ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ENERGETICA

TESI DI LAUREA

in Sistemi Energetici Avanzati e Cogenerazione - M

STUDIO DI UN GRUPPO FRIGORIFERO BASATO SULL'EFFETTO MAGNETOCALORICO

CANDIDATO: Francesco Guglielmo RELATORE: Chiar.mo Prof. Michele Bianchi

CORRELATORI: Chiar.mo Prof. Francesco Melino Ing. Jessica Rosati

Anno Accademico 2015/2016

Sessione III

Indice

Introduzione	1
1. Tecnologie di refrigerazione convenzionali	2
1.1 Gruppi frigoriferi a compressione	3
1.2 Gruppi frigoriferi ad assorbimento	7
1.2.1 Ciclo ad ammoniaca	9
1.3 Fluidi frigoriferi e loro impatto ambientale	13
2. Tecnologia di refrigerazione magnetica	17
2.1 Principio fisico	18
2.1.1 Analisi dei potenziali termodinamici	21
2.1.2 Transizione di fase del primo e secondo ordine	24
2.1.3 Influenza della temperatura	27
2.2 Materiali utilizzati	28
2.3 Cicli termodinamici dei sistemi di refrigerazione magnetica	31
	2.5
3. Stato dell'arte dei dispositivi realizzati	36
3.1 Classificazione dei refrigeratori magnetici	36
3.2 Panoramica dei prototipi realizzati	46

4. Progettazione dell'unità di scambio termico	66
4.1 Ipotesi di studio	69
4.2 Soluzioni tecniche ipotizzate	72
4.3 Assieme del sistema	104
4.4 Approccio alla simulazione Computational Fluid Dynamics	107
4.4.1 COMSOL Multiphysics®	107
4.4.2 Simulazione del problema fisico	108

Conclusioni	113
Bibliografia	115
Dionografia	115

Introduzione

La refrigerazione magnetica ha subito, negli ultimi anni, un crescente interesse da parte della comunità scientifica internazionale, ed è quindi oggetto di numerose attività di ricerca nel campo della tecnologia del freddo. Il motivo di questo scenario, è da ricercarsi nella valida opportunità che questa tecnologia offre rispetto ai sistemi tradizionali. Essa infatti, supportata anche dalle regolamentazioni in materia di impatto ambientale dei fluidi frigoriferi, si propone come una interessante alternativa nel campo della refrigerazione.

Alla luce di queste considerazioni, questa tesi si propone di studiare e proporre un prototipo di sistema refrigerante di piccole dimensioni, che riesca a sfruttare il principio dell'effetto magnetocalorico, e che possa essere prodotto e commercializzato su larga scala. In modo particolare, all'interno del Capitolo 1, è illustrata un'analisi delle tecnologie di refrigerazione tradizionali (quali i gruppi frigoriferi a compressione e ad assorbimento), assieme ad una valutazione delle problematiche di impatto ambientale relative ai fluidi refrigeranti. Sussegue poi una fase di ricerca bibliografica con particolare riferimento all'area disciplinare in oggetto. Questo ha contribuito alla stesura del Capitolo 2, incentrato sulla tecnologia di refrigerazione magnetica. In modo specifico, all'interno di questo capitolo, è stato descritto il principio fisico dell'effetto magnetocalorico, i materiali utilizzati per la produzione dei sistemi di refrigerazione magnetica e i relativi cicli termodinamici. All'interno del Capitolo 3, è stata introdotta in maniera schematica la classificazione dei sistemi refrigeranti che sfruttano l'effetto magnetocalorico. Ciò risulta molto importante al fine di una più facile comprensione della descrizione di alcuni, tra i principali prototipi realizzati ad oggi, dai diversi gruppi di scienziati e ricercatori. L'attività centrale di questa tesi, è da ricercarsi all'interno del Capitolo 4, frutto dell'attività di studio e di progettazione dell'unità di scambio termico. Partendo dalle ipotesi iniziali del progetto, sono state avanzate sei diverse soluzioni tecniche e/o realizzative dell'elemento scambiatore attivo in gadolinio (Gd) e, sviluppati i tools di calcolo delle geometrie degli stessi. In seguito è stato realizzato un disegno dell'assieme del sistema refrigerante, punto di partenza per una fase successiva di prototipizzazione. Infine è stata eseguita una modellazione su piattaforma CFD della fisica di scambio termico all'interno dell'unità.

1. Tecnologie di refrigerazione convenzionali

La refrigerazione è da sempre stato un settore molto importante e strategico per la società moderna. Infatti, fin dai primi del '900, la ricerca e lo sviluppo industriale hanno portato alla produzione delle prime macchine frigorifere a compressione per uso domestico. Successivamente, con l'avvento di nuovi e rivoluzionari fluidi refrigeranti (meglio noti come CFC, clorofluorocarburi), unitamente alle tematiche energetiche e di impatto ambientale, questi sistemi sono sempre stati oggetto di grande interesse da parte della comunità scientifica.

"Refrigeration is the process of removing heat from an enclosed volume or from a substance, to elsewhere for the primary purpose of lowering the temperature of the enclosed space or substance and then maintaining that lower temperature."

[Lawrence, J.N., 2003, Refrigeration fundamentals throughout history: Methods Used to Obtain Colder Temperatures, and Principles Governing Them, A literature Seminar, The University of Alabama]

I gruppi frigoriferi fanno parte della famiglia dei sistemi energetici il cui effetto utile non è la produzione di lavoro, ma la sottrazione di calore da un ambiente a bassa temperatura affinché venga ceduto ad un ambiente ad alta temperatura. Le soluzioni che portano al raggiungimento di questo effetto possono essere: l'utilizzo del lavoro meccanico di uno o più compressori (ciclo frigorifero a compressione) oppure, lo sfruttamento di una sorgente termica ad elevata temperatura attraverso un processo fisico-chimico (ciclo frigorifero ad assorbimento).

Nel paragrafo successivo verranno descritti brevemente i gruppi frigoriferi a compressione e ad assorbimento, soffermandosi sulle grandezze fisiche di interesse, bilanci energetici e sui cicli termodinamici, i quali saranno poi punti di riferimento anche per le tecnologie di refrigerazione magnetica.

1.1 Gruppi frigoriferi a compressione

I gruppi frigoriferi a compressione sono costituiti da una serie di componenti che, combinati tra loro, hanno lo scopo di ottenere un ciclo termodinamico ben definito. Ciò consente al fluido di assumere ciclicamente determinati stati fisici. È necessario quindi, prestare particolare attenzione alle trasformazioni termodinamiche del fluido stesso. La produzione del freddo in questo caso sfrutta un fenomeno endotermico; l'asportazione di calore viene garantita dal cambiamento di fase durante la vaporizzazione del liquido. I più comuni sistemi frigoriferi sfruttano il ciclo termodinamico di compressione ed espansione del gas (Figura 1.1). All'interno dello scambiatore E, il fluido sottrae calore all'ambiente da raffreddare passando dallo stato di liquido saturo (A) allo stato di vapore saturo (B) con titolo minore di 1. Il compressore (C) trascinato dal motore (M) aspira il vapore saturo secco (per non danneggiare il compressore) dal separatore di liquido (S), lo comprime e lo invia al condensatore (K), dove cede calore all'acqua di raffreddamento passando allo stato di liquido saturo (titolo zero). Il fluido poi viene ulteriormente sottoraffreddato passando attraverso lo scambiatore (SR), ed infine inviato al corpo separatore dopo essere stato laminato dalla valvola V₁.



Figura 1.1: Ciclo termodinamico convenzionale di compressione ed espansione del fluido refrigerante, G.Negri Di Montenegro et al., 2009

In Figura 1.2 è riportato il diagramma entalpico qualitativo con i punti che rappresentano gli stati fisici più significativi del ciclo.

Lo scopo dello scambiatore di sotto raffreddamento (SR) è quello di aumentare la quantità di calore sottratta al sistema vaporizzatore; in questo modo infatti la differenza di entalpia risulta essere $(h_5 - h_4) > (h_5 - h_{4'})$. Lo scambio termico viene garantito dal fatto che la temperatura di condensazione del fluido frigorifero T_k, è maggiore della T_{amb.} verso cui si riversa calore. Mentre la temperatura di vaporizzazione del fluido T_v deve essere minore della temperatura dell'ambiente da raffreddare, da cui il calore viene prelevato.



Figura 1.2: Diagramma entalpico del ciclo frigorifero a compressione, G. Negri Di Montenegro et al., 2009

Si analizzano ora le equazioni di bilancio energetico del sistema. La potenza termica assorbita dall'ambiente da raffreddare (Q_F) viene definita come:

$$Q_F = \dot{m}_{FC}(h_B - h_A) \tag{1.1}$$

Dove \dot{m}_{FC} indica la portata in massa del fluido che alimenta il circuito refrigerante mentre $(h_B - h_A)$ esprime la differenza di entalpia tra l'ingresso e l'uscita dello scambiatore posto nell'ambiente da raffreddare.

Al corpo separatore (S), si ha quindi il seguente bilancio:

$$\dot{m}_{FC}(h_B - h_A) = \dot{m}_F(h_5 - h_4) \tag{1.2}$$

dove, con \dot{m}_F viene indicata la portata di fluido che circola all'interno del sistema, mentre con $(h_5 - h_4)$ viene indicata la differenza di entalpia del fluido tra ingresso e uscita del corpo separatore (S).

Successivamente dall'equazione (1.1) e dal bilancio (1.2), si ha:

$$Q_F = \dot{m}_F (h_5 - h_4) \tag{1.3}$$

La potenza complessiva spesa dal compressore (P_C) risulta invece:

$$P_{C} = \frac{\dot{m}_{F}(h_{1} - h_{5})}{\eta_{mC}} \tag{1.4}$$

dove η_{mC} , viene definito come il rendimento meccanico del compressore. Il coefficiente di effetto frigorifero *EER* (*Energy Efficiency Ratio*) è dato dall'espressione:

$$EER = \frac{Q_F}{P_C} \tag{1.5}$$

Se si definisce il rendimento isoentropico del compressore (η_{iC}) come:

$$\eta_{iC} = \frac{(h_{1is} - h_5)}{(h_1 - h_5)} \tag{1.6}$$

dove con h_{1is} viene indicato il valore di entalpia che il fluido acquisisce se la compressione avviene senza irreversibilità. Tenendo in considerazione le Eq.s 1.3 e 1.4 assieme alla definizione di rendimento isoentropico (espresso dalla 1.6), il coefficiente di effetto frigorifero (*EER*) diventa:

$$EER = \frac{(h_5 - h_4)}{(h_{1is} - h_5)} \eta_{iC} \eta_{mC}$$
(1.7)

I valori di EER, generalmente, sono maggiori di 1.

Infine, attraverso il seguente bilancio, è possibile calcolare la portata di acqua (\dot{m}_{H2O}) necessaria per alimentare il condensatore (K) del sistema:

$$\dot{m}_{H20}c_{pl}(T_U - T_l) = \dot{m}_F(h_1 - h_3) \tag{1.8}$$

dove c_{pl} indica il calore specifico a pressione costante e, $(T_U - T_I)$ indica il salto termico che subisce l'acqua tra la sezione di ingresso e quella di uscita del condensatore (K).

1.2 Gruppi frigoriferi ad assorbimento

Lo sviluppo dei sistemi energetici di tipo cogenerativo ha rinnovato l'interesse verso l'utilizzo di macchine frigorifere ad assorbimento, soprattutto in ambito industriale. Sfruttando il cascame termico del sistema che opera in cogenerazione, è possibile infatti, riuscire a far operare un impianto di questo tipo. Mentre nei sistemi frigoriferi a compressione, la potenza Q_F (potenza termica sottratta alla sorgente fredda) viene compiuta alle spese della potenza meccanica utilizzata per trascinare il compressore, nei sistemi ad assorbimento la produzione del freddo viene garantita dalla potenza termica introdotta. Nei cicli ad assorbimento la spesa meccanica per il trascinamento della pompa di circolazione del fluido risulta infatti trascurabile. Nella Figura 1.3, riportata di seguito, è possibile osservare un layout tipo del ciclo ad assorbimento. In questo caso il compito svolto dal compressore (nel ciclo tradizionale a compressione) viene realizzato dall'assorbitore e il desorbitore, che hanno la funzione quindi di innalzare la pressione del fluido.



Figura 1.3: Layout tipo di un impianto frigorifero ad assorbimento, G. Negri Di Montenegro et al, 2009

Ciò è garantito alle spese della potenza termica introdotta nel ciclo Q_i . Questi impianti richiedono la presenza di una sorgente calda, poiché la potenza Q_i deve essere introdotta ad una temperatura che è maggiore di quella ambiente. I dati tecnici di potenza e temperatura sono inoltre legati alla tipologia dell'impianto stesso. Il coefficiente di prestazione (*EER*) per impianti di questo tipo risulta essere quindi:

$$EER = \frac{Q_F}{Q_i} \tag{1.9}$$

Altra caratteristica di questi sistemi, che li differenzia da quelli a compressione, è il fluido refrigerante. Esso in realtà è costituito da una miscela di due fluidi che, nelle tipologie più diffuse, risultano essere ammoniaca e/o acqua e acqua e/o bromuro di litio. Nel primo caso è l'ammoniaca a svolgere la funzione di fluido frigorifero, mentre nel gruppo a H₂O-BrLi è l'acqua il fluido a cui è affidato il compito di sottrarre calore all'ambiente da raffreddare.

Generalmente, nei sistemi che vengono commercializzati, il ciclo a bromuro di litio utilizza come sorgente termica acqua ad una temperatura che varia tra i 90 e i 130°C a seconda delle dimensioni dell'assorbitore (maggiore è la temperatura e minori sono le dimensioni) ottenendo, come effetto frigorifero, acqua fredda a circa 7°C e, come prestazioni, un *EER* con valori di 0,75÷0,70. Nei casi di refrigerazione spinta (fino a -20°C) è necessario utilizzare impianti ad ammoniaca, che hanno di contro, un elevato costo dell'assorbitore. L'utilizzo di NH₃ è motivato dal suo basso costo ed alta reperibilità sul mercato, di contro non viene utilizzato in ambito domestico per via della sua elevata tossicità e moderata infiammabilità.

1.2.1 Ciclo ad ammoniaca

In Figura 1.4 è illustrato un gruppo frigorifero ad assorbimento che utilizza ammoniaca. Come si può notare in questo schema, rispetto ad una macchina frigorifera tradizionale a compressione, il compressore è sostituito da una serie di elementi che svolgono in definitiva lo stesso compito. Si trova poi la presenza di un condensatore (*K*) al quale arriva l'ammoniaca allo stato di vapore saturo ad alta pressione (punto N_1 di Figura 1.5) e nel quale tale vapore condensa (punto N_2). A valle del condensatore è disposto uno scambiatore (*SR*) che sottoraffredda la condensa fino al punto N_3 . Nel passaggio attraverso il condensatore e lo scambiatore (*SR*), il fluido con portata in massa pari a \dot{m}_{NH3} , cede all'esterno una potenza termica pari a Q_{SK} grazie al salto entalpico ($h_{N1} - h_{N3}$):

$$Q_{SK} = \dot{m}_{NH3}(h_{N1} - h_{N3}) \tag{1.10}$$

In Figura 1.6, è riportato l'andamento della temperatura di condensazione dell'ammoniaca in funzione della pressione, si può valutare la pressione che si deve avere all'interno del condensatore (p_k) , una volta nota la temperatura dell'ambiente esterno (T_{amb}) e la differenza di temperatura minima consentita condensa sottoraffreddata (punto $(\Delta T_{min}).$ La N_3) viene laminata isoentalpicamente attraverso la valvola V_l , riducendo la sua pressione fino al valore p_E che regna all'interno dell'evaporatore (E). Tale valore è legato alla temperatura dell'ambiente da raffreddare (T_f) e al minimo salto di temperatura ammesso (ΔT_{min}) per non avere eccessive superfici di scambio.

All'interno dei fasci tubieri collegati con l'evaporatore (*E*) e disposti all'interno dell'ambiente da raffreddare, l'ammoniaca liquida, sottraendo potenza termica (Q_F) all'ambiente a bassa temperatura, si porta nuovamente in condizioni di vapore saturo (punto N_5). Il valore di Q_F può facilmente essere valutato ricorrendo alla seguente espressione:

$$Q_F = \dot{m}_{NH3}(h_{N5} - h_{N4}) \tag{1.11}$$



Figura 1.4: Schema impianto frigorifero ad ammoniaca, G. Negri Di Montenegro et al, 2009

Da questo punto, il gruppo frigorifero ad assorbimento si differenzia dallo schema classico dei gruppi tradizionali in quanto, per riportare l'ammoniaca nelle condizioni di vapore saturo alla pressione (p_k) , non si fa più uso di un compressore, ma di una serie di componenti particolari.

Il vapore saturo di ammoniaca in uscita dall'evaporatore (punto N_5) viene miscelato, all'interno di un assorbitore (*A*), con una soluzione liquida di acqua e NH_3 (punto P_3) proveniente dalla valvola di laminazione (V_2); tale soluzione è povera di NH_3 e si trova ad una temperatura più elevata di quella del vapore di ammoniaca (N_5). Sottraendo la quantità di calore Q_{SA} dall'assorbitore (calore che viene scaricato all'esterno) si riesce ad ottenere una miscela liquida ricca di ammoniaca (punto R_1).



Figura 1.5: Diagramma log p-h, G. Negri Di Montenegro et al., 2009

La pompa (*P*) invia il liquido (punto R_2) allo scambiatore (*S*) dove si riscalda (punto R_3) prima di essere introdotto nel generatore (*G*) mantenuto alla stessa pressione del condensatore (*K*). Nel generatore la soluzione di acqua ricca di ammoniaca è portata ad una temperatura (T_G di Figura 1.7) tale da consentire la formazione di vapore ($V_{3'}$) che presenta una concentrazione di NH_3 più elevata rispetto a quella del liquido di partenza (R_3). Il vapore ($V_{3'}$) percorrendo la colonna di distillazione posta sopra il generatore si raffredda dando origine a vapore via via sempre più ricco di NH_3 ($V_{3''}$) fino ad ottenere vapore di ammoniaca pura (punto N_1). Il vapore saturo di ammoniaca lascia quindi la colonna di distillazione per percorrere nuovamente il ciclo. La potenza termica introdotta (Q_i) nel generatore rappresenta la principale spesa energetica del gruppo in quanto, il lavoro assorbito dalla pompa (P) è di entità trascurabile. Il liquido rimasto nel generatore, povero di ammoniaca, viene inviato nell'assorbitore dopo essersi raffreddato nello scambiatore (S) e dopo aver abbassato la sua pressione nella valvola di laminazione (V_2) . La presenza dello scambiatore (non strettamente necessaria al funzionamento dell'impianto) permette tuttavia di ridurre Q_i provvedendo ad innalzare la temperatura del liquido proveniente dall'assorbitore da R_2 a R_3 .



Figura 1.6: Andamento della temperatura di condensazione dell'ammoniaca in funzione della pressione, **G. Negri DI Montenegro et al., 2009**



Figura 1.7: Diagramma di solubilità acqua-ammoniaca, G. Negri Di Montenegro et al., 2009

1.3 Fluidi frigoriferi e loro impatto ambientale

La scelta del fluido refrigerante ha un ruolo fondamentale nello studio della tecnologia del freddo; infatti da esso dipendono importanti parametri di processo quali temperature e pressioni di esercizio, che vanno poi a gravare sull'*EER* della macchina. I requisiti più importanti di questi fluidi sono: stabilità chimica, buona compatibilità con i materiali impiegati nella costruzione dei circuiti refrigeranti, buona performance dell'impianto, non infiammabilità e atossicità. La sfida, ad oggi più importante, è quella di trovare sostanze che possano soddisfare le esigenze di natura tecnica (pressione critica p_c , temperatura critica T_c , rapporto c_v/c_p , etc.) unitamente a quelle di impatto ambientale.

Fino agli anni ottanta i sistemi di refrigerazione utilizzavano prevalentemente fluidi sintetici alogenati della famiglia *CFC* (*Clorofluorocarburi*), meglio conosciuti con il loro nome commerciale "*Freon*". Questi fluidi derivano dagli idrocarburi per sostituzione di alcuni atomi di idrogeno con atomi di fluoro e cloro; hanno buone caratteristiche tecniche, ma il loro utilizzo ha destato negli anni a seguire notevoli preoccupazioni in termini di impatto ambientale. Essi infatti sono citati tra le maggiori cause della distruzione dello strato di ozono, e contribuiscono in maniera non trascurabile all'effetto serra. E' stata questa la principale motivazione che ha spinto scienziati e ricercatori nello sviluppo di nuove sostanze non alogenate (quindi non contenenti cloro) come i fluidi appartenenti alla famiglia *HFC* (*Idrofluorocarburi*).

Per riuscire a quantificare l'impatto ambientale dei fluidi refrigeranti è stato introdotto un indice chiamato ODP(Ozone Depletion Potential) che esprime, in termini relativi, il rapporto tra l'impatto sull'ozono atmosferico di una massa unitaria dell'inquinante *i-esimo* e l'impatto di una massa unitaria di *CFC-11* (noto anche come *R-11*), assunto come fluido di riferimento.

Quindi, per il generico gas serra *i*, vale la seguente relazione:

$$ODP_{i} = \frac{\int_{0}^{T} m_{O3_i} dt}{\int_{0}^{T} m_{O3_R11} dt}$$
(1.12)

Dove m_{03_i} è la massa di ozono perduta a causa del gas serra *i*, m_{03_R11} è la massa di ozono consumata dall'*R-11* e *T* è il tempo trascorso. Quest'ultima variabile è molto importante poiché bisogna tenere in considerazione il fatto che i gas hanno un diverso tempo medio di permanenza in atmosfera.

Nella Tabella 1.1 sono riportati i valori di *ODP* per i principali fluidi impiegati nella refrigerazione.

Nome Composto	Formula Chimica	ODP
CFC-11 Tricloro-fluoro-metano	CCl₃F	1
CFC-12 Dicloro-difluoro-metano	CCl ₂ F ₂	1
CFC-13 Cloro-trifluoro-metano	CF ₃ Cl	1
CFC-111 Pentacloro-fluoro-etano	C ₂ FCl ₅	1
CFC-112 Tetracloro-difluoro-etano	$C_2F_2Cl_4$	1
CFC-113 Tricloro-trifluoro-etano	C ₂ F ₃ Cl ₃	0,8
CFC-114 Dicloro-tetrafluoro-metano	$C_2F_4Cl_2$	1
HCFC-22 Cloro-difluoro-metano	CHCIF ₂	0,05
HCFC-123 Dicloro-trifluoro-etano	CHCl ₂ F ₃	0,02
HCFC-124 Dicloro-tetrafluoro-etano	C ₂ HClF ₄	0,02
HCFC-142(b) Cloro-difluoro-etano	$C_2H_3CIF_2$	0,06
HFC-125 Pentafluoro-etano	C ₂ HF ₅	0
HFC-134(a) Tetrafluoro-etano	C ₂ HF ₅	0
HFC-143(a) Trifluoro-etano	CH ₂ FCF ₃	0
HFC-152(a) Difluoro-etano	CH ₃ CHF ₂	0

Tabella 1.1: ODP di alcuni fluidi impiegati nel campo della refrigerazione

Inoltre, come sopra citato, i fluidi refrigeranti concorrono in maniera significativa all'effetto serra. Sebbene la loro concentrazione in atmosfera risulti ben al di sotto della CO₂ (considerato il composto di riferimento per valutare l'effetto serra di altre sostanze), il loro contributo percentuale in termini di effetto serra è di circa il 40%. Anche in questo caso, è stato sviluppato un indice di compatibilità ambientale chiamato *GWP* (*Global Warning Potential*). Esso indica la quantità di energia radiante nella fascia dell'infrarosso che il gas può assorbire in un tempo di 100 anni, rispetto al dato della CO₂. L'orizzonte temporale risulta un parametro di confronto molto importante, poiché le sostanze hanno un diverso tempo di permanenza in atmosfera. In maniera più specifica, il *GWP*, viene calcolato come il riscaldamento (su un certo Δ t) prodotto da 1 Kg di sostanza rispetto a quello prodotto nello stesso tempo da 1 Kg di CO₂:

$$GWP_i = \frac{\int_0^T a_i dt}{\int_0^T a_{CO2} dt}$$
(1.13)

Dove a_i è la capacità specifica dell'inquinante di trattenere calore.

Nella Tabella 1.2, di seguito riportata, vengono indicati i principali idrocarburi alogenati riportati nei Protocolli di Montreal e di Kyoto con i valori *IPCC* (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) di *GWP* con riferimento alla CO₂ per un orizzonte temporale di 100 anni.

GAS	Vita in atmosfera (anni)	GWP IPCC
HFC - 23	270	11700
HFC - 143a	52	3800
HFC - 125	29	2800
HFC - 227ea	34,2	2900
HFC - 43 - 10mee	15,9	1300
HFC - 134a	14	1300
HFC - 245fa	7,6	n.d.
HFC - 32	4,9	650

Tabella 1.2: GWP da fonte IPCC dei principali idrocarburi alogenati

Le osservazioni fatte fin' ora, sono il tema pulsante delle regolamentazioni in materia di emissioni inquinanti da parte dei paesi industrializzati. Questo scenario costituisce una grande opportunità per lo sviluppo e l'industrializzazione di nuove tecnologie nel campo della refrigerazione.

I sistemi AMRs (*Active Magnetic Refrigerators*) sono protagonisti di questo importante mutamento. A partire dai primi anni duemila, la comunità scientifica, grazie ad un numero cospicuo di ricerche in ambito multidisciplinare (scienza dei materiali, fisica, modellistica), ha presentato importanti novità. Queste costituiscono un ottimo punto di partenza per numerosi gruppi di ricercatori e progettisti per riuscire ad implementare e migliorare questi sistemi, il cui studio, verrà di seguito presentato.

2. Tecnologia di refrigerazione magnetica

L'effetto magnetocalorico (*MCE – Magnetocaloric Effect*), è stato osservato per la prima volta in un campione di acciaio, dal fisico tedesco Emil Warburg nel 1881. Egli descrisse una variazione di temperatura nel materiale, grazie all'applicazione di un campo magnetico esterno. Successivamente, nel 1918, Weiss e Picard riuscirono a teorizzare questo fenomeno e a stabilire le basi fisiche che governano l'effetto magnetocalorico. Con la costruzione delle prime macchine per la refrigerazione spinta, a metà degli anni '30, l'utilizzo dell'effetto MCE portò al raggiungimento di temperature al di sotto degli 0,3 Kelvin (mai raggiunte prima).

Nei sistemi di refrigerazione che sfruttano l'effetto magnetocalorico, viene operato un assorbimento e/o rilascio di calore, mediante la variazione del campo magnetico imposto dall'esterno verso il materiale magnetocalorico. Un processo, a differenza dei cicli convenzionali, dove la variazione di pressione non ha influenza alcuna. L'interesse verso questa tecnologia è stato recentemente rinnovato per la produzione di sistemi che possano operare a temperatura ambiente (refrigerazione domestica). Lo stato dell'arte di questi dispositivi contempla numerose pubblicazioni scientifiche ed un elevato numero di brevetti.

2.1 Principio fisico

L'effetto magnetocalorico si basa sul principio per cui tutti i materiali ferromagnetici, se sottoposti ad una variazione del campo magnetico, tendono a modificare la loro temperatura grazie ad una loro proprietà intrinseca. La risposta termica di taluni materiali può essere quantificata nel cambiamento reversibile della temperatura (ΔT_{ad}) quando la variazione del campo magnetico avviene in un processo adiabatico, oppure, nel cambiamento reversibile dell'entropia magnetica (ΔS_m) se la variazione del campo si realizza durante un processo isotermo. La relazione tra le due proprietà è schematizzata nel diagramma *T-S* di Figura 2.1. L'esistenza del fenomeno MCE alla temperatura T_0 può causare una variazione adiabatica della temperatura $\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$ oppure, una variazione dell'entropia magnetica a temperatura costante ($\Delta S_m = S_1 - S_2$). Entrambi i termini ΔT_{ad} e ΔS_m sono termini caratteristici dell'effetto magnetocalorico, per valori di fissata temperatura T_0 e variazione del campo magnetico.



Figura 2.1: Temperatura ed entropia in funzione del campo magnetico esterno applicato al materiale, **J. Romero Gòmez et al., 2013**

Se viene incrementata l'intensità del campo magnetico applicato dall'esterno, l'ordine degli spin magnetici aumenta a sua volta e, di conseguenza, l'entropia magnetica diminuisce. Una delle proprietà fondamentali di un materiale ferromagnetico è la sua entropia totale (S_T) e l'entropia magnetica del sistema (S_m). Si ricordi inoltre, che l'entropia misura l'ordine di un sistema fisico; un elevato ordine del sistema magneto-termodinamico risulta essere sinonimo di un basso valore dell'entropia e vice versa.

Applicare un campo magnetico esterno ad un materiale ferromagnetico causa un ordinamento dello spin molecolare, in questo modo viene aumentato il grado di ordine del sistema e contestualmente abbassata l'entropia dello stesso. La temperatura del materiale influenza direttamente la cinetica degli elettroni e la vibrazione delle molecole. Ridurre la temperatura (quindi rilasciare energia dal sistema) promuove un ordinamento del sistema e quindi viene ridotta la sua entropia. L'entropia totale di un materiale ferromagnetico, a pressione costante, può essere determinata con la seguente relazione:

$$S_{tot}(H,T) = S_m(H,T) + S_r(T) + S_e(T)$$
(2.1)

dove, il termine dell'entropia totale S_{tot} , è dato dalla somma dei contributi di entalpia magnetica (S_m) dovuta alla magnetizzazione del materiale, entropia del reticolo cristallino del materiale (S_r) dovuta alla sua vibrazione e l'entropia degli elettroni liberi del materiale (S_e) . I termini di entropia reticolare (S_r) ed elettronica (S_e) possono essere considerati indipendenti dal campo magnetico esterno (H) ed in funzione della sola temperatura del materiale (T). Al contrario, l'entropia magnetica (S_m) , risulta essere fortemente dipendente da entrambe le variabili.

Quando si applica un campo magnetico ad un campione di materiale ferromagnetico, in condizioni adiabatiche (vedi Figura 2.2), l'entropia totale (S_{tot}) rimane costante durante il processo di magnetizzazione. Ciò comporta una diminuzione dell'entropia magnetica (S_m) , quindi per compensazione, un aumento dei termini di entropia legati al reticolo cristallino (S_r) , e agli elettroni liberi del materiale (S_e) . Questo causa un incremento della temperatura (ΔT_{ad}) che è direttamente legato all'entità del campo magnetico esterno. Nel momento in cui il campo magnetico esterno viene rimosso, il sistema si riporta alle condizioni di disordine originarie. Le particelle del materiale non sono più forzate dalle linee di campo magnetico (*magnetic spin system alignment*), i termini di entropia legati alla temperatura e la stessa si riportano ai valori iniziali.



Figura 2.2: *Magnetic Spin System* in condizioni adiabatiche, prima e dopo aver applicato il campo magnetico esterno, **J. Romero Gòmez et al., 2013**

Nel caso in cui la magnetizzazione del materiale avviene in condizioni isoterme, l'entropia totale del sistema è direttamente legata al termine di entropia magnetica (che segue la variazione dell'entità del campo stesso); i termini di entropia legati alla temperatura restano invece invariati. Questo caso viene rappresentato dalla Figura 2.3.



Figura 2.3: *Magnetic Spin System* in condizioni isoterme, prima e dopo aver applicato il campo magnetico esterno, **J. Romero Gòmez et al., 2013**

2.1.1 Analisi dei potenziali termodinamici

Considerando il materiale ferromagnetico come un sistema termodinamico ed applicando il primo ed il secondo principio della termodinamica, la variazione dell'energia interna (dU) può essere espressa come:

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 HdM \tag{2.2}$$

Dove *H* è l'intensità del campo magnetico, *p* la pressione, *V* è il volume del materiale, μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto e *M* è il momento magnetico. Considerando il volume del sistema costante (dV = 0), l'espressione 2.2 diventa:

$$dU = TdS + \mu_0 HdM \tag{2.3}$$

Quest'ultima è espressa con grandezze di tipo estensivo, se si dividono i termini della 2.3 per l'unità di massa del sistema si trova:

$$du = Tds + \mu_0 H d\sigma \tag{2.4}$$

In quest'ultima formulazione σ è il momento magnetico specifico per unità di massa. La variazione dell'entropia specifica totale del sistema può essere calcolata esprimendo le derivate parziali rispetto alle variabili *H* e *T*:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{H} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_{T} dH$$
(2.5)

Il calore specifico di una sostanza (C_x) per un determinato parametro x costante, viene espresso da:

$$c_x = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_x \tag{2.6}$$

Esprimendo, inoltre, il secondo principio della termodinamica:

$$ds = \frac{\delta q}{T} \tag{2.7}$$

Combinando l'espressione 2.6 con la 2.7, si ottiene:

$$c_{pH} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{H} \tag{2.8}$$

Attraverso la relazione di Maxwell, si riesce poi ad esprimere la dipendenza tra l'entropia e il campo magnetico:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_H \tag{2.9}$$

Introducendo le equazioni 2.8 e 2.9 all'interno della 2.5, si ottiene per la variazione dell'entropia (ds) la seguente espressione:

$$ds = \left(\frac{c_{pH}}{T}\right)dT + \mu_0\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)dH$$
(2.10)

Durante il processo di magnetizzazione adiabatica (A \rightarrow B nella Figura 2.1) la variazione di entropia è nulla (ds = 0); dalla relazione 2.10 può essere ottenuto il termine della variazione di temperatura in condizioni adiabatiche (ΔT_{ad}) come:

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} (T/c_{pH}) (\partial \sigma/\partial T)_H dH$$
(2.11)

In questo modo l'effetto magnetocalorico all'interno di un campione di materiale ferromagnetico (MCE_{ad}), può essere quantificato come:

$$MCE_{ad} = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} (T/c_{pH}) (\partial\sigma/\partial T)_H dH$$
(2.12)

Quando il materiale ferromagnetico è soggetto ad una variazione del campo magnetico in un processo isotermo (dT = 0, trasformazione A \rightarrow C in Figura 2.1), la variazione reversibile di entropia ΔS è uguale alla variazione dell'entropia magnetica ΔS_m . La variazione di entropia specifica Δs può essere determinata dall'equazione 2.10, dove imponendo dT = 0 si ottiene:

$$\Delta s = \Delta s_m = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} (\partial \sigma / \partial T) dH$$
(2.13)

Dalla 2.13, il valore di *MCE*, in condizioni isoterme può essere quantificato come:

$$MCE_{isot} = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} (\partial\sigma/\partial T) dH$$
(2.14)

In una trasformazione in cui l'intensità del campo magnetico è crescente $(\Delta H > 0)$, il segno del termine *MCE* è dato dal segno del termine $(\partial \sigma / \partial T)_H$. Si possono distinguere due casi:

- *MCE* diretto, quando $(\partial \sigma / \partial T)_H < 0$ e quindi $\Delta S_m < 0$ e $\Delta T_{ad} > 0$
- *MCE* inverso, nel caso opposto quando $(\partial \sigma / \partial T)_H > 0$ e quindi $\Delta S_m > 0$ e $\Delta T_{ad} < 0$

Per molti materiali ferromagnetici, si assiste ad una diminuzione della magnetizzazione con l'aumentare della temperatura e quindi $(\partial \sigma / \partial T)_H < 0$. Dalla Figura 2.1 si può osservare come, per variazioni positive del campo magnetico $\Delta H > 0$ si hanno: $\Delta S_m < 0$ e $\Delta T_{ad} > 0$. Infine si può concludere che il termine *MCE* è tanto più marcato se:

- la variazione del campo magnetico è grande
- la magnetizzazione varia rapidamente con il variare della temperatura (ovvero, $|(\partial \sigma / \partial T)_H|$ è grande
- il materiale ha un basso calore specifico

Il primo punto è l'unico a poter essere controllato esternamente, mentre gli ultimi due punti sono caratteristici del materiale. In termini assoluti la variazione della magnetizzazione con la temperatura $|(\partial \sigma / \partial T)_H|$ è grande attorno alla transizione di fase.

2.1.2 Transizione di fase del primo e secondo ordine

Con transizione o cambiamento di fase, viene intesa la trasformazione di un sistema fisico, da una fase all'altra. La caratteristica più importante di questa trasformazione è il cambiamento repentino di una o più proprietà fisiche del sistema. A riguardo, in un sistema magnetico, si possono osservare due tipi di transizione: una del primo ordine di tipo magneto-strutturale e una del secondo ordine di tipo continua.

Nella transizione del primo ordine si identificano due fasi in equilibrio, la trasformazione in questo modo non avviene istantaneamente e le fasi sono legate dalla presenza di calore latente. In questa circostanza le fasi mostrano una discontinuità nel volume, nella magnetizzazione e nell'entropia; i termini $\partial M/\partial T$ e $\partial S/\partial T$ mostrano valore infinito nei pressi della temperatura di transizione. In Figura 2.4 viene mostrato un diagramma *T-S* di un sistema magnetico in cui è presente una transizione del primo ordine; in particolar modo si ha una temperatura di transizione T_{t0} per $H_0 = 0$ ed una temperatura di transizione T_{t1} per H_1 , con $H_1 > H_0$. Per ogni curva isomagnetica sono presenti dei valori di temperatura alla quale corrispondono brusche variazioni dell'entropia. Le linee verticali punteggiate tra le due curve isomagnetiche, mostrano la variazione della ΔT_{ad} . Si può osservare come il picco massimo del valore ΔT_{ad} viene raggiunto se la temperatura risulta compresa tra T_{t0} e T_m .



Figura 2.4: Diagramma *T-S* di un sistema magnetico sottoposto a due campi magnetici differenti H₁>H₀, in prossimità della transizione del primo ordine,
 J. Romero Gòmez et al., 2013

Infine, un materiale ferromagnetico che mostra caratteristiche di questo tipo, ha buona attitudine ad essere impiegato in sistemi di refrigerazione con tecnologia magnetocalorica. Tuttavia, quando ci sono transizioni di fase, possono sorgere problematiche di varia natura: presenza di isteresi termica o magnetica, variazioni di volume e insorgenza di stress termici tra le due fasi esistenti e una bassa cinetica di transizione che può inficiare le efficienze della macchina.

Second order phase transitions

Questo tipo di transizione prevede un continuo passaggio da una fase all'altra senza raggiungere una condizione di equilibrio. Non sono presenti discontinuità in termini di variazione di volume, magnetizzazione o entropia e inoltre questo tipo di trasformazioni non sono correlate al calore latente. In altre parole la transizione magnetica è un passaggio del sistema da una situazione ordinata dei momenti magnetici ad una situazione disordinata. Nei materiali in cui questo cambiamento si verifica in maniera spontanea, la temperatura di transizione viene chiamata *Curie Temperature*. Superato questo valore di temperatura il materiale ferromagnetico perde alcune delle sue proprietà, come ad esempio la corrispondenza non univoca tra campo magnetico esterno e magnetizzazione, comportandosi similmente ad un materiale paramagnetico. In Tabella 2.1 sono mostrate la temperatura di Curie T_{Curie} e l'intensità di magnetizzazione di saturazione M_s a temperatura ambiente di alcuni elementi e composti.

Elemento/Composto	(°C)	(Wb/m²)
Fe	770	2,14
Со	1127	1,75
Ni	358	0,61
Gd	16	1,37
Cu₂MnAl	330	0,54
FeOFe ₂ O ₃	575	0,61
MnOFe ₂ O ₃	510	0,45
NiOFe ₂ O ₃	590	0,30

Tabella 2.1: Temperatura di Curie e intensità di magnetizzazione di saturazione a T_{amb} di alcuni elementi e composti

2.1.3 Influenza della temperatura

La temperatura ha un'elevata influenza sulle proprietà magnetiche del materiale, infatti all'aumentare di essa all'interno del solido, viene amplificata l'intensità di vibrazione termica degli atomi. Il momento magnetico degli atomi può ruotare a causa dell'aumento dell'agitazione termica degli stessi. Per i materiali ferromagnetici, i movimenti termici degli atomi, vanno a contrastare a loro volta i legami forti che si stabiliscono tra dipoli adiacenti, producendo alcuni disallineamenti a prescindere dal fatto che sia o meno applicato un campo magnetico esterno. Questo fenomeno comporta una diminuzione nell'intensità di magnetizzazione di saturazione M_s per i materiali anti-ferromagnetici e ferromagnetici. Il valore di M_s risulta essere più elevato in assoluto alla temperatura di 0 K, temperatura alla quale le vibrazioni di natura termica sono minimizzate. Incrementando il valore della temperatura, M_s decresce e improvvisamente si porta a valori prossimi allo zero quando si raggiunge la T_{curie} . Quest'ultima può essere definita come la più bassa temperatura alla quale la magnetizzazione di un materiale è nulla, in assenza di un campo magnetico esterno. Al di sopra di T_{curie} , le vibrazioni termiche, sono abbastanza forti da randomizzare gli spin magnetici creando disallineamenti; mentre al di sotto si può assistere ad una magnetizzazione spontanea. La magnetizzazione aumenta al diminuire delle temperature in gioco, grazie alle minori fluttuazioni termiche degli atomi. È per questo motivo che al di sopra della T_{Curie} il materiale si comporta in modo paramagnetico. Dal punto di vista sperimentale T_{Curie} può essere vista come la temperatura alla quale si ha un cambiamento di magnetizzazione, ovvero dove il rapporto $(\partial M/\partial T)_H$ è massimo (che corrisponde anche ad un massimo di ΔS_m). In Figura 2.5 viene mostrata la dipendenza di $(\partial M/\partial T)_H$, $\Delta S_m \in \Delta T_{ad}$ dalla temperatura e per una fissata variazione del campo magnetico ΔH . Si può osservare come in prossimità della T_{Curie} si abbia un massimo dell'effetto magnetocalorico; quest'ultimo va diminuendo fino ad annullarsi completamente man mano che ci si allontana dalla temperatura di Curie.



Figura 2.5: Dipendenza della magnetizzazione, $\Delta T_{ad} e \Delta S_m$ dalla temperatura per una fissata variazione del campo magnetico ΔH . L'effetto magnetocalorico è elevato in prossimità della Temperatura di Curie, **J. Romero Gòmez et al., 2013**

2.2 Materiali utilizzati

Tutti i materiali ferromagnetici mostrano un effetto magnetocalorico più o meno marcato. Tra i potenziali materiali, idonei per la refrigerazione magnetica, sicuramente spiccano quelli in cui tale effetto è maggiore, analizzati nella sezione precedente. Tuttavia sono molteplici le caratteristiche che deve possedere il materiale per poter risultare idoneo e quindi poter essere utilizzato:

- basso valore della *T_{Debye}*
- temperatura di esercizio vicino alla *T_{curie}*
- elevata ΔT_{ad} nei pressi della transizione di fase
- assenza di isteresi termica e magnetica che inibisce la potenza di refrigerazione
- basso calore specifico ed elevata conducibilità termica, in modo da raggiungere elevate escursioni di temperatura e facilitare il trasferimento del calore (incrementando l'efficienza della macchina)

- elevata resistenza elettrica per evitare le correnti di Focaults nelle fasi di cambiamento repentino del campo magnetico esterno
- non tossicità
- resistenza alla corrosione
- buone proprietà meccaniche
- basso costo di produzione, necessario per la fase di commercializzazione
- basso impatto ambientale.

Tutti questi termini, insieme alla differenza di temperatura adiabatica ΔT_{ad} e alla differenza di entropia magnetica ΔS_m , sono fattori che incidono nella scelta del materiale. I materiali che mostrano un elevato effetto magnetocalorico sono conosciuti in letteratura come GMCE (Giant Magnetocaloric Effect Materials); i quali risultano essere i più promettenti per applicazioni di questo tipo. Tuttavia, materiali magnetocalorici solidi, possono portare ad alcuni inconvenienti come ad esempio cicli di isteresi, bassa cinetica ed un ridotto range di temperature per l'esercizio della macchina. Negli ultimi anni è cresciuto il numero di studi ed il numero di brevetti depositati nell'ambito dei ferrofluidi. Questi sono soluzioni (noti anche con il termine slurry) in cui sono presenti delle particelle di materiale ferromagnetico in sospensione. La diffusione di queste soluzioni innovative è, ad oggi, limitata da numerosi quesiti di natura tecnica che hanno suscitato l'interesse di un cospicuo numero di ricercatori e tecnici del settore. I possibili candidati, per lo sviluppo di questa tecnologia, che riescono a soddisfare i criteri di maggiore importanza sono molteplici. Tra questi sicuramente prevalgono composti contenenti Gd e le terre rare. Nei recenti studi si sono concentrate le attenzioni sul potere refrigerante di questi materiali, unitamente ai costi di produzione e fattibilità dei progetti.

Materiali per la refrigerazione magnetica a temperatura ambiente

Nell'ambito della refrigerazione magnetica a T_{amb} , si utilizzano maggiormente i materiali ferromagnetici allo stato solido. Questi devono possedere un elevato *MCE* e una T_{Curie} prossima a T_{amb} , dove il materiale subisce una transizione di fase magnetica passando da una situazione di *ordered spin system* ferromagnetica ad una paramagnetica di *random spin system*. La maggior parte dei prototipi realizzati utilizzano il Gadolinio (metallo della famiglia dei lantanidi), il quale dal punto di vista magnetico subisce una ordinazione degli spin alla temperatura di 294 K. Alla temperatura di Curie, il rapporto $\Delta T_{ad}/\Delta H$ per basse intensità del campo magnetico è di 2,8 Kelvin/Tesla, abbassandosi rapidamente a circa 2 K/T per elevati campi magnetici. Al fine di migliorare l'effetto MC del Gd, sono stati preparati numerosi materiali composti da Gd e altri elementi appartenenti alla famiglia dei lantanidi (Tb, Dy, Ho); queste vengono chiamate leghe Gd-R. I miglioramenti ottenuti con questi composti sono quasi impercettibili. Altri materiali candidati sono: Fe₄₉Rh₅₁ (mostra un elevato MCE a Tamb, l'elevato costo del Rh rende questo materiale fruibile soltanto in ambito R&D, $Gd_5Si_2Ge_2$ e la relativa serie $Gd_5(Si_{4-x}Ge_x)$, la serie MnAs_{1-x}Sb_x (entrambe queste serie hanno problematiche dovute alla natura della loro transizione di fase) e la serie $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.9}Si_{1.1}$ (prodotte attraverso processo di metallurgia delle polveri). La T_{curie} dei materiali composti può, in alternativa, essere corretta attraverso l'alterazione del contenuto di Co. Con questi accorgimenti si possono raggiungere ΔT_{ad} di circa 2 K/T. Gli studi effettuati in letteratura sulla scienza dei materiali mostrano, come la serie dei composti La-Fe-Co-Si potranno essere (nonostante proprietà magnetocaloriche inferiori al Gd) i materiali del futuro per ciò che riguarda la refrigerazione MC a temperatura ambiente.

2.3 Cicli termodinamici dei sistemi di refrigerazione magnetica

Un sistema di refrigerazione magnetica, generalmente, è composto dal materiale ferromagnetico (*working magnetic material*), da un sistema di magnetizzazione e/o demagnetizzazione, da scambiatori di calore (*cold & hot heat exchangers*) e da un circuito che consente il passaggio del fluido vettore di scambio termico. Quest'ultimo ha il compito di trasferire il calore dal materiale ferromagnetico ai due scambiatori *cold & hot*. Generalmente il principio di funzionamento di questi sistemi consiste nell'assorbimento del carico termico da parte del materiale refrigerante (*working magnetic material*) e il trasferimento dello stesso allo scambiatore della sorgente calda (*Hot Heat Exchanger*). Questa fase, eseguita in modo ciclico, porta infine alla sottrazione di calore all'ambiente da raffreddare. Si ricorda inoltre, che in un refrigeratore magnetico, il materiale cambia la sua temperatura per effetto del campo magnetico esterno.

Ciclo di Carnot

Il ciclo termodinamico di riferimento per lo studio dei sistemi di refrigerazione magnetica, è quello di Carnot. Questo ciclo è caratterizzato da due trasformazioni adiabatiche e due trasformazioni isoterme, come illustrato nel diagramma *T-S* (tra due linee a campo costante) di Figura 2.6. Il refrigerante magnetico viene parzialmente magnetizzato (fase $1\rightarrow 2$), la sua temperatura passa in maniera adiabatica da T_{cold} a T_h . In seguito, l'intensità del campo magnetico viene incrementata per completare la fase di magnetizzazione isoterma (fase $2\rightarrow 3$). In questa fase la temperatura del materiale ferromagnetico viene ceduto al fluido vettore. Successivamente si assiste ad una diminuzione del campo magnetico applicato dall'esterno (fase $3\rightarrow 4$), quindi un processo adiabatico in cui la temperatura del materiale si porta da T_h a T_{cold} . Infine il ciclo si chiude con un processo isotermo, in cui la temperatura del materiale è nuovamente assunta costante, grazie all'assorbimento di calore dal fluido vettore (fase $4\rightarrow 1$).

In altre parole, il fluido vettore riversa il calore del materiale magnetico alla sorgente calda (*hot source*) nella fase $2\rightarrow 3$, e assorbe il carico termico dall'ambiente da raffreddare che viene trasferito al materiale magnetico nella fase di demagnetizzazione ($4\rightarrow 1$).



Figura 2.6: Diagramma *T-S* del ciclo di Carnot per un sistema MR, J. Romero Gòmez et al., 2013

Per sistemi di refrigerazione basati sul ciclo termodinamico di Carnot, l'intervallo di temperature tra la sorgente calda e quella fredda è limitato dal termine ΔT_{ad} del materiale magnetocalorico durante la fase di magnetizzazione e/o demagnetizzazione. Questo comporta poca flessibilità nella scelta delle temperature delle sorgenti. All'aumentare della temperatura, il calore specifico e l'entropia $S_r(T)$ (associata alla vibrazione del reticolo cristallino) aumentano a loro volta causando una diminuzione della ΔT_{ad} . Quando il termine $S_r(T)$ è elevato rispetto al termine $S_m(H,T)$, ΔT_{ad} risulta essere trascurabile e ciò richiede l'applicazione di un campo magnetico molto elevato per riuscire a ridurre la vibrazione degli atomi (e quindi $S_r(T)$). Riuscire a controllare in maniera più dettagliata questo ciclo (e quindi tutti i punti della Figura 2.6), richiede l'utilizzo di elettromagneti o magneti superconduttori i quali rendono il sistema inefficiente dal punto di vista energetico e non fruibile per la normale refrigerazione.

Active magnetic regenerator cycle (AMR)

Nei cicli a rigeneratore magnetico attivo (o AMR), il materiale ferromagnetico serve non solo a provvedere alla variazione di temperatura, ma costituisce anche un sistema di rigenerazione del flusso termico. Molti ricercatori sostengono che dopo il ciclo di Carnot, il ciclo AMR sia il più efficiente per sistemi che funzionano a temperatura ambiente. Il ciclo AMR consiste generalmente nelle fasi di magnetizzazione e demagnetizzazione del materiale e di due fasi, in cui invece, l'intensità del campo magnetico applicato rimane costante. Questi sistemi sono costituiti da materiale ferromagnetico solido che viene ciclicamente attraversato dal fluido vettore, spinto a sua volta da un sistema di pompaggio che consente quindi al fluido di attraversare il rigeneratore. In Figura 2.7 è illustrato il principio di funzionamento di un sistema AMR ed i suoi componenti principali. Il refrigeratore comprende un magnete (1), un rigeneratore costruito in materiale ferromagnetico (2), sorgente fredda (3) e sorgente calda (4), ed un sistema che consente il flusso del fluido vettore attraverso il rigeneratore (5). Se si assume il sistema operante in regime stazionario con le sorgenti (cold & hot sources) e un gradiente termico specificato dalle temperature di esercizio, si riescono a spiegare in maniera qualitativa le quattro fasi che descrivono il funzionamento del sistema:
- (a) Processo di magnetizzazione che porta al riscaldo del materiale ferromagnetico del rigeneratore; questo, a sua volta scalda il fluido vettore che scorre al suo interno
- (b) Processo di raffreddamento del rigeneratore con campo magnetico applicato costante; ciò è permesso dal sistema di pompaggio che consente l'attraversamento del fluido (in uscita dallo scambiatore della sorgente fredda) all'interno del rigeneratore. (In questo modo il fluido trasmette allo scambiatore della sorgente calda anche il calore sottratto al rigeneratore)
- (c) Processo di demagnetizzazione; questo comporta un ulteriore abbassamento della temperatura del rigeneratore
- (d) Processo di riscaldo del rigeneratore; a campo magnetico applicato nullo, il rigeneratore viene fatto attraversare dal fluido in uscita dalla scambiatore della sorgente calda che incrementa quindi la sua temperatura (lo "prepara" quindi nuovamente alla fase (a) del ciclo).

In Figura 2.7, le linee inserite all'interno del rigeneratore mostrano (a titolo esemplificativo) il profilo di temperatura del rigeneratore nello studio stazionario del problema. Le linee tratteggiate mostrano il profilo di temperatura iniziale del rigeneratore mentre, quelle continue, mostrano il profilo a fine trasformazione.



Figura 2.7: Schema illustrativo di un sistema di refrigerazione magnetico con tecnologia AMR, **J. Romero Gòmez et al., 2013**

Negli anni sono stati sviluppati numerosi prototipi con tecnologia AMR. Questi possono essere classificabili secondo diverse caratteristiche: in base al tipo di sorgente magnetica (magneti permanenti o elettromagneti), al tipo di materiale magnetocalorico utilizzato, al tipo di movimento relativo degli elementi attivi del sistema ed infine, in base al tipo di fluido vettore utilizzato (acqua distillata, acqua glicolata, He etc.).

Nel capitolo successivo verrà illustrata una panoramica dei dispositivi che utilizzano la tecnologia magnetocalorica, soffermandosi in maniera particolare sulla loro classificazione e sulla descrizione dei prototipi più interessanti che hanno contribuito, negli anni, alla crescita di questo settore scientifico.

3. Stato dell'arte dei dispositivi realizzati

Negli ultimi anni, sono stati numerosi i prototipi realizzati dai gruppi di ricercatori; ognuno di questi è caratterizzato da una diversa struttura, una differente geometria ed una diversa tipologia del sistema di movimentazione. Risulta altresì necessario stabilire alcune linee guida che consentano una più facile individuazione e caratterizzazione delle macchine, e al contempo, che possano portare ad un confronto tra le varie soluzioni tecniche (e loro performance) ad oggi implementate.

Per riuscire a competere con le tecnologie di refrigerazione convenzionali e a consentire un loro potenziale sviluppo, i sistemi innovativi hanno costantemente tenuto in considerazione l'aspetto economico e/o tecnologico che, per molti versi, può essere considerata la sfida più importante. A questo proposito, i fattori influenzanti possono essere: la progettazione di una sorgente magnetica stabile e resistente, lo sviluppo di nuovi materiali che possano consentire un miglioramento delle performance della macchina ed una ottimizzazione della disposizione e/o movimentazione delle unità di sistema. Questi sono tutti elementi necessari e indispensabili per garantire la diffusione delle nuove tecnologie del freddo.

3.1 Classificazione dei refrigeratori magnetici

Per riuscire ad ottenere una classificazione tecnica dei prototipi di refrigeranti magnetici, i principali aspetti che vengono tenuti in considerazione possono essere così elencati:

- Tipologia di sorgente magnetica
- Disposizione dei rigeneratori, con particolare attenzione sia al materiale magnetocalorico (*MCM*) che al fluido vettore di scambio termico
- Moto relativo del *MCM* rispetto al campo magnetico e al flusso del fluido.

Reciprocating Devices

La macchina archetipo di tutti i refrigeratori magnetici è illustrata in Figura 3.1. Questa è costituita da tra componenti principali: il magnete, il materiale magnetocalorico (*active magnetocaloric material*) ed il circuito del fluido vettore di scambio termico. I quattro stadi del ciclo rigenerativo vengono ottenuti attraverso la movimentazione del magnete che, può circondare il materiale magnetocalorico o meno (a seconda della sua posizione), e da una opportuna sincronizzazione del passaggio del fluido con la variazione del campo magnetico stesso. Il fenomeno di magnetizzazione alternata può essere ottenuto mediante modi differenti: utilizzando magneti permanenti oppure attraverso l'uso di elettromagneti. Nel primo caso è il magnete (o materiale magnetocalorico) ad essere movimentato, mentre nel secondo caso (in assenza di moto) l'effetto è dovuto all'accensione o spegnimento dell'elettromagnete (*switching mode On/Off*).



Figura 3.1: Schema semplificato di un dispositivo a singolo effetto con moto lineare del magnete permanente, L. A. Tagliafico et al., 2012

Se vengono raddoppiati i circuiti idraulici di Figura 3.1 (come mostrato nello step 1 di Figura 3.2) e si uniscono i circuiti così ottenuti, si hanno due differenti tipologie di macchine con il vantaggio di avere una capacità refrigerante raddoppiata, pur utilizzando la stessa struttura magnetica. Si sono così ottenuti due differenti dispositivi A e B, concettualmente identici, ma che possono differenziarsi dal moto relativo tra magnete e materiale magnetocalorico. In questi casi, la sincronizzazione del funzionamento dei singoli elementi che compongono il dispositivo, è di notevole importanza. Questa infatti deve assicurare che quando il materiale magnetocalorico è sottoposto al campo magnetico massimo (la distribuzione di temperatura all'interno del materiale è crescente), questo deve essere attraversato dal fluido in uscita dal circuito freddo ed in ingresso alla parte calda del sistema. In maniera analoga avviene lo stesso funzionamento lungo l'altra linea del circuito in cui il materiale non è sottoposto a campo magnetico (la distribuzione di temperatura è decrescente), quindi il fluido lo attraversa partendo dal terminale del circuito caldo verso l'ingresso del circuito freddo. Sostanzialmente, quando il magnete viene mosso da un letto magnetocalorico all'altro, il flusso del fluido vettore viene invertito. In particolare si può notare come nella configurazione A le distribuzioni di temperatura all'interno dei letti magnetocalorici sono parallele e questi risultano attraversati dal fluido in direzione opposta. Mentre nella configurazione B i flussi sono paralleli, e la distribuzione di temperatura all'interno dei letti non lo è. L'aspetto chiave per capire il funzionamento di queste soluzioni è il design di progetto, che porta alla distinzione principale tra macchine del tipo "moving magnet" e "moving MCM". Le considerazioni di cui sopra, possono essere meglio osservate nello schema di Figura 3.2.



Figura 3.2: Schema semplificativo del doppio effetto, a partire dall'archetipo. In rosso e blu la distribuzione delle temperature all'interno dei *MCM beds*, la direzione del fluido è mostrata dalle frecce rosso e blu, **L. A. Tagliafico et al., 2012**

La soluzione A dello step 2 di Figura 3.2 è stata nel tempo implementata fino ad ottenere le evoluzioni mostrate in Figura 3.3. Nello step 1 di Figura 3.3 si assiste ad un moto lineare dei materiali magnetocalorici (MCM) mentre il magnete viene mantenuto in posizione fissa. In questa soluzione il fluido viene mosso da una pompa bi-direzionale; i due scambiatori esterni (hot & cold heat exchangers) vengono attraversati da un flusso fluido alternato. In questo modo i volumi morti (dead volumes) del fluido vettore di scambio termico vengono notevolmente accentuati, grazie agli inevitabili transitori dovuti appunto al cambio di direzione che va ad inficiare l'efficienza di scambio termico. Per riuscire ad evitare questo inconveniente ed utilizzare quindi una pompa monodirezionale, si è passati ad un circuito idraulico ben più complesso che comporta l'utilizzo di valvole a tre vie. Questo sistema viene considerato come la miglior configurazione per questa tipologia di dispositivi; l'utilizzo di micro valvole in prossimità dei materiali magnetocalorici consente di ridurre notevolmente il volume morto del fluido e consentire il passaggio dello stesso all'interno degli scambiatori in un'unica direzione.



Figura 3.3: Evoluzione dei dispositivi di refrigerazione magnetica a partire dalla movimentazione del magnete fino ad arrivare alla movimentazione del materiale magnetocalorico (*MCM*),
 L. A. Tagliafico et al., 2012

Rotating Devices

Un'altra tipologia di dispositivi è quella dei sistemi rotativi. Questi sono caratterizzati dal moto alternato dei rigeneratori (dentro e fuori dal campo magnetico) ottenuto attraverso la rotazione degli elementi lungo due assi differenti così come mostrato in Figura 3.4. In questo modo è possibile utilizzare, per la movimentazione del fluido all'interno del circuito, pompe mono-direzionali. Nel sistema A1 di Figura 3.4, viene mostrata una macchina tangenziale che può operare soltanto in maniera continua con rotazione in senso contrario rispetto a quella del fluido all'interno del circuito. Nel sistema A2 di Figura 3.4 invece, è schematizzata una macchina di tipo assiale che può operare sia in maniera continua che discontinua. Nel funzionamento discontinuo, dopo la prima rotazione, si può procedere ruotando nuovamente i materiali magnetocalorici portandosi alla posizione iniziale oppure portandosi in una nuova posizione (quindi il verso di rotazione non cambia). Ciò è in funzione della tipologia del meccanismo di rotazione della macchina che viene selezionato.



Figura 3.4: Evoluzione dei sistemi a partire da macchine con movimento lineare del materiale attivo, fino alle tipologie di macchine con moto rotativo: asse di rotazione perpendicolare alla direzione del fluido (A1), asse di rotazione parallelo alla direzione del fluido (A2), **L. A. Tagliafico et al., 2012**

Analizzando ora la configurazione B di Figura 3.5, ottenuta attraverso l'evoluzione dei sistemi con moto lineare di tipo B in Figura 3.2, si osserva che queste macchine possono funzionare soltanto con moto discontinuo; l'asse di rotazione può essere anche in questo caso perpendicolare alla direzione del fluido vettore (B1) oppure parallelo alla stessa (B2). Nella macchina di Figura B2, per la sua conformazione, è necessario l'utilizzo di una pompa bi direzionale.



Figura 3.5: Tipologia B delle macchine con moto rotativo, derivate dai sistemi con moto lineare. L'operatività di questi sistemi viene garantita soltanto con movimento discontinuo degli elementi; asse di rotazione perpendicolare alla direzione di moto del fluido (B1), asse di rotazione parallelo alla direzione del moto del fluido (B2), **L. A. Tagliafico et al., 2012**

Infine, è utile menzionare, una variante del dispositivo A2 schematizzato in Figura 3.4, nel sistema A2r di tipo radiale (Figura 3.6). In questa macchina il fluido viene movimentato dall'asse centrale verso l'esterno della circonferenza.



Figura 3.6: Evoluzione del dispositivo A2 con supporto rotativo (flusso del fluido assiale), verso il dispositivo A2r di tipo radiale (flusso del fluido dal centro della circonferenza verso l'esterno), **L. A. Tagliafico et al., 2012**

La classificazione tecnica dei dispositivi di refrigerazione magnetica è utile, nel proseguo del capitolo, per riuscire a comprendere in maniera ottimale le specifiche dei prototipi realizzati, e a fare un'analisi di tipo qualitativo sul funzionamento e/o performance degli stessi.

3.2 Panoramica dei prototipi realizzati

Lo studio della refrigerazione magnetica ha avuto i primi riscontri all'interno di applicazioni fisiche a basse temperature. La prima generazione di prototipi aveva la peculiarità di operare con magneti superconduttori (quindi costantemente refrigerati con He alla condizione di supefluido, ad esempio) e con cicli a basse frequenze; ciò ha limitato notevolmente il raggiungimento di efficienze significative (a questo proposito, si ricordi che tipicamente i rendimenti dei sistemi di refrigerazione magnetica vanno dal 30% al 60%; contro il $5\div10\%$ dei cicli frigoriferi convenzionali a compressione).

La prima macchina che ha segnato l'inizio di un lungo percorso di ricerca nel campo della refrigerazione magnetica, è stata realizzata da Brown nel 1976. Si trattava di una pompa di calore operante a temperatura ambiente (Figura 3.7) contenente un magnete superconduttore, refrigerato con elio liquido, in grado di realizzare un campo magnetico di 7 T. La macchina operava con una differenza di temperatura di 47 K; 273 K la sorgente termica e 320 K lo scambiatore di Queste calore. condizioni venivano raggiunte dopo cinquanta cicli (magnetizzazione e/o demagnetizzazione). Il fluido vettore di scambio termico era costituito da acqua con aggiunta di alcool etilico al 20 %. Potenza refrigerante ed efficienza di questa macchina erano piuttosto basse; ciò era dovuto alle perdite termiche irreversibili (sia nel trasferimento di calore che nei sistemi ausiliari dei superconduttori), alla bassa frequenza di lavoro e alle perdite di natura fluidodinamica nello scambiatore di calore a piatti di Gd (di spessore 1 mm). Nel 1978, Steyert introdusse il sistema con MCM attivi rigeneranti (AMRs) dove il materiale magnetocalorico aveva il doppio effetto di sfruttare l'effetto magnetocalorico appunto, e fungere da rigeneratore (Figura 3.8). Altri sono stati, negli anni a seguire, i prototipi costruiti sulle varianti di questi progetti: Barclay (1982), Hakuraku & Hisanao (1986), Kirol & Dacus (1987), Hakuraku & Hideaki (1988), Peschka & Schneider (1988). Uno dei progetti più interessanti nato da una collaborazione tra AMES Laboratory e Astronautics Corporation of America, nel 1997 e durato tre anni, è stata la realizzazione di un prototipo con tecnologia a magneti superconduttori che ha lavorato per circa 5000 ore (18 mesi). L'intensità del campo magnetico arrivò a valori di 5 T, il materiale magnetocalorico era costituito da Gd in sferette con diametro compreso tra i 0.15 e 0.3 mm. La massima potenza refrigerante era di

600 W ed il valore massimo di *COP* (*Coefficient Of Performance*) raggiunto è stato del 60 %, con un Δ T pari a 38 K.



Figura 3.7: Prima macchina reciprocating a refrigerazione magnetica, Brown 1976



Figura 3.8: Refrigeratore magnetico rotante proposto da Steyert, 1978



Figura 3.9: Prototipo (*reciprocating technology*) nato dalla joint venture AMAS Laboratory & Astronautics Corporation of America, 1997, **Gschneidner & Pecharsky, 2007/2008**

A partire dai primi anni duemila, è andata sviluppandosi una seconda generazione di prototipi. Queste macchine sono caratterizzate dalla presenza di magneti permanenti, dall'avere frequenze di lavoro più elevate e dall'utilizzo di sistemi rotativi (considerati da molti tecnici la soluzione vincente per riuscire a diffondere questa tecnologia su larga scala). Un prototipo molto importante realizzato con l'utilizzo di magneti permanenti e movimento rotativo, è quello di Figura 3.10. Il suo funzionamento è basato sulla rotazione di un disco in *MCM* (contenente sfere di Nd₂Fe₁₄B di diametro medio 0,25÷0,5 mm assemblato con acciaio) attraverso un campo magnetico statico. Il dispositivo raggiunge all'interno del gap un' intensità del campo magnetico pari a 1,5 T. Questa macchina contiene una serie speciale di valvole rotative che hanno il compito di iniettare e distribuire il fluido vettore (acqua e inibitore) all'interno del circuito idraulico, riducendo i volumi morti. La macchina può operare con frequenze comprese tra i 0,5 e i 4 Hz, in completa assenza di rumore e raggiungere i 50 W di potenza refrigerante con un Δ T pari a 25 K.



Figura 3.10: Primo sistema di refrigerazione magnetico rotante a magneti permanenti, Zimm & Astronautics Corporation of America (2001), **Zimm et al., 2005**

Nel 2002, un gruppo di ricercatori della Nanjing University in Cina (**Lu et al., 2005**), costruì una macchina con moto alternato (*reciprocate principle*) contenente due magneti permanenti (Figura 3.11). Si può osservare come la tipologia dei magneti segue la disposizione di Halbach. A questo proposito si ricorda, che l'utilizzo di un determinato array di magneti con polarità disposta in un certo modo, consente l'ottenimento di un campo magnetico con linee di flusso ben precise che si adattano alle esigenze costruttive della macchina stessa. Il campo magnetico di questa macchina raggiunge una intensità pari a 1,4 T e anche in questo caso il materiale magnetocalorico è costituito da sferette in Gd (diametro 0,2 mm) e polveri in Gd₅Si_{1.985}Ge_{1.985}Ga_{0.03}. Il fluido refrigerante impiegato è acqua e il Δ T raggiunto è di 23 K.

Altro sistema, con la stessa tecnologia, fu costruito nel 2003 da un gruppo di ricercatori francesi a Grenoble (**Clot et al., 2003, Allab et al., 2005**). La configurazione di Halbach dei magneti contribuiva alla realizzazione di un campo magnetico di 0,8 T, il materiale magnetocalorico era costituito da fogli di Gd dello spessore di 1 mm (disposti parallelamente a formare una intercapedine

di 0,1 mm per il passaggio del fluido vettore) con una massa totale di 230 g. La potenza refrigerante massima raggiunta era di 8,8 W con un Δ T pari a 4 K e frequenza operativa di 0,5 Hz.



Figura 3.11: Sistema di refrigerazione magnetica con movimento alternato, Lu et al., 2005

Nel 2004, un team della University of Victoria, molto attiva in questo settore di ricerca, presenta un sistema refrigerante a moto alternato. La particolare configurazione di questa macchina è stata in grado di far raggiungere una intensità del campo magnetico pari a 2 T, con una frequenza operativa nel range dei $0,65\div1$ Hz ed una temperatura di rilascio del calore compresa tra i 285 e i 310 K. I rigeneratori costituiti da tre differenti materiali magnetocalorici (Gd, $Gd_{0.74}Tb_{0.26}$ e $Gd_{0.85}Er_{0.15}$) erano contenuti in cilindretti di diametro e lunghezza pari a 25 mm. Il fluido vettore di questa macchina era He sotto forma di gas con una pressione settabile a 3, 6 e 9,5 bar. Alla frequenza di 0,65 Hz e carico nullo raggiungeva un Δ T pari a 37 K, con una temperatura di rilascio del calore pari a 310 K ed un campo di 1,5 T.

Nell'anno successivo (2005) si è tenuto a Montreaux, in Svizzera, il primo importante evento del settore: *First International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*. Nello stesso anno, il primo progetto co-finanziato dall'azienda *Cooltech Applications* operante nell'industria della refrigerazione, veniva presentato in Francia (Figura 3.12). Questo sistema ha un

moto rotativo ed è costituito da otto componenti di supporto realizzati in materiale sintetico e quindi meccanicamente stabili e termicamente isolati. Questi inserti realizzati in Gd (165 g) sono intercambiabili in modo tale da effettuare test con differenti materiali, diverso posizionamento dei sensori di temperatura e/o pressione etc. Gli assi rotanti sono realizzati in acciaio inox, dove quattro magneti permanenti in NdFeB vengono fatti ruotare e provvedono alla realizzazione di un campo pari a 1 T (successivamente gli autori riportano la presenza di una nuova configurazione di magneti, aperti con array di Halbach che portano al raggiungimento di campi compresi tra 1 e 2,4 T). Per riuscire ad ottimizzare lo scambio termico della macchina sono stati utilizzati scambiatori di calore a micro canali, costituiti da 15 piatti in Gd a geometria quadrata (45x45 mm) e intercapedine di 0,2 mm per il fluido vettore. Gli otto inserti, entrano ed escono dal campo magnetico (realizzato in maniera simmetrica) in maniera simultanea grazie al moto rotativo. Questi sono poi uniti in serie tra loro attraverso quattro circuiti idraulici per ottenere stadi rigenerativi e aumentare quindi l'efficienza complessiva del sistema. La portata del fluido refrigerante può essere controllata in maniera tale da ottenere una potenza variabile tra i 100 e 360 W.



Figura 3.12: Sistema di refrigerazione magnetica rotante, realizzato in collaborazione con *Cooltech Applications* in Francia nel 2005, **Vasile & Müller, 2005**

Nel 2005 **Yu et al. (2005)** e **Gao et al. (2006)** nella Xi'an Jiaotong University in Cina sviluppano un sistema sperimentale che opera a temperatura ambiente utilizzando Gd e lega Gd₅Si₂Ge₂ in modalità AMR (Figura 3.13). La macchina è costituita da un sistema di elettromagneti raffreddati ad acqua generanti un campo massimo di 2,18 T, sistema di trasferimento termico, sottosistema meccanico di movimentazione e sistema di controllo e acquisizione dati di funzionamento. I rigeneratori magnetici sono di tipo rettangolare (140x76x36 mm). Gli autori di questo dispositivo hanno provato il suo funzionamento sotto diverse condizioni operative, variando il range di temperature, flusso del fluido vettore etc. I risultati di queste prove indicano una potenza massima di refrigerazione di 18,7 W utilizzando particolato di Gd con diametro 0,3 mm.



Figura 3.13: Sistema realizzato nel 2005 nella Xi'an Jiaotong University, **Yu et al. 2005 &** Gao et al. 2006

In seguito, **Yao et al. (2006)**, alla Chinese Academy of Sciences costruiscono un sistema sperimentale (Figura 3.14) utilizzando He gassoso come fluido vettore e due magneti permanenti con fori cilindrici di diametro 40 mm, progettati per realizzare un campo magnetico di 1,5 T. Il materiale magnetocalorico rigenerante è un mezzo poroso con particelle in Gd di massa complessiva pari a 1167,4 g (diametro medio 1,4 mm). La frequenza di lavoro varia tra i 0,4 e 1 Hz, con una potenza refrigerante di 51,3 W ed un Δ T pari a 18,2 K. Gli autori di questo prototipo affermano che l'utilizzo di un mix di materiale magnetocalorico con diverse T_{Curie} porta ad un incremento del Δ T raggiunto in questo tipo di applicazioni.



Figura 3.14: Schema del sistema realizzato da Yao et al. (2006). 1) Magnete permanente
2) Rigeneratori 3) Cold end heat exchanger 4) Hot end heat exchanger 5) Cinematismo cilindro-pistone

Tura & Rowe (2007) della University of Victoria (Canada) presentano successivamente, un refrigeratore a magneti permanenti allo scopo di riuscire a testare varie tipologie e configurazioni di refrigeranti magnetocalorici (Figura 3.15). Questa macchina sfrutta la presenza di un magnete permanente con array di Halbach in NbFeB al fine di ottenere un campo magnetico di $0,1\div1,47$ T; ha come fluido vettore acqua con temperatura di uscita dalla parte calda pari a 253÷311 K e frequenza variabile fino a 4 Hz. Il prototipo presenta rigeneratori cilindrici (16 mm di diametro e 110 mm di lunghezza) con una porosità del 57 % e presenta un magnete interno che ruota rispetto a quello esterno fisso. I ricercatori hanno investigato l'effetto delle perdite di carico all'interno del

circuito idraulico ed energia consumata dalla macchina a differenti frequenze di lavoro, trovando ΔP di 0,15 bar a 0,5 Hz e ΔP di 1 bar a 3 Hz.



Figura 3.15: Refrigeratore magnetico rotante presentato dai ricercatori della University of Victoria in Canada (**Tura & Rowe, 2007**)

Un altro interessante prototipo, costruito sulle basi dei magneti permanenti, è stato sviluppato da **Tušek et al., 2009** alla University of Ljubljana in Slovenia. Questa macchina è costituita da un cilindro rotante (drum), su cui sono posti i magneti permanenti, che ruota attorno ad un core fisso realizzato in acciaio. Come mostrato in Figura 3.16, la struttura magnetica è costituita da quattro magneti permanenti in NdFeB e acciaio a basso tenore di C, e due circuiti magnetici per consentire la rotazione dei rigeneratori. Questa configurazione è stata nel tempo ottimizzata al fine di raggiungere un campo magnetico di intensità pari a 0,98 T. I sistemi AMR's sono 34, posti nel drum, ognuno dei quali con dimensioni pari a 10x10x50 mm. I piattelli in Gd hanno uno spessore di 0,3 mm per una massa totale di 600 g. Questo prototipo è in grado di operare

ad una frequenza di 4 Hz, ed in accordo con gli autori si riporta che ha raggiunto un ΔT pari a 7 K.



Figura 3.16: Refrigeratore magnetico rotante sviluppato dalla University of Ljubljiana in Slovenia (**Tušek et al., 2009**)

Di seguito si riporta un grafico (Figura 3.17) che mostra il numero di brevetti realizzati in questo ambito tecnologico dal 1976 al 2009. Come si può osservare negli anni vi è stato un crescente interesse verso questo settore, ciò è avallato dal numero cospicuo di prototipi realizzati da diversi team di ricercatori provenienti da tutto il mondo. Il picco che si riscontra nel primo decennio degli anni

duemila, è dovuto alla scoperta del *Giant Magnetocaloric Effect* da parte di Gschneidner & Pecharsky.

In Figura 3.18 e 3.19 sono elencate tutte le macchine costruite al 2009, anno in cui si è provveduto alla stesura di una review che ha descritto lo stato dell'arte di questa tecnologia.



Figura 3.17: Numero di brevetti per anno nel periodo 1976-2009, Bingfeng Yu et al., 2010

	Name and location	Date of announce-ment	Type and max. frequency (Hz)	Max. cooling Power (W)	Max. ΔT (K)	Max. magnetic field strength (T)	Magnetocaloric regenerator material
1	Brown (1976, 1978) NASA, USA	1976	Reciprocating, Styrling/	1	47 (80)	Supercond.7	1 mm Gd plates, 20% ethyl alcohol- water
2	Kirol and Dacus (1987) Idaho National Engineering Laboratory, USA	1987	Rotating type, Ericsson cycle 0.5 Hz	/	11	Permanent 0.9 T	125 Gd plates 76 µm, spacing 127 µm, water
3	Green et al. (1990) US NAVY, USA	1990	Reciprocating, 0.02 Hz	1	24	Supercond.7	Gd-Tb metal ribbons, Nitrogen gas
4	Zimm et al. (1998) AMES Ast. Corp. A., USA	1997	Reciprocating	600	38	Supercond. 5	Gd spheres 0.15-0.3 mm
5	Bohigas et al. (2000) Mater. Science Institute, Barcelona, Spain	2000	Rotary 0.8 Hz	/	5	Permanent 0.9	Gd as ribbon on plastic disk, olive oil
6	Okamura et al. (2005) Tokyo Inst. Tech Chubu Electric Power, Japan	2000	Reciprocating	100	21	Supercond. 4	Gd spheres
7	Rowe and Barclay (2002) Univ. Victoria, Victoria, Canada	2001	Reciprocating	2	14	Supercond 2	Gd & Gd1 – xTbx layered beds of grains, Helium
8	Zimm et al. (2003, 2005, 2006), Astronautics Corp. America, Madison, Wisconsin, USA	2001	Rotary 4 Hz	50	25	Permanent 1.5	Gd, GdEr spheres, 0.25-0.5 mm, water with inhibitors
9	Blumenfeld et al. (2002) Los Alamos Natl. Lab. New Mexico, USA	2002	Charging- discharging a coil, no moving parts	3	15	Supercond 1.7	Gd powder.
10) Lu et al. (2005) Sichuan Inst.Tech./Nanjing University, China	2002	Reciprocating	1	23	Permanent 1.4	Gd spheres, 0.2 mm. Gd ₅ Si 1985Ge _{1.985} Ga _{0.03} powder
11	l Okamura et al. (2005) Tok.Inst.Tech. Chubu Electric Japan	2003	Rotary (rotation of magnets) 0.4 Hz	60	8	Permanent 0.77	Gd _{1-x} Dy _x layered alloys, spheres 0.6 mm, 1 kg, water
12	2 Clot et al. (2003) Lab. d'Electrontechnique Grenoble, France	2003	Reciprocating 0.5 Hz	8.8	4	Permanent 0.8	Gd foils, 1 mm with gaps for water, 0.1 mm
13	3 Richard et al. (2004) Univ. Quebec, Trois Riveires, Canada	2004	Reciprocating	2	14	Supercond 2	Gd-R alloys layered beds of grains
14	4 Rowe et al. (2005, 2006) Univ. Victoria Canada	2004	Reciprocating 1 Hz	10	50	Supercond 2	Gd-R layered alloys, Helium
15	5 Shir et al. (2005) George Washington Univ., Ashbum, Virginia, USA	2005	Reciprocating	/	5	Permanent 2	Gd powder
16	5 Okamura et al. (2007) Tokyo I. Tech., Chubu Electric Power, Japan	2005	Rotary	110	10	Permanent 0.77	Gd alloys MnAsSb alloys, and Gd packed beds Water
17	Vasile and Müller (2005, 2006) INSA, Cooltech Applications Strasbourg, France	2005	Rotary	360	14	Permanent 2.4	Gd plates, water
18	8 Yu et al. (2005) School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiatong University Xi'an, China	2005	Reciprocating	18.7	3	Electro-magnet (water cooled) 2.18	Gd 0.3 mm and Gd_SSi_2Ge_ particles, water
19	A Kawanami et al. (2005) Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Japan	2005	Reciprocating \sim 0.2 Hz	1	10	Permanent 1.0	Gd, 63% vol fraction, distilled water
20) Yao et al. (2006) Technical Institute of Physics and	2006	Reciprocating 1 Hz	51	42	Permanent 1.5	Gd particles, helium

Figura 3.17: Elenco dei prototipi costruiti al 2009, con le principali caratteristiche tecniche, **Bingfeng Yu et al., 2010**

21 Egolf et al. (2006a-c) University of Applied Sc. of Western Switzerland, Switzerland	2006	Rotary			Permanent 0.8	Gd particles, air
22 Okamura et al. (2005, 2007) Tokyo Inst.	2006	Rotary 0.5 Hz	560	8	Permanent 1.1	Gd foils, water
23 Huang et al. (2006, 2007) Baotou Research Institute of Rare Earth. China	2006	Reciprocating	50	18	Permanent 1.5	Gd 750 g and LaFe _{10.97} Co _{0.78} Si _{1.05} B _{0.2} 200 g, alkalescent water solution. Ph = 10
24 Zimm et al. (2007) Astronautics Corp. America Madison Wisconsin USA	2007	Rotary 4 Hz	220	12	Permanent 1.5	Gd plates, water
25 Tura and Rowe (2007) Univ. Victoria Victoria Canada	2007	Rotary 4 Hz	1	13.2	Permanent 1 47	Gd flakes, 0.6 mm, water
26 Buchelnikov et al. (2007) Chelyabinsk State University Russia	2007	Rotary 10 Hz	40	1	Permanent 1	Gd, NiMnGa alloys
27 Petersen et al. (2007) Risø National Laboratory, Denmark	2007	Reciprocating <1 Hz	1	8.7	Permanent 1.2	Gd plates, 1 mm
28 Muller et al. (2007) INSA, Cooltech Applications Strasbourg, France	2007	Rotary magnet	1	1	Permanent 1.3 T	Gd, water
29 Chen et al. (2007) School of Materials Science and Engineering Sichuan University Chengdy, China	2007	Rotary magnet 0.7 Hz	40	11.5	Permanent 1.5	Gd particles, 0.5 mm, 1 kg, water
30 Nakamura et al. (2008) Graduate School of Engineering Hokkaido University in Japan	2008	Reciprocating	1	1	Permanent 2.0	Gd particles, 33.4 g, water or air
31 Hirano et al. (2009) Hokkaido Industrial Research	2009	Reciprocating	1	~2	Permanent 2.3	LaFeSi-type material, air
32 Zheng et al. (2009) South China University of Technology (Chian	2009	Reciprocating	/	1	Permanent 1.5	Gd
33 Bour et al. (2009). Cooltech Applications. France	2009	Reciprocating 1 Hz	1	16.1	Permanent 1.1	Gd plates, 0.6 mm, water
34 Coelho et al. (2009) Universidade Estadual de Campinas. Brazil	2009	Rotary 0.5 Hz	1	11	Electro-magn. 2.3	Gd pins, ethyl alcohol
35 Dupuis et al. (2009) Grenoble Electrcal Engineering Laboratory, France	2009	Reciprocating 1 Hz	1	7.8	Permanent 0.8	Gd sheets, 1 mm
36 Kim and Jeong (2009) Korea Advanced Institute	2009	Reciprocating 1 Hz	1	16	Permanent 1.58	Gd particles, 325 -500 $\mu m,$ Helium
37 Pryds et al. (2009) Risø DTU, Denmark	2009	Reciprocating	1	1		La _{0.67} Ca _{0.33-x} Sr _x MnO ₃ plates, water and ethanol mixture
38 Sari et al. (2009) IGT in University of Applied Sciences of Western Switzerland, Switzerland	2009	Reciprocating	1	1	Permanent 2.0	LaFe ₁₁ Co _{0.9} Si _{1.1} and Gd, air
39 Tagliafico et al. (2009) University of Genoa, Genoa, Italy	2009	Reciprocating <0.2 Hz	1	1	Permanent 1.5	Gd, 300 μm , water
40 Tura and Rowe (2009) University of Victoria, Victoria, Canada	2009	Rotary 4 Hz	50	29	Permanent 1.4	Gd spheres, 300 µm
41 Tušek et al. (2009) University of Ljubljana, Slovenia	2009	Rotary 4 Hz	1	~7	Permanent 0.98	Gd plates, 0.3 mm, ~600 g, distillated

Figura 3.17: Elenco dei prototipi costruiti al 2009, con le principali caratteristiche tecniche, **Bingfeng Yu et al., 2010**

I prototipi costruiti negli ultimi anni, avendo raccolto tutti i dati sperimentali e le osservazioni di natura tecnica delle macchine precedenti, hanno sviluppato ulteriormente questa tecnologia fino alla realizzazione di sistemi con l'appellativo *pre-industrial*. A questo proposito è interessante citare il refrigeratore magnetico realizzato da **Balli et al. (2012)** all'Institute of Thermal Sciences and Engineering della University of Applied Sciences of Western Switzerland. Questa macchina (Figura 3.18) ha un funzionamento con moto alternato; grazie alla presenza di un attuatore è possibile movimentare in maniera alternata i due scambiatori realizzati con Gd, consentendone quindi il passaggio all'interno dei magneti permanenti. Questi magneti (configurati con array di Halbach) sono stati realizzati con delle cavità rettangolari, per consentire l'attraversamento dei rigeneratori magnetocalorici in Gd (Figura 3.19).



Figura 3.18 (a): Progetto e realizzazione del prototipo, Balli et al., 2012



Figura 3.18 (b): Progetto e realizzazione del prototipo, **Balli et al., 2012**



Figura 3.19: Rigeneratore con lamelle in Gd, **Balli et al., 2012**

Le dimensioni del prototipo sono di circa 600x500x350 mm, le caratteristiche tecniche sono riportate in Figura 3.20. L'attività di ricerca che ha portato alla realizzazione di questo prototipo, ha previsto una simulazione numerica per riuscire a comprendere l'intensità e la distribuzione del campo magnetico all'interno dell'*air gap* (cava rettangolare realizzata all'interno del magnete), al variare della sua geometria. Il team di ricercatori ha dichiarato che il prototipo è tutt'ora in fase di implementazione; nuovi materiali verranno sperimentati per la costruzione dei rigeneratori (NaZn₁₃) e verranno adottati nuovi accorgimenti al fine di ridurre le forze indotte dal ciclo di magnetizzazione e/o demagnetizzazione (che vanno ad influire sull'energia dissipata per la movimentazione dell'attuatore, abbassando quindi l'efficienza della macchina).

Type of the refrigerator	Reciprocating with parallel magnetic field sources
Magnetic field source	Permanent magnets NdFeB
Magnetic field	1.45 T
Magnetocaloric material	Gadolinium, Gd
Mass of MCM	800 g
Gd plates dimensions	1 mm * 8 mm * 100 mm
Operation frequency	0.5 Hz
Heat transfer fluid	Silicon oil, zitrec, water
Porosity	0.16
Fluid flow	20 g/s

Figura 3.20: Dati tecnici del prototipo costruito, Balli et al., 2012

Per quanto riguarda le macchine rotative invece, è opportuno citare un prototipo costruito nel 2015 alla Federal University of Santa Catarina (UFSC) dal team di ricercatori di Lozano et al., 2015 riportato in letteratura nell'articolo "Development of a novel rotary magnetic refrigerator". Questo prototipo (Figura 3.21) è stato realizzato utilizzando un sistema dipolare magnetico, all'interno di una configurazione rotore e/o statore, in grado di esercitare un campo di circa 1 T. Nel sistema sono presenti 16 rigeneratori fissi, prodotti utilizzando 1,7 Kg di Gd sotto forma di sfere con diametro 425÷600 µm. La rotazione durante il funzionamento della macchina, spinge ad utilizzare nel circuito idraulico (Figura 3.22) valvole di tipo rotativo. Queste hanno il compito di deviare il flusso del fluido vettore nelle diverse zone del circuito, in base ai dati che vengono raccolti online. È molto importante quindi che tutti gli elementi del sistema vengano sincronizzati tra loro al fine di raggiungere i corretti valori di frequenza, portata, temperatura del serbatoio e carico termico. I dati raccolti durante le fasi di sperimentazione del sistema confermano che per un carico termico di 80,4 W, alla frequenza di 0,8 Hz ed una portata di 200 lt/h, la macchina è in grado di raggiungere un ΔT di 7,1 K con un COP (Coefficient Of Performance) di 0,54 e η_{2nd} di 1,16 %. Si ricorda, a questo proposito, il calcolo del valore di η_{2nd} come:

$$\eta_{2nd} = \frac{\text{COP}}{\text{COP}_{id}} \tag{3.1}$$

dove:

$$COP = \frac{\dot{Q}_C}{\dot{W}_P + \dot{W}_M} \tag{3.2}$$

$$COP_{id} = \frac{T_{Cold}}{T_{Hot} - T_{Cold}}$$
(3.3)

con \dot{W}_P lavoro speso per il trascinamento delle pompe, \dot{W}_M il lavoro speso per la rotazione del sistema rotore-statore, \dot{Q}_C il carico termico, T_{Cold} la temperatura minima del circuito e T_{Hot} la temperatura massima del circuito.



Figura 3.21: Sistema realizzato dal team della Federal University of Santa Catarina, Lozano et al., 2015



Figura 3.22: Circuito idraulico dell'impianto refrigerante, (1) serbatoio, (2) pompa, (3) valvola di sfogo, (4) valvola by-pass, (5) misuratore campo EM, (6) scambiatore di calore parte calda, (7) bagno a temp. controllata, (8) filtro, (9) valvola di spurgo, (10) valvola rotativa ad alta P, (11) valvola rotativa a bassa P,

(12) distributore fluido hot end, (13-16) letti rigeneratori, (17) magnete, (18) valvola check, (19)
distributore fluido cold end, (20) filtro, (21) misuratore di portata, (22) cold heat exchanger, (23) valvola di spurgo e (24) valvola by-pass. Lozano et al., 2015

Questa panoramica sui prototipi realizzati sinora mostra come la ricerca scientifica stia continuamente progredendo verso lo sviluppo di tecnologie sempre più complesse e all'avanguardia. È importante notare come le diverse discipline tecniche si sono intersecate e hanno prodotto dati per l'ottimizzazione ed il miglioramento delle macchine stesse. Di fondamentale importanza è stata la condivisione delle informazioni, che i vari gruppi di ricerca hanno ottenuto attraverso la costruzione e messa in esercizio dei diversi prototipi. Con il passare degli anni il materiale raccolto è stato necessario per lo sviluppo di sistemi di controllo sempre più accurati, che riescono a fornire informazioni via via più dettagliate sul funzionamento e la messa a punto dei refrigeratori magnetici.

Il capitolo successivo si propone come fautore di una progettazione completa di un sistema di refrigerazione magnetico, semplice e di facile costruzione, che possa portare alla conoscenza delle basi del funzionamento e/o controllo di queste macchine fino alla fase di prototipizzazione dello stesso.

4. Progettazione dell'unità di scambio termico

Per riuscire a porre le basi del progetto di un sistema di refrigerazione magnetica, è stato utile in prima battuta studiare una configurazione per l'elemento attivo in materiale magnetocalorico. L'unità di scambio termico è stata ideata in modo da realizzare un sistema compatto, modulare e di facile montaggio e/o sostituzione degli elementi della macchina. L'idea iniziale è stata quella di sfruttare una geometria solida con base rettangolare poiché ben si adatta con il principio di modularità. Riuscire a creare un sistema flessibile, dal punto di vista degli elementi che lo compongono, risulta essere un fattore molto importante nella fase di studio della macchina. In questo modo, eventuali modifiche future sul refrigeratore, potranno essere implementate in maniera rapida e reversibile.

Il refrigeratore che si vuole realizzare è di tipo rotativo, costituito da un albero rigidamente accoppiato ad un braccio meccanico. Essendo l'asse di rotazione perpendicolare alla direzione del fluido, il sistema può essere ricondotto alla tipologia A1 di Figura 3.4 (Pagina 34), della sezione 3.1 Classificazione dei dispositivi, del capitolo precedente. Alle estremità del braccio meccanico sono posti due magneti permanenti a piatti rettangolari, che ruotando, intercettano con data frequenza le quattro unità di scambio termico poste in modo da formare una croce. L'albero verrà calettato su un piccolo motore elettrico al fine di poter trasmettere il moto rotazionale. In questo modo il ciclo di magnetizzazione e/o demagnetizzazione coinvolgerà due unità in maniera contemporanea. Il carico termico da smaltire (\dot{Q}_C) sarà quindi ripartito su due unità alla volta. In Figura 4.1, è rappresentata in maniera semplificata il disegno meccanico della macchina, effettuato utilizzando il software di disegno assistito al calcolatore *Solid Edge ST8*.



Figura 4.1: Disegno semplificato del sistema refrigerante: (a) Unità di scambio termico, (b) Magnete permanente a piatti rettangolari, (c) Braccio rotante, (d) Albero calettato sul motore elettrico

Lo studio dell'unità di scambio termico è incominciato definendo le ipotesi del progetto. Successivamente, sono stati elencati quali erano i vincoli in termini di dimensioni, volumi, materiali e/o masse in gioco da poter utilizzare e potenze termiche. Queste informazioni sono state utili ai fini dello sviluppo degli strumenti di calcolo (*tools* implementati su piattaforma *Microsoft Excel*) per poter definire le geometrie dell'unità di scambio termico. Al termine di questa attività sono state implementate sei diverse soluzioni; in ognuna di queste si è cercato di apportare un diverso contenuto tecnico in maniera tale da avere un background di partenza piuttosto ampio. Si è poi proceduto alla realizzazione del disegno meccanico dell'intero apparato con supporti delle unità di scambio termico, in modo da avere una panoramica più ampia dell'oggetto. Nella *flow chart* di Figura 4.2 è rappresentato in maniera schematica l'iter seguito in questa progettazione. Infine si è proceduto all' implementazione di un modello termofluidodinamico semplificato sulla piattaforma *CFD Comsol 4.0a* tra fluido

vettore ed elementi in Gd. Questa attività è stata utile in prima battuta per consentire, nel proseguo della progettazione, la determinazione della potenza termica scambiata all'interno dell'unità di scambio e calcolare quindi, le performance della macchina.



Figura 4.2: Flow chart progettazione dell'unità di scambio termico

4.1 Ipotesi di studio

In questo paragrafo vengono elencate le ipotesi e le assunzioni effettuate al fine di sviluppare un sistema di refrigerazione magnetica. Tali ipotesi costituiranno gli input all'interno dei *tools* di calcolo geometrie e sono:

- 100 g di Gd, la massa da poter utilizzare per la realizzazione di ciascuna delle quattro unità di scambio
- Fluido refrigerante: acqua
- Sezione di ingresso e di uscita del fluido refrigerante pensati inizialmente sulla faccia frontale dell'unità di scambio (verso l'esterno)
- Geometria di tipo parallelepipedo con dimensioni di primo approccio pari a 49 (profondità) x 41 (larghezza) x 10 (altezza) mm
- Spessore delle pareti dello scambiatore in Gd pari a 1 mm
- Spessore intercapedine circuito del fluido refrigerante pari a 1mm
- Potenza da smaltire pari a 50 W, carico termico per ciascuna delle quattro unità:

$$Q_c = \dot{m}_{H2O} c_p \Delta T = 25 \ W \tag{4.1}$$

dove \dot{m}_{H2O} esprime la portata in massa del fluido refrigerante (H₂O), c_p esprime il calore specifico a pressione costante (per l'H₂O pari a 4,18 J/gK) e ΔT è il salto di temperatura tra ingresso e uscita del fluido dall'unità di scambio termico (assunto pari a 9 K).
Quest'ultimo dato ha consentito inizialmente il calcolo della portata in massa del fluido (\dot{m}_{H20} = 0,66 g/s) che attraversa la singola unità, con l'utilizzo della formula inversa della Eq. 4.1, poi successivamente, una volta note le sezioni di passaggio del circuito del fluido refrigerante è stato possibile il calcolo della velocità media del fluido (v) attraverso la seguente relazione:

$$v = \frac{\dot{m}_{H2O}}{\rho_{H2O}A} \tag{4.2}$$

dove ρ_{H20} esprime la densità dell'acqua e *A* è il valore della sezione di passaggio del fluido all'interno del circuito.

Una prima osservazione può essere fatta sul limite delle masse di Gd utilizzate per ciascuna delle unità di scambio termico. Visto l'elevato costo di questo materiale si è deciso di sfruttare al massimo il suo utilizzo, eliminando o riducendo al massimo durante la progettazione delle varie soluzioni eventuali scarti dello stesso. Per quanto riguarda l'utilizzo di acqua come fluido vettore, il motivo di questa scelta risiede nella semplicità di utilizzo e reperibilità all'interno di qualsiasi struttura. Mentre l'ingresso e uscita del fluido sulla stessa faccia del parallelepipedo (vedi Figura 4.1), sono state ipotizzate per facilitare la successiva realizzazione della struttura complessiva della macchina. In questo modo si semplifica notevolmente anche la progettazione del circuito idraulico con pompa annessa ed il posizionamento di collettori di mandata e ritorno dell'acqua; il fluido entra ed esce in maniera tale da non interferire con il moto rotativo dell'albero.

Le dimensioni sono state ipotizzate in questo modo per evitare eccessivi ingombri dell'intero refrigeratore. Nonostante ciò, durante lo sviluppo dei *tools* di calcolo per le geometrie, è stato comunque possibile scostarsi da questi parametri (seppur di poco) per riuscire a rispettare la massa complessiva del materiale magnetocalorico (100 g per unità). Inoltre, sia lo spessore dell'intercapedine del circuito che lo spessore degli elementi in Gd, sono stati inizialmente ipotizzati pari ad 1 mm per semplificare la progettazione dei *tools* stessi. Negli studi successivi, questi ultimi, sono poi diventati elementi di

progetto flessibili. Ad oggi è possibile variare diversi parametri all'interno degli strumenti di calcolo che sono stati sviluppati per ognuna delle sei soluzioni.

Ciascuno dei *tools* per il calcolo delle geometrie è stato implementato tenendo in considerazione le diverse ipotesi di progetto; in modo particolare ci si è concentrati sul valore del Δm , differenza di massa rispetto al valore nominale di input e ΔV , differenza di volume complessivo dell'unità di scambio termico, rispetto ai valori di input. Entrambi questi dati sono stati fondamentali al fine di poter effettuare un confronto tra le varie soluzioni avanzate. I criteri di progetto si sono poi evoluti ad ogni soluzione tecnica ipotizzata, rispondendo alla fattibilità dell'oggetto stesso oltre che alla linearità delle geometrie, al fine di evitare ogni tipo di incongruenza in fase di assemblaggio. È utile precisare inoltre, che le fondamentali operazioni per il calcolo delle geometrie sono in comune per tutti e sei i modelli. Infine il lettore potrà osservare una lenta evoluzione degli aspetti tecnici che sono stati ideati e sviluppati a partire dalla Soluzione 1 fino ad arrivare alla Soluzione 6.

Nel proseguo del capitolo si provvederà alla descrizione di tutte le soluzioni tecniche avanzate ad oggi, con le relative osservazioni effettuate sui cambiamenti e/o accorgimenti attuati nella progettazione.

4.2 Soluzioni tecniche ipotizzate

Soluzione 1

La Soluzione 1 è a tutti gli effetti quella di partenza; in essa sono state prese in considerazione le ipotesi di studio di cui sopra. Osservando questo modello, il lettore può familiarizzare con l'aspetto geometrico dello scambiatore che, in questo caso, è realizzato puramente in gadolinio. Le Figure 4.3, 4.4 e 4.5 mostrano le immagini dell'unità di scambio termico, con la descrizione degli elementi che possono essere ritrovati nel *tool* della Soluzione 1. I dati di ingresso risultano essere quelli di Tabella 4.1. Mentre i valori calcolati in uscita si possono trovare in Tabella 4.2.



Figura 4.3: Assieme della Soluzione 1



Figura 4.4: Spaccato della Soluzione 1



Figura 4.5: Esploso della Soluzione 1

DATI INPUT					
Massa Nominale	Densità	Volume Nominale			
Scambiatore	Materiale	Scambiatore			
[g]	[g/mm ³]	[mm ³]			
100	0,007901	12656,62574			

Densità Fluido Refrigerante [g/cm ³]	1
Portata Fluido Refrigerante [g/s]	0,66
Spessore Elementi [mm]	1
Spessore Intercapedine [mm]	1
Altezza Scambiatore [mm]	10
Larghezza Scambiatore [mm]	41
Profondità Scambiatore [mm]	49

Tabella 4.1: Dati input tool Soluzione 1

		Dimens			
		Larghezza [mm]	Profondità [mm]	Spessore [mm]	Superficie Tot. Elemento/i [mm ²]
Volume Elemento A [mm ³]	2009	41	49	1	4198
Volume Elemento B [mm ³]	2009	41	49	1	4198
Volume Elemento C [mm ³]	392	49	8	1	898
Volume Elemento D [mm ³]	392	49	8	1	898
Volume Elemento E [mm ³]	312	39	8	1	718
Volume Elemento F [mm ³]	296	37	8	1	682
Volume Elementi G [mm ³]	6992	46	8	1	16036
Numero Elementi G	19				
Volume Materiale Utilizzato (Pieno) [mm ³]	12402	Superficie To [mn	otale di Gd 1 ²]	27628	
Volume Circuito (Vuoto) [mm ³]	7688	Superficie di Gd a contatto con fluido refrigerante [mm ²]		17298	
Volume di Ingombro (Vuoto+Pieno) [mm³]	20090	Efficienza di contatto [%]		62,6	

Massa Effettiva Scambiatore [g]	97,98820
Δm (rispetto al val. nominale)	2,01180
ΔV (rispetto al val. nominale)	254,62574
Percorso Medio Fluido [mm]	961
Tempo Medio di Percorrenza del fluido [s]	11,65
Velocità Media Fluido [mm/s]	83

Tabella 4.2: Dati output tool Soluzione 1

Alcune importanti osservazioni possono essere fatte riguardo ai dati utilizzati all'interno del tool. Come si può osservare dalla Tabella 4.1, tra i dati in input si possono trovare oltre i valori geometrici e di massa di Gd (e densità) a disposizione, anche i dati relativi al fluido refrigerante: Densità Fluido Refrigerante [g/cm³] e Portata Fluido Refrigerante [g/s]. Attraverso l'utilizzo di questi valori, unendoli al termine Percorso Medio Fluido [mm] (valore calcolato una volta note le geometrie di input), è possibile determinare quale sia la Velocità Media Fluido [mm/s] (utile al fine delle simulazione in ambiente *CFD*) e il Tempo Medio di Percorrenza del Fluido [s] molto importante per riuscire ad Sempre effettuare osservazioni sullo scambio termico. riguardo le considerazioni sullo scambio termico, è stata volutamente inserita all'interno del modello di calcolo anche l'Efficienza di contatto [%]. Questa tiene in considerazione la superficie di Gd realmente a contatto con il fluido vettore H₂O rispetto a quella globalmente disponibile. I valori sopra citati, frutto delle riflessioni eseguite durante l'evolversi del progetto, sono stati implementati su tutti gli strumenti di calcolo delle varie soluzioni.

Riguardo ai criteri di progettazione, una piccola nota è stata eseguita all'interno dello strumento di calcolo: "*Check disposizione alette* "*A pettine*"". Se si osservano bene le immagini di Figura 4.4, si può notare come le lamelle di Gd abbiano una distribuzione effettivamente a pettine e quindi si incrociano tra loro per formare una serpentina (circuito del fluido H_2O). Durante la stesura del modello di calcolo è stata tenuta in considerazione la situazione critica in cui, inserendo determinati parametri di input (vedi *tool* Soluzione 1), sorgevano delle incongruenze geometriche per cui non erano più rispettati i vincoli di progetto (come ad esempio lo spessore dell'intercapedine del circuito pari ad 1 mm, Figura 4.8).



Figura 4.6: Incongruenza geometrica in fase di assemblaggio della Soluzione 1, in questo caso non viene rispettato il vincolo dello spessore intercapedine circuito ipotizzato pari a 1 mm.

La considerazione di progetto effettuata su questa soluzione è stata che utilizzare come materiale per la realizzazione dello scambiatore di calore soltanto Gd, è una ipotesi azzardata. L'efficienza di contatto di questa soluzione risulta piuttosto bassa se paragonata alle altre. Quindi si è pensato poi, per le soluzioni successive, di realizzare gli elementi esterni e/o contenitivi (e quindi strutturali) in materiale polimerico. In questo modo viene a massimizzarsi la superficie di contatto tra Gd e fluido vettore, evitando quindi uno spreco nell'utilizzo del materiale magnetocalorico. Inizialmente era stata avanzata l'ipotesi di realizzare questo oggetto partendo da un parallelepipedo solido pieno in Gd e successivamente, attraverso fresatura, ottenere l'oggetto finale. Questa ipotesi è da considerarsi non troppo ottimizzante poiché dato l'elevato costo del materiale, è consigliabile evitare la presenza di scarti di lavorazione.

Soluzione 2

Nella soluzione numero 2 (Figure 4.7, 4.8 e 4.9) è stato ipotizzato l'utilizzo di materiale plastico, piuttosto che gadolinio, per la realizzazione delle pareti esterne dell'unità di scambio.



Figura 4.7: Assieme della Soluzione 2



Figura 4.8: Spaccato della Soluzione 2



Figura 4.9: Esploso della Soluzione 2

Questa assunzione permette di ottimizzare l'utilizzo del gadolinio, il quale, fermo restando l'ipotesi iniziale dei 100 grammi, costituirà le sole lamelle interne dell'unità di scambio che saranno a loro volta di dimensioni maggiori. Come si può osservare dai dati di input della Tabella 4.3, in questo *tool* è stata aumentata l'altezza complessiva dello scambiatore di calore di 6 mm rispetto alla Soluzione 1. Per quanto riguarda l'ingombro in pianta del sistema (41x49 mm), questo è stato assunto invariante mentre la grandezza modificata sarà l'altezza. Implementando questa soluzione si nota che l'efficienza di contatto è aumentata di circa un 30% rispetto alla Soluzione 1, così come si può osservare dai dati in output della Tabella 4.4.

DATI INPUT					
Massa Nominale di Gd [g]	Densità Materiale [g/mm ³]	Volume Nominale di Gd [mm ³]			
100	0,007901	12656,62574			
Spessore Elementi [mm]	1				
Spessore Intercapedine [mm]	1				
Altezza Scambiatore [mm]	16				
Larghezza Scambiatore [mm]	41				
Profondità Scambiatore [mm]	49				
Portata Fluido Refrigerante [g/s]	0,66				
Densità Fluido Refrigerante [g/cm ³]	1				

Tabella 4.3: Dati input tool Soluzione 2

		Dimensione Elemento/i		o/i
		Larghezza [mm]	Profondità [mm]	Spessore [mm]
Volume Elemento A - Polimero [mm ³]	2009	41	49	1
Volume Elemento B - Polimero[mm ³]	2009	41	49	1
Volume Elemento C - Polimero [mm ³]	686	49	14	1
Volume Elemento D - Polimero[mm ³]	686	49	14	1
Volume Elemento E - Polimero [mm ³]	546	39	14	1
Volume Elemento F - Polimero[mm ³]	518	37	14	1
Volume Elementi G - Gd[mm ³]	12236	46	14	1
Numero Elementi G	19			
Volume di Gd Utilizzato [mm ³]	12236	Superficie Totale di Gd [mm ²]		26752
Volume Circuito (Vuoto) [mm ³]	13454	Superficie di Gd a contatto con fluido refrigerante [mm ²]		24738
Volume di Ingombro (Vuoto+Pieno) [mm ³]	32144	Efficienza di contatto [%]		92,5
Massa Effettiva di Gd [g]	96,67664			
Δm (rispetto al val. nominale)	3,32336			
ΔV (rispetto al val. nominale)	420,62574			
Percorso Medio Fluido [mm]	961			
Velocità Media Fluido [mm/s]	47,14			
Tempo Medio di Percorrenza del fluido [s]	20,39			

Tabella 4.4: Dati output tool Soluzione 2

Come si può osservare in Tabella 4.4, il <u>Tempo Medio di Percorrenza del fluido</u> [s] risulta uguale alla Soluzione 1. Infatti, le geometrie in pianta sono rimaste invariate, in questo modo anche il <u>Percorso Medio Fluido</u> [mm] è rimasto costante. Si ricorda inoltre che questi sono valori di primo tentativo, e che dovranno in futuro essere in funzione di altre considerazioni che ad oggi sono state trascurate. I valori che si possono leggere riguardanti la velocità, hanno un grado di approssimazione molto elevato; ad esempio non sono state tenute in considerazione eventuali perdite di carico all'interno del circuito. Quest'ultimo, in fase di calcolo, è stato ipotizzato come se avesse uno sviluppo in linea retta e con perdite di carico nulle lungo il circuito; mentre nella realtà il percorso è piuttosto difficoltoso e con spessori bassi. Ciò in fase di simulazione in ambiente *CFD*, porterà sicuramente alla presenza di zone a forte turbolenza che andranno ad inficiare la velocità abbassandola, e quindi aumentando il valore del <u>Tempo</u> <u>Medio di Percorrenza del fluido</u> [s].

Si ricordi inoltre, che anche in questa soluzione, i criteri progettuali, hanno previsto un controllo all'interno del *tool* di calcolo per quanto riguarda la disposizione delle alette "a pettine", per ovviare alle problematiche in fase di assemblaggio.

Soluzione 3

In questa soluzione tecnica l'idea è stata quella di facilitare il percorso del fluido vettore acqua all'interno del circuito. Ciò è stato possibile attraverso la suddivisione dello spazio interno dell'unità di scambio, in due aree suddivise rispettivamente da una parete divisoria (Elemento H in figura) in materiale polimerico. Le Figure 4.10, 4.11 e 4.12 mostrano il disegno dell'unità in questione.



Figura 4.10: Assieme della Soluzione 3



Figura 4.11: Spaccato della Soluzione 3



Figura 4.12: Esploso della Soluzione 3

I dati di input sono mostrati in Tabella 4.5, mentre i valori in output sono illustrati in Tabella 4.6. Come si può osservare dalla Tabella 4.5, in questo *tool* di calcolo per le geometrie dell'unità di scambio termico, è stato rivisitato il criterio di progettazione; si può notare come tra i valori in ingresso non ci sono più gli ingombri dello scambiatore, che sono ora diventati dati di uscita. È stato quindi possibile all'interno di questo modello, distanziarsi da quelli che erano i vincoli del progetto iniziale, almeno in prima approssimazione. Infatti, poi si è provveduto comunque a dimensionare geometricamente il lamierino di Gd (dati in input), al fine di riuscire ad ottenere l'ingombro (in pianta) di partenza del sistema, 41x49 mm.

DATI INPUT					
Massa Nominale di Gd [g]	Densità Materiale [g/mm ³]	Volume Nominale di Gd [mm ³]			
100	0,007901	12656,62574			
Spessore Elementi Strutturali Polimero [mm]	1				
Spessore Intercapedine Circuito [mm]	1				
Spessore Lamierino Gd [mm]	1				
Altezza Lamierino Gd [mm]	15,5				
Larghezza Lamierino Gd [mm]	45				
Portata Fluido Refrigerante [g/s]	0,66				
Densità Fluido Refrigerante [g/cm ³]	1				

Tabella 4.5: Dati input *tool* Soluzione 3

Numero Lamierini Gd		18		
Dimensioni di ingombro Sca	mb	iatore [mi	m]	
Larghezza [mm]		Profondit [mm]	tà	Altezza [mm]
	41		49	17,5

		Dimensione Elemento		ento
		Larghezza [mm]	Profondità [mm]	Spessore [mm]
Volume Elemento A - Polimero [mm ³]	2205	45	49	1
Volume Elemento B - Polimero[mm ³]	2205	45	49	1
Volume Elemento C - Polimero [mm ³]	759,5	49	15,5	1
Volume Elemento D - Polimero[mm ³]	759,5	49	15,5	1
Volume Elemento E - Polimero [mm ³]	604,5	39	15,5	1
Volume Elemento F - Polimero[mm ³]	573,5	37	15,5	1
Volume Elemento H - Polimero[mm ³]	713	46	15,5	1
Volume Elementi G - Gd[mm ³]	12555	45	15,5	1
Volume di Gd Utilizzato [mm ³]	12555			
Volume del Circuito (Vuoto) [mm ³]	14782,5			
Volume di Ingombro (Vuoto+Pieno) [mm ³]	35157,5			
Superficie Totale di Gd [mm ²]	27288			
Superficie di Gd a contatto con fluido refrigerante [mm ²]	25668			
Efficienza di contatto [%]	94,1			
Massa Effettiva di Gd [g]	99,197055			
Δm (rispetto al val. nominale)	0,802945			
ΔV (rispetto al val. nominale)	101,62574			
Percorso Medio Fluido [mm]	131			
Velocità Media Fluido [mm/s]	42,58			
Tempo Medio di Percorrenza del fluido [s]	3,08]		

Tabella 4.6: Dati output tool Soluzione 3

Osservando i valori di uscita del foglio di calcolo di Tabella 4.6, si può notare come l'<u>Efficienza di Contatto</u> [%] si sia mantenuta piuttosto elevata. Per quanto riguarda il <u>Tempo Medio di Percorrenza del fluido</u> [s] il valore calcolato risulta essere piuttosto basso; questo viene spiegato dalla nuova configurazione dello spazio interno dello scambiatore. Il fluido vettore H₂O risulta essere meno vincolato nel suo cammino tra IN & OUT del circuito rispetto alle soluzioni precedenti, ciò comporta un percorso medio calcolato breve. Quindi a parità di portata (e quindi velocità media del fluido in ingresso) il tempo di percorrenza si abbassa. In questa soluzione lo strumento di controllo si è focalizzato sul numero di alette in Gd (dato di output). Questo dato deve essere un numero intero pari, altrimenti si vengono a verificare delle incongruenze di natura geometrica in fase di assemblaggio dell'unità.

Soluzione 4

La soluzione (Figure 4.13, 4.14 e 4.15) è stata sviluppata in maniera tale da diminuire ulteriormente la difficoltà di attraversamento dell'unità di scambio termico, da parte del fluido vettore. In questo modo il ΔP all'interno del sistema si abbassa ulteriormente, poiché all'interno si può trovare un ambiente unico (quindi senza la parete divisoria in polimero della Soluzione 3) e, altro importante aspetto, è la presenza di ingresso e uscita del fluido su due facce parallele dell'unità di scambio termico (diverso da tutte le altre soluzioni precedenti). La diminuzione delle perdite di carico, era stata ideata inizialmente, per consentire una diminuzione dell'energia spesa per il pompaggio del fluido vettore all'interno del circuito, consentendo in questo modo un aumento dell'efficienza globale della macchina.



Figura 4.13: Assieme della Soluzione 4



Figura 4.14: Spaccato della Soluzione 4



Figura 4.15: Esploso della Soluzione 4

Come si può osservare dalla Figura 4.15, gli elementi F ed E posti alle stremità dello scambiatore, consentono rispettivamente l'ingresso e l'uscita del fluido vettore dallo scambiatore, non comportando significative problematiche al sistema rotante. In questa prima ipotesi avanzata, la geometria dei passaggi, è stata studiata come rettangolare al fine di agevolare le operazioni di calcolo all'interno del *tool*. Altra osservazione che può essere fatta, è che assieme alla Soluzione 3, la Soluzione 4 ha una disposizione allineata delle alette di Gd interne (e non "a pettine" come nella Soluzione 1 e 2).

Di seguito, si riportano i dati di input (Tabella 4.7) e i dati di output (Figura 4.8) del modello di calcolo sviluppato per questa soluzione.

DATI INPUT					
Massa Nominale di Gd [g]	Densità Materiale [g/mm ³]	Volume Nominale di Gd [mm ³]			
100	0,007901	12656,62574			
Spessore Elementi Strutturali Polimero [mm]	1				
Spessore Intercapedine Circuito [mm]	1				
Spessore Lamierino Gd [mm]	1				
Altezza Lamierino Gd [mm]	15				
Larghezza Lamierino Gd [mm]	40				
Portata Fluido Refrigerante [g/s]	0,66				
Densità Fluido Refrigerante [g/cm ³]	1				
Dimensioni Ingresso Refrigerante su Elemento F/E					
Larghezza [mm]	41				
Altezza [mm]	1				

Tabella 4.7: Dati input tool Soluzione 4

Numero Lamierini Gd	21				
Dimensioni di ingombro Scan	nbiatore [m	m]			
Larghezza [mm]	Profondi [mm]	Profondità [mm]			
4	5	44	17		
			Dim	ensione Elemo	ento
			Larghezza [mm]	Profondità [mm]	Spessore [mm]
Volume Elemento A - Polimero [mm ³]		1980	4	5 44	1
Volume Elemento B - Polimero [mm ³]		1980	4	5 44	1
Volume Elemento C - Polimero [mm ³]		660	4	4 15	1
Volume Elemento D - Polimero [mm ³]		660	4	4 15	1
Volume Elemento E - Polimero [mm ³]		604	4	3 15	1
Volume Elemento F - Polimero [mm ³]		604	4	3 15	1
Volume Elementi G - Gd [mm ³]	1	2600	4	0 15	1
Volume di Gd Utilizzato [mm ³]	1	2600			
Volume del Circuito (Vuoto) [mm ³]	1	4572			
Volume di Ingombro (Vuoto+Pieno) [mm ³] 3	3660			
Superficie Totale di Gd [mm ²]	2	7510			
Superficie di Gd a contatto con fluido refrigerante [mm ²]	2	5830			
Efficienza di contatto [%]		93,9			
Massa Effettiva di Gd [g]	99,	5526			
Δm (rispetto al val. nominale)	0,	4474			
ΔV (rispetto al val. nominale)	56,6	2574			
Percorso Medio Fluido [mm]		44			
Velocità Media Fluido [mm/s]	1	6,09			
Tempo Medio di Percorrenza del fluido [s]	2,73			

Tabella 4.8: Dati output tool Soluzione 4

Vista la sezione di ingresso piuttosto ampia, la <u>Velocità Media Fluido</u> [mm/s] di ingresso non risulta essere molto elevata (al contrario delle soluzioni precedenti). Infatti, seppur il <u>Percorso Medio Fluido</u> [mm] non risulta essere un valore elevato, il <u>Tempo Medio di Percorrenza del fluido</u> [s] non si discosta troppo dalla Soluzione 3 in cui risultava 3,08 s. Fermo restando tutte le ipotesi semplificate del calcolo, ovvero non tenendo in considerazione la fluidodinamica del sistema. Anche in questo caso l'<u>Efficienza di contatto</u> [%] è comparabile con le Soluzioni 2 (92,5 %) e 3 (94,1 %).

Soluzione 5

La Soluzione 5 (Figura 4.16-4.17-4.18) in realtà, altro non è che una variazione della Soluzione 3, in cui anziché avere l'ingresso e l'uscita del fluido vettore sulla superficie frontale del sistema, lo si ha sulle superfici laterali destra e sinistra.



Figura 4.16: Assieme della Soluzione 5



Figura 4.17: Spaccato della Soluzione 5



Figura 4.18: Esploso della Soluzione 5

Di seguito si riportano i valori di input (Tabella 4.9) e i valori calcolati in output (Tabella 4.10) dal *tool* sviluppato per la Soluzione 5.

DATI INPUT					
Massa Nominale di Gd [g]	Densità Materiale [g/mm ³]	Volume Nominale di Gd [mm ³]			
100	0,007901	12656,62574			
Spessore Elementi Strutturali Polimero [mm]	1				
Spessore Intercapedine Circuito [mm]	1				
Spessore Lamierino Gd [mm]	1				
Altezza Lamierino Gd [mm]	15,5				
Larghezza Lamierino Gd [mm]	45				
Portata Fluido Refrigerante [g/s]	0,66				
Densità Fluido Refrigerante [g/cm ³]	1				

Tabella 4.9: Dati input *tool* Soluzione 5

Numero Lamierini Gd		18					
Dimensioni di ingombro Scambiatore [mm]							
Larghezza [mm]		Profondità [mm]		Altezza [m	m]		
	41		49	1	.7,5		
				Dimensione Elemento			
				Larghezza [mm]	Profondità [mm]	Spessore [mm]	
Volume Elemento A - Polimero [mm ³]			2009	41	49	1	
Volume Elemento B - Polimero[mm ³]			2009	41	49	1	
Volume Elemento C - Polimero [mm ³]			713	46	15,5	1	
Volume Elemento D - Polimero[mm ³]			713	46	15,5	1	
Volume Elemento E - Polimero [mm ³]		6	35,5	41	15,5	1	
Volume Elemento F - Polimero[mm ³]		6	35,5	41	15,5	1	
Volume Elemento H - Polimero[mm ³]			713	46	15,5	1	
Volume Elementi G - Gd[mm ³]		12	2555	45	15,5	1	
Volume di Gd Utilizzato [mm ³]		12	2555				
Volume del Circuito (Vuoto) [mm ³]		151	74,5				
Volume di Ingombro (Vuoto+Pieno) [mm	1 ³]	351	57,5				
Superficie Totale di Gd [mm ²]		2	7288				
Superficie di Gd a contatto con fluido refrigerante [mm ²]		2	5668				
Efficienza di contatto [%]			94,1				
Massa Effettiva di Gd [g]		99,19	7055				
Δm (rispetto al val. nominale)		0,802	2945				
ΔV (rispetto al val. nominale)		101,62	2574				
Percorso Medio Fluido [mm]			129				
Velocità Media Fluido [mm/s]		4	2,58				
Tempo Medio di Percorrenza del fluido [s]		3,03				

Tabella 4.10: Dati output tool Soluzione 5

Come si può notare dalla Tabella 4.10, i risultati calcolati per questa soluzione sono perfettamente in linea con i valori ottenuti per la Soluzione 3. Si ricorda ancora una volta che la differenza sostanziale rispetto alla soluzione precedente è puramente tecnica, e riguarda la posizione della sezione di ingresso e uscita del fluido vettore. Questo accorgimento di posizione, potrebbe comportare delle differenze in termini di fluidodinamica in fase di simulazione attraverso ambiente *CFD* durante le fasi successive del progetto. È questa la motivazione che ha spinto comunque a tenere viva questa soluzione tecnica. Anche in questo caso è stato implementato un controllo geometrico sul numero di alette interne in Gd (come alla Soluzione 3) per evitare incongruenze in fase di assemblaggio.

Soluzione 6

La soluzione 6 nasce con l'idea di aumentare la superficie di scambio tra le lamelle interne realizzate in Gd e il fluido vettore, posizionando delle alette a geometria regolare sulle superfici stesse (si veda Figura 4.19). Dalle Figure 4.20, 4.21 e 4.22 è possibile osservare una panoramica della soluzione in questione.



Figura 4.19: Lamella in Gd con superficie alettata, Soluzione 6



Figura 4.20: Assieme della Soluzione 6



Figura 4.21: Spaccato della Soluzione 6



Figura 4.22: Esploso della Soluzione 6

Come si può osservare da queste immagini, la Soluzione 6 è stata ideata (come la Soluzione 3 e 5) posizionando una parete divisoria interna in polimero. Questo, come sopra citato, consente di migliorare il passaggio da parte del fluido vettore all'interno dell'unità di scambio termico. Inoltre, questo accorgimento, come si può notare dalle figure, consente di posizionare le lamelle interne in Gd in maniera regolare e non "a pettine" al fine di formare un percorso obbligato per il fluido stesso.

Di seguito sono riportati i valori di input (Tabella 4.11) ed i valori calcolati dal *tool* di questa soluzione (Tabella 4.12).

DATI INPUT									
Massa Nominale di Gd [g]	Densità Materiale [g/mm ³]	Volume Nominale di Gd [mm ³]							
100	0,007901	12656,62574							
Spessore Elementi Strutturali Polimero [mm]	1								
Spessore Intercapedine Circuito [mm]	1								
Spessore Lamierino Gd [mm]	1								
Altezza Lamierino Gd [mm]	14								
Larghezza Lamierino Gd [mm]	45								
Spessore Alette Gd [mm]	1								
Portata Fluido Refrigerante [g/s]	0,66								
Densità Fluido Refrigerante [g/cm ³]	1								

Tabella 4.11: Dati input tool Soluzione 6

Numero Elementi Gd con sup. DX	2		Numero Elem	nenti Gd con sup.		2			
alettata			alettata				_		
Volume Elementi Gd con sup. DX	1596		Volume Elementi Gd con sup. SX			K 1568			
alettata [mm [°]]	1350		alettata [mm	3]					
Numero Elementi Gd con sup. alettata		10							
Volume Elementi Gd con sup. alettata [mm ³]		9520							
# Alette Gd sulla parete DX		12							
# Alette Gd sulla parete SX		11							
Dimensioni di	ingomb	oro Scar	nbiatore [mm]]					
Larghezza [mm]		Profor	ndità [mm]	Altezza [mm]					
	45		49	49 16					
				Dimensione El			lemento		
				Larghezza	Profe	ondità	Spessore		
				[mm]	[mm]	[mm]		
Volume Elemento A - Polimero [m	nm³]		2205	45		49	1		
Volume Elemento B - Polimero[m	ito B - Polimero[mm ³]		2205	45		49	1		
Volume Elemento C - Polimero [m	nm³]		644	46	46		1		
Volume Elemento D - Polimero[m	nm ³]		644	46		14	1		
Volume Elemento E - Polimero [m	nm ³]		630	45		14	1		
Volume Elemento F - Polimero[m	m ³]	630		45	14		1		
Volume Elemento H - Polimero[mm ³]		644	46		14	1			
Volume di Gd Utilizzato [mm ³]			12684						
Volume del Circuito (Vuoto) [mm ³]			22596	_					
Volume di Ingombro (Vuoto+Pieno) [mm ³]			35280	_					
Superficie Totale di Gd [mm ²]			27020						
Superficie di Gd a contatto con fluido refrigerante [mm ²]			25760						
Efficienza di contatto [%]			95 <i>,</i> 3						
Massa Effettiva di Gd [g]			100,216284						
Δm (rispetto al val. nominale)			-0,216284						
ΔV (rispetto al val. nominale)			-27,37426						
Percorso Medio Fluido [mm]			136]					
Velocità Media Fluido [mm/s]			47,14						
Tempo Medio di Percorrenza del fluido [s]			2,88						

Tabella 4.12: Dati output tool Soluzione 6

Analizzando i dati in uscita dal *tool* di calcolo delle geometrie, si può osservare come l'<u>Efficienza di contatto</u> [%] sia leggermente più elevata rispetto alle soluzioni precedenti. Questo è un sintomo dovuto alla soluzione tecnica delle superfici alettate. L'ingombro complessivo di questa soluzione (45x49x16 mm) non sembra discostarsi troppo dalle condizioni di vincolo iniziali. Di contro le considerazioni sulla fattibilità di questa soluzione sono piuttosto incerte; data la difficoltà a reperire il Gd con queste fattezze risulta, ad oggi, altamente improbabile riuscire a sviluppare una soluzione di questo tipo. Anche ammesso di riuscire ad assemblare in step successivi le lamelle a superficie liscia con *stick* sempre in Gd, rimane il problema del processo di adesione tra i due.

Durante la fase di sviluppo del *tool* di calcolo, sono sorti molti vincoli progettuali di tipo geometrico (controllo sia sul numero di alette in Gd che sulla larghezza del lamierino in Gd), che limitano in maniera importante la flessibilità della soluzione stessa. In fase di stesura del *tool*, si è data priorità alle alette in Gd con una sola superficie alettata (Figura 4.23 - 4.24), per poi distribuire la restante massa in Gd sulle altre lamelle con entrambe le superfici alettate (Figura 4.19).



Figura 4.23: Lamella in Gd con una sola superficie alettata, Soluzione 6



Figura 4.24: Lamella in Gd con una sola superficie alettata, Soluzione 6

Infine, è risultata comunque una esperienza di calcolo importante che ha ampliato l'orizzonte delle soluzioni implementate e potenzialmente fruibili, nelle fasi successive del progetto.

4.3 Assieme del sistema

In ambiente *Solid Edge* è stato disegnato, in linea di massima, la struttura del refrigeratore al fine di poter dare un aspetto alla macchina stessa e poter dare delle indicazioni sugli ingombri e volumi in gioco. In Figura 4.25 (vista dall'alto) e Figura 4.26 (prospettiva) è possibile osservare la struttura di sostegno delle quattro unità di scambio termico, realizzata in materiale plastico.



Figura 4.25: Struttura di sostegno in polimero delle unità di scambio termico, vista dall'alto



Figura 4.26: Struttura di sostegno in polimero delle unità di scambio termico, vista in prospettiva

Di seguito sono invece riportate le immagini dell'assieme, considerando quindi la presenza del braccio rotante e delle quattro unità di scambio termico. In particolare, in Figura 4.27 è possibile apprezzare una prospettiva del sistema, mentre in Figura 4.28 e 4.29 si può osservare la sezione dello stesso.



Figura 4.27: Vista prospettica dell'assieme



Figura 4.28: Vista in sezione dell'assieme


Figura 4.29: Vista in sezione dell'assieme

Le struttura circolare ha un diametro di 308 mm per una altezza di 100 mm. La lunghezza del braccio rotante è di 150 mm. Mentre le dimensioni dei magneti permanenti a piatti hanno un ingombro in pianta di 41x49 mm, uguale all'ingombro in pianta dell'unità di scambio termico utilizzata in questo disegno. Queste dimensioni sono da considerarsi puramente indicative, avendo il solo scopo di far capire al lettore le dimensioni complessive del sistema, che potrebbe stare nel palmo di una mano. La definizione delle geometrie esecutive del progetto sarà in funzione di una serie di calcoli che verranno sviluppati successivamente. Ad esempio, la lunghezza del braccio rotante dovrà essere in funzione della frequenza a cui eserciterà il sistema. Anche l'altezza della struttura può essere diminuita, gli altri elementi del refrigeratore saranno posizionati al di fuori della zona in cui c'è il sistema rotante (in questo modo non si andrà ad interferire con la rotazione stessa). Sono ancora tanti gli elementi di cui si deve disporre per riuscire a realizzare delle geometrie più definite dell'intera macchina. Questo primo disegno deve fungere da spunto di riflessione per una realizzazione simile ma successiva, quando i dati raccolti saranno in numero sufficiente e meglio attendibili.

4.4 Approccio alla simulazione *Computational Fluid Dynamics*

In ogni progetto di ricerca il cui intento è quello di realizzare un prototipo, la simulazione in ambiente *CFD* risulta essere uno step molto importante. Ad oggi, esistono molte piattaforme simulative che intersecano le esigenze di progettisti e ricercatori. Queste consentono il calcolo di molti parametri di interesse tecnico e/o ingegneristico, utili al fine di evidenziare caratteristiche e/o criticità del sistema simulato. I principali software di simulazione distribuiti commercialmente, sono correlati da guide e/o manuali che consentono l'approccio ad un numero molto elevato di problemi multifisici.

4.4.1 COMSOL Multiphysics®

Tra i principali software commercializzati, COMSOL Multiphysics®, risulta essere uno dei più completi e utilizzati nell'ambiente di ricerca e/o accademico. Si ricordi che la struttura principale di questi programmi, si propone di risolvere una serie di equazioni differenziali che competono ad ogni disciplina fisica (termodinamica, elettrica, meccanica strutturale, etc.).

Utilizzando questo software, il compito principale dell'utente è quello di definire inizialmente il tipo di problema fisico, stabilire successivamente le dimensioni del sistema (3d, 2d oppure 1d) ed infine selezionare se il set di equazioni deve essere considerato tempo dipendente o meno. In seguito viene richiesta la geometria del sistema e la scelta dei materiali all'interno di un'ampia libreria interna al software. Poi l'utilizzatore definisce le condizioni al contorno del problema per riuscire a chiudere il set di equazioni differenziali; successivamente viene effettuata una mesh del sistema con l'opportunità di differenziare la griglia di risoluzione e poterla "fittare" là dove si ritiene più necessario. A seguito della fase computazionale del modello fisico, è possibile impostare i grafici e/o i dati calcolati a seconda delle esigenze specifiche.

L'utilizzo di questo software, nel caso in oggetto, ha avuto come obiettivo quello di identificare il modello fisico da utilizzare e le relative condizioni al contorno del problema, al fine di riuscire meglio a comprendere il comportamento termofluidodinamico della unità di scambio termico.

4.4.2 Simulazione del problema fisico

La simulazione di tipo termofluidodinamico dell'unità di scambio termico, ha avuto come principale obiettivo quello di riuscire a calcolare la distribuzione di temperatura all'interno della stessa, così da mettere in evidenza quella che è l'efficienza di scambio termico in modo da poter valutare in seguito le performance della macchina. Lo studio è stato implementato considerando come volume di riferimento, una sezione longitudinale (al percorso del fluido) della Soluzione 5 (si veda Pag. 93). In Figura 4.29 e 4.30 si possono osservare la vista frontale e la vista dall'alto della sezione di studio che è stata successivamente implementata sul software.



Figura 4.29: Vista frontale della sezione di studio della Soluzione 5



Figura 4.30: Vista dall'alto della sezione di studio della Soluzione 5

Lo studio è stato sviluppato attraverso il modello *Heat Transfer (ht)* in regime stazionario e con geometria tridimensionale. Il volume di riferimento studiato è volutamente simmetrico; nella zona centrale vi è la presenza del lamierino realizzato in gadolinio (Gd), mentre le zone esterne sono costituite dal fluido refrigerante (acqua), a questo proposito si veda Figura 4.31. L'idea è stata quella di simulare lo scambio termico tra il solido (Gd) e il fluido (H₂O) a magnetizzazione avvenuta del materiale magnetocalorico (Gd). Sono state quindi tenute in considerazione le seguenti condizioni al contorno (*boundary conditions*) del modello:

• Temperatura iniziale del sistema (**Initial Values**): 298.15 K (25 °C)

- Velocità del fluido costante nella direzione y, (Heat Transfer in Fluids → Velocity Field): u = (0,0.645,0) m/s
- Temperatura di ingresso del fluido refrigerante (**Temperature**): 285.2 K (12 °C)
- Definizione delle sezioni di uscita del fluido (**Outflow**)
- Condizioni di adiabaticità su tutte le pareti, ad esclusione delle sezioni di ingresso ed uscita del fluido (**Thermal Insulation**)



Figura 4.31: Geometria simulata del problema di scambio termico

In Figura 4.32 è mostrata la distribuzione di temperatura all'interno della geometria simulata, al termine della fase computazionale. Come si può notare dalla scala dei valori, il range di temperature all'interno del sistema non rispecchia i parametri definiti in ingresso. Infatti la differenza tra il valore massimo ed il valore minimo risulta essere pari a $\Delta T = 0.1$ K. Oltre questi valori che possono essere considerati esigui, rispetto ai valori attesi, si può notare inoltre come la distribuzione di temperatura all'interno delle pareti esterne di fluido refrigerante (si veda Figura 4.33), non rispecchia le fondamentali osservazioni della fisica del problema.



Figura 4.32: 3D Plot Group della soluzione



Figura 4.33: 3D Plot Group della soluzione, particolare della sezione di uscita

Alla luce di queste considerazioni, la fase di simulazione in ambiente *CFD* dovrà essere rivisitata e/o cambiati alcuni parametri del problema fisico. Lo scopo dei *future works* sarà quello di riuscire ad ottenere campi di temperatura che siano più vicini alla realtà del fenomeno; ciò costituirà il punto di partenza per il calcolo dei valori di scambio termico (*h* coefficiente globale di scambio termico $[W/m^2K]$, *q* flusso termico alle pareti $[W/m^2]$ etc.). Una volta simulata la corretta fisica del problema, si potrà in futuro procedere alla validazione dei dati raccolti. Questi saranno di fondamentale importanza per la fase di prototipizzazione della macchina.

Conclusioni

La refrigerazione magnetica risulta essere una valida alternativa ai sistemi frigoriferi convenzionali (refrigeratori a compressione e ad assorbimento). Essa infatti si propone come una tecnologia che limita notevolmente le problematiche relative all'impatto ambientale dei fluidi refrigeranti, principali concausa dell'effetto serra (elevati indici del *Global Warming Potential*) e della distruzione dell'ozono presente in atmosfera.

Alla luce di queste considerazioni, unite ad una attenta ricerca bibliografica dello stato dell'arte dei refrigeratori magnetici, è stato possibile studiare una soluzione per la realizzazione dell'elemento scambiatore attivo in materiale magnetocalorico. In modo particolare, all'interno di questa tesi, sono state sviluppate sei diverse alternative.

Nella prima fase è risultato importante, a seguito delle ipotesi iniziali di progetto, capire quali erano i criteri per la costruzione degli strumenti di calcolo per le geometrie degli stessi. Lo sviluppo dei *tools* per ognuna delle sei soluzioni, ha consentito un'indagine accurata dei parametri dell'unità di scambio termico e la messa in evidenza delle criticità dovute alle incongruenze geometriche.

I dati in uscita (a partire dagli ingombri in pianta fino ad arrivare alle velocità medie del fluido vettore all'interno del circuito) raccolti dai calcoli implementati per la prima soluzione, sono stati utili per riuscire ad apportare modifiche e/o migliorie alle soluzioni successive. Si può notare, come ad ogni soluzione realizzata, vi è la presenza di un *inventive step* che ha consentito la progressione tecnica dell'unità di scambio. I valori calcolati per ognuna delle ipotesi realizzative (numero di lamelle in gadolinio, geometrie degli elementi, etc.) sono stati necessari per la determinazione delle masse in gioco di gadolinio. Quest'ultimo è l'elemento fondamentale da tenere in considerazione per la buona riuscita del progetto. Durante la fase di studio sono stati rispettati criteri molto rigidi, dettati dalla necessità di realizzare un sistema flessibile, economico e di facile utilizzo. Questi sono tutti valori fondamentali per riuscire nella realizzazione di un sistema, che possa essere competitivo sul mercato delle macchine refrigeranti per uso domestico.

Gli elementi contenuti all'interno di questa tesi, sono utili per riuscire a comprendere la tecnologia di refrigerazione basata sull'effetto magnetocalorico

e a porre le basi per la realizzazione di un prototipo di refrigeratore magnetico. I dati tecnici, calcolati all'interno dell'elaborato, dovranno essere analizzati e implementati in ambienti di simulazione *CFD*. Ciò consentirà in primo approccio di capire quale delle soluzioni potrà essere soggetta a validazione in scala reale e, in una seconda fase, lo studio della macchina nel suo complesso con tutti gli ausiliari necessari (circuiti idraulici, valvole, pompe etc.) allo scopo di realizzare l'esecutivo del progetto.

Bibliografia

- 1) G. Negri di Montenegro, M. Bianchi, A. Peretto, Sistemi energetici e macchine a fluido, 2009, Pitagora Editrice Bologna.
- 2) M. Bianchi, A. De Pascale, A. Gambarotta, A. Peretto, Sistemi energetici impatto ambientale, 2008, Pitagora Editrice Bologna.
- V. Basso, C.P. Sasso, M. Küpperling, A physical insight into magnetocaloric materials by calorimerty in magnetic field, Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Thermag V Grenoble, France, September 2012.
- O. Sari, M. Balli, From conventional to magnetic refrigerator technology, Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Thermag V Grenoble, France, September 2012.
- 5) C.R.H. Bahl, K. Engelbrecht, D. Eriksen, J.A. Lozano, R. Bjørk, J. Geyti, K.K. Nielsen, A. Smith, N. Pryds, Development and experimental results from a 1 kW prototype AMR, Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Thermag V Grenoble, France, September 2012.
- 6) L.A. Tagliafico, F. Scarpa, G. Tagliafico, Classification of room temperature magnetic refrigerators, Development and experimental results from a 1 kW prototype AMR, Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Thermag V Grenoble, France, September 2012.
- B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf, A. Kitanovski, A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010, International Journal of Refrigeration, 33, 2010, pgg. 1029 – 1060.

- C. Aprea, G. Cardillo, A. Greco, A. Maiorino, C. Masselli, A rotary permanent magnet magnetic refrigerator based on AMR cycle, Applied Thermal Engineering, 101, 2016, pgg. 699 – 703.
- 9) A. Rowe, Configuration and performance analysis of magnetic refrigerators, International Journal of Refrigeration, 34, 2011, pgg. 168 – 177.
- J. Romero Gòmez, R. Ferreiro Garcia, A. De Miguel Catoira, M. Romero Gòmez, Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration, Renewable and Sustainable Reviews, 17, 2013, pgg. 74 – 82.
- M. Balli, O. Sari, C. Mahmed, Ch. Besson, Ph, Bonhote, D. Duc, J. Forchelet, A pre-industrial magnetic cooling system for room temperature application, Applied Energy, 98, 2012, pgg. 556 – 561.
- J. Romero Gòmez, R. Ferreiro Garcia, J. Carbia Carril, M. Romero Gòmez, A review of room temperature linear reciprocating magnetic refrigerators, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 21, 2013, pgg. 1 – 12.
- J. A. Lozano, M. S. Capovilla, P. V. Trevizoli, K. Engelbrecht, C. R. H. Bahl, J. R. Barbosa Jr., Development of a novel rotary magnetic refrigerator, International Journal of Refrigeration, 68, 2016, pgg. 187 – 197.
- 14) Brown, G.V., 1976. Magnetic heat pumping near room temperature. Journal of Applied Physics 47, pgg. 3673 3680.
- Steyert, W.A., 1978a. Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature. Journal of Applied Physics 49, pgg. 1216 – 1226.
- Barclay, J.A., Steyert, W.A., 1982. Active magnetic regenerator, US patent No. 4332135.
- 17) Hakuraku, Y., Hisanao, O., 1986. Rotary magnetic refrigerator, US patent No. 4625519.

- Kirol, L.D., Dacus, M.W., 1987. Rotary recuperative magnetic heat pump. In: Cryogenic Engineering Conference, St. Charles, IL, USA, pgg. 757 – 765.
- 19) Hakuraku, Y., Hideaki, M., 1988. Magnetic refrigerator and refrigeration method, US patent No. 4785636.
- 20) Peschka, W., Schneider, G., 1988. Apparatus for magnetocaloric refrigeration, US patent No. 4727728.
- 21) Lu, D.W., Xu, X.N., Wu, H.B., Jin, X., 2005. A permanent magnet magnetorefrigerator study using Gd/GdeSiGe/GdeSiGeeGa alloys. In: Proceedings of First International Conference on Magnetic Refrigeration of Room Temperature, Montreux, Switzerland, 27e30 September. International Institute of Refrigeration, Paris, pgg. 291 – 296.
- Clot, P., Viallet, D., Allab, F., Kedous-Leboc, A., Fournier, J.M., Yonnet, J.P., 2003. A magnet-based device for active magnetic regenerative refrigeration. IEEE Transactions on Magnetics 39, pgg. 3349 3351.
- 23) Allab, F., Kedous-LeBouc, A., Yonnet, J.P., Fournier, J.M., 2005. A magnetic field source system for magnetic refrigeration. In: Proceedings of the First International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Montreux, Switzerland, 27e30 September, International Institute of Refrigeration, Paris, pgg. 309 – 318.
- Yu, B.F., Gao, Q., Wang, C.F., Zhang, B., Yang, D.X., Zhang, Y., 2005. Experimental investigation on refrigeration performance of a reciprocating active magnetic regenerator of room temperature magnetic refrigeration. In: Egolf, P.W., et al. (Eds.), Proceedings of First International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Montreux, Switzerland, 27e30 September. International Institute of Refrigeration, Paris, pgg. 375 – 391.
- 25) Yao, G.H., Gong, M.Q., Wu, J.F., 2006. Experimental study on the performance of a room temperature magnetic refrigerator using permanent magnets. International Journal of Refrigeration 29, pgg. 1267 1273.

- 26) Tura, A., Rowe, A., 2007. Design and testing of a permanent magnet magnetic refrigerator. In: Proceedings of the Second International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Portoroz, Slovenia, 11e13 April. International Institute of Refrigeration, Paris, pgg. 363 – 371.
- 27) Tusek, J., Zupan, S., Sarlah, A., Prebil, I., Poredos, A., 2009. Development ofa rotarymagnetic refrigerator. In:Proceedings of the Third International Conference on Magnetic Refrigeration at RoomTemperature, Des Moines, lowa, USA, 11e15 May. International Institute of Refrigeration, Paris, pgg. 409 414.

Ringraziamenti

Un grazie a tutti quelli che hanno fatto parte della mia vita universitaria. In modo particolare:

Grazie al Prof. Francesco Melino e all'Ing. Jessica Rosati che hanno motivato in me l'interesse per questo ambizioso progetto di ricerca.

Un doveroso e sincero grazie a tutta la mia famiglia, nel senso più ampio del termine...i vicini e quelli che sono a distanza che in un modo o nell'altro sono stati vicini lo stesso.

Un grazie speciale ai miei cari vecchi amici di sempre e tutti quelli che ho conosciuto a Bologna... e tutti quelli transitati da Via Frassinago - 24, nido di studio, amicizie e tante altre belle cose.

Un ringraziamento particolare all' Associazione Cronometristi "A. Tura" di Pesaro che ha costantemente e minuziosamente scandito i secondi che mi separavano da questo traguardo così importante.

In questa tesi c'è un pezzo di ognuno di voi.