi torna utile immagazzinare il surplus per un secondo momento. Il principio del sistema di accumulo si basa su un PCM solido che passa gradualmente in fase liquida nel momento in cui il calore passa per il materiale. Quando richiesto è possibile estrarre l'energia solidificando il PCM. Lo scopo del TES è quello di accumulo energia, questo aspetto lo distingue dal thermal management.

L'utilizzo di PCM potrebbe trovare impiego negli impianti solati termici. È frequente che venga prodotta un eccesso di energia termica durante le ore più calde del giorno. Lo stesso discorso può essere fatto confrontando i valori della radiazione solare con la domanda di calore stagionale.

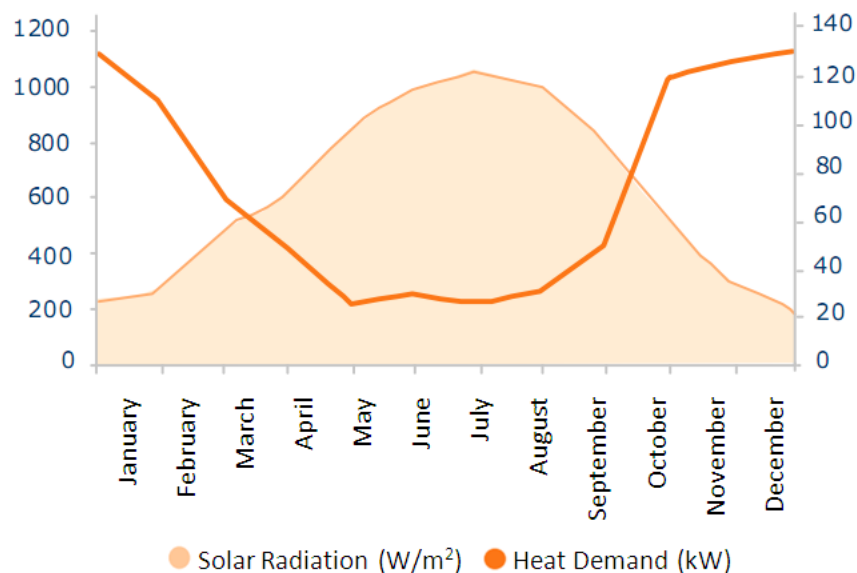


Fig. 4.2: Confronto fra radiazione solare e domanda di calore stagionale (icax.co.uk) [13]

Progettando correttamente l'impianto è possibile accumulare il surplus termico per utilizzarlo in un secondo momento, conducendo ad un incremento dell'efficienza del sistema. Risulta quindi di fondamentale importanza l'individuazione di un PCM ad alto calore latente e ad elevato calore specifico per poter immagazzinare il maggior quantitativo di energia possibile. Anche in questa situazione è importante che il PCM risponda rapidamente al carico termico.

4.3 Principali applicazioni dei PCM

4.3.1 Gestione termica dell'elettronica

Le politiche di marketing abbinate all'innovazione tecnologica stanno portando alla commercializzazione di dispositivi elettronici sempre più piccoli e al contempo dotati di una potenza di calcolo che aumenta notevolmente da una versione alla successiva. Gordon Moore, il cofondatore della Intel, descrive questo fenomeno formulando "la prima legge di Moore" [14]:

«La complessità di un microcircuito, misurata tramite il numero di transistor per chip, raddoppia ogni 18 mesi.»

L'incremento della potenza di calcolo combinato con il progressivo calo delle dimensioni della componentistica ha posto delle importanti sfide per l'ingegneria termica. Nella figura di seguito si mette in relazione il numero di transistor presenti all'interno di un microchip con l'anno della rilevazione, è evidente notare la correlazione.

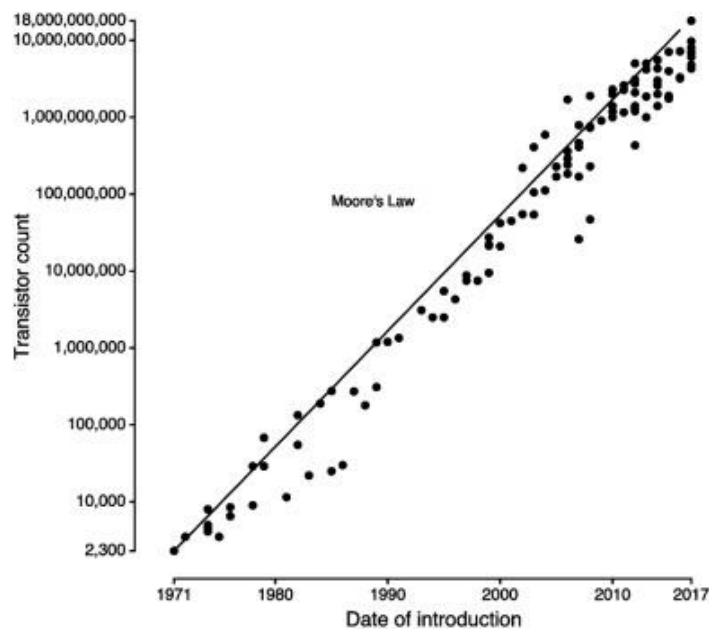


Fig. 4.3: Rappresentazione grafica della Legge di Moore (Randall et. al 2018) [15].

L'energia termica prodotta dai chips dev'essere necessariamente dissipata nell'ambiente per garantire il funzionamento nelle condizioni di temperatura ottimali, se questo non avvenisse si correrebbe il rischio di bruciare il componente o comunque di accorciare la vita utile.

Nei dispositivi fissi come i computer desktop, i carichi termici vengono smaltiti attraverso pacchi di batterie alettate abbinati a ventole per forzare la convezione termica, o come avviene per i dispositivi ad elevate prestazioni, con dei circuiti per il raffreddamento a liquido. Queste soluzioni sono efficaci ma necessitano di un loro impianto per funzionare (tubi, pompa, ecc.), sottraggono spazio utile e aumentano il rischio di rottura. La progettazione di tablet, smartphone, pc, ecc. è guidata principalmente dalla forma estetica che il dispositivo deve assumere.

Un fattore positivo è che ai dispositivi elettronici vengono richieste saltuariamente prestazioni di picco, in condizioni di normale utilizzo operano invece per la maggior parte del loro tempo in modalità energy saver o stand-by. In queste applicazioni i PCM possono essere usati per assorbire il carico di picco, dissipandolo successivamente quando la richiesta sarà terminata [16].

In questo modo vengono eliminate le componentistiche meccaniche voluminose per il controllo termico, gli spazi occupati si riducono e l'affidabilità del dispositivo aumenta.

Il PCM solido è in grado di mantenere il sistema a temperatura costante durante il picco di prestazioni, almeno fintantoché il passaggio allo stato liquido non termina [6]; per questa ragione il dimensionamento deve avvenire correttamente. La durata tipica di un ciclo di scioglimento potrebbe essere di 10-30 min. Nella figura si vuole comparare l'andamento di temperatura nel tempo di un dispositivo elettronico con e senza l'ausilio di PCM.

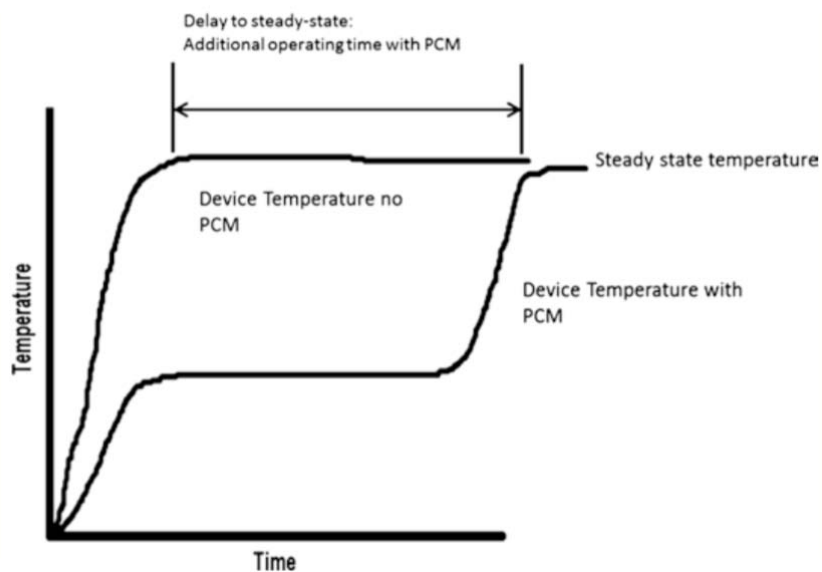


Fig. 4.4: Comparazione dell'andamento della temperatura nel tempo di un dispositivo con e senza PCM [6].

Senza PCM il componente si porta velocemente alla temperatura massima, con l'aggiunta del PCM si nota che la temperatura rimane costante per tutto il tempo di scioglimento, ritardando il raggiungimento della temperatura massima alla fine del ciclo. Nella figura successiva si può vedere come il PCM sia in grado di attenuare i picchi termici, mantenendo la temperatura massima più bassa.

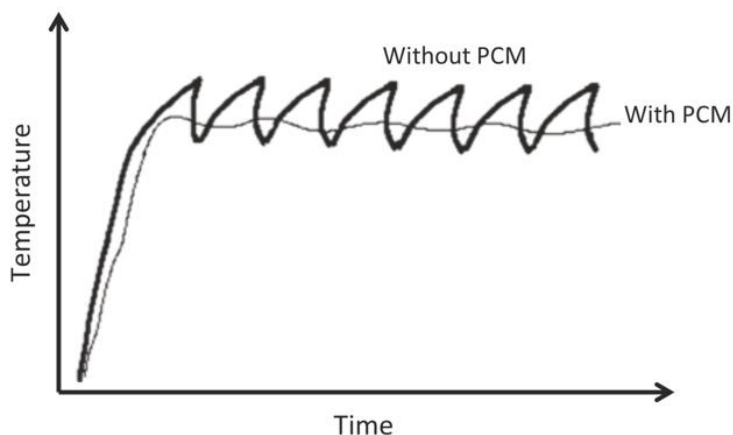


Fig. 4.5: Comparazione dell'andamento della temperatura nel tempo di un dispositivo sottoposto a cicli di funzionamento con e senza PCM [6].

I PCM generalmente impiegati in questo genere di applicazioni sono quelli che presentano una temperatura di scioglimento compresa tra i 35 e i 55 °C, l'obiettivo è quello di garantire che la temperatura dei componenti rimanga al di sotto degli 85°C. Per i dispositivi che vanno a contatto delle persone è importante mantenere la temperatura delle superfici (cover) al di sotto dei 45 °C per garantire un uso piacevole e sicuro del dispositivo.

4.3.2 Accumulo termico nei materiali da costruzione

A partire dalla seconda metà del secolo scorso è aumentata progressivamente la necessità di costruire edifici energeticamente efficienti come conseguenza della crisi energetica. Da lì è nato il concetto di sviluppo sostenibile che ha come principio il tema del risparmio energetico. Le nuove direttive europee EPBD del 2010 (2010/31/UE) impongono che tutti gli edifici di nuova costruzione dovranno essere NZEB dal 2021. Il termine NZEB sta per Nearly Zero Energy Building e viene utilizzato per classificare un edificio il cui consumo energetico è quasi pari a zero [17].



Fig. 4.6: Nearly Zero Energy Building (buildup.eu) [18].

Un edificio per essere classificato come NZEB deve avere un fabbisogno energetico molto basso o quasi nullo che dev'essere coperto in misura significativa da energia da fonti rinnovabili, prodotta in sito. I consumi energetici derivanti dal riscaldamento invernale, dal raffrescamento estivo e dalla produzione di acqua calda sanitaria rappresentano una gran parte dei consumi in un'abitazione. Lo studio e l'applicazione di materiali da costruzione "intelligenti" è dunque uno step obbligatorio da fare per il raggiungimento di questi obiettivi. L'utilizzo di PCM nei materiali da costruzione, con la loro capacità di assorbire calore mediante la transizione di fase anziché attraverso il calore sensibile, può rivelarsi una valida strategia da inseguire. Il vantaggio sta nel fatto che è possibile immagazzinare al loro interno una maggior quantità di energia a parità di volume mediante il passaggio di fase. Tradizionalmente, quando l'energia solare incide sulle pareti provoca un innalzamento della temperatura di materiali da costruzione e di conseguenza dell'ambiente interno, ciò significa che per mantenere confortevole la temperatura interna è necessario ricorrere a sistemi di condizionamento dell'aria. Tuttavia, con l'impiego di materiali da costruzione basati su PCM, la temperatura aumenterà solamente fino al raggiungimento del set point desiderato (cambiamento di fase del PCM), quindi stabilizzandosi. Il carico dell'edificio può essere in questo modo notevolmente ridotto. Nella maggior parte di questo genere di applicazioni, una temperatura di cambiamento di fase dovrebbe essere compresa nell'intervallo dei 20-30°C.

I PCM possono essere incorporati mediante immersione diretta, per mezzo del macroincapsulamento o del microincapsulamento, a seconda del materiale da costruzione "ospitante". Risulta fondamentale la corretta scelta della temperatura di cambiamento di fase per evitare che il PCM rimanga completamente liquido o congelato per giorni interi [19] [20].

4.3.3 Applicazioni tessile a base di PCM

Un'applicazione interessante dei PCM consiste nella realizzazione di abbigliamento per migliorare il benessere termico in situazione di clima estremo, al caldo o al freddo. Il principio di realizzazione è simile all'uso dei PCM nei materiali da costruzione, si procede incorporando il PCM nei vari tessuti ottenendo così degli indumenti in grado di garantire un certo livello di "gestione termica".

Indumenti che si prestano ad ospitare tale tecnologia potrebbero essere gilet, biancheria, calzini sacchi a pelo, coperte, piumoni, pantaloni.

Il metodo più semplice, economico ma meno comodo consiste nell'inserire il PCM in confezioni flessibili da inserire a loro volta nelle tasche degli indumenti (risulta però pesante e ingombrante). L'alternativa consiste nel riempire di PCM delle microsfele polimeriche (microincapsulazione) che saranno poi spalmate sul tessuto [21]. Con questa soluzione potrebbero sorgere dei problemi legati alla rigidità del tessuto o alla durabilità nel tempo come conseguenza di lavaggi ripetuti. Per eliminare questi problemi, i tessuti possono essere realizzati incorporando direttamente i PCM nelle fibre stesse.

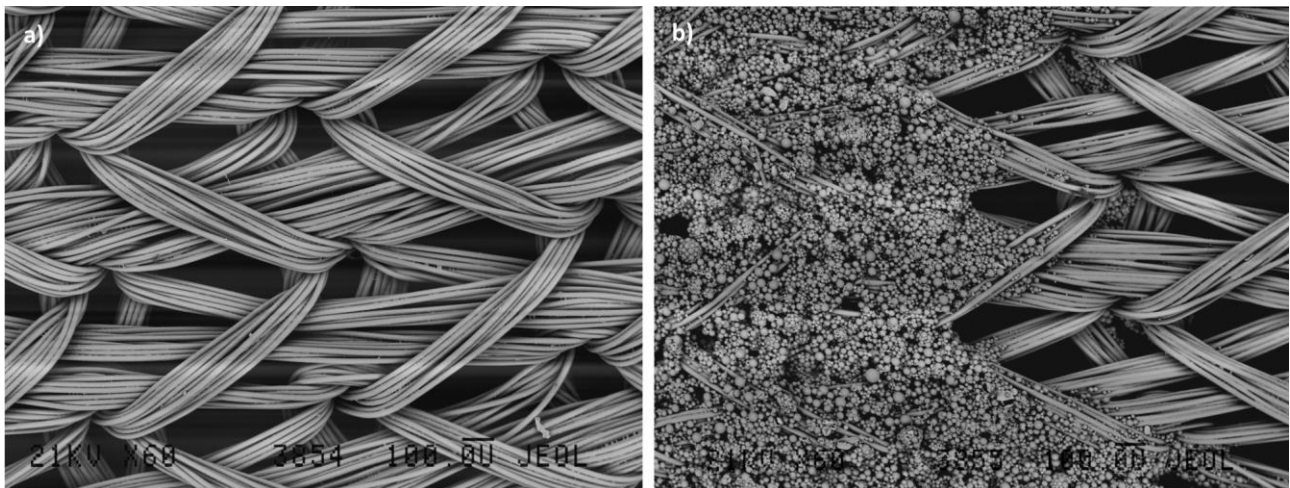


Fig. 4.7: Immagini SEM di tessuti filati a maglia senza (a) e con microcapsule (b) (Nejman et al., 2014) [22].

I capi per climi caldi sono progettati per assorbire il calore in eccesso proveniente dall'ambiente esterno, isolando il corpo umano dalle alte temperature. I PCM contenuti all'interno delle fibre iniziano a sciogliersi ad una certa temperatura garantendo un microclima confortevole vicino al corpo. L'obiettivo è quello di ritardare il più possibile l'aumento rapido di temperatura, cosa che comunque

avverrà nel momento in cui il materiale si sarà completamente sciolto. Se il tempo di fusione utile potrà essere esteso a diverse ore, questi tipi di indumenti potranno essere estremamente efficaci. Potrebbero essere impiegati per esempio nella realizzazione di tute dei pompieri o nell'industria siderurgica dove gli operatori vengono investiti dalle ondate di calore proveniente dalle colate di metallo fuso.

Il concetto per l'abbigliamento per i climi freddi è simile ma con la fonte di calore invertita, infatti in questo caso il PCM per sciogliersi assorbe calore dal corpo proteggendolo dal freddo estremo. Questa applicazione potrebbe essere utile per realizzare abbigliamento tecnico sportivo dov'è frequente l'alternare momenti di attività con momenti di riposo. Durante l'attività fisica il corpo umano inizia a produrre calore, questo processo è definito "termogenesi" ed 'è una conseguenza diretta dei processi fisiologici e metabolici preposti al movimento. Durante la "termogenesi", il PCM contenuto nelle fibre assorbe calore dando il via al processo di fusione. Durante le pause di riposo periodiche, il PCM inizia a solidificarsi, rilasciando calore all'utente e mantenendo così un certo livello di confort termico.

Per questi utilizzi i PCM più efficaci saranno quelli con temperature di fusione che vanno dai 12 ai 35 °C. Per le applicazioni a basse temperature è maggiormente efficace l'impiego di PCM con bassa temperatura di fusione così da garantire che il processo di fusione sia indotto dal calore corporeo. Viceversa, nel caso delle temperature elevate è necessario selezionare PCM avente un punto di fusione maggiore per aumentare la durata del processo di fusione [6].

4.3.4 Sistemi ad energia solare

Pannelli solari a concentrazione (CSP)

E noto che lo svantaggio principale dei sistemi di produzione di energia solare è che l'efficienza dell'impianto dipende strettamente dai periodi di alta energia solare radiante.

Le grandi centrali solari soffrono in modo particolare questa dipendenza diretta poiché la domanda di elettricità non si limita alle ore diurne. I materiali a cambiamento di fase per l'immagazzinamento dell'energia termica (Thermal Energy Storage) possono estendere l'efficacia dell'impianto anche durante periodi di irraggiamento basso o assente. Le centrali tradizionali sono progettate in maniera tale che la luce solare, attraverso degli specchi, venga riflessa e concentrata per riscaldare un fluido termovettore. Il fluido termovettore (tipicamente dei Sali fusi) può fungere da fonte di calore in un

evaporatore, genererà poi del vapore che andrà ad alimentare una turbina per la produzione di energia elettrica [23].

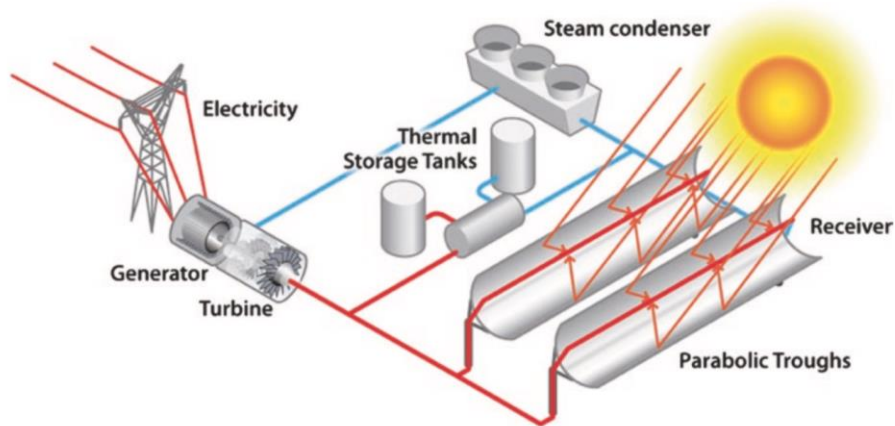


Fig. 4.8: Impianto solare a concentrazione per la produzione di elettricità [6].

Tipicamente vengono usati dei sali fusi in queste applicazioni a causa dei loro elevati punti di fusione che vanno da circa 300°C a oltre gli 800°C. Può succedere che il fluido assorba più calore di quando sia necessario, a questo punto l'energia in eccesso può essere immagazzinata all'interno di serbatoi di accumulo latente. Secondo uno studio realizzato da Robak et al. (2011), un sistema TES PCM riduce il volume complessivo del serbatoio di accumulo di circa un 65%. Il sistema TES PCM ha dei costi aggiuntivi ma riesce a garantire, secondo gli autori, un risparmio del 15% rispetto al sistema tradizionale [24].

4.3.5 Applicazioni solari domestiche

Non solo i grandi impianti ma anche i piccoli impianti domestici possono trarre beneficio dall'utilizzo di sistemi di accumulo di energia termica mediante PCM. I sistemi solari termici possono essere utilizzati per esempio nelle abitazioni private o a livello industriale per la produzione di acqua calda. L'impianto è simile al precedente ma è privo dei concentratori solari, per questo motivo il fluido termovettore non sarà in grado di raggiungere le alte temperature dell'impianto CSP.

L'HTF non potrà essere utilizzato dunque per produrre vapore e quindi energia elettrica, ma sarà sufficientemente caldo per fornire calore ad un serbatoio di acqua calda sanitaria.

Questi sistemi dispongono di un collettore a piastra piana montato sul tetto il quale ospita dei tubi isolati all'interno dei quali scorre l'HTF. Il collettore viene ricoperto da una piastra in vetro e i tubi

possono essere evacuati per ridurre le perdite convettive. Una pompa fa circolare il fluido dal collettore al boiler, attraverso una serpentina l'HTF cede calore al serbatoio per l'accumulo di acqua calda. Huang et al., (2020) [25] hanno confrontato l'efficienza del sistema con i serbatoi in serie, del sistema con i serbatoi in parallelo con il sistema a serbatoio singolo.

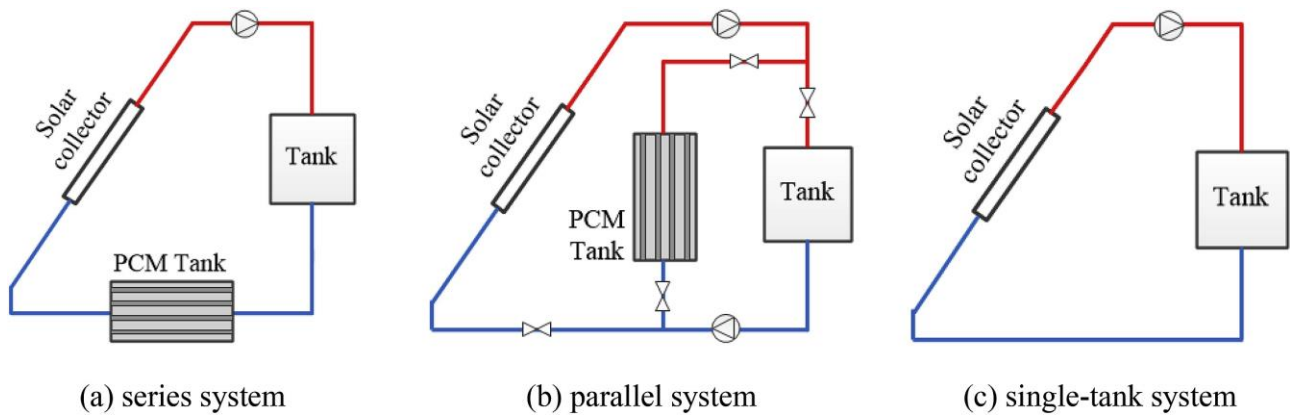


Fig. 4.9: Schema di un impianto solare termico con serbatoi in serie (a), in parallelo (b), a singolo serbatoio sensibile (c) Huang et al. (2020) [25].

Il confronto tra il sistema in serie con il sistema in parallelo mostra che la prima configurazione può ridurre la temperatura di ingresso del collettore e migliorare l'efficienza del collettore, oltre a prolungare il tempo di ricarica dell'unità PCM. A parità di volume di accumulo di calore, entrambe le configurazioni con due serbatoi migliorano le capacità di accumulo del sistema. Rispetto al singolo serbatoio, il sistema in serie è in grado di incrementare del 30% la quantità di energia stoccata.

Deng et al. (2018) hanno inserito nel mantello di un serbatoio solare per acqua calda sanitaria del PCM [26]. In particolare, sono stati inseriti 35 kg di PCM in uno strato esterno di 22 mm del serbatoio. Secondo i risultati della ricerca, l'accumulo di calore tramite PCM funziona bene come batteria termica e potrebbe trovare un potenziale impiego negli impianti solari termici a bassa temperatura del mercato domestico.

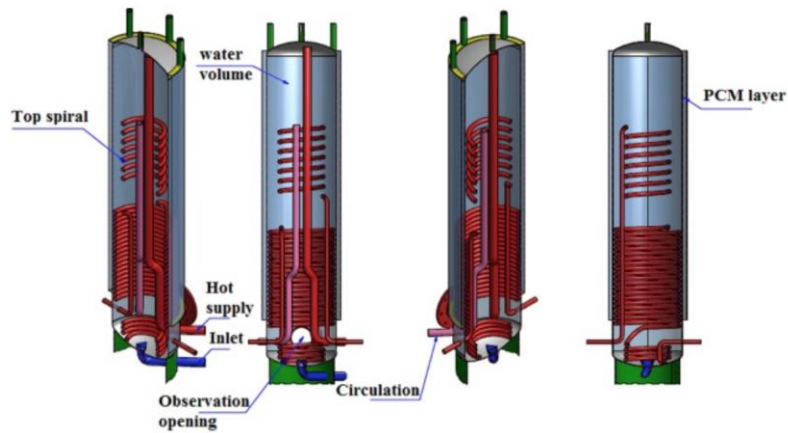


Fig. 4.10: Sistema per lo stoccaggio di PCM nel mantello di un serbatoio (Deng et al., 2018) [26].

Considerato il simile range di temperatura, è possibile utilizzare le unità di accumulo di energia termica nei sistemi di riscaldamento a pompa di calore assistiti dal Sole o nei sistemi ad energia Geotermica. Le temperature di funzionamento tipiche di queste applicazioni sono relativamente basse (50-120°C), è necessario l'utilizzo di un PCM avente una temperatura di cambiamento di fase interna a questo intervallo [6].

4.4 Classificazione e requisiti dei PCM

Combinare in un grafico le proprietà di una sostanza è utile per valutare le sue caratteristiche ma soprattutto perché ci permette di ottenere un confronto oggettivo con altri materiali simili.

I criteri più importanti per la valutazione di PCM sono la temperatura di fusione e l'entalpia di fusione. La figura mette in evidenza che materiali appartenenti alla stessa classe presentano proprietà simili, questo spiega il raggruppamento per clusters. Dal grafico si può dedurre che la densità di energia (MJ/m^3) è approssimativamente proporzionale alla temperatura di fusione espressa in gradi Celsius.

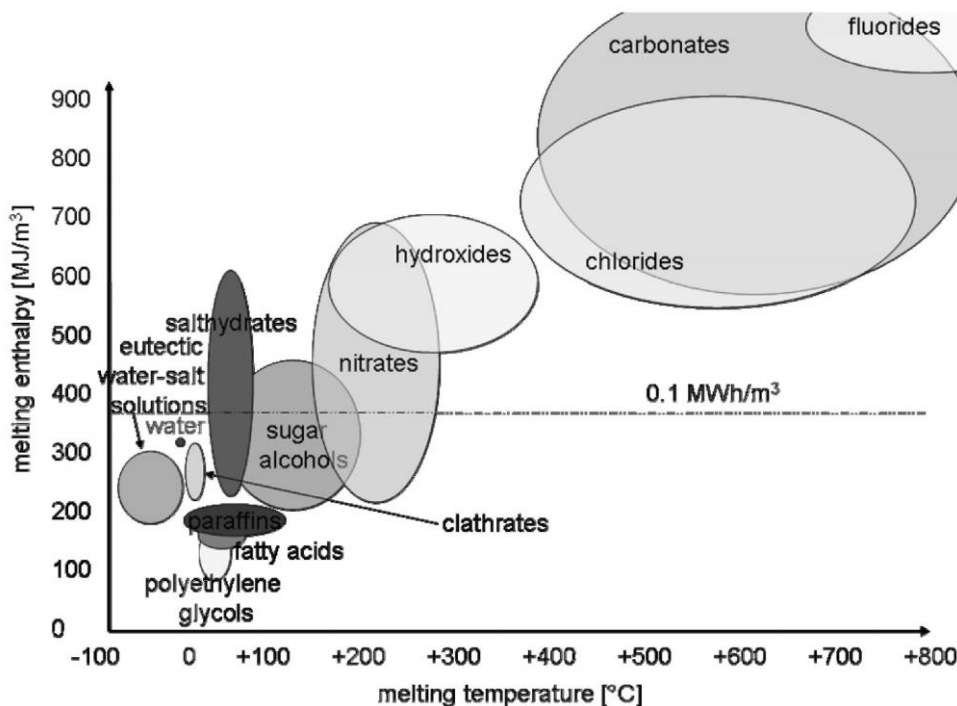


Fig. 4.11: Classi di materiali che possono essere usati come PCM e i loro tipici range di temperatura e di entalpia di fusione (immagine: ZAE Bayern) [27].

Uno dei PCM più diffuso e usato è l'acqua, essa è da sempre impiegata sotto forma di ghiaccio nella conservazione frigorifera. Per applicazioni al di sotto degli $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ si ricorre a soluzioni di acqua salata con composizione eutettica. Dal diagramma si nota che numerose classi di materiali ricoprono la fascia di temperatura che va da $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, in questo intervallo troviamo paraffine, acidi grassi, alcoli dello zucchero, idrati di sale e clatrati. Per range di temperature superiori a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ è possibile l'utilizzo di diversi tipi di sali e delle relative miscele.

In un articolo di Keshteli e Sheikholeslami (2019) [28] emerge che il materiale organico più utilizzato è la paraffina mentre quello inorganico più diffuso è il sale idrato. È importante evidenziare che ci sono differenze significative fra i PCM organici e i PCM inorganici. È possibile far rientrare la maggior parte dei PCM in tre categorie principali ovvero:

- PCM organici
- PCM inorganici
- PCM eutettici

Di seguito è riportato lo schema per la classificazione dei materiali a cambiamento di fase:

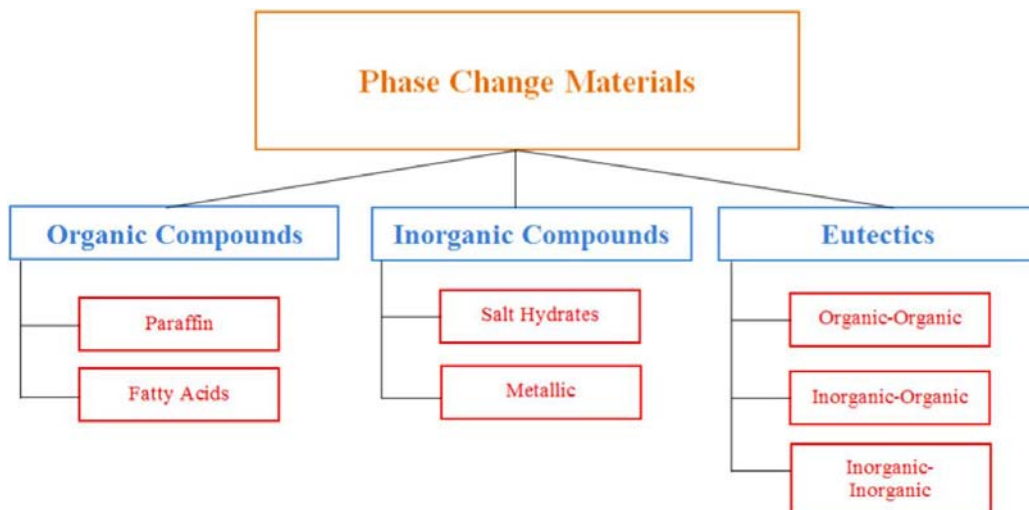


Fig. 4.12: Classificazione dei PCM (Keshteli e Sheikholeslami, 2019) [28].

Nella prossima sessione vengono discussi i criteri per la scelta di un materiale a cambiamento di fase e in seguito vengono trattate distintamente le tre categorie dei PCM, saranno inoltre discussi i principali vantaggi e svantaggi.

4.4.1 Requisiti dei PCM

Ci sono diversi criteri da prendere in considerazione al momento della selezione del materiale e sono validi per tutte le applicazioni dei PCM, indipendentemente dalla loro classificazione [29].

- **Punto di fusione:** il punto di fusione del PCM è da considerarsi come la proprietà fondamentale al momento della selezione. Il punto di fusione del materiale dev'essere al di sotto della temperatura della fonte di calore alla quale verrà esposto e al di sopra delle condizioni ambientali in cui si trova. È di fondamentale importanza la considerazione di tutti gli estremi di temperatura al quale il dispositivo sarà esposto. Nei dispositivi progettati per la gestione termica sarà importante scegliere il PCM con il punto di fusione più alto possibile ma ancora al di sotto del punto di controllo termico desiderato. Il vantaggio nell'utilizzare un materiale ad elevato punto di fusione risiede nel fatto che il tempo di fusione si allunga, si va dunque ad aumentare la durata utile del ciclo di gestione termica prima che il PCM si fonda completamente.
- **Calore latente del materiale:** il secondo criterio in ordine di importanza è il calore latente di fusione del PCM. Il calore latente di fusione dà un'indicazione diretta su quanta energia è possibile immagazzinare in una certa massa di materiale durante il processo di fusione, questa energia viene poi rilasciata al momento della solidificazione, si esprime in kJ/kg. Maggiore è il calore latente di fusione e maggiore energia potrà essere immagazzinata a parità di volume, riducendo così le dimensioni del sistema, la massa utilizzata e aumentando l'efficienza energetica del sistema. A parità di punto di fusione sarà quindi ovvio scegliere il PCM avente calore latente più elevato. Un'elevata entalpia di fusione risulta vantaggiosa nelle applicazioni di accumulo di energia poiché implica una riduzione della quantità di materiale da utilizzare.
- **Stabilità chimica/fisica:** quando si seleziona un materiale è importante che questo presenti stabilità sia chimica che fisica su cicli termici ripetuti (fusione e solidificazione). I cicli devono essere ripetibili e coerenti fra loro, il materiale non si deve degradare nel tempo.
- **Compatibilità con gli altri materiali:** è importante che sia garantita la compatibilità con l'involucro e con gli altri materiali in generale poiché alcuni PCM potrebbero essere corrosivi o chimicamente incompatibili.
- **Sicurezza:** è sempre preferito l'utilizzo di PCM sicuri per l'ambiente, non infiammabili, non tossici e che siano riciclabili al momento dello smaltimento.

- **Densità:** molti PCM presentano densità diverse tra la fase liquida e quella solida. È fondamentale considerare che durante la fusione si possono generare delle correnti convettive mentre durante la solidificazione si possono generare delle cavità interne. Con basse variazioni di densità si limita il sovradimensionamento del vessel.
- **Conduttività termica:** è preferibile usare PCM con un'elevata conduttività termica per evitare che il calore si propaghi troppo lentamente nel materiale.
- **Pressione di vapore:** al momento della selezione del PCM è consigliata la scelta di materiali con bassa pressione di vapore per evitare perdite e per ridurre i requisiti di resistenza meccanica del contenitore.
- **Limitato sottoraffreddamento:** si intende il raffreddamento di una sostanza ad una temperatura inferiore a quella necessaria per provocare un cambiamento di stato ma senza che tale cambiamento si verifichi. È importante, perciò, che il sottoraffreddamento sia piccolo per garantire che il processo di cambiamento di fase avvenga in un range limitato.

Oltre ai requisiti di natura tecnica che sono appena stati elencati c'è da ricordare che per rendere commerciale un prodotto è necessario che il suo costo sia competitivo con il prezzo dei prodotti sostituiti o complementari, emerge quindi il requisito di economicità.

- **Economico:** Il prezzo del PCM dev'essere competitivo con il prezzo delle altre opzioni per la gestione o per lo stoccaggio termico. Inoltre, il materiale dev'essere facile da reperire e abbondante in natura.

Fra i criteri di selezione sopra elencanti si preferisce dare più importanza alla temperatura di fusione del PCM, al calore latente, al calore specifico e alla conducibilità termica. Nella maggior parte dei casi la volontà di immagazzinare più energia vincerà sulla necessità di aver un'alta conducibilità termica, anche se generalmente dipenderà sempre dal contesto di utilizzo dell'applicazione.

Nel capitolo successivo verranno presentati i metodi per l'incentivazione della conducibilità termica.

4.4.2 PCM organici

I PCM maggiormente utilizzati sono quelli organici, ricoprono un ampio range di temperature e sono economici, comprendono la famiglia degli alcani e la famiglia degli acidi grassi [30].

Gli **alcanti** o paraffine, sono dei composti costituiti unicamente da carbonio e idrogeno, aventi come formula bruta $C_nH_{(2n+2)}$. Gli alcani contengono solo legami singolo C-C e fanno parte della classe delle paraffine. Il termine “paraffina” deriva la latino *parum affinis* che indica la debole reattività di questi composti chimici. Le paraffine, a seconda della specifica struttura chimica, tendono ad avere una temperatura di fusione che spazia dai 35 °C ai circa 70°C, caratteristica che li rende particolarmente adatti nell’uso nel campo della gestione termica dell’elettronica. Un chilogrammo di paraffina può contenere dai 200 ai 300 KJ di energia.

Per **acidi grassi** si intendono gli acidi monocarbossilici alifatici derivati o contenuti in forma esterificata in un grasso vegetale o animale, olio o cera. Possono essere saturi se la molecola possiede esclusivamente legami singoli C-C o insaturi se presenta doppi legami C=C.

Gli acidi grassi presentano punti di fusione inferiori rispetto agli alcani, caratteristica che li rende adatti ad applicazioni legate al benessere umano. Un chilogrammo di acido grasso può contenere dai 100 ai 200 kJ di energia.

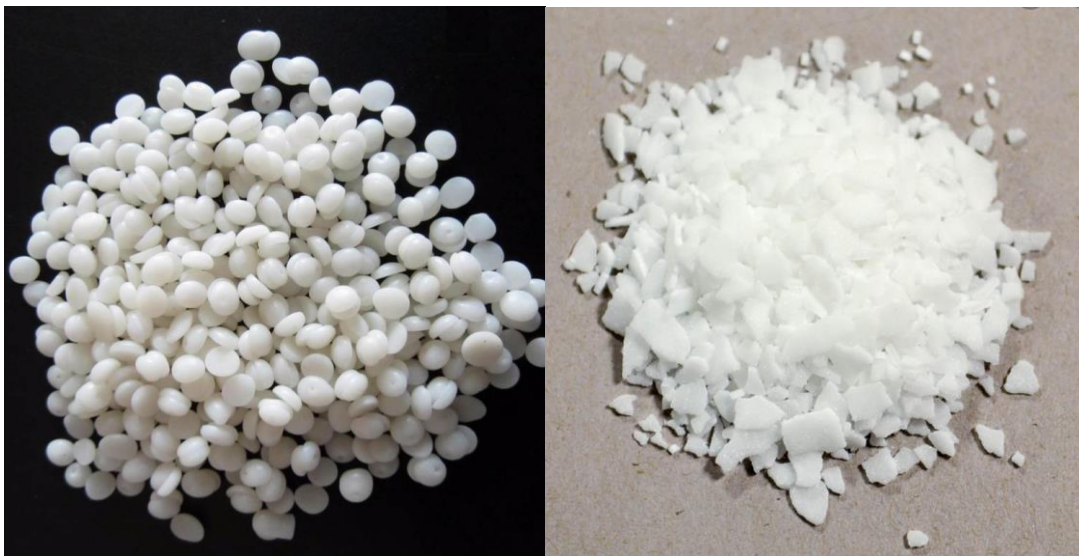


Fig. 4.13: Una paraffina in granuli a sinistra e l’acido stearico (un acido grasso) a destra.

La fusione dei PCM organici non avviene ad una temperatura fissa, bensì procede lentamente all'interno di un intervallo di temperatura. Il PCM durante il processo di fusione attraversa prima una fase dove si ammorbidisce, questa zona transitoria è comunemente nota come “zona molle”. La “zona molle” si estende maggiormente nelle paraffine rispetto agli acidi grassi e può persistere per diversi gradi. I PCM organici sono caratterizzati dal possedere un elevato calore latente che consente loro di immagazzinare una grande quantità di energia in volumi ridotti, caratteristica che consente il loro impiego nella gestione termica domestica. I materiali a cambiamento di fase organici sono chimicamente e fisicamente stabili, sono in grado quindi di mantenere invariate le loro proprietà anche a seguito di numerosi cicli termici.

Il punto di infiammabilità per questa categoria di materiali si trova attorno ai 200 °C, non è elevato ma risulta sufficientemente alto per gli impieghi previsti; la temperatura massima di giunzione dell'elettronica si trova a circa 85°C. La scarsa reattività chimica rende i PCM organici compatibili con un'ampia varietà di materiali, non attaccano e non corrodono in alcun modo i comuni materiali di rivestimento.

Il problema principale che viene riscontrato nella maggior parte dei materiali organici è che presentano conduttività termiche particolarmente basse. La conduttività termica tipica delle cere paraffiniche si colloca attorno ai 0,2 W/mK, questo difetto ne riduce l'efficacia sia per lo stoccaggio di energia sia per la gestione termica.

Name	Tipologia	T _m (°C)	Calore latente	ρ (kg/m ³)	C _p (kJ/kg)	K (W/m K)
Ottadecano	Paraffina	29	244	814 (sol) 724 (liq)	2150 (sol) 2180 (liq)	0,358 (sol) 0,152 (liq)
Eneicosano	Paraffina	41	294,9	773 (liq)	2386 (liq)	0,145 (liq)
Tricosano	Paraffina	48,4	302,5	777,6 (liq)	2181 (liq)	0,124 (liq)
Tetracosano	Paraffina	51,5	207,7	773,6 (liq)	2924 (liq)	0,137 (liq)
IGI 1230A	Miscela di Paraffina	54,2	278,2	880 (sol) 770 (liq)	2800 (liq)	0,25 (sol) 0,135 (liq)
Acido oleico	Acido grasso	13	75,5	871 (liq)	1744 (liq)	0,103 (liq)
Acido caprico	Acido grasso	32	153	1004 (sol) 878 (liq)	1950 (sol) 1720 (liq)	0,153 (liq)
Acido laurico	Acido grasso	44	178	1007 (sol) 965 (liq)	1760 (sol) 2270 (liq)	0,147 (liq)
Acido palmitico	Acido grasso	64	185	989 (sol) 850 (liq)	2200 (sol) 2480 (liq)	0,162 (liq)
Acido stearico	Acido grasso	69	202	965 (sol) 848 (liq)	2830 (sol) 2380 (liq)	0,172 (liq)

Tab. 4.1: Nella tabella si riportano le proprietà di alcuni PCM organici [6].

La bassa conduttività dei materiali organici crea una grande resistenza al flusso termico. Il calore non riesce a propagarsi nel materiale e finisce per generare uno strato limite surriscaldato in prossimità

della fonte di calore. Nelle zone lontane dall'interfaccia il materiale rimane in forma solida portando alla diminuzione dell'efficacia del PCM. Successivamente verranno esposti i metodi relativi all'incentivazione della conduttività termica.

4.4.3 PCM inorganici

Sali e idrati di sale

I materiali inorganici comprendono la famiglia dei sali e degli idrati di sale. Gli idruri salini si ottengono aggiungendo molecole d'acqua ad un sale inorganico, per denominarli di una il nome del composto salino *n H₂O. Idrati di sale e sali tipicamente usati come PCM sono MgCl₂ * 6H₂O, CaCl₂ * 6H₂O, KNO₃, NaCl, MgCl₂ [30].

Formula chimica	Nome	Picco di fusione (°C)	Calore latente (kJ/kg)	Densità (kg/m ³)	Conduttività termica (W/m K)
MgCl ₂ · 6H ₂ O	Cloruro di magnesio esaidrato	117	168.6	1450 (liq) 1569 (sol)	0.579 (liq) 0.694 (sol)
CaCl ₂ · 6H ₂ O	Cloruro di calcio esaidrato	29	170–192	1562 (liq) 1802 (sol)	0.561 (liq) 1.008 (sol)
NaSO ₄ · 10H ₂ O	Sale di glauber	32	251	1485 (sol)	0.544
NaNO ₃	Nitrato di sodio	307	172	2260 (sol)	0.5
KNO ₃	Nitrato di potassio	333	266	2110 (sol)	0.5
MgCl ₂	Cloruro di magnesio	714	452	2140 (sol)	NA
NaCl	Cloruro di sodio	802	492	2160 (sol)	5.0
KF	Fluoruro di potassio	857	452	2370 (sol)	NA

Tab. 4.2: Nella tabella si riportano le proprietà di alcuni Sali idrati [6].

Gli idrati di sale possiedono una struttura tridimensionale abbastanza aperta da ospitare molecole d'acqua al loro interno. Sali e idruri salini hanno una struttura cristallina ben definita e presentano caratteristiche simili.



Fig. 4.14: Nitrato di potassio KNO_3 a sinistra e cloruro di magnesio esaidrato a destra [31] [32].

L'intervallo di fusione che li caratterizza è molto ampio e spazia dai 10 ai 900 °C. Nelle applicazioni con intervalli di temperatura bassi non vengono utilizzati poiché la loro temperatura di fusione si sovrappone a quella della famiglia dei PCM organici. I secondi sono preferiti ai primi principalmente per il costo più basso e per la minor aggressività. I PCM inorganici trovano impiego nelle applicazioni a concentrazione di energia solare dove le temperature di fusione sono particolarmente elevate [6].

Vantaggi dei Sali inorganici:

- Sono particolarmente adatti per applicazioni ad alte temperature.
- Elevato calore specifico
- Nette transizioni del punto di fusione, non presentano estese “zone molli” di transizione.
- Calori latenti paragonabili agli organici e conduttività termica al di poco superiore.
- Variazioni di densità minori nel passaggio da una fase all'altra.
- Densità maggiore, aumenta la densità di energia a parità di massa.
- Non sono altamente infiammabili.

Svantaggi dei Sali inorganici

- Densità maggiore, in alcune applicazioni la maggior massa è uno svantaggio.
- Instabilità, i sali idrati tendono a disidratarsi durante il riscaldamento mentre i sali sono soggetti a separazione in seguito a numerosi cicli.
- Aggressività, tendono ad aggredire i comuni materiali di rivestimento.
- Elevato sottoraffreddamento necessario prima di solidificare.

4.4.4 PCM metallici

L'ultimo gruppo che viene classificato all'interno dei materiali inorganici è quello dei PCM a base metallica e delle relative leghe. Questi materiali, a causa del loro scarso calore latente, sono scarsamente usati nelle applicazioni. Nonostante questo, i PCM metallici e le loro leghe hanno temperature di fusione che ben si adattano a diverse circostanze. Alcuni metalli sono caratterizzati da basse temperature di fusione come il cesio, il gallio, lo stagno, altri al contrario sono utilizzati per applicazioni ad alte temperature come l'alluminio, lo zinco e il magnesio [33].

Nome	Temperatura di fusione (°C)	Calore latente (kJ/kg)	ρ (kg/m ³)	C_p (kJ/kg)	k (W/m K)
Cesio	28.65	16.4	1796	0.236	17.4
Gallio	29.8	80.1	5907	0.237	29.4
Indio	156.8	28.59	7030	0.23	36.4
Stagno	232	60.5	730	0.221	15.08
Bismuto	271.4	53.3	979	0.122	8.1
Zinco	419	112	7140	0.39 (sol) 0.48 (liq)	116
Al59-35Mg-6Zn	443	310	2380	1.63 (sol) 1.46 (liq)	NA
Al54-22Cu-18Mg-6Zn	520	305	3140	1.51 (sol) 1.13 (liq)	NA
Al65-30Cu-5Si	571	422	2730	1.3 (sol) 1.2 (liq)	NA
Al88-Si12	576	560	2700	1.038 (sol) 1.741 (liq)	160
Magnesio	648	365	1740	1.27 (sol) 1.37 (liq)	156
Alluminio	661	388	2700	0.9 (sol) 0.9 (liq)	237

Tab. 4.3: Nella tabella si riportano le proprietà di alcuni metalli [6].

Principali vantaggi dei PCM metallici:

- Elevata conduttività termica
- Elevata stabilità chimica e fisica alle alte temperature
- Vasta gamma di temperature di fusione
- Temperatura di transizione di fusione molto nitida rispetto ai PCM organici
- Elevata compatibilità con i materiali di rivestimento
- Elevata densità conducono ad elevate densità di energia

Principali svantaggi dei PCM metallici:

- Bassi calori latenti comportano bassi valori di accumulo di energia
- Problemi di peso legati all'alta densità

4.4.5 Eutettici

Un eutettico è una miscela di sostanze la cui temperatura di fusione è più bassa del punto di fusione delle singole sostanze che la compongono. Dal dizionario delle Scienze Fisiche (1996) [34] il termine eutettico deriva dal greco εϋτηκτος “facile a fondersi”, composto da εϋ = buono e τήκω = fondere.

I PCM eutettici possono essere di tipo:

- Organico - Organico
- Organico - Inorganico
- Inorganico - Inorganico

In un materiale eutettico, tutti gli elementi fondono e solidificano congruentemente e simultaneamente, senza segregazione. La temperatura di fusione è funzione della concentrazione delle sostanze. Gli eutettici possiedono in genere un'elevata densità di accumulo termico. Occorre precisare che in letteratura ci sono pochi dati e informazioni su questo tipo di sostanze.

4.5 Incentivazione delle proprietà dei PCM organici

I PCM, come abbiamo visto nei capitoli precedenti, possono essere utilizzati in numerose applicazioni. I materiali di ciascuna famiglia condividono attributi e criticità più o meno importanti. Di norma, in tutte le applicazioni si alternano istanti in cui il PCM è solido con momenti in cui è liquido (PCM operante in regime liquido-solido). Se questo non avvenisse non sarebbe possibile sfruttare l'entalpia di fusione andando a valorizzare solamente la quota calore sensibile. Nelle gran parte delle sostanze, il passaggio da una fase ad un'altra conduce ad una significativa variazione di densità, tale variazione può arrivare anche ad un 15-20% rispetto al valore iniziale. Risulta fondamentale considerare questa criticità al momento della progettazione di un sistema PCM.

Nonostante la variazione di densità risulti essere un problema da non sottovalutare, la sfida principale rimane quella legata ai tempi di risposta termica della sostanza. Il PCM deve poter trasmettere velocemente il flusso di calore per favorire il processo di fusione/solidificazione. Tuttavia, la maggior parte dei materiali a cambiamento di fase possiede valori estremamente bassi di conduttività (l'elevata resistenza termica ostacola il flusso di calore). I PCM più popolari sono quelli organici a base paraffinica, i valori di conducibilità termica tipici sono nell'ordine dei 0,2 W/mK. Valori estremamente bassi se confrontati con quelli dell'alluminio (237 W/mK).

In definitiva, la principale barriera alla più ampia diffusione dei materiali con elevate capacità, nelle applicazioni di accumulo e di gestione dell'energia termica, è la bassa conducibilità.

Ma cosa succede esattamente durante il processo di fusione?

In questa fase, la regione di PCM più vicina alla fonte di calore fonde e si surriscalda velocemente, (si creano condizioni di lavoro non sicure). La convezione naturale solitamente è in grado di aumentare la velocità di trasferimento di calore ma non in questo caso poiché il suo contributo non è sufficiente e il calore rimane confinato nella zona liquida.

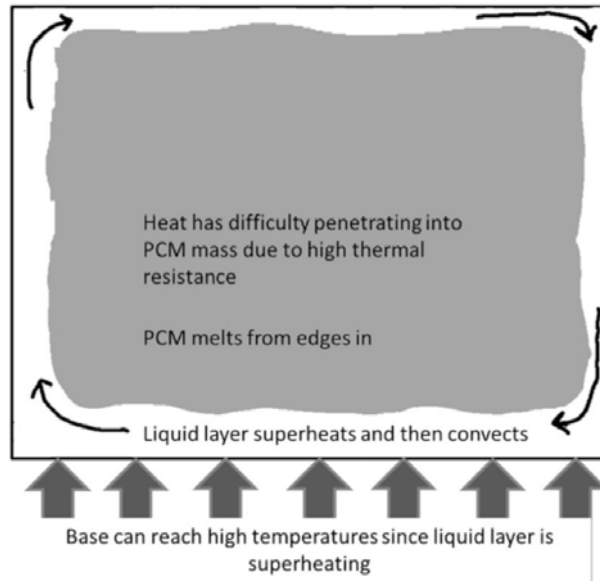


Fig. 4.15: Trasferimento di calore in uno strato di liquido surriscaldato [6].

Di conseguenza, anche la solidificazione (processo inverso) sarà caratterizzata da alcune criticità. Dalla letteratura emerge che il processo di solidificazione si presenta in genere più lento rispetto al precedente. Questo succede perché il PCM a contatto con la superficie fredda (esterna) si solidifica per primo, si viene quindi a creare una zona in cui è inibita la convezione termica. Il flusso di calore che proviene dall'interno dovrà attraversare uno strato solido che va via via aumentando.

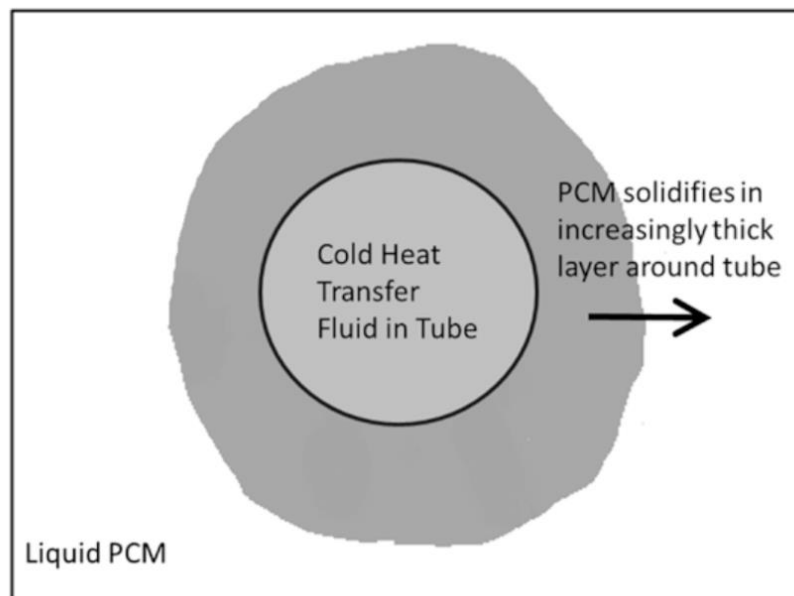


Fig. 4.16: Incremento della solidificazione dello strato vicino alla parete che ostacola lo scambio di calore [6].

Per evitare il surriscaldamento dello strato liquido e per non andare in contro a tempi di solidificazione eccessivamente lunghi è fondamentale l'impiego di strategie per l'incentivazione della conducibilità. Questa sfida di interesse globale è stata colta dalla comunità scientifica, di seguito verranno presentati i più comuni metodi di miglioramento.

I metodi principali per l'incentivazione della conduttività termica sono 3, in entrambi i casi viene aggiunto un secondo materiale al PCM.

- Inclusioni metalliche.
- Inclusioni di carbonio macroscopiche.
- Inclusioni di materiali su nanoscala.

4.5.1 Inclusioni metalliche

La conducibilità termica della maggior parte dei materiali metallici presenta valori elevati. Di conseguenza si è studiato l'inserimento di inclusioni metalliche all'interno dei PCM per migliorare i tempi di risposta al flusso termico. Con le inclusioni metalliche, il flusso di calore sarà in grado di propagarsi in tutto il materiale. Dalla tabella 4.4 emerge che i materiali con maggior conduttività sono in ordine: argento, rame, oro e alluminio. Ovviamente per motivi economici non sarà conveniente l'impiego di argento o di oro.

Metallo o lega	Conduttività ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
Argento	420
Rame	364
Oro	299
Alluminio	210
Bronzo	58-65
Ottone	70-116
Zinco	110
Nickel	58-65
Stagno	64
Acciaio	29-105

Titanio	16
----------------	----

Tab. 4.4: Valori di conduttività termica dei principali metalli [35].

4.5.1.1 Alette metalliche

Il metodo più semplice e diffuso consiste nell'inserire corpi metallici alettati all'interno del PCM. Esistono alette di svariate forme: sezione rettangolare, coniche, a spillo, circolari e molte altre. Durante il processo di fusione, il calore si propaga per conduzione dalla superficie calda al metallo delle alette, per poi esser disperso dalle facce (superiore e inferiore) e in parte dall'estremità. Nel punto di contatto, la base dell'aletta sarà alla stessa temperatura della superficie da raffreddare (nel campo dei PCM questa zona è chiamata interfaccia). Spostandosi via via verso l'estremità la temperatura tenderà a diminuire.

Se l'aletta è stata aggiunta in un secondo momento (se non è stata saldata o brasata) bisognerà tener conto della presenza di una certa resistenza aggiuntiva nel punto di contatto dell'aletta con la superficie.

I risultati dello studio sperimentale condotto da Kaan Yagci et al. (2019) [36] hanno dimostrato che i dissipatori di calore alettati inseriti in uno spazio anulare verticale tra un tubo di trasferimento di calore e un guscio di contenimento sono molto efficaci.

Diverse configurazioni con e senza alette sono state considerate al fine di ottimizzare le prestazioni termiche del sistema. Nelle prove sono stati fatti variare i rapporti di lunghezza del bordo dell'aletta (altezza bordo superiore/altezza bordo inferiore) e le temperature del fluido in ingresso.

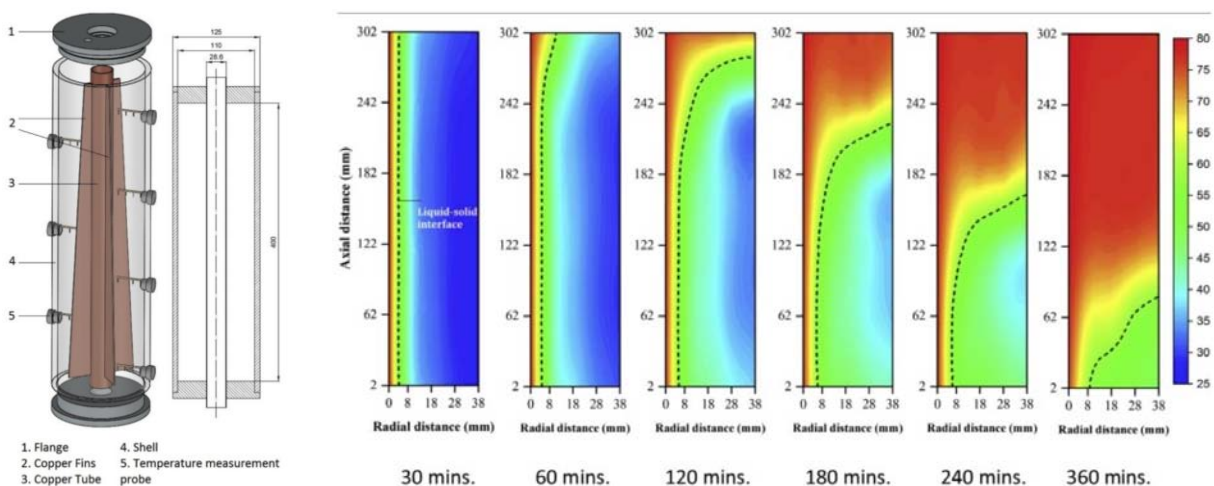


Fig. 4.17: Configurazione PCM/aletta a sinistra e andamento delle temperature nel tempo a destra (Kaan Yagci et al., 2019) [36].

Nel caso del tubo alettato, sono state testate tre geometrie di alette di rame (saldate al tubo) aventi stessa area totale ma rapporti delle altezze dei bordi differenti: 1, 1/3 e 0. Come PCM è stata utilizzata una paraffina commerciale (Merck/107337) avente intervallo di fusione 50-58°C. Una volta completato il processo di carica viene testato il processo di scarica.

Dai risultati si osserva che la conduzione è il meccanismo dominante per il trasferimento di calore. Nello specifico si osserva che il PCM nella metà superiore del tubo coassiale ha mostrato tassi di fusione più elevati rispetto alla metà inferiore. Questo porta alla formazione di regioni non fuse che prolungano il tempo di fusione totale.

L'aggiunta di alette rettangolari ha portato alla riduzione del tempo di fusione totale incrementandolo dal 52% al 62% rispetto al caso senza alette. In particolare, l'uso di alette con rapporti di altezza pari a 0 ha ridotto maggiormente il tempo di fusione totale. Inoltre, l'aumento della temperatura di ingresso da 75 °C a 80 °C e da 80 °C a 85°C ha ridotto il tempo di fusione totale di circa 23% a il 18% rispettivamente.

4.5.1.2 Schiume metalliche

Durante la progettazione di un sistema PCM è necessario garantire una certa capacità di accumulo, perciò le inclusioni metalliche non dovrebbero sottrarre troppo volume al materiale a cambiamento di fase. Le prestazioni garantite dai sistemi PCM-alette sono buone ma i rapporti di volume/massa devono essere migliorati. I ricercatori si sono spinti a studiare la fattibilità dell'utilizzo delle schiume metalliche.

Queste schiume presentano un elevato rapporto superficie/massa e dai test si sono dimostrate efficaci nel tentativo di miglioramento della conduttività termica dei PCM.

La schiuma è in grado di ospitare singole masse di PCM all'interno delle sue celle aperte. Il calore è libero di scorrere attraverso il percorso creato dai legamenti della schiuma e di propagarsi nel PCM. Le schiume metalliche comunemente usate sono realizzate in alluminio, rame o nickel.

Tuttavia, c'è un aspetto fondamentale di cui tener conto, la presenza di schiuma metallica sopprime il meccanismo dominante del trasferimento del calore ovvero la convezione termica.

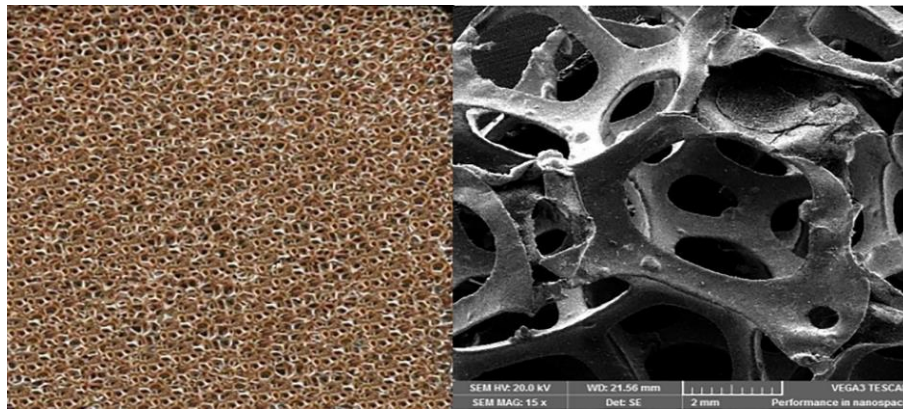


Fig. 4.18: Schiuma di rame con porosità 95% (Rehman e Ali, 2020) [37].

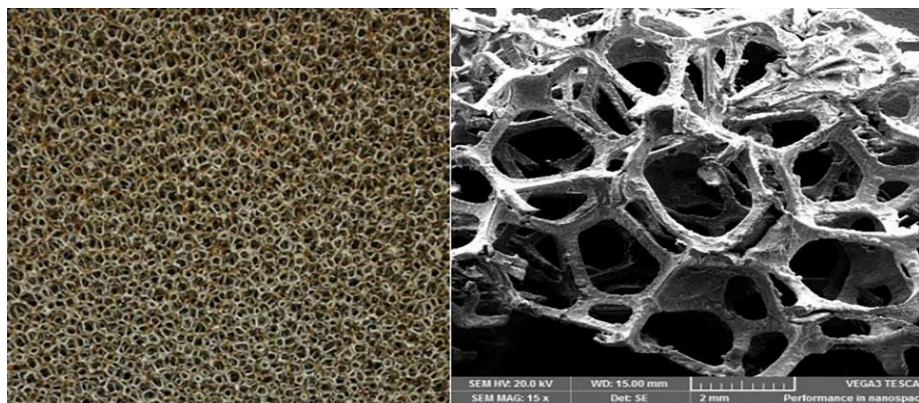


Fig. 4.19: Schiuma di Ferro-Nickel con porosità 97% (Rehman e Ali, 2020) [37].

Dinesh e Bhattacharya (2020) hanno realizzato uno studio numerico per studiare l'effetto della porosità sulla fusione [38]. Al diminuire della porosità della matrice aumenta l'assorbimento di energia che conduce a una velocità di fusione più rapida. Per la stessa porosità complessiva, pori di dimensione maggiore determinano velocità iniziali di fusione leggermente più elevate ma velocità inferiori durante le fasi successive della fusione. Il tempo richiesto per la fusione completa in questo caso è maggiore a causa della presenza di pori di grandi dimensioni.

4.5.2 Inclusioni macroscopiche di carbonio

Inclusioni metalliche come alette o schiume hanno chiaramente dimostrato di incentivare la risposta termica dei PCM. Le elevate proprietà termiche che caratterizzano la maggior parte dei materiali a base di carbonio le rendono una possibile alternativa alle inclusioni metalliche. I principali materiali macroscopici usati sono le fibre e le schiume di carbonio. Le fibre di carbonio presentano elevati

valori di conduttività termica lungo la lunghezza della fibra e sono, dal punto di vista chimico, scarsamente reattive (non si corrodono).

In uno studio numerico condotto da Zhao et al. (2020) vengono utilizzate alette in fibra di carbonio per accelerare lo scioglimento del PCM. La fibra di carbonio (XN-100) presenta valori di conduttività termica ortotrope nell'ordine di $900^r/10^{\theta}$ W/(mK) [39].

L'obiettivo è la determinazione del numero di alette ottimale per un dato volume di alette costante. Nel tubo coassiale di rame sono testate successivamente tre tipi di alette: alette di lunghezza diversa, alette distanziate irregolarmente e alette a forma di albero. La massa del PCM è mantenuta costante. Il numero di alette viene fatto aumentare da 0 fino a 40 mentre l'altezza dev'essere progressivamente ridotta per mantenere costante il volume complessivo. Per questo studio è stato usato il PCM RT-82 (Rubitherm GmbH).

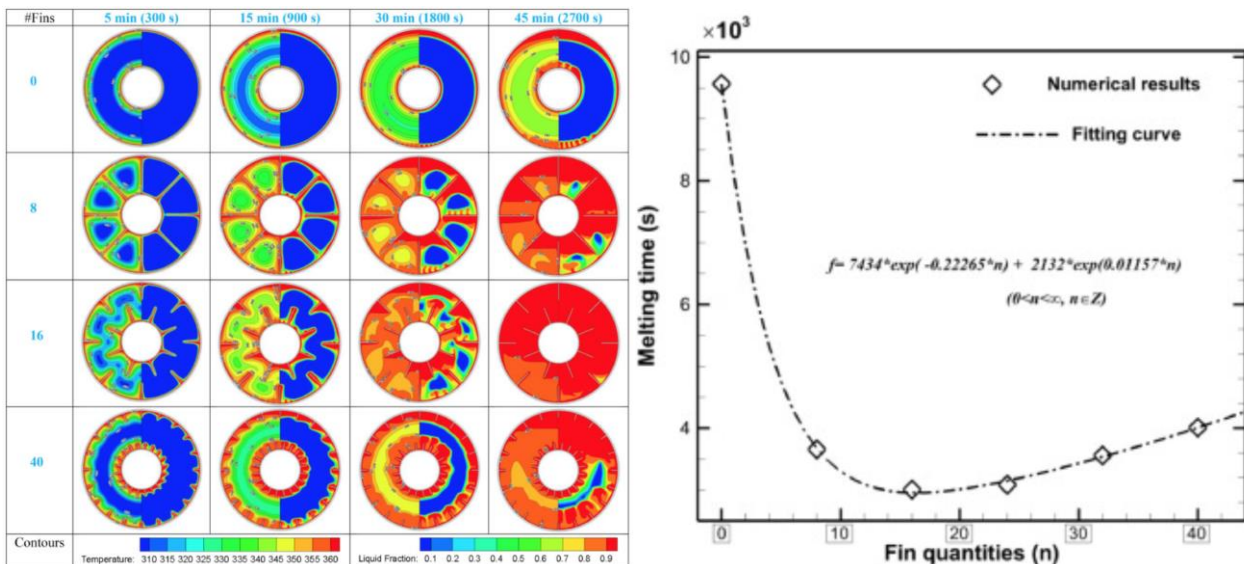


Fig. 4.20: Andamento della temperatura nel tempo nelle diverse configurazioni di prova a sinistra e grafico tempo/numero di alette a destra (Zhao et al., 2020) [39].

Dallo studio emerge che la presenza delle alette modifica completamente il comportamento dello scioglimento, portando un incremento di oltre il 60 % rispetto alla prova iniziale. L'aumento della numerosità (densità) conduce ad alette più corte che ostacolano la penetrazione del calore nel PCM. La figura nr. 4.20 a destra mostra che il tempo di fusione più breve è stato ottenuto con 16 alette. Nella seconda parte dello studio sono state fatte variare le forme delle alette ed 'è emerso che il passaggio ad alette di dimensioni e a una loro distribuzione non uniforme non riduce significativamente il tempo di fusione.

Le schiume di graffite risultano essere una valida alternativa per migliorare la velocità di risposta termica di un PCM. Possiedono, come le schiume metalliche, un'elevata area superficiale che migliora il processo di trasmissione del calore. Tuttavia, le schiume di graffite, al contrario delle precedenti hanno una dimensione dei pori irregolari e possono contenere una certa frazione di celle chiuse. La presenza di cavità chiuse preclude il riempimento efficace delle schiume con il PCM.

In uno studio realizzato da Warzoha et al. (2013) è emerso che la tecnica di immersione classica ha portato a riempimenti dell'ordine del 53-81% [40]. Con questo genere di schiume risulta necessario l'utilizzo di un forno a vuoto per rimuovere l'aria all'interno della schiuma prima di fonderci dentro il PCM.

La schiuma di graffite, se correttamente evacuata dall'aria, ha comunque dimostrato di essere altamente efficace nel migliorare la conduttività termica del PCM.

Allo scopo di sottrarre il minor volume possibile al materiale a cambiamento di fase è stato testato un aerogel di grafene, uno dei materiali più leggeri esistenti. Balandin et al (2008) hanno misurato i valori della conducibilità termica del grafene a strato singolo riscontrando valori molto elevati (4800-5300 W/mK) [41]. Pertanto, anche se non sono presenti molti lavori di ricerca, l'aerogel di grafene sembra essere un promettente materiale per l'incentivazione della conduttività termica e della capacità di stoccaggio dei PCM.

4.5.3 Nanotecnologia

Ulteriori ricerche nel campo del miglioramento della conduttività e della diffusività termica dei PCM hanno portato alla nascita di numerosi materiali nanostrutturati ad alte prestazioni, un articolo di Keshteli e Sheikholeslami (2019) [28] ne riporta i principali:

- *Incapsulamento nano e micro*: questi materiali di accumulo di calore hanno dimensioni nell'ordine dei micron o dei millimetri e sono di tipo nucleo-guscio. Il nucleo in particolare è costituito da miscele di nanocompositi formate da PCM e da una piccola frazione di materiali a conducibilità termica molto elevata, ovvero da nanoparticelle con un punto di fusione maggiore rispetto ai materiali a cambiamento di fase. La crosta è sottile ed è formata da uno strato di nanoparticelle neutre ad alta conducibilità. I materiali a cambiamento di fase del nucleo possono rilasciare ed assorbire energia termica durante i processi di fusione-solidificazione. La microcapsula può ospitare materiali gassosi, liquidi, solidi e anche materiali infiammabili e/o pericolosi.

- *Nanofibre in carbonio:* possono essere aggiunte al materiale a cambiamento di fase per migliorarne le proprietà termiche. Le nanofibre di carbonio possiedono un'elevata resistenza chimica e sono compatibili con la maggior parte dei materiali.
- *Nano grafite:* la grafite con fori di grandezza dell'ordine dei nanometri può essere utilizzata come una base su cui applicare i PCM. Gran parte dei materiali a cambiamento di fase possono essere inseriti nella grafite senza applicare pressioni e/o creare vuoto sfruttando la forza di attrazione che si crea tra i gruppi di agenti organici sulla superficie interna della nano-grafite e il PCM.
- *Ossidi e idrossidi nanometrici:* poiché la paraffina è infiammabile, per renderla ignifuga vengono aggiunti idrossidi metallici come idrossido di magnesio e triidrato di alluminio (vengono aggiunti al materiale sotto forma di polvere nanometrica). Avvolte vengono impiegati dei PCM pericolosi che per essere utilizzati devono essere inglobati all'interno di materiali inorganici come SiO_2 , un materiale amorfo e ignifugo che aumenta la capacità del composto.

4.6 Schiume metalliche

Le schiume di alluminio impiegate per la prova sperimentale sono state acquistate da ERG Aerospace (ergaerospace.com) [42]. La schiuma Duocel® viene descritta dal produttore come una struttura porosa a celle aperte costituita da una rete interconnessa di puntoni solidi. Come in una normale schiuma, le singole bolle presentano dimensioni simili tra loro e in condizioni di equilibrio assumono una forma sferica, ciò è dovuto al fatto che la tensione superficiale consente, a parità di volume, la struttura con la superficie esterna minore. Con uno sguardo più attento si nota che la bolla non è perfettamente sferica, bensì assume la forma di un poliedro con 14 sfaccettature, una forma chiamata tetracaidecaedro. Una volta che la solidificazione della schiuma è terminata, la sottile membrana di ciascuna delle 14 sfaccettature (o finestre) viene rimossa mediante un processo di reticolazione. Si genera quindi una “cella aperta” dove si sono conservati solamente gli spessi perimetri esterni dei telai delle “finestre” creando una serie di puntoni interconnessi. Ogni collegamento è condiviso tra tre bolle adiacenti, da qui nasce la caratteristica sezione triangolare del puntone. La struttura a celle aperte, a differenza del nido d’ape, è identica in tutte e tre le direzioni e perciò viene classificata come una struttura “isotropica”. La schiuma a celle aperte consente ai fluidi di muoversi passando liberamente dentro e fuori di essa.

4.6.1 Classificazione delle schiume

Le schiume possono essere specificate secondo tre proprietà indipendenti:

- Dimensione dei pori
- Densità relativa
- Materiale di base

Dimensione dei pori: ogni bolla in una schiuma a celle aperte è generalmente costituita da 14 finestre e l’apertura poligonale attraverso ciascuna di esse è definita “poro”. Per una questione pratica, dato che i pori di una bolla non hanno tutti la stessa forma e dimensione, si preferisce utilizzare una dimensione media approssimando la struttura ad una forma circolare. Il numero di pori che si trova su un pollice viene utilizzato per indicare la “dimensione dei pori” della schiuma (PPI). Le schiume metalliche hanno generalmente dai 5 ai 40 pori per pollice. Il diametro medio dei pori è compreso tra

circa il 50% e il 70% del diametro della sua bolla madre, quindi una schiuma da 10 PPI deriva da schiuma avente dalle 5 alle 7 celle per pollice.

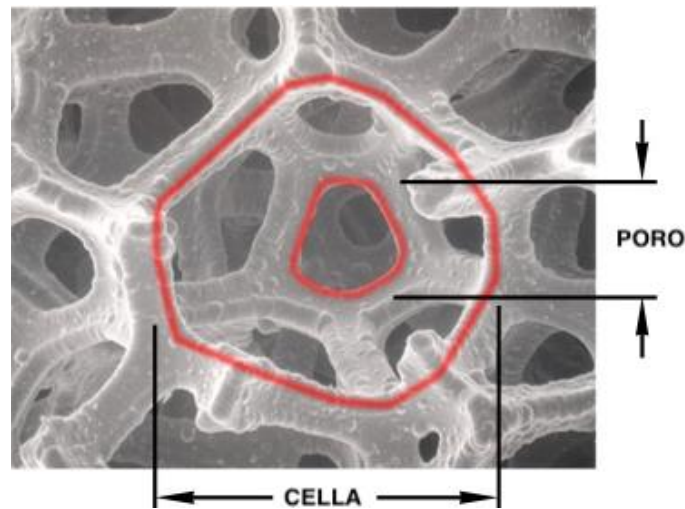


Fig. 4.21: Confronto del diametro di un poro e di una cella in una schiuma metallica (ergaerospace.com) [42].

In una schiuma, la forma strutturale della bolla e del montante è sempre costante, un poro da 5 PPI apparirà dunque più aperto rispetto a quello di una schiuma da 40 PPI. Di conseguenza, la dimensione dei pori della schiuma influenza la lunghezza nominale del legamento, la dimensione della sezione trasversale e il diametro dei pori.

Mancin et al. (2015) hanno misurato la lunghezza l e lo spessore t delle fibre di alcuni campioni di schiuma di rame con 5, 10 e 40 PPI e con una porosità costante di circa 0,94 [43]. Dalla misurazione è emerso che i valori di t e l diminuiscono con l'aumentare del numero dei pori per pollice. In ordine di PPI crescente i valori dello spessore sono rispettivamente 0.495, 0.432, 0.244 mm mentre i valori della lunghezza della fibra sono 1.890, 1.739, 0.999 mm.

Nella pubblicazione di Gibson e Ashby (1999) [44] è emerso che la lunghezza l e lo spessore della fibra t sono due importanti parametri geometrici collegati alla struttura morfologica della schiuma, hanno dunque realizzato un'equazione che collega questi due parametri alla densità relativa ρ_R :

$$\rho_R = 1 - \varepsilon = 1,06 \cdot \left(\frac{t}{l}\right)^2$$

Nel loro studio Mancin et al. (2010) hanno proposto un metodo semplificato per il calcolo della lunghezza e dello spessore della fibra di una schiuma metallica, lo spessore t è calcolato come il

valore medio dello spessore dei bordi del poro mentre la lunghezza della fibra l viene calcolata come la lunghezza del bordo misurata come la distanza fra due vertici adiacenti [45].

La **densità relativa** (ρ_R) è la densità della schiuma divisa per la densità del materiale di cui è costituita. I valori di densità relativa per le schiume metalliche vanno dal 2 al 15% a seconda del materiale impiegato. È possibile trovare questa caratteristica sotto i termini: “densità di massa”, “volume vuoto”, “porosità”, “frazione solida”. La porosità ε ($1-\rho_R$) indica il rapporto tra il volume totale del vuoto e il volume totale occupato dalla matrice solida e dai volumi vuoti. Mentre la dimensione dei pori influisce sul numero e sulla dimensione nominale dei legamenti, la densità relativa controlla la forma della sezione trasversale del legamento e la dimensione effettiva.

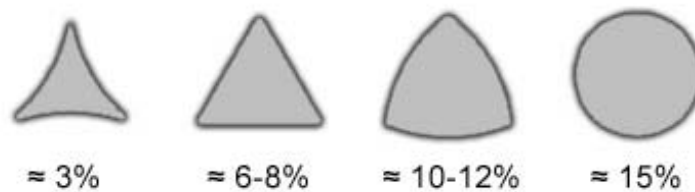


Fig. 4.22: Tipiche sezioni trasversali del legamento al variare densità relativa (ergaerospace.com) [42].

I legamenti della schiuma sono costituiti da un raggio solido di sezione approssimativamente triangolare che è costituito dal **materiale di base** omogeneo scelto. Sebbene vi sia una porosità nella struttura della schiuma, non vi sono discontinuità all’interno dei singoli legamenti. Per alcune applicazioni particolari è possibile applicare un sottile rivestimento superficiale di un secondo materiale ad una schiuma ottenendo in tal modo una schiuma “secondaria”. Questa tecnica è utilizzata al fine di risparmiare sul costo del metallo secondario anche se sarebbe tecnicamente possibile produrre la schiuma interamente con il materiale di rivestimento. Una tipica schiuma secondaria potrebbe essere una schiuma primaria di alluminio che è stata uniformemente rivestita di platino per l’uso nel settore chimico. Mentre alcune schiume secondarie vengono prodotte per ragioni economiche, altre vengono realizzate a fini tecnici per combinare le caratteristiche di due o più materiali. In combinazione con la densità relativa, il tipo di materiale di base utilizzato influenza le proprietà meccaniche come modulo, resistenza allo schiacciamento, conduttività elettrica e conducibilità termica.

4.6.2 Principali metodi di legame delle schiume metalliche all'interfaccia

Il trasporto di energia termica tra una superficie e una schiuma metallica avviene attraverso l'interfaccia, tuttavia il processo non è a costo zero poiché è sempre presente una certa resistenza termica di contatto (TRC). Il TRC influenza le prestazioni termiche nella zona in cui il trasferimento di calore è generalmente più efficiente poiché i gradienti di temperatura in prossimità dell'interfaccia sono maggiori. Per garantire un trasporto di energia ottimale occorre che la resistenza termica di contatto sia sufficientemente bassa. Il metodo di incollaggio della schiuma metallica alla superficie può influenzare impotentemente la resistenza di contatto termica.

Jeager et al. (2012) hanno valutato l'influenza di quattro metodi di contatto sul TRC su una schiuma di alluminio a celle aperte, in particolare sono studiati: press-fit, incollaggio epossidico, brasatura e co-casting [46].

- Sistema **press-fit**: la schiuma di alluminio viene bloccata tra due piastre e sottoposta ad una compressione crescente fintanto che la resistenza termica di contatto non raggiunge un valore asintotico, in questo lavoro viene applicata una pressione di 0,5 MPa. Tuttavia, il TCR è ampiamente influenzato dalla superficie di contatto, che a sua volta dipende dal metodo di taglio applicato. Il metodo più utilizzato per preservare l'integrità strutturale della schiuma è il taglio mediante una scarica elettrica (EDM).
- Il secondo metodo prevede l'applicazione di un **epossidico** altamente conduttivo termicamente tra la schiuma e il substrato. Il vantaggio di questo metodo sta nell'essere prontamente disponibile e flessibile da usare. C'è da considerare che lo strato epossidico ha una conducibilità termica inferiore rispetto a quella dell'alluminio, infatti anche dopo aver arricchito la resina con particelle altamente conduttive (nitruro di boro), la conducibilità termica del composto è nell'ordine dei 10 W/mK, una grandezza considerevolmente inferiore rispetto ai valori dell'alluminio.
- Il terzo metodo consiste nella **brasatura**, un'operazione che permette la giunzione della schiuma all'interfaccia attraverso un legame metallico. La giunzione è realizzata con del materiale d'apporto la cui temperatura di fusione è sensibilmente inferiore a quella delle due parti da unire, in questo modo si riescono ad evitare distorsioni. Comunemente come materiale di riempimento viene utilizzata una lega Al-Si AA4xxx con temperatura eutettica di 577 °C. Il processo è realizzato in un forno per brasatura ad atmosfera controllata e consente al film di brasatura liquido di stabilire un giunto tra la superficie del tubo e i montanti.

- L'ultimo metodo di incollaggio è il **co-casting**. La schiuma di alluminio viene riempita con sabbia convenzionale per fusione lasciando scoperta la parte superiore per circa 3 mm (si fanno sporgere solamente le estremità dei puntoni). Il posizionamento di un apposito stampo per colata consente di versare l'alluminio liquido (tipicamente AA4260) sulle estremità dei puntoni che fuoriescono dalla sabbia. La lega AA4260 ha un punto di fusione significativamente inferiore rispetto al materiale di cui è composta la schiuma, ciò impedisce la distorsione della schiuma durante la colata. Questo metodo pertanto può essere applicato solamente per schiume con un punto di fusione superiore rispetto a quello del materiale d'apporto. Il co-casting dovrebbe riuscire a collegare quasi tutti i montanti garantendo un buon contatto metallico.

Lo studio ha permesso di confrontare i valori di resistenza termica al variare del metodo di incollaggio scelto

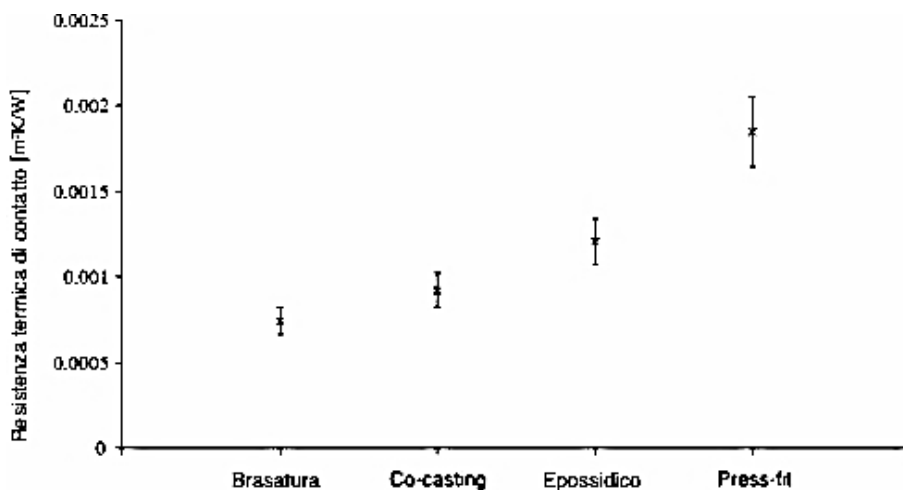


Fig. 4.23: Confronto della resistenza di contatto termico dei quattro metodi di legame, Jeager et al. (2012) [46].

Dallo studio emerge che il TCR è determinato principalmente dal metodo di legame mentre non mostra alcuna dipendenza dal diametro della cella, dalla porosità e dal tipo di lega di alluminio. La brasatura produce il valore di TCR più basso, l'incollaggio a pressione comporta il peggior valore mentre il co-casting produce in media un valore di poco superiore rispetto alla brasatura. La resistenza termica di contatto, rispetto alla resistenza termica totale, varia tra il 21 e il 51% per gli esperimenti condotti in questo studio ed' è la dimostrazione che il suo contributo non può essere trascurato.

5 PREPARAZIONE DELL'IMPIANTO SPERIMENTALE

È stato realizzato un impianto di prova sperimentale per studiare i diversi contributi portati dai PCM e dai PCM ibridi nel trasferimento del calore. L'impianto è composto da tre componenti principali: i campioni da testare, il sistema di alimentazione e il sistema di acquisizione dei dati.

Come mostrato nella figura, i campioni sono realizzati per consentire la visualizzazione diretta del processo di cambiamento di fase che verrà registrato con l'ausilio di una videocamera HD. I campioni di prova sono lunghi 450 mm e sono costituiti da due tubi coassiali, il tubo interno è in alluminio (0,025 m diametro interno e 0,032 m diametro esterno) mentre il tubo esterno è in Plexiglass (0,056 m diametro interno e 0,060 m diametro esterno). Il fondo del modulo viene chiuso al fine di ottenere una cavità fra i due tubi che è possibile riempire con il PCM e/o con le schiume metalliche. Nella parte superiore dell'unità è presente uno spazio d'aria per consentire l'espansione termica del PCM durante il processo di fusione.



Fig. 5.1: Rappresentazione del modulo test, da sinistra: tubo in alluminio, tubo in Plexiglass, schiuma di alluminio, campione senza schiuma e campione con la schiuma (Fonte: elaborazione propria).

Ogni tubo è dotato di 18 termocoppie di tipo T Rame (Cu) (+) / Costantana (Cu-Ni) (-) per monitorare la temperatura nelle diverse zone del campione. Due serie di 9 termocoppie vengono rispettivamente inserite all'interno del modulo lungo la linea centrale (ogni 5,6 cm a partire dalla base). La prima serie di termocoppie rileva la temperatura all'interfaccia (tubo di alluminio-PCM) mentre la seconda

serie rileva la temperatura in prossimità della parete in plexiglass. La geometria gode di una simmetria assiale, perciò, è sufficiente disporre le sonde su un solo lato.

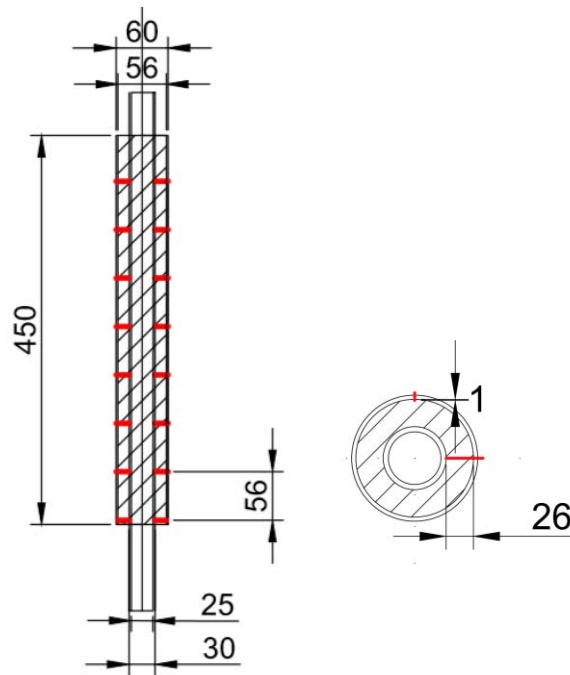


Fig. 5.2: Vista in sezione della posizione delle termocoppie (linee rosse) del campione disposto in posizione verticale (in mm), non in scala (Fonte: elaborazione propria).

Altre due termocoppie sono posizionate all'interno del tubo di alluminio, una in entrata e una in uscita per misurare la variazione di temperatura che subisce l'HTF durante il passaggio nel tubo centrale (le termocoppie così disposte vanno a formare una termopila).

La prima parte delle prove prevede di misurare le proprietà dell'unità riempita con la sola paraffina pura. Successivamente si andranno a testare le prestazioni dell'unità incentivata con i tre tipi di schiuma metallica sottoponendo il provino ad un ciclo di carica e ad uno di scarica. La porosità della schiuma utilizzata per le prove è sempre superiore a 0,9 e con una densità dei pori pari a 10, 20 e 40 PPI.



Fig. 5.3: Foto delle tre diverse schiume di alluminio (Fonte: elaborazione propria).

Nella seconda parte di test, per studiare l'effetto dell'angolo d'inclinazione sulle prestazioni termofisiche è opportuno riposizionare le termocoppie. La temperatura viene rilevata da 16 termocoppie posizionate alla medesima profondità (in prossimità della parete di plexiglas) e disposte su 8 piani radiali, su ogni piano si trovano 2 termocoppie rispettivamente a 180° . Questa disposizione permette di misurare la diversa velocità di fusione in termini di variazione di temperatura, in direzione assiale e radiale. Il test si eseguirà solamente sul campione di schiuma-paraffina che nella prima parte dei test ha prodotto i migliori risultati. Con la prova si vuole studiare l'effetto che gravità ha sulle diverse inclinazioni del campione in una condizione in cui la convezione naturale è quasi inibita per via dell'inserimento della maglia metallica.

Il sistema di alimentazione è costituito da un serbatoio d'acqua, da tubazioni e da valvole ed' è stato progettato per eseguire sia il ciclo di carica che il ciclo di scarica. Durante il ciclo di carica viene fatta circolare acqua calda a temperatura costante (al di sopra del punto di fusione del PCM) dal serbatoio

che funge da fonte di calore per gli esperimenti. L'HTF viene pompato nel modulo test prima di ritornare nuovamente nel serbatoio dove un riscaldatore elettrico controllato da un regolatore consente di mantenere la temperatura al valore desiderato. Il misuratore di portata elettromagnetico "Promag 50W" della Endress+Hauser © è in grado di effettuare la misurazione con un errore massimo di misura pari a $\pm 0,5\%$ inoltre, grazie all'assenza di parti in movimento e a restrizioni della sezione, le perdite di carico sono ridotte al minimo [47].



Fig. 5.4: Misuratore di portata elettromagnetico "Promag 50W" della Endress+Hauser © [47].

L'apertura delle valvole è regolata fino a quando la portata massica e la temperatura dell'acqua sono costanti. La temperatura dell'acqua viene misurata mediante una termocoppia di tipo T e da una termopila rispettivamente all'ingresso e all'uscita del modulo test; conoscendo la portata e monitorando la variazione di temperatura dell'HTF durante il passaggio è possibile calcolare la quantità di calore scambiato e quindi l'assorbimento di energia. In entrata e in uscita del modulo sperimentale vengono posizionate due valvole deviatrici a tre vie necessarie per effettuare un rapido passaggio dal ciclo di carica a quello di scarica. Durante il ciclo di scarica le valvole a tre vie vengono girate e si utilizza acqua fredda proveniente dalla rete idrica come fluido HTF. Per questa configurazione non è possibile garantire il recupero dall'acqua fredda che è a perdere.

Per la seconda parte dell'esperimento "studio dell'effetto dell'inclinazione" si utilizzano delle tubazioni flessibili in entrata e in uscita del modulo test ed un regolatore di angolo per ottenere l'orientamento della sezione alle diverse inclinazioni di θ da 0° (orizzontale) a 90° (verticale).

Il sistema di acquisizione dei dati prevede l'utilizzo di un Data Logger Switch Unit che attraverso un multimetro legge i segnali e li invia al software LabVIEW per elaborarli.

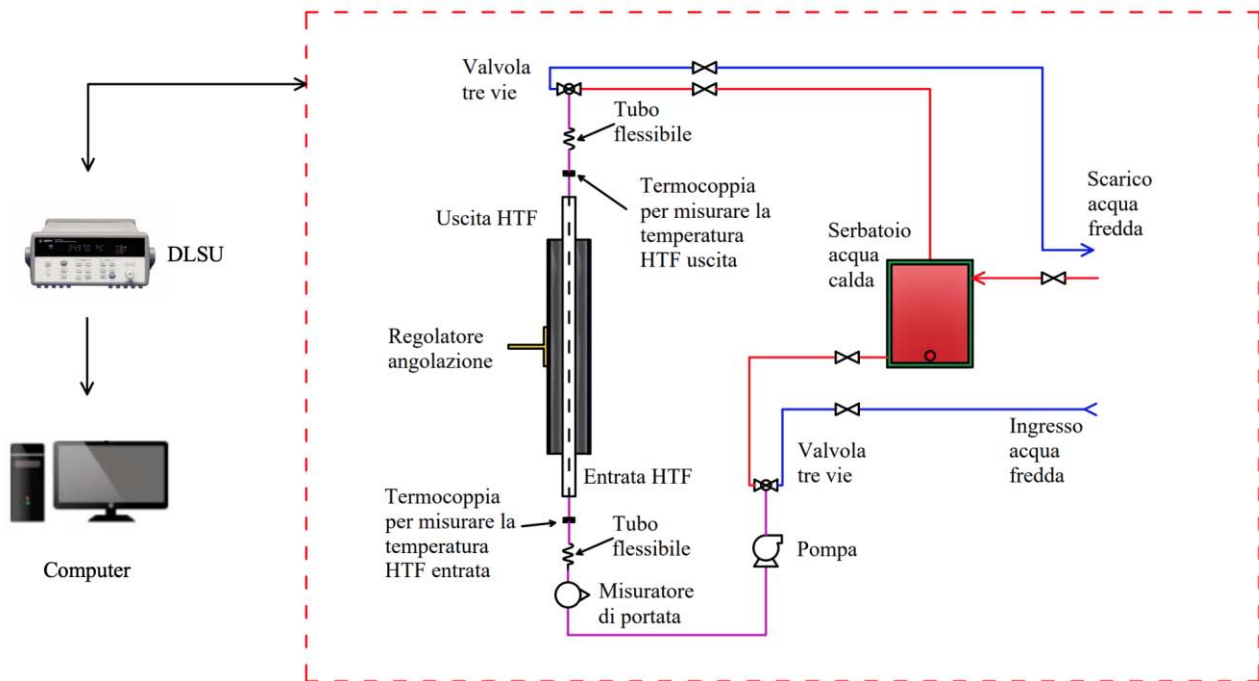


Fig. 5.6: Diagramma schematico del setup sperimentale (Fonte: elaborazione propria).

5.1 Proprietà termiche del PCM utilizzato in laboratorio

Le cere paraffiniche trovano ampie applicazioni nei sistemi di accumulo termico dato il loro elevato calore latente in quanto possono stoccare una grande quantità di energia in un volume ridotto, sono chimicamente stabili per lunghi periodi e quindi compatibili con gli altri materiali, sicure in quanto non tossiche e riciclabili e disponibili con numerosi punti di fusione. Le cere paraffiniche sono abbondanti in natura e il loro basso costo le rende competitive ai prodotti complementari. Tuttavia, sono caratterizzate da scarsi valori di conduttività termica e da un'elevata variazione di volume durante il cambiamento di fase.

Per le prove sperimentali viene utilizzata la cera paraffinica commerciale RUBITHERM® RT42 con un punto di fusione attorno ai 42 °C da Rubitherm Technologies GmbH. Nella tabella vengono elencate le principali proprietà termofisiche [48].

Intervallo di temperatura del cambiamento di fase (° C)	38-43
Densità (solido) a 15 ° C (kg m⁻³)	880
Densità (liquido) a 80 ° C (kg m⁻³)	760
Calore latente a 40 ° C (kJ kg⁻¹)	165
Capacità termica specifica (kJ kg⁻¹ K⁻¹)	2,00
Conducibilità termica liquido/solido (W m⁻¹ K⁻¹)	0,21
Espansione del volume (%)	12,5

Tabella 5.1: Principali proprietà termofisiche dell'RT42 Rubitherm Technologies GmbH [48].

La schiuma di alluminio è una delle schiume metalliche più diffuse e viene largamente impiegata nelle ricerche. L'alluminio si presta bene per la realizzazione di impianti commerciali per via della sua economicità, della leggerezza e per la resistenza meccanica. L'elevata conducibilità termica lo rende particolarmente adatto per innalzare le proprietà termiche dei composti che va a formare con i PCM. Se le prestazioni del PCM si deteriorano dopo migliaia di cicli periodici di carica e scarica ed' è necessario dismettere l'impianto è possibile estrarre la maglia metallica per consentirne il totale riciclo, questo è un aspetto molto importante dal punto di vista ambientale.

5.2 Preparazione del composito di schiuma metallica e PCM

La paraffina fusa viene versata rispettivamente nel tubo vuoto e nei tubi riempiti di schiuma; c'è da tener conto che la schiuma metallica contiene per sua natura aria a causa della struttura porosa. L'aria presente nella schiuma ostacola l'infiltrazione del PCM riducendo il rapporto di impregnazione. Pertanto, occorre far vibrare i tubi durante il processo di colata per permettere la fuoriuscita dell'aria intrappolata nella struttura porosa, dopo questa procedura non dovrebbe più fuoriuscire aria da nessun campione. Per ogni campione viene misurata da quantità (kg) di paraffina che viene inserita. Le schiume di alluminio utilizzate per questo lavoro sono state ottenute tagliando dei blocchi di dimensioni maggiori mediante la tecnica dell'elettroerosione. Questa tecnica di taglio è consigliata poiché preserva la struttura della schiuma durante il processo di lavorazione. Le schiume sono state successivamente accoppiate alla parete esterna del tubo di alluminio per mezzo del processo di brasatura. Dallo studio condotto da Jeager et al. (2012) è emerso che questo metodo permette di ottenere minori valori di resistenza termica di contatto [46].

In conclusione, come ultima prova, verrà testata l'unità "paraffina-maglia metallica economica" ottenuta inserendo all'interno dell'unità una rete di alluminio arrotolata.

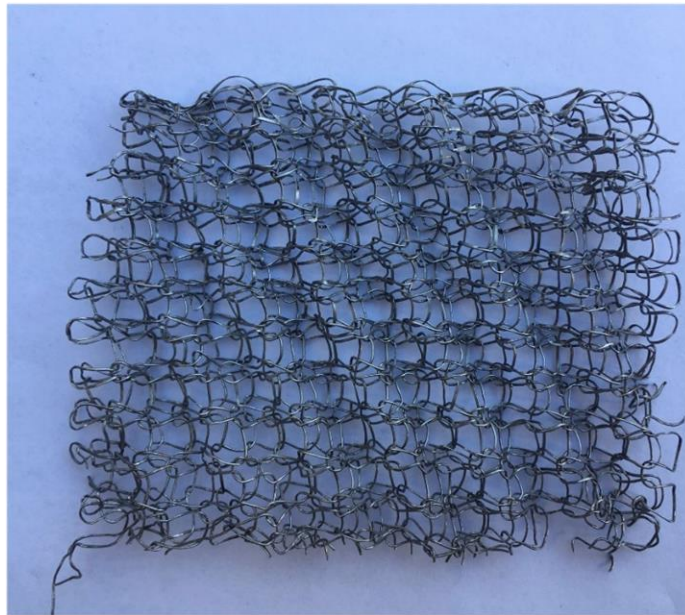


Fig. 5.7: Rete di alluminio stesa (Fonte: elaborazione propria).

Per questa prova la rete di alluminio non viene brasata all'interfaccia, sarà perciò presente una resistenza termica di contatto non trascurabile.

6 ANALISI DEI LAVORI SIMILI PRESENTI IN LETTERATURA E PREVISIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI

Di seguito viene riportata la procedura sperimentale di alcuni lavori presenti in letteratura simili, per alcuni aspetti, alla prova che sarà svolta in sede di laboratorio al fine di analizzare e replicare alcune delle configurazioni adottate. Nella prima parte sono esposti: la simulazione di Esapour et. (2018) [49] e il lavoro sperimentale di Yang et al. (2016) [50]. Entrambi gli studi sono condotti su degli scambiatori a fascio tubiero che utilizzano acqua come HTF, sono riempiti di paraffina e incentivati con schiuma metallica. Questa prima parte introduttiva è utile poiché permette di tracciare una linea guida da seguire per la parte sperimentale di laboratorio. Tuttavia, le condizioni di prova esposte nei due lavori non raggruppano la totalità delle configurazioni dei test che si andranno a svolgere e per questo è necessario un ulteriore approfondimento.

La seconda parte del capitolo espone singolarmente le condizioni di prova che si vogliono studiare cercando al contempo di fornire una previsione dei risultati che si avranno dai test, di seguito è riportato l'elenco:

- Influenza delle specifiche della schiuma (numero di PPI e porosità)
- Contributo della portata del fluido termovettore (HTF)
- Effetto dell'orientazione sulle prestazioni termiche a diversi angoli del campione
- Valutazione di un'alternativa economica alle schiume metalliche

6.1 Analisi dei lavori simili presenti in letteratura

Esapour et al. (2018) ha simulato il processo di fusione e di solidificazione di un PCM immerso in schiuma metallica in un sistema orizzontale di accumulo di calore di forma cilindrica. Lo scambiatore è formato da tre tubi concentrici, nelle camere interna ed esterna si utilizza acqua come fluido termovettore (HTF) mentre il PCM RT35 si trova nella camera centrale [49].

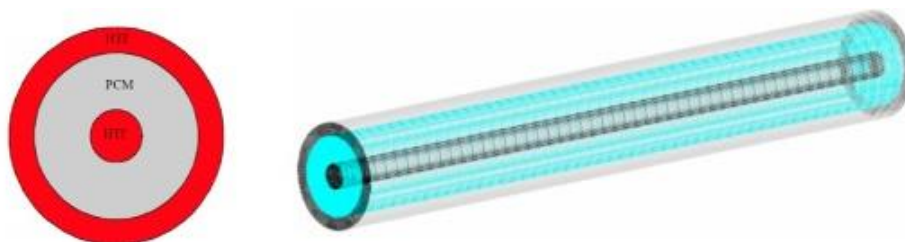


Fig. 6.1: Rappresentazione grafica dello scambiatore orizzontale a forma cilindrica Esapour et al. (2018)

[49].

Il PCM è immerso in una schiuma di rame di 20 PPI e con porosità 0,7 e 0,9. Nel PCM puro durante i primi 10 minuti l'interfaccia solido-liquido è quasi concentrica, pertanto è possibile concludere che la conduzione è il principale meccanismo di conduzione del calore. A $t=20$ min, l'interfaccia solido-liquido è deformata dalla forma concentrica a causa del flusso della parte liquida verso l'alto. Dopo 30 minuti, il PCM solido nella parte superiore è completamente fuso mentre nella parte inferiore è ancora presente in stato solido a causa della stratificazione termica.

L'inserimento della schiuma metallica nel PCM provoca l'ostruzione del flusso della parte liquida verso l'alto sopprimendo il trasferimento di calore per convezione. Dall'analisi emerge che dopo 6 minuti la temperatura media del PCM immerso nella schiuma metallica è superiore rispetto a quella del PCM puro. Inoltre, l'inserimento della schiuma di rame riduce la stratificazione termica e crea una distribuzione uniforme della temperatura nello scambiatore. Il tempo di fusione cambia notevolmente al variare della porosità, la paraffina pura ha impiegato 46 minuti per completare il processo di cambiamento di fase. Con l'inserimento delle schiume il tempo per giungere alla completa fusione è diminuito del 39% per la schiuma con ε 0,9 e del 43% per la schiuma con ε 0,7.

Nella *fase di solidificazione* del PCM puro viene fatta circolare acqua fredda all'interno dei tubi HTF. Dalla simulazione emerge che dopo 10 minuti si giunge alla formazione di un sottile strato di PCM solido attorno alle pareti fredde. La differenza di temperatura tra le due fasi genera il flusso convettivo, il PCM freddo tende a spostarsi verso il basso spingendo in alto la frazione liquida. Lo spessore dello strato solido nella sezione inferiore dei tubi è leggermente superiore rispetto a quello nella sezione superiore. A questo punto si verificano due fenomeni: il PCM solido attorno ai tubi freddi accresce con conseguente aumento della resistenza termica e riduzione del tasso di solidificazione. Inoltre, la temperatura della fase liquida va via via diminuendo a causa del progressivo raffreddamento, il gradiente di temperatura si abbassa e il flusso di convezione è ridotto di molto rispetto a prima. Pertanto, la velocità di solidificazione si riduce notevolmente con il passare del tempo.

Il *processo di solidificazione* del PCM immerso nella schiuma metallica ($\varepsilon = 0.7$) procede più velocemente poiché la conduttività termica complessiva del composto è maggiore. I tassi di solidificazione in tutte le regioni sono identici al contrario di quanto accadeva nel caso del PCM puro dove la stratificazione termica era persistente. Si è passati dai 122 minuti per PCM puro ai circa 37

minuti per il composito PCM-schiuma metallica, l'inserimento della schiuma metallica ha comportato un notevole miglioramento della velocità di solidificazione. Anche in questo caso è possibile concludere che il potenziamento della conduttività termica complessiva generata dalla schiuma metallica compensa la soppressione della convezione naturale nella fase liquida.

C'è da evidenziare che il processo di solidificazione ha impiegato circa 10 minuti in più rispetto al processo di fusione, questo dimostra che è importante considerare separatamente i due cicli e che non è possibile, per non incorrere in importanti errori di valutazione, approssimare semplicemente l'uno come il contrario dell'altro.

In un lavoro simile, Yang et al. (2016) [50] hanno studiato sperimentalmente l'incentivazione di un accumulatore di energia termica potenziato con schiuma di rame (viene impiegata una paraffina con intervallo di fusione da $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$). La porosità della schiuma di rame è 0,92 e la densità dei pori è di 20 PPI. Il test viene eseguito su una sezione di un'unità di accumulo di energia termica a fascio tubiero dove l'HTF a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ è fatto scorrere dall'alto verso il basso. Data la simmetria del campione, le nove termocoppie vengono posizionate su un solo lato, in particolare 3 per ciascuno dei 3 piani orizzontali. I risultati della prova ottenuti sul campione contenente la sola paraffina pura vengono confrontati con quelli ottenuti dopo aver incentivato lo scambiatore con la schiuma di rame.

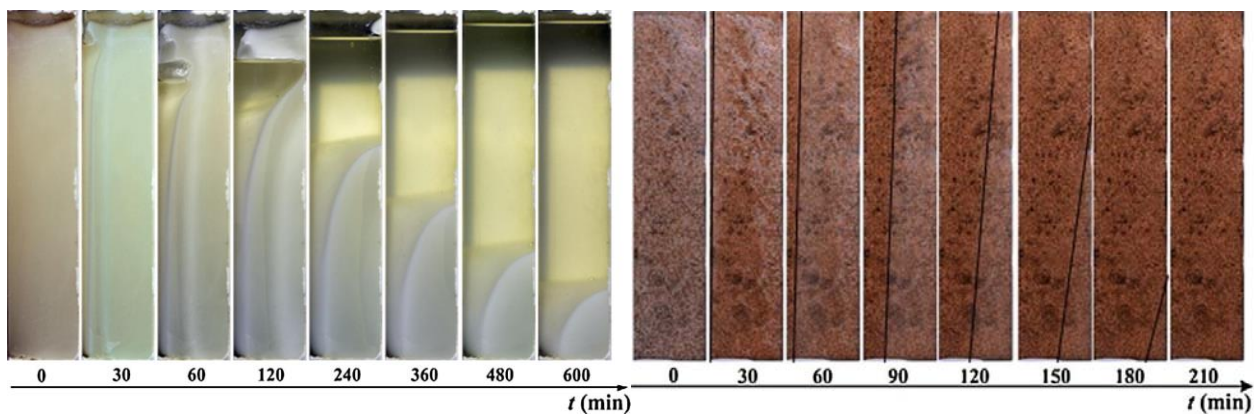


Fig. 6.2: Confronto dei tempi di fusione tra l'unità contenente la sola paraffina pura con il campione schiuma-paraffina Yang et al. (2016) [50].

Nei primi 30 minuti della prova eseguita con la sola paraffina pura si osserva che la cera in prossimità delle pareti del tubo si scioglie formando una sezione liquida avente lo stesso asse del tubo ed emerge che: la frazione fusa è minima, la convezione naturale non ha effetti significativi e la trasmissione del calore è guidata dalla conduzione termica. Da questo punto in poi la convezione naturale inizia a manifestarsi, la paraffina fusa assorbe il calore dall'HTF e scorre verso l'alto mentre nella parte

superiore si genera un flusso di PCM fuso che scorre verso il basso lungo l'interfaccia solido-liquido rilasciando calore sul fronte di fusione. Il flusso convettivo incentiva la fusione della parte superiore ai danni della parte inferiore che procede più lentamente, questa asimmetria condurrà alla formazione di un fronte di fusione a forma di imbuto che rimarrà sino allo scioglimento completo.

Il dominio del campione di paraffina pura può essere suddiviso in tre distinte zone: una prima zona solida di color grigio chiaro, una seconda zona liquida trasparente e una terza zona "molle" di color bianco lucido.

A parità di condizioni viene replicato il test per il composito schiuma di rame-paraffina. L'interfaccia solido/liquido si forma solamente circa 30 minuti dopo rispetto al campione con la sola paraffina pura, di conseguenza durante questa fase, la frazione liquida di PCM nel composito è nettamente inferiore rispetto alla prima prova. Questo è spiegato dal fatto che la conduttività termica effettiva è superiore per il composito, il calore tende a propagarsi in tutto il volume aumentando la temperatura media complessiva anziché fondere la paraffina vicino alla parete di riscaldamento. Nella figura a destra viene evidenziata l'interfaccia di fusione che si presenta leggermente inclinata, ciò significa che la convezione naturale svolge ancora un certo ruolo nel meccanismo di trasferimento di calore. L'angolo di inclinazione si mostra comunque molto meno inclinato rispetto al caso con la sola paraffina pura, questo è attribuibile alla più efficace conduttività termica e ad una elevata soppressione della convezione naturale (che però è ancora minimamente presente).

6.2 Analisi delle condizioni di prova e previsione dei risultati

In questa parte del capitolo sono esposte singolarmente le condizioni di prova che si vogliono studiare cercando al contempo di fornire una previsione dei risultati che si avranno nelle prove di laboratorio.

6.2.1 Influenza delle specifiche della schiuma (numero di PPI e porosità)

Nella simulazione condotta da Dinesh e Bhattacharya (2020) [38] viene analizzato l'effetto che la dimensione dei pori ha sulle caratteristiche di assorbimento di energia del PCM. Per tutte le simulazioni viene considerato un sistema di schiuma di alluminio (porosità del 50, 65 e 80%) e PCM (temperatura di cambiamento di fase a 62 °C). Il dominio è un cubo avente uno spigolo di 100 mm. Confrontando i sistemi con stessa porosità ma con diversi PPI, si può vedere che il PCM nei pori più piccoli si scioglie più velocemente a causa della vicinanza delle regioni centrali alla schiuma metallica ad alta conducibilità termica. La fusione del PCM immerso in schiume con pori più grandi rallenta

quando il PCM adiacente alle pareti si scioglie, il flusso di calore deve attraversare uno strato liquido a bassa conducibilità termica che va via via aumentando. Dalla simulazione emerge che il tasso di fusione e assorbimento di energia è più elevato per i sistemi con dimensioni dei pori inferiori con la stessa porosità.

Simile a questo studio, Deng et al. (2017) hanno condotto delle simulazioni per comprendere gli effetti della distribuzione dei pori sul processo di fusione del PCM [51]. Poiché i pori della schiuma metallica sono riempiti di PCM, una maggior porosità implica una maggior percentuale di PCM nella schiuma metallica. Di conseguenza, la conducibilità termica della schiuma metallica con porosità più elevata è inferiore rispetto a quella con porosità inferiore. La variazione della conduttività influenza senza dubbio i comportamenti di fusione del PCM nella schiuma di metallo, dalla figura si nota che il tempo per arrivare alla completa fusione aumenta in modo monotono con la porosità.

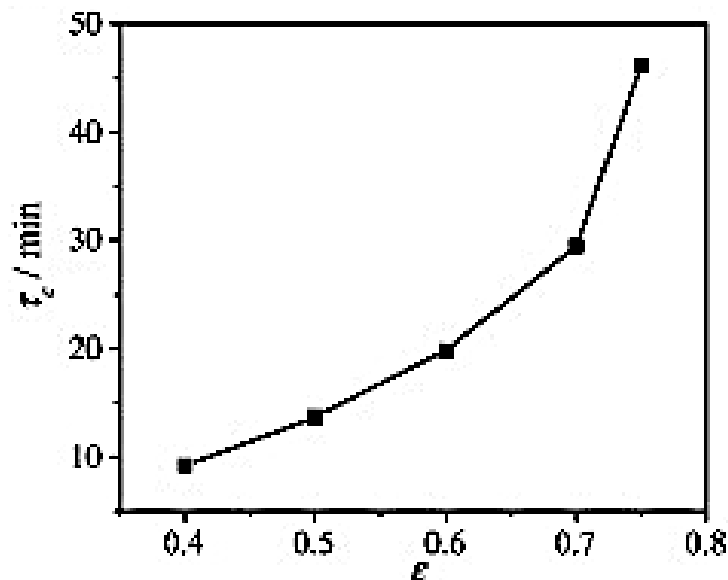


Fig. 6.3: Effetto della porosità sui tempi di fusione Deng et al. (2017) [51].

Il trasferimento di calore migliora con la diminuzione della porosità, tuttavia la capacità di accumulo di calore cala simultaneamente. Pertanto, per bilanciare il miglioramento del trasferimento del calore con la capacità di accumulo del calore, è ragionevole selezionare una schiuma metallica con una porosità ragionevole.

Mahdi e Nsofor (2018) hanno studiato il miglioramento del trasferimento di calore nei sistemi di accumulo di energia termica di tipo “shell and tube” basati su PCM impiegando schiuma di metallo in cascata [52]. Nelle applicazioni suggeriscono di utilizzare schiume metalliche ad elevata porosità,

in particolare si consiglia l'impiego di schiume con ε maggiori del 90%. Le schiume metalliche a bassa porosità riducono in modo critico il volume di PCM disponibile portando ad un'inferiore capacità di stoccaggio di energia termica dell'intero sistema.

Tao et al. (2016) hanno simulato il trasferimento di calore a cambiamento di fase in un composto schiuma-paraffina [53]. In particolare, è stato studiato l'effetto del PPI (numero di pori per pollice) e della porosità delle schiume metalliche sulla velocità di fusione del PCM, sulla capacità di accumulo di calore. Vengono confrontate schiume di rame di 18, 45, 90 e 180 PPI con ε di 0,9, 0,94 e 0,98. I risultati mostrano che le prestazioni del trasferimento del calore sono influenzate sia dalla conduzione che dalla convezione naturale. L'aumento del numero di pori per pollice può migliorare la conduzione del calore, ma indebolisce la convezione naturale. L'aumento del PPI abbinato ad una ridotta porosità può migliorare lo stoccaggio di energia. Viceversa, nel caso di porosità elevate, è la diminuzione del PPI che può portare ad un miglioramento delle prestazioni. Nelle applicazioni pratiche, quando la porosità della schiuma metallica è inferiore a 0,94, un PPI più grande migliora le prestazioni di trasferimento di calore; viceversa, quando la porosità della schiuma metallica è maggiore di 0,94, è consigliato l'impiego di schiume con un PPI inferiore.

La porosità della schiuma influenza il tempo di fusione per due fattori:

- L'aumento di massa di PCM all'aumentare della porosità implica un aumento del tempo di fusione del PCM.
- La massa di schiuma metallica diminuisce all'aumentare della porosità, la conducibilità termica effettiva viene ridotta e le prestazioni del trasferimento di calore peggiorano.

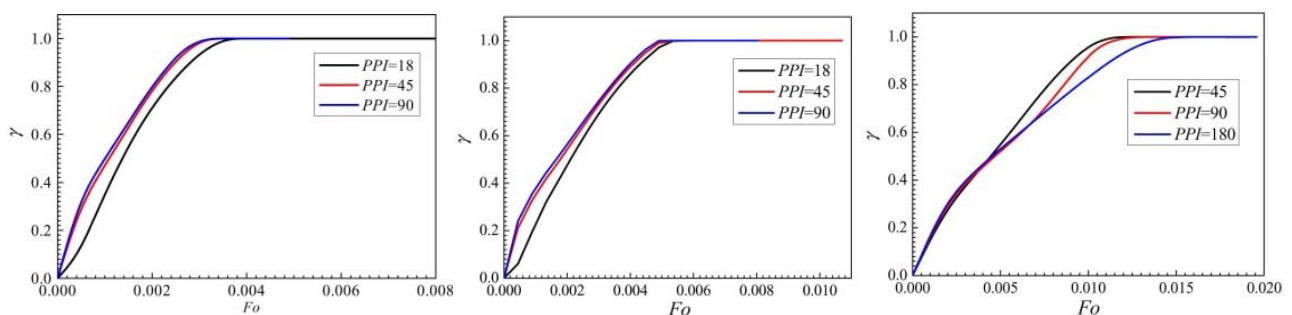


Fig. 6.4: Effetti del PPI sulla frazione di fusione del PMC, con porosità crescenti da sinistra 0,9, 0,94 e 0,98
Tao et al. (2016) [53].

Si può concludere che la riduzione della porosità può migliorare la velocità di fusione del PCM e la velocità di accumulo di calore (con piccoli effetti sulla capacità di accumulo del calore totale). La densità di accumulo di calore si riduce drasticamente con la riduzione della porosità. Quindi il presente articolo raccomanda che per le applicazioni pratiche dovrebbe essere selezionata una schiuma metallica con una porosità di 0,94 e PPI di 45.

Mancin et al. (2015) ha condotto uno studio sperimentale sul processo di cambiamento di fase solido liquido su tre tipi di paraffine (punto di fusione 53, 57 e 59 °C) sottoposte a differenti flussi di calore [54]. In particolare, è stato studiato il contributo che diversi tipi di schiuma metallica portano al processo di cambiamento di fase. Vengono impiegati tre diversi campioni di schiuma di rame con 5, 10 e 40 PPI e con porosità costante pari a 0,95. Sono state utilizzate delle termocoppie di tipo T per monitorare la temperatura dei campioni di rame 40x40x40 mm³.

La figura successiva confronta tutte le configurazioni studiate mostrando l'andamento della differenza fra la temperatura di giunzione e quella ambiente della paraffina commerciale Sasolwax 5203© in funzione del tempo. Dall'analisi combinata del diagramma emerge che tutti i sistemi schiuma-paraffina presentano tutti lo stesso andamento e che non esiste alcuna schiuma ottimale.

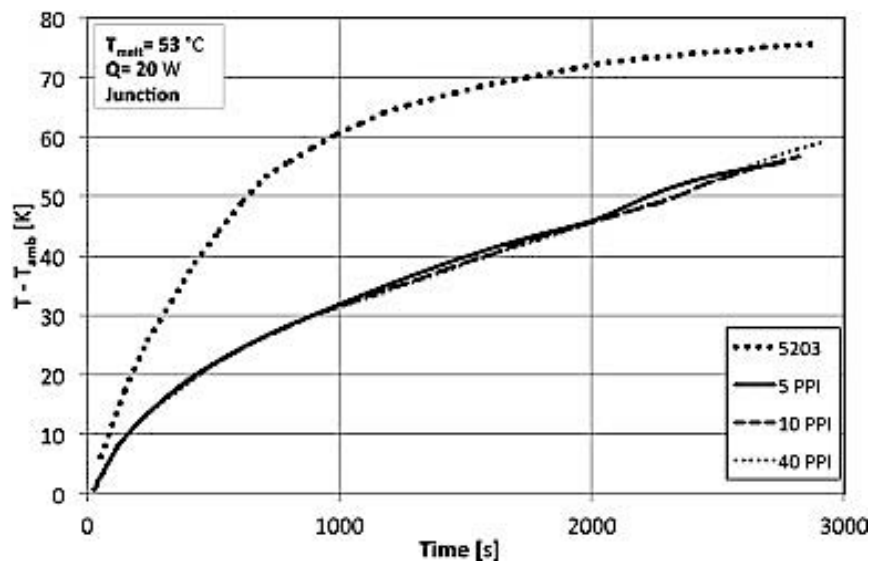


Fig. 6.5: Confronto tra le configurazioni con e senza schiuma alla portata di calore costante di 20 W Mancin et. al (2015) [54].

Il calore viene trasmesso dalle fibre metalliche ad alta conduttività alla paraffina che purtroppo presenta valori di conduttività termica molto scarsi limitando le prestazioni complessive dello scambio termico. In conclusione, non vi è alcuna differenza evidente tra le schiume di rame studiate

e ciò è in linea con i risultati riportati da Righetti et al. (2019) nello studio condotto sul miglioramento delle capacità di accumulo di energia basate su PCM e schiume metalliche dove sono stati testati sei tipi di schiume di alluminio a celle aperte con diverse porosità [55]. I risultati hanno evidenziato che l'effetto della dimensione dei pori non ha portato a prestazioni migliori quando sono state utilizzate schiume con quasi la stessa porosità ε 0,92-93. Anche nel lavoro di Diani e Campanale (2019) emerge che il numero di PPI a porosità costante non ha un effetto notevole sul processo di fusione [56].

È possibile trovare una spiegazione a questo fenomeno nella teoria dei rendimenti decrescenti di Thapa et al. (2014) [57]. Lo studio da loro condotto prevede di apportare modifiche al campione di schiuma di rame e paraffina per aumentare gradualmente la conduttività termica da 0,5 a 10 W/m K. Questa serie di prove a conduttività variabile mira a studiare l'effetto dell'aumento della conduttività termica rispetto all'assorbimento termico. L'aumento della conduttività comporta una riduzione delle temperature in tutto il corpo principale del PCM, l'energia è distribuita in modo più uniforme e di conseguenza si riducono le temperature delle termocoppie (TC) delle posizioni interne. Dal grafico emerge il fenomeno dei rendimenti decrescenti all'aumentare della conducibilità termica.

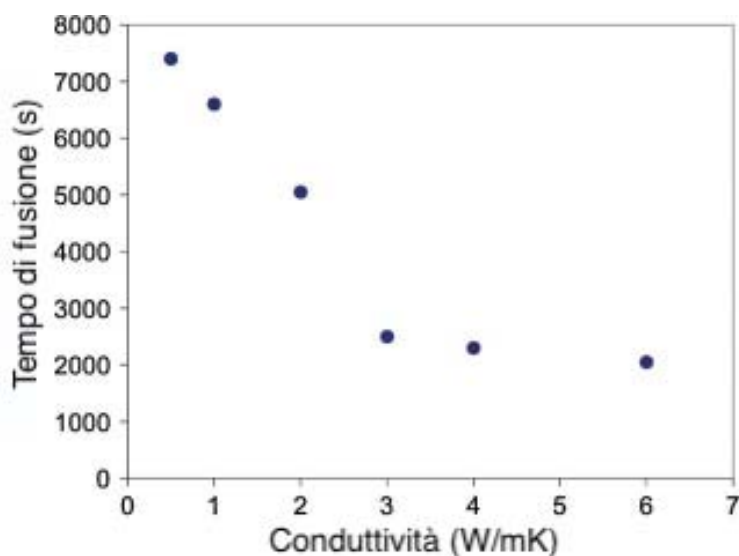


Fig. 6.6: Andamento del tempo di fusione in funzione della conduttività rilevate dalle termocoppie inferiori Thapa et al. (2014) [57].

Nonostante il progressivo miglioramento della conduttività termica del campione, non si nota un rilevante incremento di risparmio di tempo per giungere alla fusione oltre i valori di 4-6 W/m K. Sebbene sia possibile incrementare la conducibilità termica del campione, i benefici dopo un primo importante aumento raggiungono solamente un modesto incremento.

Previsione dei risultati della prova in laboratorio sui campioni con differenti schiume

In laboratorio verranno testate tre tipi differenti di schiume di alluminio di 10, 20 e 40 PPI tutte con porosità ϵ superiore a 0,9. La porosità delle schiume di alluminio scelte per la prova è elevata come viene suggerito nel lavoro di Mahdi e Nsofor (2018) dove consigliano l'utilizzo di schiume metalliche ad elevata porosità (ϵ maggiori del 90%) [58]. Questo perché le schiume metalliche a bassa porosità riducono in modo critico il volume di PCM disponibile portando ad un'inferiore capacità di stoccaggio di energia termica dell'intero sistema. Nelle applicazioni pratiche è fondamentale garantire un buon livello di densità di energia per garantire un ridotto ingombro dell'apparato. Tuttavia, dai lavori di Mancin et al. (2015) [54] e di Righetti et al. (2019) [55] emerge che l'effetto della variazione dei PPI a porosità pressoché costante non modifica significativamente le prestazioni dello scambiatore. In definitiva, nella prova sperimentale non si dovrebbero osservare differenze particolari fra i tre campioni poiché il grado della porosità delle schiume differisce minimamente fra loro e al contempo la loro porosità è elevata (circa 90%).

6.2.2 Contributo della portata del fluido termovettore (HTF)

In letteratura sono presenti diversi studi sull'influenza della portata di HTF sulle prestazioni degli accumulatori. La maggior parte è in accordo sul fatto che l'aumento della portata dell'HTF comporta uno scarso effetto sull'evoluzione dell'interfaccia solido-liquido.

Yang et. al (2019) hanno studiato sperimentalmente l'effetto dell'aumento della velocità del fluido HTF in un accumulatore di calore a base di paraffina incorporata in una schiuma metallica a celle aperte [59]. La paraffina utilizzata ha un intervallo di fusione compreso tra i 48-50 °C mentre la schiuma metallica è composta da rame e presenta una porosità del 96,8% con una densità di pori di 20 PPI. Le prove sono state condotte sia sul campione contenente la sola paraffina pura che su quello contenente il composito schiuma-paraffina incrementando di 0,05 m/s la velocità di ogni prova successiva, passando da 0,10 m/s della prima prova a 0,25 m/s dell'ultima prova. Di seguito viene riportato l'andamento della frazione di liquido in funzione del tempo nelle otto prove eseguite a con l'HTF a 70 °C.

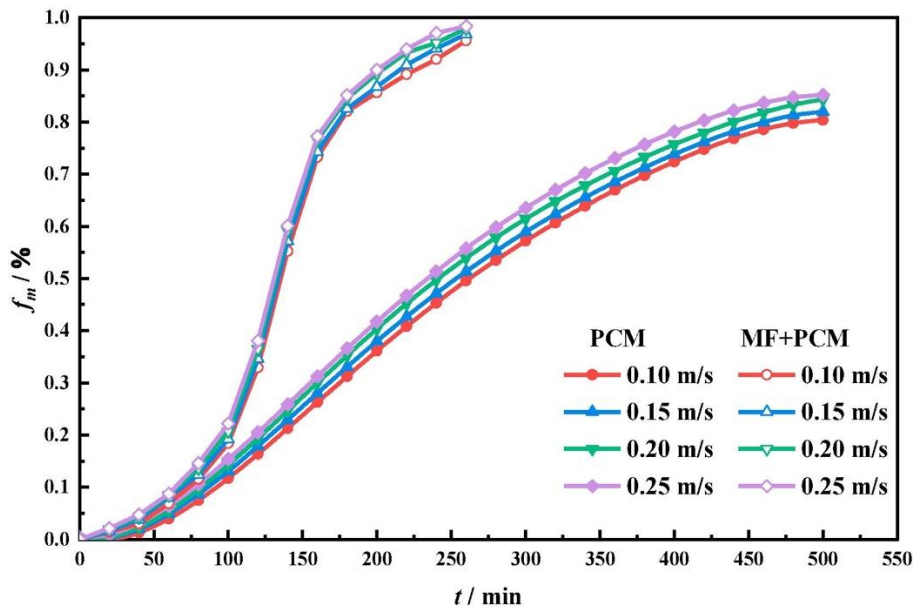


Fig. 6.7: Frazione liquida di paraffina in funzione della velocità dell'HTF nel tempo, Yang et. al (2019) [59].

Dal grafico emerge che il cambiamento della velocità di iniezione ha contribuito poco alla propagazione della frazione fusa sia nel caso del PCM puro che nel caso del PCM incentivato con schiuma. In particolare, è emerso che la variazione di velocità nel caso del PCM puro ha generato una differenza massima di un 7% fra le prove mentre nel PCM incentivato questa variazione si è limitata ad un 3%. La paraffina assorbe energia dall'HTF dalla parete del tubo interno per conduzione e per convezione naturale del liquido fuso, lo scarso contributo che porta l'aumento della portata suggerisce che la resistenza termica all'interfaccia è molto più elevata rispetto a quella della parete interna a contatto con l'HTF. Questo suggerisce che l'aumento delle velocità di iniezione potrebbe non essere una valida opzione dal punto di vista economico per migliorare il trasferimento di calore durante la fusione.

6.2.3 Effetto dell'orientazione sulle prestazioni termiche ai diversi angoli del campione

I principali lavori sull'analisi delle proprietà termiche dei sistemi PCM vengono presentati in configurazione statica, orizzontalmente o verticalmente. Tuttavia, sono numerose le applicazioni dove il sistema assume un certo angolo di inclinazione. Basti pensare per esempio che la tecnica di miglioramento potrebbe essere impiegata nei collettori termici, la cui inclinazione ottimale del pannello è funzione della latitudine locale. L'angolo, tuttavia, non è sempre statico ma può assumere

differenti angolazioni durante il funzionamento, un caso è quello l'elettronica portatile che deve operare correttamente indistintamente dall'orientamento (angolo variabile nel tempo).

Un fenomeno fisico correlato alla forza di gravità può essere influenzato impotentemente al variare dell'inclinazione a cui è sottoposto il sistema: è il caso della convezione naturale. La convezione è in grado di influenzare il processo del cambiamento di stato e pertanto l'orientamento del sistema può alterare fortemente la velocità di fusione del PCM.

Nel lavoro condotto da Mehta et al. (2019) viene studiata l'influenza dell'orientamento sulle prestazioni di un accumulatore di calore a fascio tubiero [60]. Viene utilizzato acido stearico come PCM (punto di fusione da 55,7 a 556,6°C) e acqua come fluido termovettore (temperatura d'ingresso di 85°C e portata di 5 kg/min). In totale vengono posizionate 45 termocoppie per misurare la temperatura in direzione assiale, radiale e angolare. Le prove di carica vengono eseguite rispettivamente con le inclinazioni di $\theta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$ e 90° . Le termocoppie vengono installate su cinque diversi piani assiali (A, B, C, D ed E), per ciascun piano ne vengono posizionate 9. Una serie di tre termocoppie è posizionata radialmente per misurare la temperatura nella direzione radiale (una vicina all'interfaccia, una al centro e l'altra in prossimità del guscio esterno). Su ciascun piano radiale vengono poi installate con un intervallo regolare di 120° le tre serie di termocoppie.

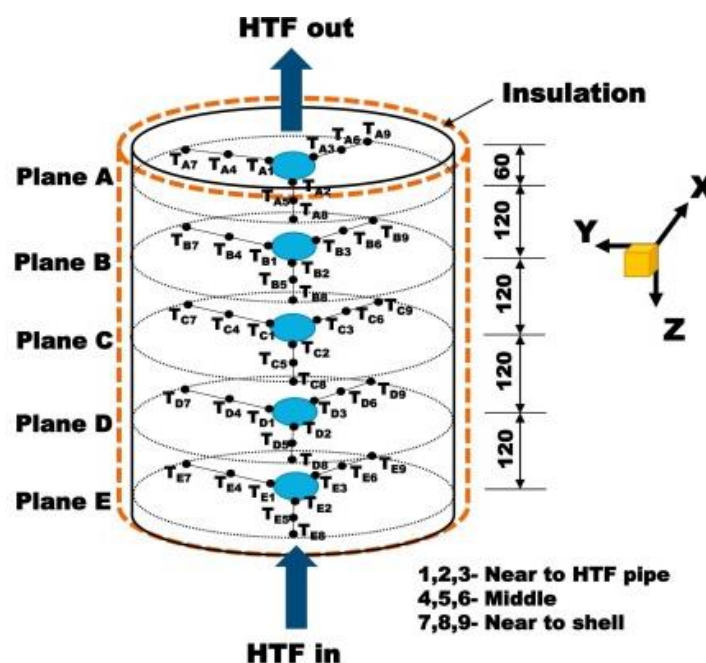


Fig. 6.8: Dettagli del posizionamento delle termocoppie Mehta et al. (2019) [60].

Nella figura successiva viene mostrato il confronto della temperatura media del PCM al variare dell'angolo d'inclinazione. Si può osservare che fino al raggiungimento della temperatura media di 40/50 °C non si nota alcuna differenza poiché per il periodo iniziale (primi 30 min) è la conduzione termica che domina il processo di cambiamento di fase (la conduzione non viene influenzata dall'inclinazione). Dopo la formazione di una frazione di PCM liquido è la convezione naturale a condurre il meccanismo di trasmissione del calore in base all'entità delle forze di galleggiamento che sono funzione dell'inclinazione. Dalla figura si osserva che l'unità posta in orizzontale (θ°) impiega il tempo minimo di 62 minuti per raggiungere la temperatura media del PCM di 60 °C. Nuovamente è ancora con un angolo d'inclinazione nullo che il PCM raggiunge per primo i 65 °C di temperatura in soli 87 minuti. Per le inclinazioni $\theta = 0^\circ, 15^\circ$ e 30° , il tempo necessario per raggiungere i 65 °C medi risulta inferiore rispetto a quello richiesto per i $\theta = 90^\circ, 75^\circ$ e 60° a causa della galleggiabilità nella regione sopra al piano diametrale. Con un risultato in controtendenza rispetto a quelli visti fino ad ora, la configurazione orizzontale è l'ultima a raggiungere la temperatura media dei 70°C. Questo è spiegato dalla scarsa circolazione della corrente convettiva nella parte inferiore dell'unità (regione sotto al piano diametrale). Si osserva che fra tutte le inclinazioni, la configurazione a 45° è la prima a portarsi a 70°C e lo fa dopo 100 min.

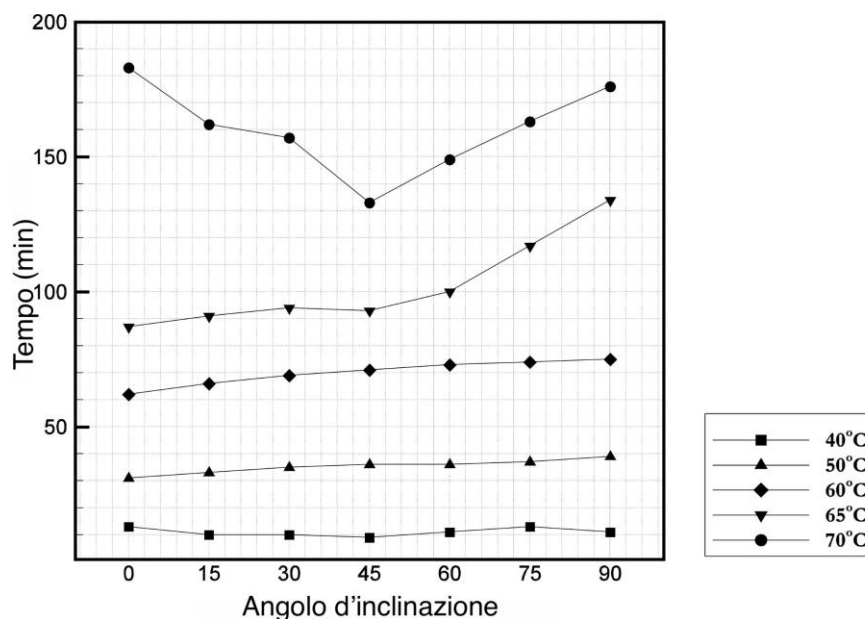


Fig. 6.9: Dettaglio delle temperature medie del PCM in funzione del tempo al variare delle inclinazioni Mehta et al. (2019) [60].

Nella figura seguente viene riportato l'andamento del processo di fusione (in termini di frazione liquida 0,2, 0,5, 0,8, 1) al variare degli orientamenti. All'inizio il processo è guidato dalla conduzione, per questo motivo la velocità di fusione è approssimativamente la stessa nelle varie inclinazioni. Tuttavia, è con l'inclinazione nulla che si raggiunge per prima il 50% del volume liquido in 47 minuti. Successivamente è l'inclinazione a 45° a richiedere il tempo minimo di 124 minuti per raggiungere la frazione liquida dell'80%. Nel caso dell'inclinazione nulla, la velocità di fusione della restante frazione di PCM localizzato nella parte inferiore dell'unità diminuisce rapidamente, tanto che necessita di 24 minuti in più rispetto ai 45° di angolazione per portarsi a 0,8 di frazione liquida. Il primo angolo di inclinazione a completare il cambiamento di fase è l'orientamento di $\theta = 45^\circ$ in 227 minuti. La figura mostra inoltre che la configurazione verticale $\theta = 90^\circ$ raggiunge per prima la completa fusione rispetto alla configurazione orizzontale $\theta = 0^\circ$.

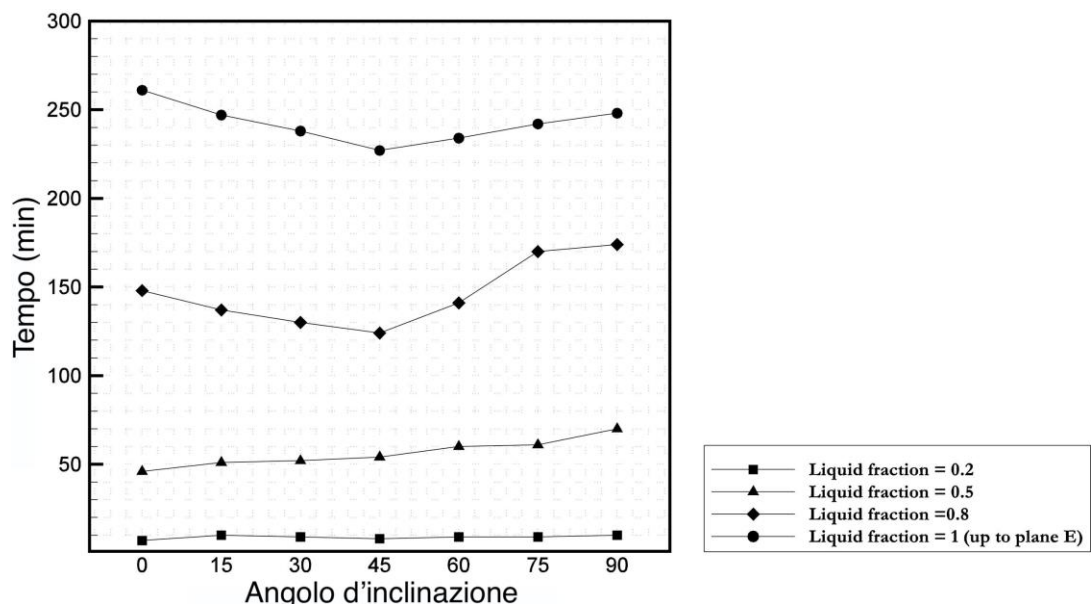


Fig. 6.10: Dettaglio della frazione liquida del PCM in funzione del tempo al variare delle inclinazioni Mehta et al. (2019) [60].

L'analisi ci porta a dire che l'orientamento del sistema durante le prove influenza in modo significativo il processo di carica. La fusione è guidata dalla convezione naturale che a sua volta è influenzata dall'inclinazione. Dallo studio emerge che la metà superiore del PCM nella configurazione orizzontale $\theta=0^\circ$ si scioglie molto rapidamente e precede, in termini di tempo, le altre prove almeno fino a quando l'interfaccia di fusione raggiunge la regione al di sotto del piano diametrale. L'orientazione con $\theta = 45^\circ$ richiede il minor tempo per portare l'intera frazione liquida di PCM a 1.

Guo et al. (2018) hanno studiato sperimentalmente l'effetto dell'inclinazione sulla fusione di materiali a cambiamento di fase immersi in schiume metalliche [61]. Per la prova si è inserita all'interno di un involucro rettangolare una schiuma metallica di rame di 10 PPI e con una porosità del 96%. La schiuma è stata sinterizzata alla parete laterale da cui proveniva il flusso di calore. I risultati mostrano che i diversi angoli di inclinazione influenzano importatamente il processo di fusione di paraffina pura. Tuttavia, dalle prove è emerso che la variazione degli angoli di inclinazione sembra aver poca influenza sul tempo di scioglimento delle paraffine immerse nelle schiume di metallo.

Baby e Balaji (2013) hanno condotto uno studio sperimentale sull'effetto dell'orientamento di un dissipatore di calore di forma parallelepipedica basato su un PCM immerso in una matrice porosa [62]. La schiuma di rame (10 PPI e porosità del 86%) a causa delle difficoltà e dei costi non viene brasata alla superficie, bensì è messa a contatto attraverso un raccordo a pressione. Il materiale a cambiamento di fase utilizzato è n-eicosane con temperatura di fusione di 36,5 °C. Gli esperimenti sullo studio dell'orientazione sono stati condotti a diverse angolature (0°, 25°, 45°, 60°, 75°, 90°, 110°, 130°, 150°, 180° e 210°) del dissipatore. Dopo 160 minuti, la variazione di temperatura massima rilevata tra le diverse prove è stata di 1,84 °C. Prestazioni leggermente migliori si sono osservate quando l'angolo di orientamento del dissipatore di calore è 0°, viceversa le prestazioni peggiori si riscontrano ad un'angolazione di 180° (la causa è da ricercarsi nell'effetto della stratificazione termica). I risultati sperimentali confermano il fatto che l'orientamento non influenza significativamente le prestazioni termiche dello scambiatore se incentivato con schiuma metallica. Uno studio condotto da Tian e Zhao (2011) rivela che la convezione naturale viene soppressa a causa della grande resistenza al flusso generata dalle schiume metalliche [63]. Nonostante questa soppressione, le prestazioni complessive di trasferimento di calore vengono comunque migliorate; questo implica che il potenziamento della conduzione di calore supera il contributo della convezione naturale perso.

Previsione dei risultati della prova in laboratorio sul campione inclinato

Nel tubo riempito con la sola paraffina pura, in accordo con quanto presentato dalla ricerca di Mehta et al. (2019), ci saranno importanti variazioni di tempo sulle prove condotte a differenti inclinazioni [60]. Il PCM nella configurazione verticale arriverà per primo alla fusione del 50% del volume, portando il PCM ad una temperatura media più alta. Da qui in poi la velocità di fusione della configurazione con inclinazione a 0° inizierà a rallentare e quella a 45° sarà la prima a raggiungere

l'80% e successivamente il 100% della frazione di volume liquido. La configurazione orizzontale completerà il processo di cambiamento di fase solamente dopo la configurazione a 90°.

Con l'aggiunta della schiuma metallica si prevedono importanti cambiamenti rispetto al caso con la paraffina pura, infatti come riportato nelle ricerche citate precedentemente si andrà a perdere quasi completamente il contributo della convezione naturale. Il processo di fusione migliorerà ma non verrà significativamente influenzato dall'inclinazione dell'apparato. In definitiva ci si aspetta che i tempi di carica (fusione) e di scarica (solidificazione) del campione incentivato con la schiuma metallica scelta per le prova siano approssimativamente gli stessi al variare delle inclinazioni.

6.2.4 Impiego di un'alternativa economica alle schiume metalliche

È noto che il processo necessario alla realizzazione delle schiume metalliche è particolarmente costoso così come il processo per brasare la schiuma all'interfaccia. Le tecnologie di produzione sono ancora immature e per una ragione economica il loro impiego nelle applicazioni potrebbe trovare un freno.

Righetti et al. (2019) hanno proposto un'alternativa economica alle più costose schiume metalliche [55]. Una struttura periodica 3D è stata ottenuta avvolgendo un foglio di rete di alluminio commerciale (utilizzata per realizzare i filtri per l'aria) per poi essere inserita all'interno di un cilindro cavo. La maglia arrotolata che presenta una porosità del 92% non può essere però brasata alla parete del tubo interno; si viene perciò a creare una certa resistenza termica di contatto che ostacola in parte la trasmissione del calore. Nella prova sperimentale, realizzata per studiare gli effetti dei PCM sui TES ibridi ad acqua viene testato il processo di carica e di scarica utilizzando la paraffina RT42 della Rubitherm Technologies GmbH (Germania). Nelle prove 8 tubi vengono riempiti con la stessa massa di paraffina: il primo con la rete economica di alluminio, il secondo è incentivato per essere utilizzato come riferimento e i restanti sono riempiti con i sei diversi tipi di schiuma di alluminio. Nelle due figure a seguire vengono confrontanti i tempi di carica (fusione) a sinistra e di scarico (solidificazione) a destra di un campione riempito con della schiuma di alluminio da 10 PPI con un campione riempito di sola paraffina pura e con uno incentivato con maglia di alluminio economica.

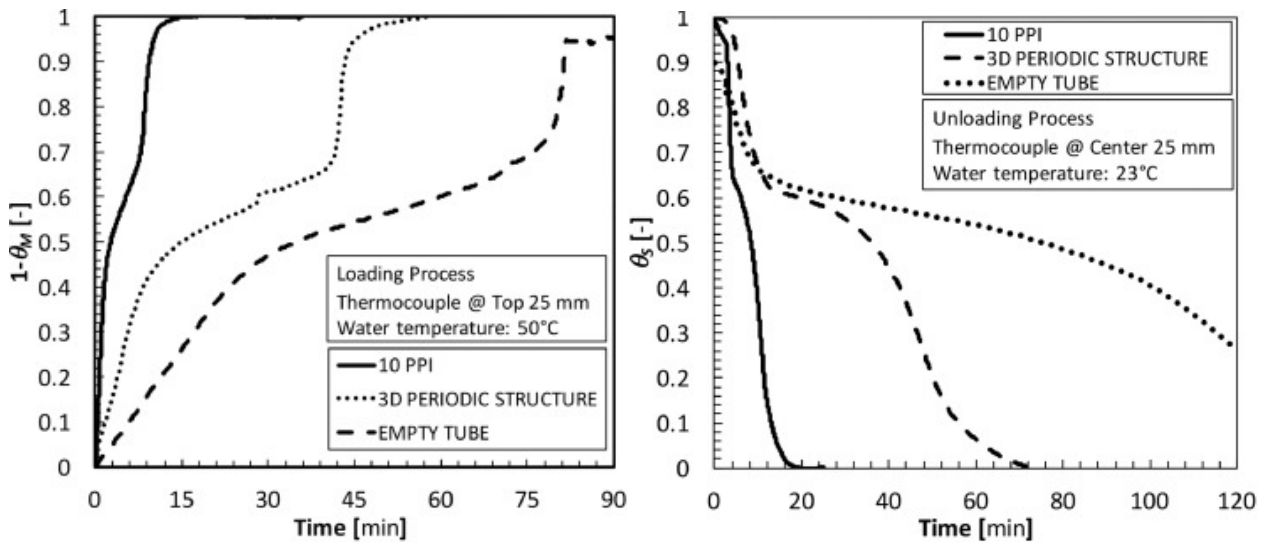


Fig. 6.11: Confronto tra le diverse soluzioni di trasferimento di calore durante il processo di carica e di scarica Righetti et al. (2019) [55].

I risultati evidenziano che, il tubo riempito con la sola paraffina pura ha impiegato più di due ore per completare i processi di carico e scarico. I tempi si sono ridotti fino a 12 volte quando sono state utilizzate le schiume di alluminio. La struttura periodica tridimensionale ottenuta avvolgendo la rete economica ha impiegato poco più di un'ora per completare ciascuno dei due processi, i tempi di carico e scarico sono stati dimezzati rispetto al caso del tubo con la paraffina pura.

Previsione dei risultati della prova in laboratorio condotta con la schiuma economica

Nel test si prevede di replicare la prova utilizzando un foglio di rete commerciale in alluminio in sostituzione alle più costose schiume metalliche. La maglia economica viene arrotolata attorno al cilindro interno (diametro esterno 32 mm) e quindi inserita all'interno del tubo esterno in plexiglass (diametro interno 56 mm). Si noti che la maglia di alluminio viene solamente appoggiata alla parete del tubo interno; ci si aspetta per questa ragione una certa resistenza termica di contatto che andrà ad ostacolare il processo di conduzione termica. Le termocoppie posizionate nel campione forniranno i dati utili ad analizzare le prestazioni dell'apparato per permettere il confronto con le altre prove (campione con paraffina pura e con schiuma di alluminio). In accordo da quanto affermato da Righetti et al. (2019), si prevede un miglioramento delle prestazioni termiche rispetto al test condotto con la sola paraffina pura, in particolare si attende un dimezzamento dei tempi sia per il ciclo di carica che per il ciclo di scarica. Tuttavia, le prestazioni garantite dalla schiuma di alluminio brasata rimarranno nettamente superiori. Per migliorare le prestazioni termiche dell'unità economica si potrebbero

utilizzare i metodi di legame proposti da Jeager et al. (2012) visti precedentemente [46]. Per rimanere nel campo economico è opportuno scartare i metodi più efficaci ma allo stesso tempo più onerosi e complessi come la brasatura e il co-casting. Il metodo di incollaggio press-fit, sebbene possa sembrare una valida soluzione economica, non è efficace se utilizzato con i fogli di rete di alluminio per via della scarsa resistenza meccanica della struttura. Una pressione anche relativamente bassa farebbe accartocciare su sé stessa la rete generando uno scarso contatto termico con l'interfaccia. Probabilmente il metodo che garantisce il miglior rapporto "prestazioni/costo" è l'incollaggio mediante epossidico, meglio ancora se arricchito con particelle altamente conduttive come il nitrato di boro. L'applicazione della resina è una procedura particolarmente facile da eseguire che non richiede l'utilizzo di particolari macchinari industriali.

6.2.5 Contributi secondari delle schiume metalliche

Uno studio di Mancin et al. 2015 ha evidenziato che le schiume metalliche immerse nel PCM, oltre ad aumentare la conducibilità termica del composto, contribuiscono a mitigare la formazione di cavità all'interno dell'unità [54]. È noto che, quando il carico termico viene rimosso, il processo di solidificazione della paraffina procede dalle pareti laterali poiché sono le uniche in grado di scambiare calore con l'esterno. L'elevata variazione di volume durante il processo di fusione (ordine del 10%) può portare alla formazione di un volume vuoto all'interno del modulo che può compromettere l'affidabilità del sistema, specialmente nelle applicazioni cicliche.

Quando si immerge una schiuma metallica in una paraffina, questo fenomeno indesiderato è mitigato e il processo di solidificazione procede in modo più uniforme. Dopo diversi cicli di fusione/solidificazione, il sistema ritorna allo stato iniziale garantendo un funzionamento efficace nel tempo. Anche la schiuma economica ottenuta dalla rete di alluminio contribuisce a far solidificare in modo uniforme il campione evitando la formazione di cavità all'interno dello stesso.

6.3 Calcolo della conduttività termica effettiva teorica

Per il calcolo del valore della conduttività termica effettiva teorica dell'accumulatore a base di PCM incentivato con schiuma di alluminio viene proposto l'utilizzo del metodo adottato da Wang et al. (2015) [64]. In questo studio sperimentale viene trattato il confronto tra i tempi di carica di un

accumulatore termico a base di materiale composito paraffina/schiuma di alluminio per differenti valori di porosità della schiuma e per diversi flussi di calore.

Lo studio propone un modello per il calcolo della conduttività termica del sistema denominato: “modello serie/parallelo del PCM e del materiale metallico”. Secondo lo studio è possibile delimitare la conduttività termica del composto all’interno di due limiti: un limite inferiore dove la conduttività termica è minima e un limite superiore dov’è massima. La fig. n. x mostra una rappresentazione grafica del modello dove la schiuma metallica e il PCM sono disposti alternativamente al flusso di calore, in serie (b) e in parallelo (a).

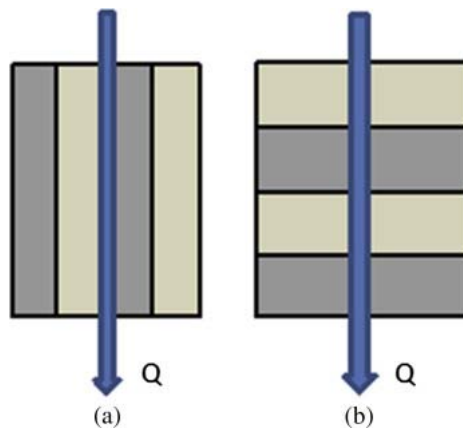


Fig. 6.12: Modello della conducibilità termica efficace. Modello in parallelo (a) e modello in serie (b) Wang et al. (2015) [64].

Quando i materiali sono disposti in parallelo fig. x (a), si ritiene che il valore della conduttività termica del PCM composito sia massimo e che valga:

$$\lambda_{\max} = (1 - \varepsilon) \lambda_{Al} + \varepsilon \lambda_{PCM}$$

Quando i materiali sono disposti in serie fig. x (b), si ritiene che il valore della conduttività termica del PCM composito sia minimo e che valga:

$$\lambda_{\min} = \frac{\lambda_{Al} \lambda_{PCM}}{\varepsilon \lambda_{Al} + (1 - \varepsilon) \lambda_{PCM}}$$

Dove:

λ_{Al} e λ_{PCM} sono rispettivamente la conduttività dell'alluminio e del PCM

ε = porosità della schiuma metallica

λ_{max} = conduttività termica massima del PCM composito

λ_{min} = conduttività termica minima del PCM composito

Si suppone che vi sia un certo angolo β tra il flusso di calore e la disposizione dei materiali, la conduttività termica effettiva λ_e può essere scritta come:

$$\lambda_e = \sqrt{\lambda_{max}^2 \cos^2 \beta + \lambda_{min}^2 \sin^2 \beta}$$

Dove:

λ_e = conduttività termica effettiva del PCM composito

β = angolo tra il flusso termico e la disposizione dei materiali

$$\tan^2 \beta = 16 (1 - \varepsilon) \varepsilon^3 \frac{\ln(\lambda_{Al}/\lambda_{PCM})}{\left(\frac{\lambda_{Al}}{\lambda_{PCM}} - 1\right)^2}$$

L'alluminio della schiuma metallica presenta una conduttività termica di 218,0 W/ (m K) e una volta che è stato determinato l'angolo β è possibile risalire all'effettiva conducibilità termica.

Con questa procedura è possibile ricavare il valore teorico della conduttività termica effettiva per il campione testato in laboratorio (porosità pari a 0,95 e 40 PPI) che risulta essere di **11,09** W/ (m K). È un risultato sicuramente molto interessante se confrontato con il valore della paraffina pura che è di 0,21 W/ (m K), l'incentivazione permette al sistema composito di aumentare il valore della conduttività termica di circa 50 volte rispetto al valore della sola paraffina pura.

6.4 Analisi non dimensionale

Nello studio condotto sulla fusione di una cera di paraffina incorporata in schiuma di alluminio, al fine di individuare le principali correlazioni fra le varianti delle prove e per permettere la stima del tempo di fusione, Diani e Campanale (2019) riportano i risultati sperimentali in forma adimensionale individuando tre diversi numeri adimensionali [56]:

- Il numero di Fourier, Fo
- Il numero di Stefan, Ste
- La temperatura adimensionale, θ

Il **numero di Fourier**, Fo, è definito come il rapporto tra la trasmissione per diffusione e l'accumulo di energia, ed è espresso da:

$$Fo = \frac{k_{eff} \cdot t_{melt}}{\rho_{eff} \cdot c_{p,eff} \cdot h^2}$$

Dove, k_{eff} è il valore di conduttività termica effettiva, t_{melt} è il tempo necessario a sciogliere l'intero volume di paraffina, ρ_{eff} è la densità effettiva e $c_{p,eff}$ il calore specifico effettivo. h^2 è la distanza massima del fronte di fusione dalla superficie riscaldata (ovvero l'altezza del PCM perpendicolare all'interfaccia, in questo caso $h = 0,012$ m).

Poiché la schiuma di alluminio è una struttura a celle aperte, i valori delle grandezze del composto possono essere calcolati usando l'ipotesi della frazione di volume, in particolare Mallow et al. (2018) propongono le seguenti relazioni:

$$k_{eff} = 0.33 \cdot k_{solido} \cdot (1 - \epsilon)$$

Dove, k_{solido} è la conduttività termica del materiale di cui è costituita la schiuma (valore schiuma alluminio $Wm^{-1}K^{-1}$) mentre ϵ è il valore della porosità.

$$\rho_{eff} = \epsilon \cdot \rho_{PCM} + (1 - \epsilon) \cdot \rho_{solido}$$

$$c_{p,eff} = \epsilon \cdot \frac{\rho_{PCMA}}{\rho_{eff}} \cdot c_{p,PCM} + (1 - \epsilon) \cdot \frac{\rho_{solido}}{\rho_{eff}} \cdot c_{p,solid}$$

Il pedice "PCM" si riferisce alle proprietà del materiale a cambiamento di fase mentre il pedice "solido" si riferisce alle caratteristiche del materiale di cui è costituita la schiuma. Il valore di ρ_{PCMA} (densità del materiale a cambiamento di fase) è riferito alla fase solida.

Il secondo numero adimensionale è il **numero di Stefan**, Ste, e viene definito come il rapporto fra il calore sensibile e il calore latente, matematicamente:

$$Ste = \frac{c_{p,eff} \cdot (T_{melt} - T_i)}{L_{eff}}$$

Dove T_{melt} è la temperatura di fusione e T_i è la temperatura rilevata all'inizio delle prove. L_{eff} rappresenta il calore latente effettivo e viene calcolato:

$$L_{eff} = \epsilon \cdot \frac{\rho_{PCMA}}{\rho_{eff}} \cdot L_{PCM}$$

L_{PCM} è il calore latente del materiale a cambiamento di fase.

Il terzo numero è la **temperatura adimensionale** θ che viene definita come:

$$\theta = \frac{T_f - T_{melt}}{T_{melt} - T_i}$$

Dove T_f è la temperatura raggiunta dalla piastra riscaldante al termine della prova.

È quindi possibile tracciare il grafico della curva tra la temperatura adimensionale e il prodotto fra il numero di Fourier e il numero di Stefan.

$$Fo \cdot Ste = \frac{k_{eff} \cdot t_{melt} \cdot (T_{melt} - T_i)}{\rho_{eff} \cdot h^2 \cdot L_{eff}}$$

Nella prova sperimentale sono state sottoposte a tre diversi tipi di flusso di calore tre diversi tipi di schiume metalliche (diversi PPI e stessa porosità 92-93%) e ciascuna con tre tipi di paraffina differente (diverse temperature di fusione).

Paraffina	RT42, RT55, RT64HC
Schiuma metallica	AL-5-8,0; AL-10-7,4; AL-40-7,0
Flusso di calore	10 kW m ⁻² , 15 kW m ⁻² e 20 kW m ⁻²

Tab. 6.1: Riepilogo delle condizioni di prova Diani e Campanale (2019) [56].

Sono state effettuate per tanto 28 prove che consentono di comprendere l'effetto del contributo dei tre tipi di paraffine inserite all'interno delle differenti schiume metalliche al variare del flusso di

calore sul tempo di scioglimento del PCM. I dati ricavati sono utilizzati per tracciare il grafico riportando nelle ascisse il prodotto fra i numeri adimensionali Fo e Ste e nelle ordinate la temperatura adimensionale θ .

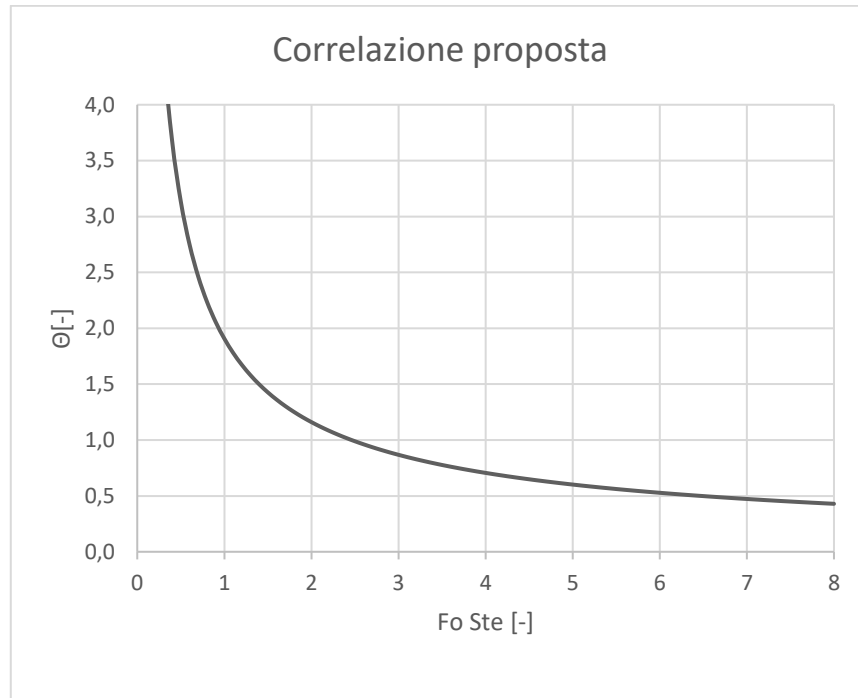


Fig. 6.13: Temperatura adimensionale rispetto al prodotto tra il numero di Fourier e il numero di Stefan [56].

Bassi valori di $Fo \cdot Ste$ e alte temperature adimensionali θ (parte sinistra del grafico) implicano un elevato flusso di calore che conduce a tempi di fusione più brevi ma a temperature più elevate dell'interfaccia. Viceversa, nella parte destra della curva, bassi valori di temperatura adimensionale θ e alti valori del prodotto fra i numeri di Fourier e Stefan corrispondono ad un basso flusso di calore che conduce ad un allungamento dei tempi di fusione della paraffina ma a temperature più basse dell'interfaccia.

Il modello di Diani e Campanale (2019) propone con un coefficiente di determinazione R^2 di 0,949 la seguente legge di potenza che stima i dati con una deviazione relativa del 0,3%, assoluta del 6,2% e standard del 8%.

$$\theta = 1.9073 \cdot (Fo \cdot Ste)^{-0,717}$$

È possibile scrivere il bilancio energetico dell'intero sistema:

$$q \cdot A_{interfaccia} \cdot t_{melt} = m_{PCM} \cdot L_{PCM} + m_{PCM} \cdot c_{p,PCM} \cdot \left(\frac{T_f + T_{melt}}{2} - T_i \right) \\ + m_{foam} \cdot c_{p,solido} \cdot \left(\frac{T_f + T_{melt}}{2} - T_i \right) + m_{heater} \cdot c_{p,heater} \cdot (T_f - T_i) + \sum_i Q_i$$

Il termine a sinistra corrisponde all'energia termica apportata dalla piastra riscaldante. A destra ci sono rispettivamente il calore latente necessario per fondere il PCM, il calore sensibile necessario a portare la paraffina dalla temperatura iniziale T_i alla temperatura finale (media fra la temperatura dell'interfaccia e la temperatura di fusione). Successivamente si trova il calore sensibile necessario per portare la schiuma metallica dalla temperatura iniziale T_i alla temperatura finale che come nel caso precedente consiste nella media fra la temperatura dell'interfaccia con la temperatura di fusione del PCM. Il quarto termine a destra corrisponde al calore necessario per portare la piastra riscaldante dalla temperatura iniziale a quella finale. Mentre l'ultimo termine rappresenta il calore necessario per portare tutti gli elementi ausiliari dalla temperatura iniziale a quella finale.

Le due equazioni formano un sistema a due incognite che sono T_f ovvero la temperatura che raggiunge l'interfaccia alla fine del processo e t_{melt} cioè il tempo necessario per portare a fusione l'intero volume di paraffina racchiusa nella schiuma metallica.

La correlazione è stata utilizzata per prevedere i dati sperimentali del lavoro di Mancin et al. (2015) in cui sono state incorporate nel PCM delle diverse schiume di rame (5, 10, 40 PPI con porosità di 0,94) anziché da alluminio [54]. La deviazione relativa, assoluta e standard è stata rispettivamente del -11,7%, 12,8% e 11,5%.

7 PROVE SPERIMENTALI

Nel seguente capitolo sono esposti i risultati dei test e le metodologie adottate per eseguire le prove sperimentali, allo stesso tempo vengono presentati i risultati ottenuti da cui potranno essere tratte le informazioni necessarie per procedere con l'analisi e con il commento delle prove.

Al fine di riprodurre fedelmente il funzionamento di un impianto per l'accumulo di energia termica a base di PCM è stato realizzato un circuito che possa simulare le fasi di carica e di scarica del sistema. Per ovvi motivi il circuito non è in grado di gestire le potenze tipiche di un impianto reale e perciò è stato necessario adottare una semplificazione realizzando un impianto in scala, viene comunque garantita poi la possibilità di trasferire i risultati su un impianto di maggiori dimensioni variando alcuni parametri chiave come la quantità di materiale stoccato e le dimensioni stesse del modulo.

Le prove sono state eseguite seguendo una procedura standard ben precisa che potesse garantire una chiara identificazione delle diverse fasi operative per garantire quindi la possibilità di confrontare distintamente i risultati in un secondo momento.

Di seguito viene presentata la procedura standard adottata per svolgere le prove:

- *Punto 1: Posizionamento del modulo test* - il modulo riempito di PCM (ed eventualmente incentivato con una schiuma metallica) viene allacciato al sistema idraulico e le termocoppie vengono collegate al sistema di acquisizione dei dati.
- *Punto 2: Controllo ed accensione della strumentazione* - Si accende il sistema di acquisizione dei segnali e il serbatoio dell'acqua calda viene portato alla temperatura prevista dalla prova.
- *Punto 3: Raggiungimento delle condizioni di partenza* - Questa fase è necessaria per portare il modulo test ad una temperatura idonea per l'inizio della prova, l'acqua fredda viene fatta circolare all'interno dello scambiatore fintantoché si giunge ad una temperatura uniforme in tutta la sessione (il target di partenza è 20 °C)
- *Punto 4: Carica del provino* - Questa è la fase vera e propria di carica del modulo test dove l'acqua calda (con una temperatura ed una portata fissata) proveniente dal serbatoio di accumulo viene fatta circolare all'interno dello scambiatore portando a fusione il PCM.

- *Punto 5: Mantenimento della carica* - L'acqua calda proveniente dal serbatoio continua a scorrere all'interno del modulo test per diverso tempo, anche dopo aver completamente fuso il PCM, fino al raggiungimento di una condizione stazionaria.
- *Punto 6: Scarica forzata* - La sorgente di alimentazione calda viene spenta, le valvole a "T" vengono girate e viene fatta circolare acqua fredda di rete nel sistema con una portata fissata a seconda di quanto richiesto dalla prova. Questa fase permette di replicare il processo di scarica di una generica reale applicazione.
- *Punto 7: Mantenimento della scarica* - L'acqua fredda di raffreddamento proveniente dalla rete idrica continua a scorrere all'interno del modulo test per diverso tempo dopo aver raggiunto la completa solidificazione del PCM fino al raggiungimento delle condizioni di regime.
- *Punto 8: Spegnimento del sistema* - Le pompe di circolazione del HTF e la strumentazione vengono scollegati, alla fine si scarica il fluido termovettore.

Tutte le prove sono state registrate con le medesime modalità operative rifacendosi alla procedura precedentemente riportata. Di seguito verrà presentato il criterio utilizzato per stabilire il raggiungimento delle condizioni stazionarie ovvero il "fine prova", sarà dunque esposto il metodo adottato per decretare il concludersi del ciclo di scarica e di quello di carica. Per comprendere meglio la simbologia utilizzata nello schema dell'impianto si rimanda alla prossima tabella.

Numero	Significato
t1	Termocoppia tipo T esterna
t2	Termocoppia tipo T interna
t3	Termocoppia tipo T esterna
t4	Termocoppia tipo T interna
t5	Termocoppia tipo T esterna
t6	Termocoppia tipo T interna

t7	Termocoppia tipo T esterna
t8	Termocoppia tipo T interna
t9	Termocoppia tipo T esterna
t10	Termocoppia tipo T interna
t11	Termocoppia tipo T esterna
t12	Termocoppia tipo T interna
t13	Termocoppia tipo T esterna
t14	Termocoppia tipo T interna
t15	Termocoppia tipo T esterna
t16	Termocoppia tipo T interna
t17	Termocoppia tipo T parete esterna tubo
t18	Termocoppia tipo T ambiente
t19	Termocoppia tipo T ingresso acqua
t20	Termocoppia tipo T uscita acqua
p1	Flussimetro

Tab. 7.1: Simbologia utilizzata per l'acquisizione dei segnali (Fonte: elaborazione propria).

Ogni prova realizzata in laboratorio prevede l'importazione dei dati acquisiti dai sensori di temperatura e dal flussimetro su un foglio Excel®, il sistema di acquisizione è stato impostato per registrare una serie di dati ogni 1,6 secondi. Per procedere all'analisi dei dati è necessario inoltre ritenendo valide le seguenti condizioni:

- Fluidi incomprimibili
- Condizioni stazionarie
- Proprietà costanti con la temperatura
- Temperature e coefficienti di convezione uniformi sulle pareti e lungo il condotto

Con le precedenti condizioni è possibile risalire alla potenza scambiata dal HTF circolante all'interno del sistema di accumulo che vale:

$$Q_{scambiata} = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Tuttavia, l'energia scambiata dal HTF non sarà interamente assorbita dal PCM dell'unità di accumulo termico ma una certa quota sarà dispersa nell'ambiente attraverso le pareti in plexiglass necessarie a garantire un diretto controllo visivo del processo.

Le perdite al serbatoio di accumulo sono state analizzate durante la fase 5 ovvero durante il mantenimento della fase di carica. La fase di mantenimento è la condizione più significativa per il calcolo delle dissipazioni del componente in questione poiché è esattamente durante questa fase che la temperatura rilevata dalla T17 (termocoppia di tipo T che acquisisce la temperatura della parete di plexiglass) raggiunge i valori più elevati, di conseguenza le dissipazioni saranno massime.

Ragionando in termini di bilancio energetico è fondamentale tener conto delle perdite energetiche verso l'ambiente che non possono essere di certo trascurate, la nuova formulazione proposta sarà:

$$E_{scambiata} = m \cdot c_p \cdot \Delta T + E_{dispersa}$$

La differenza di temperatura rilevata dalla termocoppia T19 (acqua in ingresso) e dalla termocoppia T20 (acqua in uscita) rimane con buona approssimazione costante durante la fase di mantenimento, perciò la quota di calore "mancante" sarà da attribuire all'energia dispersa nell'ambiente. Si consideri che la temperatura dell'acqua viene fatta variare per le diverse prove, la temperatura della parete in plexiglass non rimarrà costante e come conseguenza si otterrà una diversa quota di energia dispersa nell'ambiente per via del diverso gradiente di temperatura che si viene a formare. Maggiore sarà la temperatura del HTF e più calda sarà la parete del tubo esterno in plexiglass, di conseguenza si avranno delle maggiori dispersioni termiche verso l'ambiente (si ricordi che l'unità di accumulo non è dotata di alcun tipo di isolamento, condizione indispensabile per garantire la diretta osservabilità delle prove attraverso la parete trasparente). La termocoppia t17 è posizionata a ridosso della parete in plexiglass per rilevare la temperatura del guscio esterno, durante le prove è emerso che questa temperatura raggiunge valori nettamente superiori a quella dell'ambiente (t18). Per riportare un esempio, nella prova caratterizzata dalla temperatura e dalla portata di HTF maggiori (55 °C e 4 litri al minuto) la temperatura della parte a regime risulta essere di circa 41 °C mentre l'ambiente misura circa 24 °C, un Δt di circa 17 °C.

7.1 Determinazione delle perdite energetiche

Al fine di stabilire l'entità delle perdite energetiche del PCM posto a contatto con una sorgente termica esterna calda o fredda che sia, è importante comprendere le modalità con le quali è in grado di propagarsi il flusso termico. Il tubo in esame visto in sezione e il circuito termico ad esso associato possono essere rappresentati come segue:

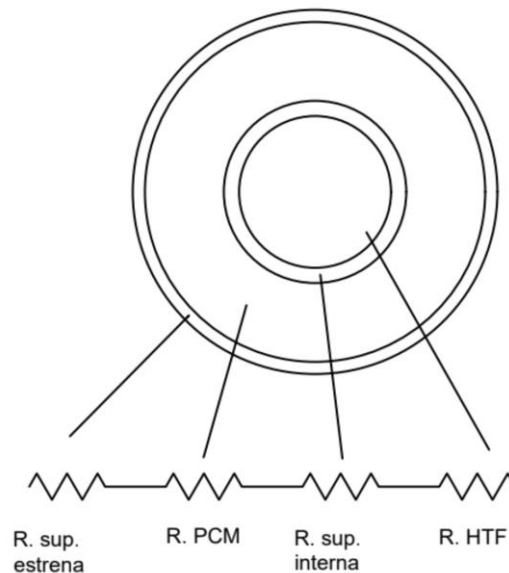


Fig. 7.1: Rappresentazione delle resistenze termiche nel provino (Fonte: elaborazione propria).

Con questa rappresentazione è possibile ricondurre il calcolo delle resistenze termiche a una serie di resistenze in coordinate cilindriche espresse dalla seguente formula:

$$R = \frac{1}{2\pi Lk} \ln \left(\frac{D \text{ esterno}}{D \text{ interno}} \right) \left[\frac{m^2 K}{W} \right]$$

Dove la resistenza totale è data dalla somma delle singole resistenze. I vari contributi alla resistenza termica totale hanno un peso molto differente tra loro, in particolare il valore della resistenza termica delle pareti di alluminio è così piccolo rispetto alle altre che potrebbe essere trascurato.

Al fine di quantificare le perdite energetiche dell'accumulatore di calore è sufficiente utilizzare la formula del bilancio energetico precedentemente esposta. Durante il mantenimento della carica (fase 5), l'apparato sperimentale si porta in una condizione di temperatura stazionaria dove non è più in grado di immagazzinare ulteriore energia, di conseguenza tutto il calore che l'HTF cede alla paraffina viene trasferito attraverso la parete in plexiglass all'ambiente sotto forma di perdita energetica.

Durante questa fase si crea una condizione di equilibrio dove le perdite energetiche sono costanti. È sufficiente calcolare la differenza di temperatura dell'acqua tra l'ingresso e l'uscita per risalire alle perdite energetiche, di seguito viene riportata la tabella con le dissipazioni:

Numero prova	Tipo schiuma	Prova	ΔT HTF ingresso - uscita [°C]	Potenza termica dissipata [W]
1	40 PPI	55-4	0,4128	112,6
2	40 PPI	51-4	0,3570	93,1
3	40 PPI	47-4	0,1286	35,4
4	40 PPI	43-4	0,0587	16,7
5	40 PPI	47-2	0,3749	51,3
6	40 PPI	47-6	0,2179	88,6

Tab. 7.2: Valori delle dissipazioni termiche delle diverse prove (Fonte: elaborazione propria).

Oltre al calcolo del valore delle dissipazioni è possibile sfruttare la condizione di equilibrio (dove si registrano perdite energetiche costanti) per stabilire un criterio oggettivo per decretare il concludersi della prova intesa come fine della fase di carica o di quella di scarica.

7.2 Criterio per stabilire il “fine prova”

È preferibile adottare un criterio oggettivo per decretare il concludersi della prova al posto di utilizzare il classico metodo soggettivo dell'osservazione ad occhio nudo. Il metodo soggettivo viene largamente usato in numerosi articoli di autori presenti in letteratura ma, anche se perseguito con un atteggiamento critico e scientifico rimane pur sempre un metodo il cui risultato può essere alterato dalle capacità personali, dalle condizioni psicofisiche o dalle aspettative stesse dell'osservatore. Nasce a questo punto la necessità di utilizzare un metodo oggettivo che si basi sui fatti concreti e che non possa essere condizionato dalla variabilità dei punti di vista. Il metodo oggettivo adottato stabilisce che il ciclo può ritenersi concluso nel momento in cui il sistema raggiunge il punto di equilibrio. Per identificare matematicamente questo punto è opportuno analizzare la differenza della

temperatura dell'HTF tra l'entrata e l'uscita durante lo svolgimento della prova. Per individuare l'istante in cui le letture diventano con buona approssimazione costanti (punto di equilibrio) è necessario calcolare la deviazione standard di una serie di dati generata in un determinato periodo di tempo. La procedura adottata prevede il calcolo della deviazione standard fra le precedenti 100 letture rispetto all'attuale (poco più di due minuti e mezzo di rilevamenti) e al manifestarsi della prima lettura al di sotto del valore di 0,02 la prova può considerarsi finita, il sistema ha quindi raggiunto la stabilità.

7.3 Parametri delle prove

In laboratorio sono state testate sei particolari condizioni di lavoro sull'accumulatore a base di PCM incentivato con la schiuma di alluminio da 40 PPI. Il test prevede di sottoporre l'unità a due tipologie di prove, la prima prova considera di mantenere costante la portata di HTF facendo variare la temperatura mentre nella seconda si mantiene costante la temperatura modificando la portata.

Gli estremi dei valori dei parametri sono stati scelti per i seguenti motivi:

- *Limite inferiore portata pari a 2 l/min*: al di sotto di questo valore il regolatore di portata non è in grado di garantire un valore stazionario nel tempo.
- *Limite superiore portata pari a 6 l/min*: il raffreddamento si ottiene facendo scorrere acqua di rete all'interno dell'unità e questo è il massimo valore stabile che il sistema è in grado di erogare.
- *Limite inferiore temperatura pari a 43 °C*: il produttore del PCM selezionato dichiara un intervallo di fusione compreso tra i 38 e i 43 °C con picco a 41 °C, si ritiene che il limite superiore sia un parametro cui al di sotto non sia opportuno operare.
- *Limite superiore temperatura pari a 55 °C*: il produttore dei componenti in plastica dichiara una temperatura massima di utilizzo di 60 °C, è stato dunque garantito un certo margine di sicurezza.

Per ogni tipologia di prova sono stati effettuati 4 test utilizzando i parametri all'interno dei valori limiti precedentemente esposti, di seguito viene riportata la tabella con i valori specifici:

Numero prova	PPI schiuma	Temperatura HTF carica [°C]	Portata [l/min]	Temperatura inizio riscaldamento [°C]	Tempo riscaldamento [s]	Tempo raffreddamento [s]
1	40	55	4	20,10	707	667
2	40	51	4	20,25	878	650
3	40	47	4	19,79	1084	653
4	40	43	4	19,88	1592	603
5	40	47	2	20,44	1529	780
6	40	47	6	18,68	1006	427

Tab. 7.3: Parametri delle prove di laboratorio (Fonte: elaborazione propria).

8 ANALISI DELLE PROVE SPERIMENTALI

8.1 Influenza della temperatura del HTF

La prima analisi delle prove prevede di confrontare le prestazioni dell'accumulatore a base di PCM incentivato con la schiuma di alluminio da 40 PPI e attraversato da un fluido termovettore con differente temperatura per ciascuna prova ma con portata costante.

Le temperature sono rispettivamente: 43, 47, 51 e 55 °C, mentre la portata è a 4 l/min per tutte le prove.

Per un confronto più dettagliato si prevede di riportare i grafici delle medie delle temperature delle serie di termocoppie, interne ed esterne, in modo distinto per la fase di carica e per la fase di scarica.

Fase di carica:

Le prove di carica iniziano solamente dopo che all'interno del provino vi è stata fatta circolare acqua fredda per garantire che tutte i test abbiano inizio con le stesse condizioni di partenza.

Con una buona approssimazione è possibile affermare che tutte le prove iniziano quando la temperatura media delle termocoppie è di circa 20 °C (tab. 7.3).

Di seguito sono esposti i grafici per il confronto della temperatura interna ed esterna durante il riscaldamento:

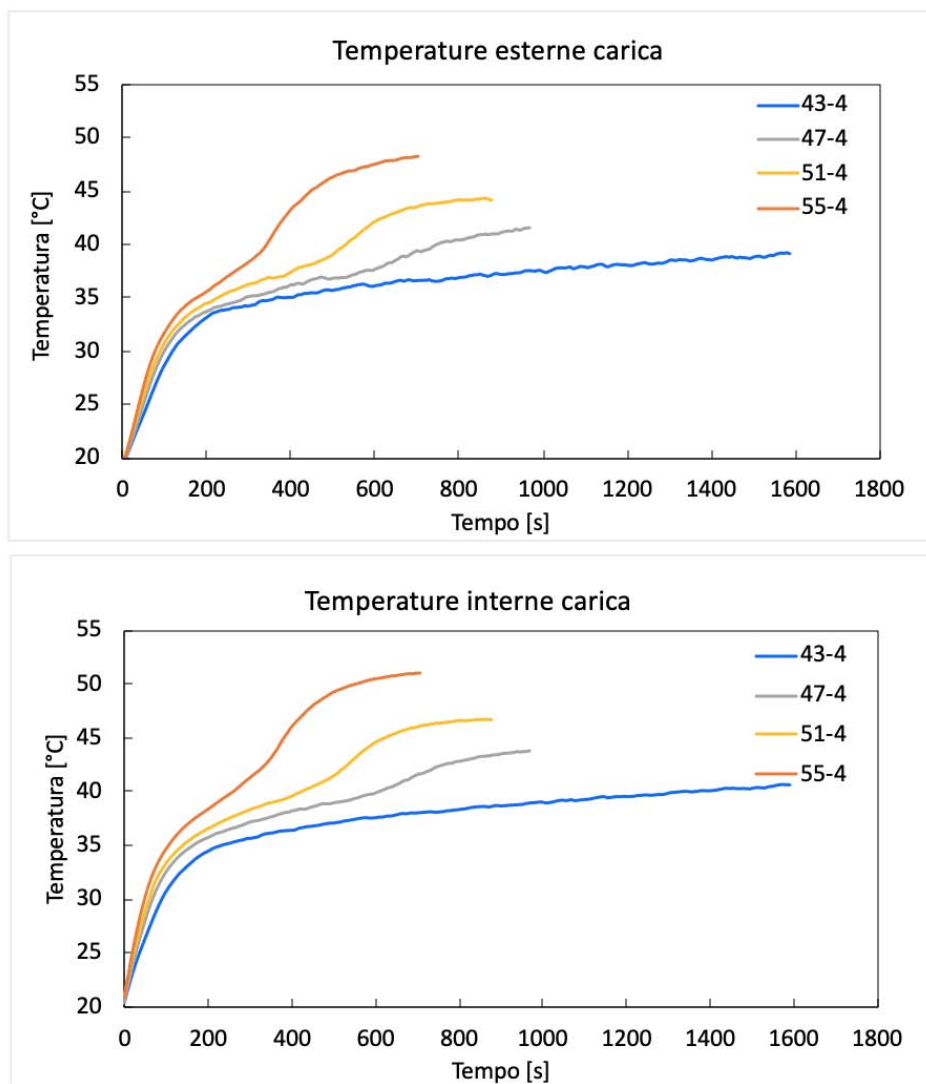


Fig. 8.1: Andamento della media delle temperature interne ed esterne durante la fase di carica con temperatura di HTF variabile e portata costante (Fonte: elaborazione propria).

Il provino impiega 1592, 971, 878 e 707 s per giungere alla completa fusione del PCM rispettivamente con le temperature di 43, 47, 51 e 55 °C e alla portata costante di HTF pari a 4 l/min. La prima prova è stata condotta con una temperatura di HTF al di poco superiore a quella del cambiamento di fase del PCM dichiarata dal costruttore (è con questa configurazione che si registrano i tempi di carica più lunghi), il provino ha impiegato poco più di 26 minuti per giungere alla completa fusione. Con un progressivo aumento della temperatura di 4 °C il tempo necessario per lo scioglimento si è ridotto rispettivamente del 39%, del 44,85% e del 55,59%. In entrambi i grafici e per tutte le diverse temperature di HTF è possibile apprezzare un brusco cambiamento del coefficiente angolare della curva nell'intervallo di temperature che va dai 38 ai 43°C.

Il produttore del PCM che è stato utilizzato in laboratorio dichiara che il cambiamento di fase avviene in un intorno della temperatura di picco (42 °C), questo è coerente con il “ginocchio” che si forma all’interno dell’intervallo 38-43°C. La prova condotta con la temperatura di HTF paria a 43°C ha impiegato il tempo maggiore per giungere al fine prova, inoltre in questa configurazione non è possibile osservare la tipica forma della curva a doppio flesso che si viene normalmente a formare durante il cambiamento di fase. La curva della prova 43-4 (in blu nel grafico) possiede un solo punto di flesso, esattamente quello che caratterizza l’inizio del cambiamento di fase mentre il secondo punto di flesso è sostituito da una curva che in maniera asintotica tende a portarsi verso la temperatura del picco del cambiamento di fase. Nella prova 43-4 il ginocchio tende a formarsi a temperature inferiori rispetto al tipico range del cambiamento di fase, questo è spiegato dal fatto che le termocoppie misurano una temperatura puntuale in una zona in cui non è ancora iniziato il cambiamento di fase ma che allo stesso tempo risente del cambiamento di fase dello strato più caldo posto in prossimità dell’interfaccia. Le termocoppie non sono in posizione vicino all’interfaccia e quando rilevano la temperatura può succedere che vadano a leggere un valore che sta in un intorno inferiore della temperatura di fusione poiché vicino ad esse si trova dell’altro materiale che va ad utilizzare questo calore per il cambiamento di fase.

Durante il dimensionamento dell’impianto, per evitare tempi di fusione troppo lunghi del PCM, è opportuno scegliere un materiale che abbia una temperatura di cambiamento di fase ragionevolmente più bassa della temperatura della sorgente termica. Come si può notare nelle rimanenti tre prove, all’aumentare della temperatura del fluido termovettore diminuisce il tempo necessario a completare la fusione e con essa anche la tipica forma a ginocchio diviene più marcata.

L’andamento delle curve delle temperature è simile sia che queste siano state misurate all’interno del provino, sia che siano state misurate in prossimità della parete esterna. La differenza principale risiede nel fatto che i punti di flesso nel caso delle rilevazioni esterne risultano essere lievemente più attenuati rispetto quelli delle rilevazioni interne. Una seconda differenza sta nel fatto che le curve delle temperature esterne tendono ad essere più “schiacciate” verso il basso rispetto a quelle delle temperature interne, questo è dovuto al fatto che il flusso di calore che si propaga nel campione dal centro verso l’esterno incontra, avvicinandosi alla parete esterna, uno strato di PCM da sciogliere via via crescente.

Fase di scarica:

Durante la fase di scarica viene inviata acqua fredda di rete ad una temperatura compresa fra i 16,5 e i 17,5 °C che, sottraendo il calore accumulato dalle prove precedenti genera gli andamenti riportati dei grafici seguenti:

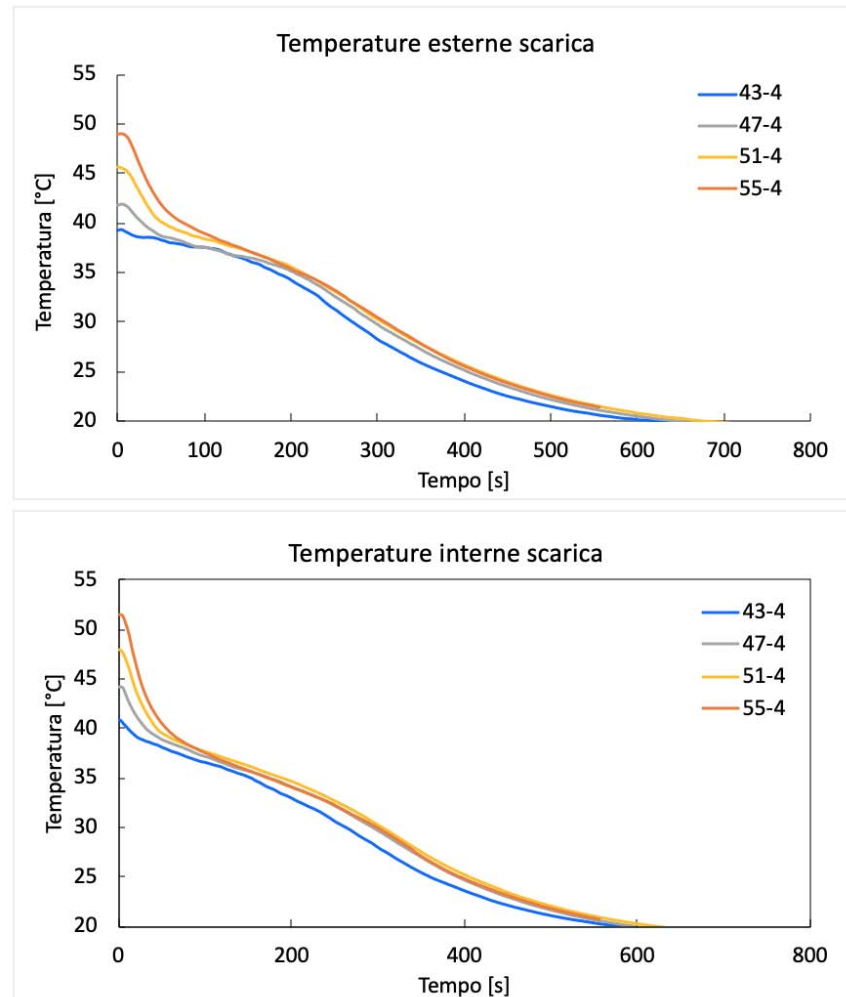


Fig. 8.2: Andamento della media delle temperature esterne ed interne durante la fase di scarica con temperatura di HTF variabile e portata costante (Fonte: elaborazione propria).

Il provino impiega 603, 653, 650 e 667 s per raffreddarsi fino alla temperatura media di 20 °C partendo rispettivamente dalle temperature di 43, 47, 51 e 55 °C e alla portata costante di acqua fredda pari a 4 l/min.

I tempi più lunghi per raffreddare l'intera massa di PCM sono stati registrati dai campioni che partono da una temperatura più alta solamente per il fatto che l'acqua fredda deve sottrarre una quota maggiore di calore sensibile prima di portare la massa del campione in prossimità dalla temperatura di cambiamento di fase. Una volta che in tutti i provini si è raggiunta la stessa temperatura media

prossima alla temperatura di cambiamento di fase, il tempo necessario per ottenere la solidificazione dell'intero volume di paraffina è il medesimo per tutte le prove.

Il grafico delle temperature interne differisce da quelle delle temperature esterne per il fatto che nel primo la temperatura media di partenza rilevata dalle termocoppie è maggiore (il PCM in prossimità dell'interfaccia è più caldo rispetto a quello all'esterno). Le termocoppie esterne mostrano una temperatura media più alta dopo che è trascorso lo stesso periodo di tempo dall'inizio del processo di scarica, questo dimostra che il processo di solidificazione procedendo dall'interno del tubo verso l'esterno rallenta a causa dello strato crescente di materiale da raffreddare. Tuttavia, la differenza di tempo per giungere al completo raffreddamento del PCM posto in prossimità delle due serie di termocoppie è da considerarsi di modesta entità per effetto dell'incentivazione della conduttività termica ad opera dell'inserimento della schiuma di alluminio, senza questo genere di incentivazione si sarebbero riscontrate delle differenze di tempo molto più rilevanti.

8.2 Influenza della portata di HTF

Fase di carica:

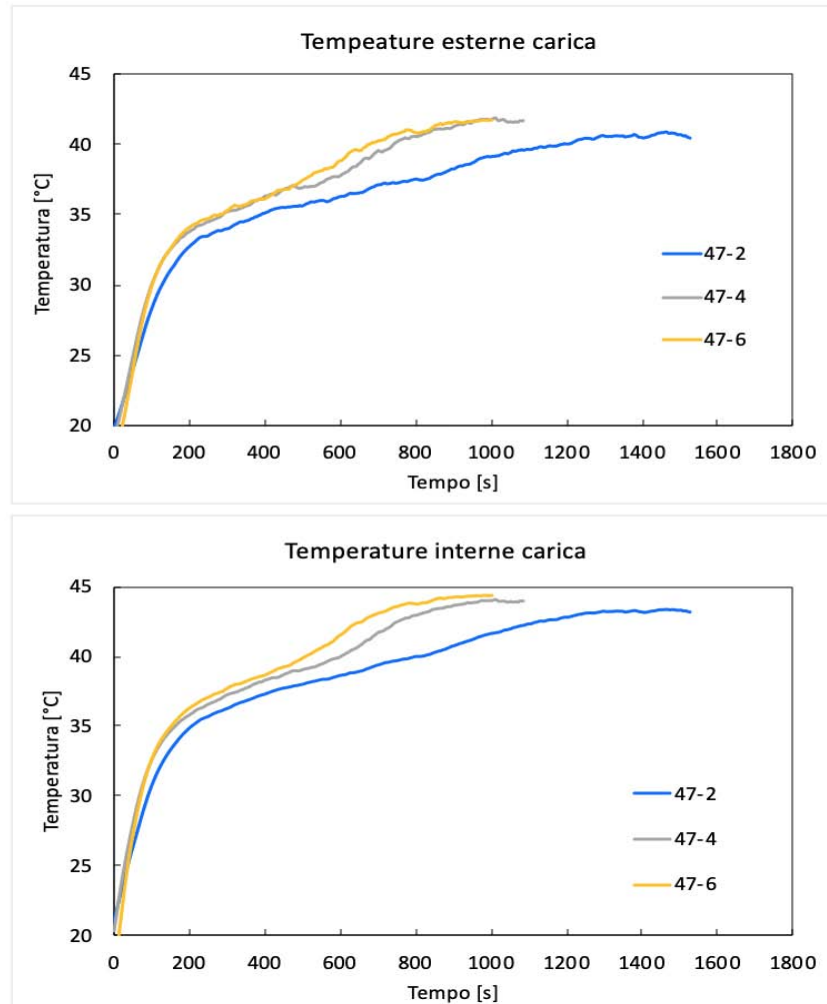


Fig. 8.3: Andamento della media delle temperature esterne ed interne durante la fase di carica con portata di HTF variabile e temperatura costante (Fonte: elaborazione propria).

Il provino impiega 1529, 1084, 1006 s per giungere alla completa fusione del PCM rispettivamente alle portate di 2, 4 e 6 l/min e alla temperatura costante di HTF pari a 47 °C. La prova che richiede il tempo maggiore per la carica è quella caratterizzata dalla portata di fluido termovettore minore. All'aumento della portata il tempo per giungere a fine prova diminuisce, in particolare raddoppiando la portata si ottiene un risparmio del 29,10% sul tempo iniziale. Triplicando la portata non si ottiene la stessa tendenza di miglioramento auspicato (inteso come risparmio di tempo), tuttavia è proprio il campione interessato dalla portata più alta a raggiungere per primo una temperatura media superiore a tutte le altre prove.

Dalle prove sperimentali emerge che l'aumento della portata di HTF durante la fase di carica porta ad un incremento marginale decrescente delle prestazioni dei campioni una volta che si è superato un certo valore limite. Ciò può implicare che il tentativo di migliorare la velocità di fusione del PCM aumentando la portata di HTF dopo una determinata soglia non sia possibile. Il piccolo effetto della portata di HTF sulle prestazioni del trasferimento del calore indica che la resistenza termica all'esterno del tubo è molto più grande di quella della parete del tubo interno, inoltre per garantire una maggior portata di HTF sono necessarie potenze di pompaggio più elevate che conducono, come conseguenza diretta, ad un aumento del consumo energetico.

Fase di scarica:

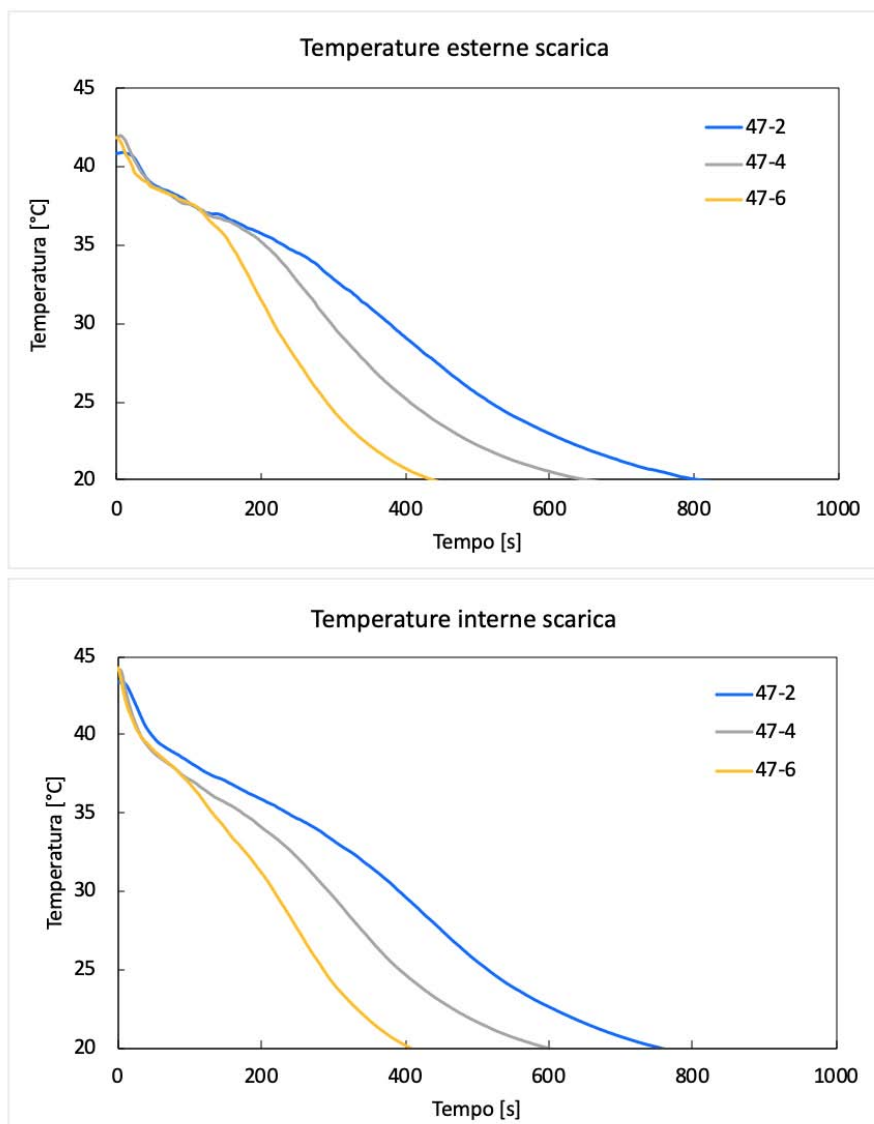


Fig. 8.4: Andamento della media delle temperature esterne ed interne durante la fase di scarica con portata di HTF variabile e temperatura costante (Fonte: elaborazione propria).

Il provino impiega 780, 653, 427 s per raffreddarsi fino al punto in cui le termocoppie rilevano una temperatura media di 20 °C quando l'unità, partendo da una temperatura uniforme di 47°C viene sottoposta rispettivamente ad una portata di 2, 4 e 6 l/min di acqua fredda. I tempi più lunghi necessari per completare il raffreddamento del provino sono da attribuire alle prove in cui si è utilizzata una minore portata di acqua fredda. Raddoppiando la portata di HTF e quindi passando da 2 l/min a 4 l/min si sono ridotti i tempi di un 16,3 % mentre triplicando la portata a 6 l/min si sono ridotti i tempi di un 82,7%. Ancora una volta le diverse posizioni delle termocoppie indicano che il processo di raffreddamento è più veloce nella parte interna del campione, tuttavia, come nel caso precedente (portata costante e temperature variabili) la differenza di tempo rilevata dalle due serie di termocoppie (interne ed esterne) è relativamente bassa per effetto dell'aumento della conduttività termica ad opera della schiuma di alluminio. Senza alcun tipo di incentivazione termica si sarebbero registrate delle grandi differenze di tempo sicuramente non irrilevanti.

8.3 Andamento delle temperature puntuali nel provino

Il processo di carica di un generico accumulatore di calore coassiale a base di PCM riempito con sola paraffina pura è principalmente guidato dalla convezione naturale, la paraffina fusa assorbe il calore dall'HTF e come conseguenza diretta della variazione di densità inizia scorrere verso l'alto lungo l'interfaccia tubo-PCM. Il flusso favorisce la velocità di fusione nella parte superiore che, procedendo più velocemente rispetto alla parte inferiore, conduce alla formazione di un fronte di fusione a forma di imbuto. Il flusso convettivo che si viene formare è da attribuire in primo luogo alla condizione di galleggiabilità del PCM generato dalla differenza di densità e per secondo dal cambiamento di volume che si verifica durante il cambiamento di fase. Tuttavia, l'efficacia della convezione naturale diminuisce progressivamente con l'aumento della temperatura media del PCM, questo porta ad un lento processo di fusione della parte inferiore del campione (la parte superiore finisce con il surriscaldarsi ai danni della parte inferiore che non si scioglie). Alla fine del processo di fusione, quando la temperatura dei punti tende alla stabilità, è evidente l'istaurarsi di una certa stratificazione termica. La causa è da attribuire all'inevitabile dissipazione di calore che si verifica dalla superficie esterna ma principalmente dalla diretta conseguenza del fronte di fusione che si evolve dall'alto verso il basso. Di seguito viene presentato un grafico realizzato da Yang et al. (2016), ricavato dall'analisi di una prova simile a quelle condotte in laboratorio, con l'andamento della temperatura di una

paraffina pura durante il processo di carica [50]. Le nove termocoppie sono disposte a diversa distanza radiale su tre differenti piani.

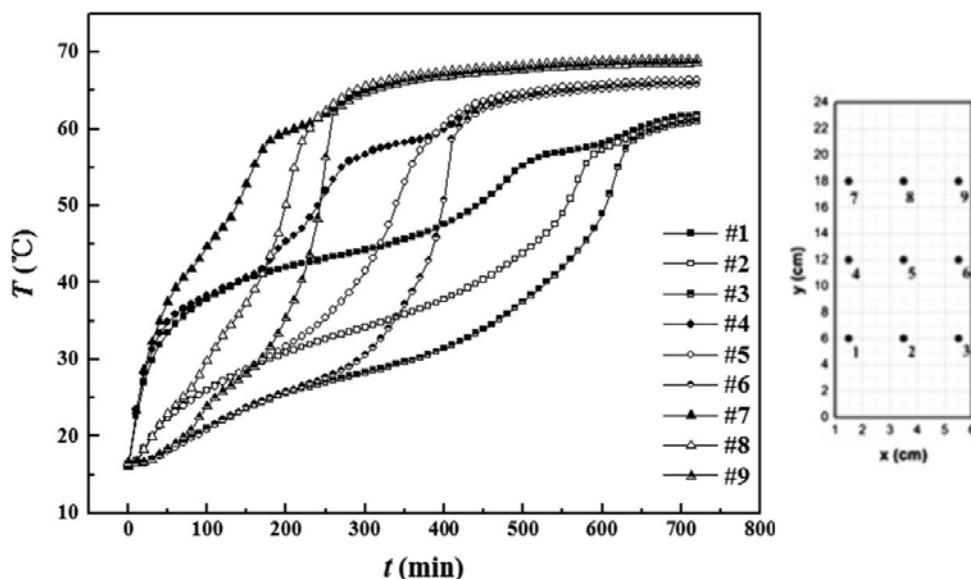


Fig. 8.5: Variazioni di temperatura per paraffina pura durante il processo di carica Yang et al. (2016) [50].

I grafici successivi mostrano l'andamento delle temperature dei punti interni del composto di schiuma paraffina-alluminio della prova in laboratorio, per analogia alle altre prove si riportano solamente i risultati del test condotto con una temperatura di HTF pari a 47 °C e ad una portata di 6 l/min. L'andamento della temperatura mostrato nei grafici è simile ma allo stesso tempo, per alcuni aspetti è molto diverso rispetto quello del campione di paraffina pura di Yang et al.; l'andamento delle temperature rilevato nei vari punti della prova sperimentale è quasi sincrono e la differenza maggiore non supera i 10°C, quando per alcuni istanti, lo stesso differenziale nella prova di Yang et al. raggiunge anche i 35°C.

Le temperature dei punti superiori raggiungono dei valori leggermente maggiori rispetto a quelli dei punti inferiori (direzione verticale) mentre la temperatura in prossimità dell'interfaccia tubo-paraffina è poco più alta rispetto a quella prossima alla parete esterna (direzione orizzontale), si possono perciò individuare due diversi gradienti di temperatura: il primo in direzione verticale e il secondo in direzione orizzontale. Tuttavia, anche se il profilo delle temperature è simile a quello del campione non incentivato, il campione composto è caratterizzato da una buona uniformità delle temperature, il risultato è da attribuire all'aumento del valore di conducibilità termica effettiva del composto che è una diretta conseguenza dell'incentivazione con la schiuma di alluminio. La schiuma metallica

sopprime il fenomeno della convezione termica e la sostituisce con il più efficace meccanismo della conduzione del calore.

I grafici seguenti sono relativi alla prova in laboratorio e permettono di confrontare l'andamento delle temperature nei punti diversi del provino, si ricordi che il fluido HTF scorre dal basso verso l'alto e che le termocoppie sono disposte dal basso verso l'alto in ordine crescente di numero.

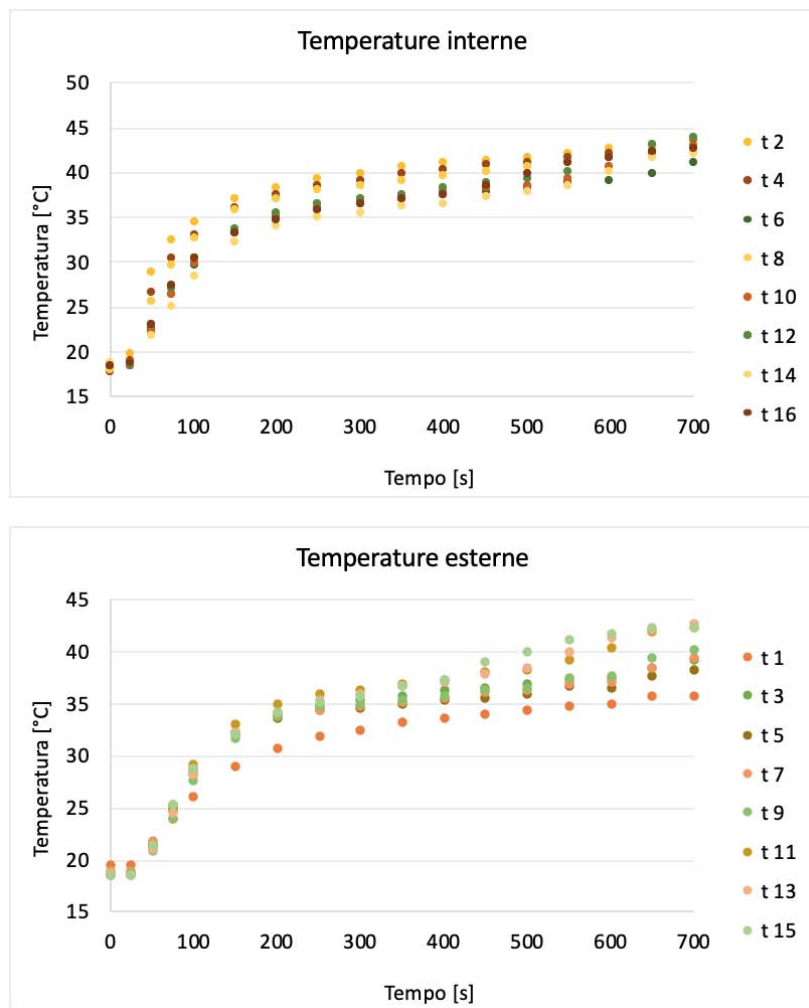


Fig. 8.6: Andamento delle temperature rilevate dalle singole termocoppie interne e esterne nel tempo durante la fase di carica, prova con HTF a 47 °C e portata 6 l/min (Fonte: elaborazione propria).

Dai grafici della fase di carica è evidente che il fenomeno della stratificazione della temperatura sussiste ancora anche all'interno del materiale composito anche se in misura abbondantemente ridotta rispetto al caso condotto con la paraffina pura della prova di Yang et al. (2016) [50].

Nella sezione interna, la differenza di temperatura si mantiene pressoché costante per tutta la fase di riscaldamento, non si può apprezzare alcuna apparente stratificazione di termica. Nella sezione esterna, il fenomeno della stratificazione risulta essere in parte più rilevante, ciò è da attribuire alle

dispersioni di calore che hanno luogo dalla parete esterna in plexiglass e parzialmente al fronte di fusione che si evolve comunque dall'alto verso il basso.

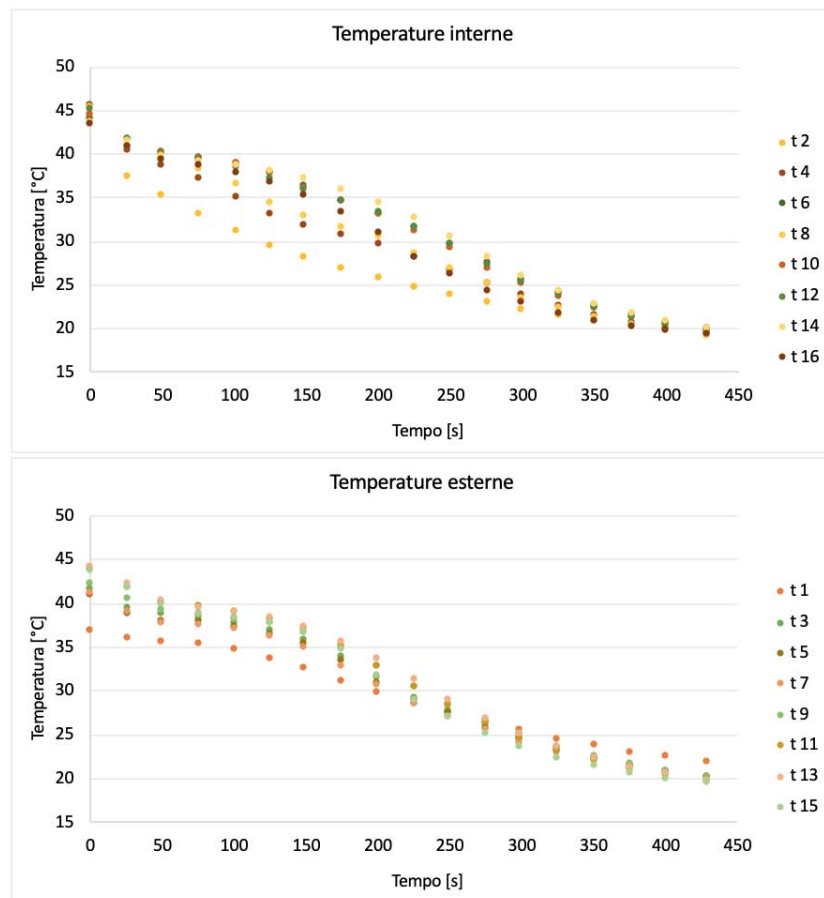


Fig.8.7: Andamento delle temperature rilevate dalle singole termocoppie interne e esterne nel tempo durante la fase di scarica, prova con HTF a 47 °C e portata 6 l/min (Fonte: elaborazione propria).

Anche durante la fase di scarica del campione è possibile osservare che il processo di solidificazione procede dall'interno verso l'esterno del tubo, in particolare i punti posizionati vicino all'interfaccia e nella posizione inferiore si raffreddano più velocemente rispetto ai complementari esterni. Tuttavia, verso la fine del processo di scarica le temperature tendono ad uniformarsi e non è possibile individuare alcuna apparente stratificazione termica. Anche per questo caso, la massima differenza di temperatura rilevata è comunque inferiore ai 10 °C.

8.4 Confronto con i modelli

I dati ricavati durante le prove di laboratorio sono stati utilizzati per implementare il modello sviluppato da Mallow et al. (2018) [65] e adottato anche da Diani e Campanale (2019) [56] che, riportando i risultati sperimentali in forma adimensionale, mira a generalizzare il fenomeno ricavando delle correlazioni di facile utilizzo per la stima del processo di cambiamento di fase (processo di fusione). La correlazione del modello precedentemente esposto si basa sull'analisi adimensionale delle principali proprietà termofisiche di un fittizio materiale composito costituito da PCM e da schiuma metallica, vengono dunque proposti tre numeri adimensionali:

- **Numero di Fourier** (Fo): caratterizza la conduzione del calore transitorio e viene identificato come il rapporto tra il trasporto diffusivo e l'accumulo di energia.
- **Numero di Stefan** (Ste): definisce il rapporto tra il calore sensibile e il calore latente
- **Temperatura adimensionale** (θ): che lega la temperatura di fusione del PCM con la temperatura iniziale del processo e con la temperatura della sorgente termica.

I dati presentati dal modello implementato da Diani e Campanale (2019) sono interpolati con la seguente relazione [56]:

$$\theta = 1.9073 \cdot (Fo \cdot Ste)^{-0.717}$$

Nel grafico seguente vengono riportati sia le prove (punti in grigio) che la legge di potere (linea grigia). Il modello spiega che elevati valori di $Fo \cdot Ste$ e basse temperature adimensionali corrispondono ad un basso flusso di calore che è associato a tempi più lunghi per fondere completamente il PCM e a temperature più basse della superficie a contatto con la sorgente termica. Al contrario, bassi valori di $Fo \cdot Ste$ ed elevate temperature adimensionali corrispondono ad un elevato flusso di calore che viene associato a tempi minori necessari a fondere completamente il PCM e al contempo a temperature più elevate della parete riscaldante.

Nello stesso grafico sono riportati con dei punti blu i risultati degli esperimenti condotti in laboratorio sul PCM incentivato con la schiuma di alluminio da 40 PPI e con porosità pari a 0,95. In particolare, si sono calcolati i tre numeri adimensionali per ciascuna delle 6 configurazioni realizzate attenendosi al metodo proposto dal modello di Diani e Campanale (2019) [56].

In un secondo momento, dall'analisi dei lavori presenti in letteratura è emerso che altri autori hanno condotto degli studi sul miglioramento delle prestazioni termofisiche di unità di accumulo termico a forma tuboidale basati su PCM e incentivati con schiume metalliche, per avere una maggiore numerosità campionaria si è deciso di calcolare anche per questi i tre numeri adimensionali e quindi di riportare i risultati nel medesimo grafico.

Righetti et al. (2020) [66], nello studio sperimentale condotto sul cambiamento di fase di una paraffina incorporata in una struttura periodica 3D, hanno raccolto i dati e li hanno utilizzati per convalidare una correlazione semi-empirica per la stima delle temperature di giunzione. Nella correlazione proposta è stato modificato il modello inizialmente sviluppato da Mallow et al. (2018) [65] e implementato anche da Diani e Campanale (2019) [56], l'equazione proposta per questo modello è la seguente:

$$\Theta = 0.31 \cdot (\text{Ste} \cdot \text{Fo})^{-0.69}$$

La correlazione è in grado di prevedere i dati sperimentali con una deviazione relativa media del -0,7%, una deviazione assoluta media del 7,0% e una deviazione standard del 8,1%. Nel grafico sono riportati in verde i valori delle singole prove mentre l'equazione è rappresentata dalla curva blu.

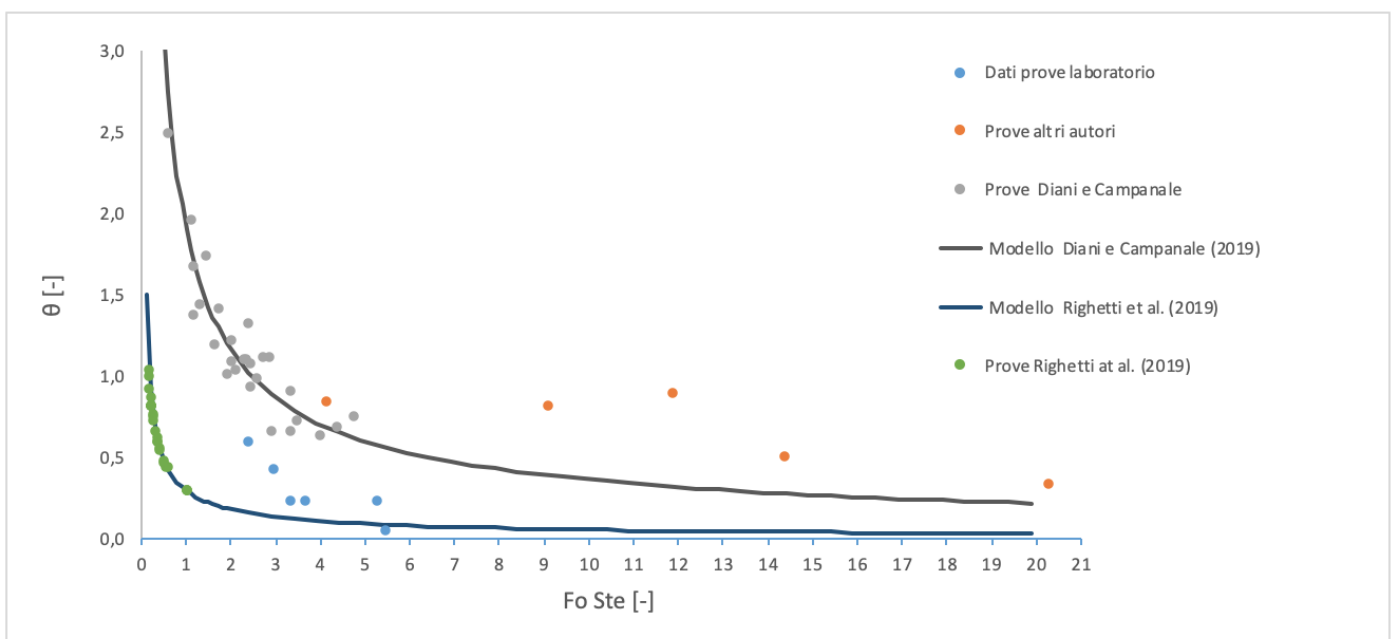


Fig. 8.8: Curve delle equazioni proposte dal modello di Diani e Campanale (2019) (linea grigia) e da Righetti et al. (2020) (linea blu). Punti in grigio, arancione, blu e verde relativi ai dati delle prove di Diani e

Campanale (2019), dati dei lavori di altri autori, prove di laboratorio e valori delle prove di Righetti et al. (2020) [56] [66];

Le prove realizzate in laboratorio (nel grafico i punti blu) sono sottoposte ad un minore flusso termico rispetto alle prove degli altri autori e per questa ragione impiegano più tempo per completare il processo di fusione.

Dai grafici emerge che le correlazioni sono in grado di descrivere con buona precisione l'andamento dei dati dalle prove con caratteristiche simili a quelle utilizzate per ricavare le relazioni e che invece risulta più complesso applicarle alle prove caratterizzate da condizioni più distanti. La correlazione semi-empirica proposta dal modello di Diani e Campanale (2019) [56] si basa su delle prove sperimentali aventi dei numeri di $Fo \cdot Ste$ compresi fra 1 e 6 e riesce a prevedere con buona accuratezza solamente le prove con condizioni simili a quelle utilizzate per realizzare il modello. Lo stesso discorso vale per la correlazione proposta da Righetti et al. (2020) [66] che è in grado di prevedere con notevole precisione i dati sperimentali ricavati dallo studio condotto sulla paraffina incorporata in una struttura 3D con numero di $Fo \cdot Ste$ compreso fra 0 e 1. Le prove "degli altri autori" sembrerebbero adattarsi piuttosto bene all'andamento del grafico proposto da Diani e Campanale (2019) [56] anche se i valori di $Fo \cdot Ste$ tendono ad essere notevolmente maggiori rispetto a quelli tipici del modello di partenza.

Le prove realizzate in laboratorio si posizionano in una regione del grafico situata approssimativamente fra le curve dei due modelli, le condizioni di lavoro sono molte diverse e purtroppo la numerosità dei dati necessari alla realizzazione di un modello specifico per questo tipo di prove è insufficiente, tuttavia anche se i due modelli sono stati implementati con dati ricavati da prove realizzate con condizioni differenti, riescono comunque a fornire un'valida idea di partenza sul posizionamento dei valori dei punti.

In un momento successivo si è modificata la procedura per il calcolo dei numeri adimensionali proposta da Diani e Campanale (2019) [56], in particolare si propone di sostituire il calcolo proposto da Wang et al. (2015) all'equazione semplificata che eguaglia il valore della conduttività termica effettiva a $0,33 \cdot k_{solid} \cdot (1 - \varepsilon)$ poiché ritenuta molto approssimativa.

I punti ricalcolati sono stati inseriti nuovamente nel grafico contenente le curve del modello di Righetti et al. (2020) e del modello di Diani e Campanale (2019), il risultato è presentato di seguito [66] [56].

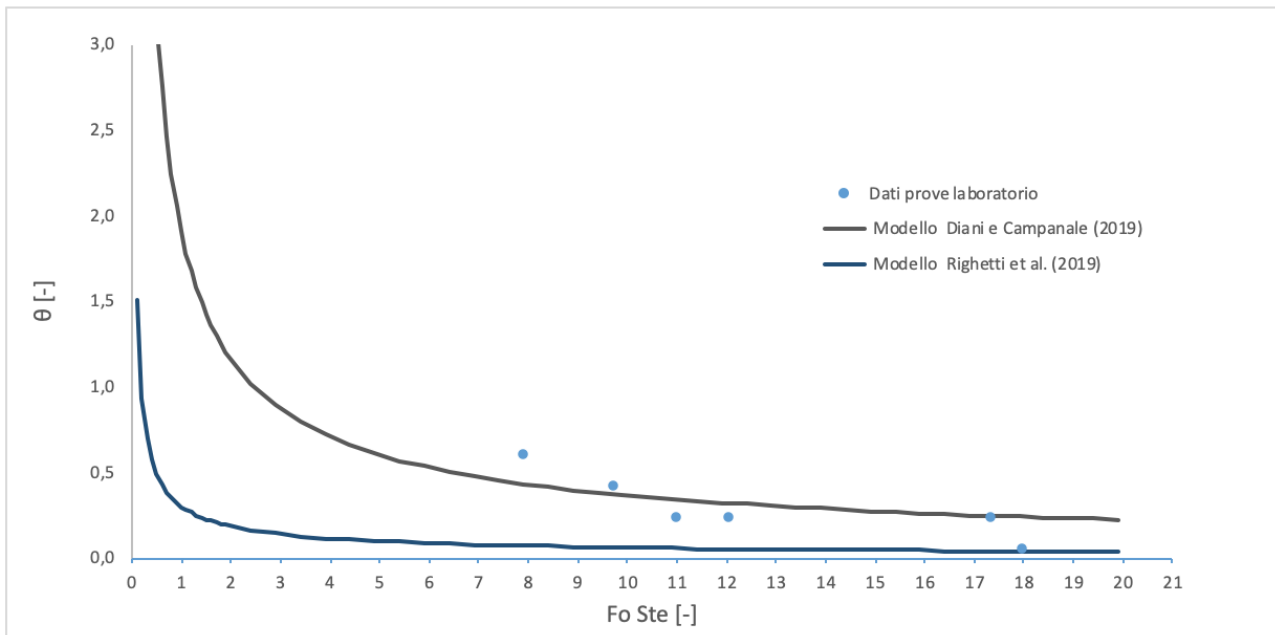


Fig. 8.9: Curve delle equazioni proposte dal modello di Diani e Campanale (linea grigia) e da Righetti et al. (linea blu), i punti in blu sono relativi ai dati della prova sperimentale calcolati con il nuovo modello di calcolo [56] [66].

Il nuovo modello permette di far traslare i punti delle prove del laboratorio verso la parte destra del grafico, i nuovi valori calcolati presentano maggiori valori del prodotto fra i numeri adimensionali Fo e Ste (compresi fra 8 e 18) e basse temperature adimensionali. I bassi valori di θ associati agli alti valori di $Fo \cdot Ste$ corrispondono ad un basso flusso di calore e dunque ad un processo di fusione la cui fine si protrae più avanti nel tempo. I punti ricalcolati sono disposti in una regione compresa fra le due curve dei precedenti modelli e anche se la numerosità campionaria è bassa sono in grado di rivelare che l'andamento della possibile curva di modello possa avere un andamento simile a quella degli altri modelli preesistenti.

9 CONCLUSIONI

Il lavoro di tesi proposto è stato condotto con l'obiettivo primario di studiare gli effetti sull'incentivazione di un accumulatore di calore a base di PCM per mezzo dell'inserimento di una schiuma metallica in alluminio.

Il percorso si è svolto per diversi gradi, una scelta necessaria per analizzare i lavori presenti nella letteratura ma anche per introdurre il PCM stesso: quest'ultimo, essendo un materiale innovativo, è stato presentato sia dal punto di vista delle proprietà termiche quali la conducibilità termica e il calore latente di fusione ma anche dal punto di vista delle numerose possibili applicazioni nel campo di utilizzo quotidiano.

Successivamente si è passati alla realizzazione dell'impianto sperimentale indispensabile per testare i diversi campioni di PCM e dotato dell'adeguata strumentazione per il monitoraggio e la regolazione del processo.

Dalle prove è emerso che le prestazioni dei processi di carica e di scarica beneficiano ampiamente dell'inserimento della schiuma metallica nel PCM e si ritiene che questa possa essere una corretta strategia da utilizzare per i futuri prossimi lavori.

Confrontando i dati reali forniti dalle prove sperimentali con i modelli proposti dagli altri autori presenti in letteratura è possibile affermare che, anche se la numerosità campionaria non è elevata, l'andamento della possibile curva del modello possa essere in buona parte simile alle correlazioni proposte dagli altri autori.

10 BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- [1] EIA, «eia.gov,» 24 Settembre 2019. [Online]. Available: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>.
- [2] L. Mattarolo, C. Bonacina e A. Cavallini, *Trasmissione del calore*, Padova: CLEUP, 2014.
- [3] «chimica-online.it,» [Online]. Available: chimica-online.it/download/tabella-calori-specifici.htm. [Consultato il giorno 03 2020].
- [4] Treccani, «treccani.it,» [Online]. Available: treccani.it/vocabolario/latente/. [Consultato il giorno 03 2020].
- [5] chimica-online, «chimica-online.it,» [Online]. Available: chimica-online.it/download/calore_latente_fusione_vaporizzazione.htm. [Consultato il giorno 03 2020].
- [6] A. S. Fleischer, *Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials Fundamentals and Applications*, Minneapolis, MN, USA: Springer, 2015.
- [7] unife, «Materiali isolanti,» 25 10 2018. [Online]. Available: www.unife.it/architettura/lm.architettura.
- [8] ASSOEMAN, «assoeman,» 28 05 2018. [Online]. Available: assoeman.it/2018/05/strumenti-di-misura-della-temperatura/. [Consultato il giorno 03 2020].
- [9] chimica-online, «chimica-online.it,» [Online]. Available: chimica-online.it/fisica/effetto-seebeck.htm. [Consultato il giorno 03 2020].
- [10] istitutobartolo, «istitutobartolo.it,» [Online]. Available: istitutobartolo.it/public/didattica/6_termocoppie.pdf. [Consultato il giorno 03 2020].
- [11] m. s.r.l., «moncavi.it,» 2020. [Online]. Available: moncavi.it/catalogo@20moncavi.pdf. [Consultato il giorno 04 2020].
- [12] Tersid, «Tersid spa,» [Online]. Available: www.tersi.it. [Consultato il giorno 04 2020].
- [13] ICAX, «ICAX Interseasonal Heat Transfer,» [Online]. Available: icax.co.uk/Energy_Recycling.html. [Consultato il giorno 04 2020].
- [14] R. A. Robinson, «Moore's LAW: Predictor and Driver of the Silicon Era,» *World Neurosurgery*, vol. 78, n. 5, pp. 399-403, 2012.
- [15] J. N. Randall, J. H. Owen, E. Fuchs, J. Lake, J. R. V. Ehr, J. Ballard e E. Henriksen, «Digital atomic scale fabrication an inverse Moore's Law - A path to atomically precise manufacturing,» *Micro and Nano Engineering*, vol. 1, pp. 1-14, 2018.
- [16] P. D. J. YK, «Application of phase change materials to thermal control of electronic modules: a computational study,» *J. Electron. Packag*, pp. 119:40-50, 1997.
- [17] A. Magrini, G. Lentini, S. Cuman, A. Bodrato e L. Marengo, «From nearly zero energy buildings (NZEB) to positive energy buildings (PEB): The next challenge - The most recent European trends with some notes on the energy analysis of a forerunner PEB example,» *Developments in the Built Environment*, vol. 3, 2020.
- [18] B. up, «BUILD UP,» [Online]. Available: buildup.eu.
- [19] Z. H, X. Q., Z. Z, Z. J, S. Y, S. L, X. F e S. Y, «Preparation and thermal performance of gypsum board incorporated with microencapsulated phase change materials for thermal regulation.,» *Sol Energy Mater Sol Cells*, pp. 102:93-102, 2012.
- [20] A. Ak, L. C, H. D, B. D e F. D, «Investigation of the thermal performance of a passive solar test room with wall latent heat storage,» *Build Environ*, pp. 32:405-410, 2019.
- [21] Y. H, L. J e K. E, «Effects of the number and position of phase change material treated fabrics on the thermo-regulating properties,» *Text Res J*, pp. 83:671-682, 2013.

- [22] A. Nejman, M. Cieslak, B. Gajdzicki, B. Goetzendorf-Grabowska e A. Karaszewska, «Methods of PCM microcapsules application and the thermal properties of modied knitted fabric,» *Thermochimica Acta*, vol. 589, pp. 158-163, 2014.
- [23] A. P. Gonzalo, A. P. Marugan e F. P. G. Marquez, «A review of the application performances of concentrated solar power systems,» *Applied Energy*, vol. 255, 2019.
- [24] R. CW, B. TL e F. A, «Economic evaluation of latent heat thermal energy storage using embedded thermosyphons for concentrating solar power applications,» *Sol Energy* , pp. 85:2461-2473, 2011.
- [25] H. Huang, Y. Xiao, J. Lin, T. Zhou, Y. Liu e Q. Zhao, «Improvement of the efficiency of solar thermal energy storage systems by cascading a PCM unit whit a water tank,» *Journal of Cleaner Production* , vol. 245, 2020.
- [26] Deng, Jie, s. Furbo, Kong, Weiqiang e J. Fan, «Thermal performance assessment and improvement of a solar domestic hot water tank with PCM in the mantle,» *Energy and Buildings*, vol. 172, pp. 10-21, 2018.
- [27] Z. Bayern, «researchgate,» [Online]. Available: www.researchgate.net/figure/classes-of-existing-PCMs-graph_ZAE-Bayern_fig3_335258752. [Consultato il giorno 03 2020].
- [28] A. N. Keshteli e M. Sheikholeslami, «Nanoparticle enhanced PCM applications for intensification of thermal performance in building: A review,» *Journla of Molecular Liquids*, vol. 274, pp. 516-533, 2019.
- [29] B. Zalba, J. M. Marin, I. F. Cabeza e H. Mehling, «Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysus and applications,» *Applied Thermal Engineering* , vol. 23, n. 3, pp. 251-283, 2003.
- [30] K. M e M. M, «Solar energy storage using PCMs,» *Renew Sustain Energy*, pp. 1913-1965, 2007.
- [31] wikipedia, 12 10 2019. [Online]. Available: it.wikipedia.org/wiki/nitrato_di_potassio. [Consultato il giorno 03 2020].
- [32] Indiamart, «Indiamart,» 2016. [Online]. Available: indiamart.com/proddetail/magnesium-chloride-hexahydrate-21799589473.html. [Consultato il giorno 03 2020].
- [33] G. H, L. H, M. S e L. J, «Low mwltng point liquid metals as a new class of phase change material: an emerging energy frontier.,» *Renew Sustain Energy*, n. 21, pp. 331-346, 2013.
- [34] D. d. S. Fische, «Treccani,» 1996. [Online]. Available: Treccani.it/enciclopedia/eutettico. [Consultato il giorno 03 2020].
- [35] V. Loconsolo, «INFOBUILDENERGIA,» [Online]. Available: asiatravelguide.us. [Consultato il giorno 03 2020].
- [36] O. K. Yagci, M. Avci e O. Aydin, «Melting and solidification of PCM in a tube-in-shell unit: Effect of fin edge lengths' ratio,» *Journal of Energy Storage* , vol. 24, 2019.
- [37] Tauseef-ur-Rehman e H. M. Ali, «Experimental study on the thermal behavior of RT-35HC paraffin within copper and Iron_Nickel open cell foams: Energy storage for thermal management of electronics,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 146, 2020.
- [38] B. V. S. Dinesh e A. Bhattacharya, «Comparison of energy absorpion characteristics of PCM-metal foam systems with different pore size distributions,» *Journal of Energy*, vol. 28, 2020.
- [39] C. Zhao, M. Opolot, M. Liu, F. Bruno, S. Mancin e K. Hooman, «Numerical study of melting performance enhancement for PCM in an annular enclosure with internal-external fins and metal foams,» *International Journal of Heat and Mass Transfer* , vol. 150, 2020.
- [40] Warzoha, «Enfineering interfaces in carbon nanostructured mats for the creation of energy efficient thermal interface materials,» *Carbon* , vol. 61, pp. 441-457, 2013.

- [41] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, f. Miao e C. N. Lau, «Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene,» *ACS Publications*, vol. 8, n. 3, pp. 902-907, 2008.
- [42] Ergaerospace, «ERG materials & aerospace,» [Online]. Available: Ergaerospace.com . [Consultato il giorno 03 2020].
- [43] S. Mancin, A. Diani, L. Doretto, K. Hooman e L. Rossetto, «Experimental analysis of phase change phenomenon of paraffin waxes embedded in copper foams,» *International Journal of Thermal Sciences* , vol. 90, pp. 79-89, 2015.
- [44] L. J. Gibson e M. F. Ashby, *Cellular solids Structure and properties - Second edition*, Cambridge : Cambridge university press, 1997.
- [45] S. Mancin, C. Zilio, A. Cavallini e L. Rossetto, «Heat transfer during air flow in alluminium foams,» *International Journal of Heat and Mass Transfer* , vol. 53, n. 21-22, pp. 4976-4984, 2010.
- [46] P. D. Jaeger, C.T'Joen, H. Huisseune, B.Ameel, S. schamphelire e M. Paepe, «Assessing the influence of four bonding methods on the thermal contact resistance of open-cell aluminum foam,» *International Journal of Heat and Mass Transfer* , vol. 55, n. 21-22, pp. 6200-6210, 2012.
- [47] Endress, «endress.com,» [Online]. Available: it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo/Misura-di-portata. [Consultato il giorno 04 2020].
- [48] Rubitherm, «Rubitherm.eu,» 2018. [Online]. Available: rubitherm.eu/media/products/datasheets/Techdata_-RT42_EN_06082018.PDF. [Consultato il giorno 04 2020].
- [49] M. Esapour, A. Hamzehnezhad, A. A. R. Danzi e M. Jourabian, «Melting and solidification of PCM embedded in porous metal foam in horizontal multi-tube heat storage system,» *Energy Conversion and Management*, vol. 171, pp. 398-410, 2018.
- [50] J. Yang, L. Yang, C. Xu e X. Du, «Experimental study on enhancement of thermal energy storage with phase-change material,» *Applied Energy* , vol. 169, pp. 164-176, 2016.
- [51] Z. Deng, X. Liu, C. Zhang, Y. Huang e Y. Chen, «Melting behaviors of PCM in porous metal foam characterized by fractal geometry,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 113, pp. 1031-1042, 2017.
- [52] J. M. Mahdi e E. C. Nsofor, «Multiple-segment metal foam application in the shell-and-tube PCM thermal energy storage system,» *Journal of Energy Storage*, vol. 20, pp. 529-541, 2018.
- [53] Y. Tao, Y. You e Y.L.lui, «Lattice Boltzmann simulation on phase change heat transfer in metal foams/paraffin composite phase change material,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 93, pp. 476-485, 2016.
- [54] S. Mancin, A. Diani, L. Doretto, K. Hooman e L. Rossetto, «Experimental analysis of phase change phenomenon of paraffin waxes embedded in copper foams,» *International Journal of Thermal Science*, vol. 90, pp. 79-89, 2015.
- [55] G. Righetti, R. Lazzarin, M. Noro e S. Mancin, «Phase change materials embedded in porous matrices for hybrid thermal energy storages: Experimental results and modeling,» *International Journal of Refrigeration* , vol. 106, pp. 266-277, 2019.
- [56] A. Diani e M. Campanale, «Transient melting of paraffin waxes embedded in alluminium foams: Experimental results and modeling,» *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 144, pp. 119-128, 2019.
- [57] S. Thapa, S. Chukwu, a. Khaliq e L. Weiss, «Fabrication and analysis of small-scale thermal energy storage with conductivity enhancement,» *Energy Conversion and Management* , vol. 79, pp. 161-170, 79.

- [58] J. M. Mahdi e E. C. Nsofor, «Multiple-segment metal foam application in the shell-and-tube PCM thermal energy storage system,» *Journal of Energy Storage* , vol. 20, pp. 529-541, 2018.
- [59] X. Yang, J. Yu, Z. Guo, L. Jin e Y.-L. He, «Role of porous metal foam on the heat transfer enhancement for a thermal energy storage tube,» *Applied Energy* , vol. 239, pp. 142-156, 2019.
- [60] D. S. Mehta, K. Solanki, M. K. Rathod e J. Banerjee, «Influence of orientation on thermal performance of shell and tube latent heat storage unit,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 157, p. 113719, 2019.
- [61] Z. Guo, q. Bai, J. Hou, X. Yang, Y. Liu e Y. Sun, «Experimental investigation on the melting behavior of phase change materials in open-cell metal foams in an inclined rectangular enclosure,» *Energy Procedia* , vol. 152, pp. 215-220, 2018.
- [62] R. Baby e C. Balaji, «Experimental investigations on thermal performance enhancement and effect of orientation on porous matrix filled PCM based heat sink,» *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 46, pp. 27-30, 2013.
- [63] Y. Tian e C. Y. Zhao, «A numerical investigation of heat transfer in phase change materials (PCMs) embedded in porous metals,» *Energy*, vol. 36, n. 9, pp. 5539-5546, 2011.
- [64] W. Changhong, Z. Zhang, L. Jia e L. Yang, «Paraffin and paraffin/aluminum foam composite phase change material heat storage experimental study based on thermal management of Li-ion battery,» *Renewable Energy*, vol. 96, n. Part A, pp. 960-965, 2016.
- [65] A. Mallow, O. Abdelaziz e S. Graham, «Thermal charging performance of enhanced phase change material composites for thermal battery design,» *International Journal of Thermal Science*, vol. 127, pp. 19-28, 2018.
- [66] G. Righetti, G. Savio, R. Meneghello, L. Doretto e S. Mancin, «Experimental study of phase change material (PCM) embedded in 3D periodic structures realized via additive manufacturing,» *International Journal of Thermal Science*, vol. 153, p. 106376, 2020.