ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ENERGETICA

TESI DI LAUREA

in Energetica degli edifici e Impianti Termotecnici M

Analisi sperimentale del ruolo delle schiume metalliche sulle prestazioni di accumulo termico dei materiali paraffinici a cambiamento di fase

CANDIDATO: Matteo Monti RELATORE: Chiar.mo Prof. Ing. Gian Luca Morini

CORRELATORI: Ing. Michele Silvestrini Ing. Federica Salvi Ing. Morena Falcone Dott. Ing Matteo Dongellini Dott.sa Claudia Naldi

Anno Accademico 2019/20

Sessione III

Indice

A	bstract	t	4
In	ıtroduz	zione	7
1	Ma	teriali a cambiamento di fase (PCM) [1]	8
	1.1	Vantaggi	10
	1.2	Tipologie di PCM e loro proprietà	11
	1.2.	.1 PCM organici	12
	1.2.	.2 PCM inorganici	15
	1.2.	.3 PCM metallici	17
	1.3	Miglioramento della conducibilità termica	18
	1.3.	.1 Aggiunta di componenti metalliche	20
	1.3.	.2 Utilizzo del carbonio	21
	1.3.	.3 Sospensioni colloidali con nanoparticelle	21
	1.4	Applicazioni con accumulo di energia	22
	1.4.	.1 Accumulo nei materiali da costruzione	22
	1.4.	.2 Impianti solari a concentrazione	23
	1.4.	.3 Impianti solari domestici	24
	1.4.	.4 Scambiatori di calore	26
2	Tec	oria a supporto delle ipotesi e approssimazioni adottate nelle prove sperimentali	28
	2.1	Studio di sistemi a parametri concentrati [7]	28
	2.1.	.1 Numero di Biot	30
	2.1.	.2 Conduzione termica in regime variabile per ampie pareti piane	31
	2.1.	.3 Conduzione termica in regime variabile nei solidi semi-infiniti	34
	2.1.	.4 Conduzione termica in regime variabile per sistemi multidimensionali	36
	2.2	Analisi dell'Errore [8]	36
	2.2.	.1 Metodo per il calcolo dell'errore casuale	37

	2.2.2	Metodo per il calcolo della propagazione degli errori	
3	Appara	to sperimentale	41
	3.1 Ma	ateriali	41
	3.1.1	PCM Rubitherm	41
	3.1.2	Schiume metalliche	44
	3.1.3	Policarbonato	44
	3.1.4	Polistirolo	44
	3.2 Att	trezzatura	45
	3.2.1	Autotrasformatore	45
	3.2.2	Resistenza termoelettrica	46
	3.2.3	Relè	46
	3.2.4	DAQ device della National Instrument	
	3.2.5	Termocoppie	49
	3.2.6	Amperometro	
	3.2.7	Voltmetro	51
	3.3 Ma	acchinari	
	3.3.1	Fresatrice a controllo numerico	
	3.4 So	ftware	53
	3.4.1	AutoCAD [15]	53
	3.4.2	SRP Player	53
	3.4.3	Vpanel	55
	3.4.4	Labview	57
	3.4.5	Arduino	59
	3.5 Pro	ogettazione e realizzazione del sistema da testare	60
	3.5.1	Costruzione del <i>case</i>	60
	3.5.2	Costruzione del rivestimento	66
	3.5.3	Fresatura delle schiume metalliche	70

	3.5.	4	Messa a punto del setup sperimentale7	1					
3.6 Erro			ore da considerare nelle prove effettuate7	3					
4	4 Risultat		delle prove sperimentali	6					
	4.1	Prov	ve con acqua distillata7	6					
	4.1.	1	Acqua distillata con l'aggiunta di schiume di rame	1					
	4.2	Prov	Prove con PCM puro						
	4.2.	1	Confronto RT 35 e RT 35 HC puri						
	4.3	Prov	ve con PCM e schiume metalliche	8					
	4.3.1 4.3.2		Aggiunta di schiume di rame	8					
			Aggiunta di schiume di alluminio9	4					
	4.3.	3	Confronto tra RT 35 e RT 35 HC con schiume metalliche	9					
	4.4	Con	fronto tra PCM puro e schiume metalliche10	0					
	4.5	Con	fronto tra PCM con schiume di rame e di alluminio10	12					
	4.6	Sim	ulazioni numeriche con Comsol10)4					
	4.7	Ver	ifica del calore specifico dei PCM testati10	17					
5	Cor	nclusi	ioni 11	0					
Bi	bliogr	afia		2					

Abstract

L'elaborato della tesi è incentrato sullo studio di materiali a cambiamento di fase di derivazione petrolchimica (*Phase Change Material*, PCM), così chiamati perché includono un passaggio di fase solido-liquido nell'intervallo di temperature di funzionamento relative al loro utilizzo. I PCM hanno il vantaggio di accumulare più energia rispetto ai materiali tradizionali immagazzinandola sottoforma di calore latente di fusione.

Tra le molteplici e possibili applicazioni in ambito ingegneristico, che vanno dalla termotecnica all'elettronica, in questa tesi ci si è focalizzati sullo studio di accumuli termici, ai fini di aumentarne la densità energetica. I sistemi che richiedono l'accumulo di energia termica per un successivo utilizzo (*Thermal Energy Storage*, TES), durante i periodi di produzione di energia in eccesso, deviano quell'energia termica non richiesta in un sistema di stoccaggio dove viene conservata per un successivo utilizzo. Il PCM, se implementato nel sistema di accumulo, passa lentamente da solido a liquido ad una temperatura quasi costante mentre l'energia termica fluisce nel materiale.

Il seguente lavoro di tesi si inserisce all'interno del progetto Cliwax, finanziato dalla Regione Emilia-Romagna, volto a dimostrare l'efficacia dell'impiego innovativo di materiali a cambiamento di fase nel recupero energetico utilizzando pompe di calore per la climatizzazione civile. La disponibilità energetica del cambio di fase consente infatti di avere temperature più vantaggiose e quindi prestazioni migliori così da andare a cercare di risolvere un grande svantaggio degli accumuli termici dato dal disaccoppiamento tra potenza generata e quella richiesta. Si punta così a realizzare e testare un sistema di serbatoi in cui sono presenti oltre all'acqua anche contenitori che racchiudono PCM e schiume metalliche per consentire l'accumulo temporaneo di energia termica, che sarà poi resa disponibile in tempi differiti rispetto al gruppo a pompa di calore, consentendo un miglioramento delle prestazioni.

In particolare, l'elaborato tratta due tipologie differenti di PCM andando ad analizzare sperimentalmente il loro ruolo e quello delle schiume metalliche sulle prestazioni di accumulo termico non solo sensibile ma anche latente. Le paraffine prese in considerazione sono due tipi di materiale a cambiamento di fase tra quelli prodotti dalla Rubitherm: l'RT 35 e l'RT 35 HC (*high capacity*). Effettuando dei cicli di riscaldamento e raffreddamento si è visto come questi PCM soffrano di una grande problematica, legata alla bassa conducibilità termica e quindi al trasferimento di calore in esso e verso l'esterno.

Una sua applicazione futura in accumuli termici risulta quindi molto complicata per questo motivo. Tramite le prove effettuate in laboratorio si è cercato di capire come risolvere questo punto di debolezza, aggiungendo delle componenti metalliche affinché ci fosse una miglior conduzione del calore. Si è così immerso il PCM in schiume di rame ed alluminio e si sono confrontate le curve di temperatura nel riscaldamento e successivamente nel raffreddamento. Sovrapponendo i grafici si è notato come le prestazioni migliorassero in modo considerevole, aumentando fino ad un fattore 35.

Se dapprima si è tentato di riscaldare il PCM puro, tramite una resistenza elettrica, mantenendo il contenitore a contatto con l'aria ambiente della stanza per una analisi qualitativa, si è poi coibentato il *case* con un involucro in polistirolo. Infatti, le dispersioni eccessive non permettevano di registrare gli esperimenti in tempi convenevoli. Nonostante l'isolamento termico, il PCM puro non arrivava comunque a fondere neanche in metà del contenitore in un intero giorno di funzionamento. Con l'inserimento delle schiume metalliche invece si è riusciti a completare sia il riscaldamento che il raffreddamento arrivando alla completa fusione, non raggiungendo un surriscaldamento della resistenza elettrica ma mantenendo una differenza di temperatura con il materiale sottostante di qualche grado. In una futura applicazione in accumuli termici questo si traduce in un mantenimento delle temperature più costanti ed evitando che la temperatura dell'acqua salga troppo, aumentando il Δ T con l'ambiente esterno, e quindi di conseguenza anche le dispersioni termiche.

Il vantaggio fondamentale dei materiali a cambiamento di fase sta nello stoccare più energia dei normali materiali con accumulo solamente nel sensibile. Nei test effettuati in laboratorio si è potuto vedere come l'RT 35 HC, rispetto all'RT 35 riesca ad accumulare molta più energia termica. Infatti, prendendo come esempio due prove con in entrambe anche la presenza delle schiume di rame, l'RT 35 HC arriva alla completa fusione in un tempo di quasi il 20% in più rispetto all'RT 35, dimostrando quindi una più alta capacità di stoccaggio di energia. Sarà quindi da preferire il primo dei due perché più performante.

Un ulteriore confronto si è svolto relativamente alla scelta di utilizzo delle diverse schiume, di rame o di alluminio, per migliorare la trasmissione di calore nel PCM. Come si è visto confrontando le prove, non c'è una sostanziale differenza utilizzando l'uno o l'altro nonostante il rame possegga una conducibilità termica di quasi il doppio. Questo fa pensare che non sia molto importante arrivare ad avere conduttori termici con prestazioni eccezionali, con il

conseguente innalzamento del prezzo, ma sia sufficiente favorire lo scambio termico aggiungendo componenti metallici con costi inferiori.

L'elaborato è stato suddiviso in quattro capitoli:

- Nel primo capitolo si introducono i materiali a cambiamento di fase tramite una panoramica dello stato dell'arte illustrato negli articoli scientifici relativi agli studi effettuati sui PCM e sulle loro possibili applicazioni in ambito ingegneristico;
- Nel secondo capitolo si espone inizialmente la teoria sullo scambio termico in regime variabile e l'approssimazione di un sistema a parametri concentrati, per poi passare all'analisi dell'errore e alla sua propagazione nelle misurazioni delle prove sperimentali;
- Il terzo capitolo riguarda l'apparato sperimentale utilizzato in laboratorio per eseguire i
 cicli di carica e scarica sui PCM, descrivendo i passaggi per la progettazione e la
 realizzazione delle diverse componenti. L'ultimo paragrafo riguarda il calcolo
 dell'errore stimato che è stato commesso nelle misurazioni dei test effettuati;
- L'ultimo capitolo mostra i risultati ottenuti tramite le prove sperimentali effettuate. Partendo inizialmente dai test effettuati sull'acqua distillata per definire le proprietà termofisiche dell'involucro utilizzato come isolante per il contenitore di PCM, si sono poi confrontati i grafici relativi al riscaldamento e al raffreddamento delle due diverse paraffine con e senza l'aggiunta di schiume metalliche.

Introduzione

Il seguente lavoro di tesi si inserisce all'interno del progetto Cliwax, finanziato dalla Regione Emilia-Romagna, volto a dimostrare l'efficacia dell'impiego innovativo di materiali a cambiamento di fase (*Phase Change Material*, PCM) nell'*harvesting* energetico nell'utilizzo di pompe di calore per la climatizzazione civile. La disponibilità energetica del cambio di fase consente infatti di avere temperature più vantaggiose e quindi prestazioni migliori. Un grande svantaggio delle fonti rinnovabili è il disaccoppiamento tra potenza generata e quella richiesta. Si punta così a realizzare e testare un sistema di serbatoi in cui sono presenti oltre all'acqua anche contenitori che racchiudono PCM e schiume metalliche per consentire l'accumulo temporaneo di energia termica, che sarà poi resa disponibile in tempi differiti rispetto al gruppo a pompa di calore, consentendo un miglioramento delle prestazioni.

In particolare, l'elaborato tratta due tipologie differenti di PCM paraffinici andando ad analizzare sperimentalmente il loro ruolo e quello delle schiume metalliche sulle prestazioni di accumulo termico non solo sensibile ma anche latente.

Gli obiettivi della tesi sono:

- Acquisire una conoscenza quanto più approfondita sul comportamento termico dei PCM valutandone sia la fase di riscaldamento che quella di raffreddamento;
- Testare due PCM aventi una stessa temperatura di fusione per capire quale sia il più efficiente;
- Analizzare il miglioramento delle proprietà dei materiali a cambiamento di fase immergendoli in delle schiume metalliche;
- Verificare le proprietà dei materiali confrontandole con quelle dichiarate dal produttore.

Nel primo capitolo viene fatta una trattazione teorica sui PCM e sulle loro possibili applicazioni in ambito ingegneristico. Si prosegue poi con la teoria relativa allo scambio termico in regime variabile e l'analisi sul calcolo degli errori. Infine, viene descritto l'apparato sperimentale utilizzato in laboratorio e vengono mostrati i risultati delle prove effettuate.

1 Materiali a cambiamento di fase (PCM) [1]

L'accumulo di energia termica (*Thermal Energy Storage*, TES) si utilizza per stoccare energia termica a bassa o alta entalpia, da utilizzare successivamente. I metodi di accumulo possono essere di tipo fisico o chimico. Il modo più economico per immagazzinare energia termica è l'accumulo di calore sensibile, il quale comporta un aumento della temperatura del materiale ed avviene all'interno di un'unica fase. Il rapporto tra il calore immagazzinato e l'aumento di temperatura è la capacità termica, secondo la seguente formula:

$$\Delta Q = C \Delta T = mc \Delta T$$

dove m è la massa del materiale accumulatore.

I gas hanno capacità termiche volumetriche molto basse e quindi non sono utilizzati per l'accumulo di calore sensibile o per le celle frigorifere. Gli accumuli di calore con acqua invece sono utilizzati per il riscaldamento domestico e dell'acqua calda sanitaria.

Se il calore viene immagazzinato come calore latente, allora viene utilizzato un passaggio di fase del materiale di accumulo. In particolare, nel cambio di fase solido-liquido in cui avviene la fusione o la solidificazione, si riescono ad immagazzinare grandi quantità di calore. La fusione, inoltre, ha il vantaggio di essere caratterizzata da un piccolo cambiamento di volume, solitamente inferiore al 10%. L'energia che è assorbita durante il cambio di fase è conosciuta come calore latente, senza che si abbia un incremento di temperatura. A causa della piccola variazione di volume, il calore immagazzinato è uguale alla differenza di entalpia:

$$\Delta Q = \Delta H = m \Delta h$$



Figura 1: Calore sensibile e latente. [1]

I materiali che includono un passaggio di fase solido-liquido sono comunemente indicati come materiali a cambiamento di fase (*Phase Change Materials*, PCM). I PCM hanno il vantaggio di accumulare più energia rispetto ai materiali tradizionali immagazzinandola sottoforma di calore latente di fusione. Questi materiali devono avere quindi come requisiti una elevata capacità di accumulo termico, un punto di fusione adatto all'applicazione scelta e una stabilità chimica.

L'immagazzinamento dell'energia attraverso il cambiamento di fase solido-liquido è intrinsecamente un processo transitorio. Il materiale infatti assorbe e rilascia energia mentre si scioglie o si solidifica. Così questi materiali non sono particolarmente adatti per applicazioni che operano prevalentemente in condizioni di stato stazionario. Sono invece più adatti per i sistemi che eseguono transitori ripetuti come cicli di on-off, cicli di picco periodici o che richiedono l'accumulo di energia termica per un utilizzo successivo. Nei sistemi che operano con dei cicli di carico on/off o con picco, l'energia che viene rilasciata viene assorbita nel PCM per evitare il surriscaldamento altrove nel sistema. Quando il ciclo di lavoro termina, l'energia immagazzinata viene rilasciata all'ambiente e il PCM si solidifica preparandosi per un nuovo evento di picco energetico. Un esempio comune di questo tipo di sistema on/off è quello di molti dispositivi elettronici portatili. Quando si ha un utilizzo elevato, il calore in eccesso viene dissipato ed assorbito dal PCM che mantiene una temperatura costante.

I sistemi che richiedono l'accumulo di energia termica per un successivo utilizzo (TES), durante i periodi di produzione di energia in eccesso, deviano quell'energia termica non richiesta in un sistema di stoccaggio dove viene conservata per un successivo utilizzo. Il PCM, quando è presente in un sistema di accumulo, passa lentamente da solido a liquido ad una temperatura costante mentre l'energia termica fluisce nel materiale. Questa applicazione è molto diversa dalle applicazioni di gestione termica, perché qui l'energia termica è proprio il prodotto desiderato. Un esempio è rappresentato dalle centrali elettriche ad energia solare: molti impianti su larga scala infatti producono un surplus di energia in determinati momenti della giornata.

Anche il passaggio di fase liquido-vapore per evaporazione e condensazione ha solitamente un grande salto di entalpia. Tuttavia, il processo di evaporazione dipende fortemente dalle condizioni di contorno:

• Nei sistemi chiusi a volume costante, l'evaporazione porta ad un forte incremento della tensione di vapore. Ciò significa che aumenta anche la temperatura necessaria per un

ulteriore cambio di fase. Non è quindi consigliato il passaggio di fase in queste condizioni.

- Nei sistemi chiusi a pressione costante, l'evaporazione comporta una grande variazione di volume. Questo è difficile da realizzare e quindi non è applicabile.
- Nei sistemi aperti, quindi a pressione ambiente, rappresenta una opzione valida per far avvenire l'evaporazione senza variazione della temperatura. Essendo in un sistema aperto il materiale dell'accumulo viene perso, è necessario quindi recuperare il materiale dall'ambiente. L'acqua rappresenta l'unico fluido utilizzato in questo modo.

Per questi motivi ci si riferisce ai materiali a cambiamento di fase quasi esclusivamente per il passaggio di fase solido liquido.

1.1 Vantaggi

I PCM presentano dei vantaggi significativi nelle applicazioni di accumulo termico. Il loro utilizzo comporta una temperatura del sistema quasi costante durante il processo di fusione indipendentemente dal flusso di calore applicato. I PCM sono leggeri, portatili e altamente affidabili; inoltre dipendono esclusivamente dalle caratteristiche del materiale stesso e non da una sorgente di flusso esterna come un ventilatore o una pompa. Le principali opzioni disponibili per l'accumulo di energia termica includono lo stoccaggio di calore sensibile e lo stoccaggio termochimico. L'accumulo di calore latente ha una densità di energia maggiore rispetto all'accumulo del calore sensibile, con una conseguente minore richiesta di quantità di materiale o in alternativa minore volume di accumulo. Il passaggio da solido a liquido produce solo una piccola variazione di densità, potendo quindi ridurre le dimensioni del sistema ed avere meno attrezzature di supporto rispetto a quando bisogna considerare il passaggio da liquido a vapore. I PCM, tuttavia, sono tutt'altro che una soluzione perfetta; infatti il loro svantaggio principale è che la maggior parte di loro presenta basse conducibilità o diffusività termiche, non riuscendo quindi a dare una risposta immediata nel transitorio.

1.2 Tipologie di PCM e loro proprietà

Esistono molti tipi diversi di materiali a cambiamento di fase, ma la stragrande maggioranza rientra in una delle tre categorie seguenti: organici, inorganici e metalli liquidi.

Si possono fare delle considerazioni sulla scelta del PCM da utilizzare indipendentemente dal materiale utilizzato. Innanzitutto, il punto di fusione è una proprietà di primaria importanza e deve essere al di sotto della temperatura operativa massima, come è anche vero che il materiale non deve essere già in fase liquida prima di assorbire il calore dalla sorgente termica. Sarà dunque necessario selezionare il materiale in base alla propria temperatura di fusione, in diretta correlazione alle temperature richieste dall'applicazione in questione. Se ad esempio si progetta un PCM per l'elettronica portatile bisogna valutare quali possono essere le temperature ambiente più elevate possibili a cui il dispositivo può essere esposto. Per i sistemi progettati per funzionare preferibilmente ad un punto operativo specifico, la guida generale è quella di scegliere un PCM con il punto di fusione più alto possibile ma che rimanga al di sotto della temperatura di controllo desiderata. Se ad esempio per un dispositivo elettronico il punto di funzionamento desiderato è di 80°C, allora è vantaggioso selezionare un materiale con un intervallo di temperatura di fusione intorno ai 70-75°C. Questo perché si riesce ad avere un tempo di fusione maggiore e quindi ad un mantenimento della temperatura desiderata più duraturo prima che il PCM sia completamente fuso.

Il secondo criterio più importante è generalmente il calore latente di fusione del materiale. Nello specifico questo rappresenta la misura di quanta energia può essere immagazzinata in una massa specificata di materiale (kJ/kg) durante la fusione e rilasciata durante la solidificazione. Più è alto questo valore, maggiore sarà l'efficienza energetica del sistema e minore la massa che può essere utilizzata, riducendo al minimo le dimensioni del sistema. I materiali con un elevato calore specifico hanno anche solitamente un valore alto legato al calore specifico, cioè la quantità di energia necessaria per aumentare di 1°C la temperatura di un kg di massa ed è misurato in J/kgK. Per le applicazioni di accumulo di energia, avere un calore specifico elevato è altrettanto vantaggioso perché una quantità significativa di energia può essere immagazzinata durante entrambe le fasi di riscaldamento sensibile e durante la fase di riscaldamento latente.

Ci sono molti altri criteri che bisogna tenere a mente quando si seleziona un PCM, nello specifico il materiale deve mostrare stabilità, sia fisicamente che chimicamente dopo svariati cicli termici ripetuti con scioglimento e congelamento. Alcuni PCM invece non funzionano correttamente su cicli prolungati, perdendo di volta in volta alcune delle sue potenzialità.

Bisogna poi valutare, in base all'applicazione, se alcuni PCM potrebbero tendere ad essere corrosivi o chimicamente incompatibili. È inoltre preferibile che il PCM sia sicuro per l'ambiente, non infiammabile e non tossico.

Molti PCM mostrano una densità diversa tra la fase solida e quella liquida, che nella maggior parte dei casi porta alla contrazione in seguito alla solidificazione. Questa differenza di densità deve essere considerata in fase di progettazione. Nella maggior parte dei casi, il desiderio di immagazzinare più energia (calore latente elevato) prevale sulla necessità di una elevata conducibilità termica. Alcuni metodi per riuscire ad aumentare la conduttività termica dei materiali saranno trattati in seguito.

Ricapitolando quindi le proprietà termiche di maggiore interesse nei PCM sono la temperatura di fusione, il calore latente, il calore specifico e la conducibilità termica.

1.2.1 PCM organici

Quelli organici sono i maggiormente utilizzati tra le varie tipologie di PCM. Fanno parte di questa gamma la famiglia degli alcani (paraffine: C_nH_{2n+2}) e la famiglia degli acidi grassi (CH₃(CH₂)_{2n}COOH). I PCM organici tendono ad avere una ampia disponibilità, poco costosi e facili da lavorare. Gli alcani e gli acidi grassi hanno caratteristiche fisiche simili, esibendo una superficie bianca e dall'aspetto morbido e ceroso. Le sostanze organiche, in particolare le paraffine, sono i PCM più comunemente studiati per la gestione della temperatura nell'elettronica. I materiali appartenenti alla famiglia delle paraffine tendono ad avere una temperatura di fusione dai 35°C ai 70°C circa a seconda della specifica struttura dell'idrocarburo, rendendoli un ottimo abbinamento con l'elettronica in cui si dispone di una temperatura accettabile massima intorno agli 85°C.



Figura 2: PCM organici: paraffine. [1]

Gli acidi grassi hanno punti di fusione inferiori rispetto alle paraffine, il che li rende più adatti per applicazioni a temperature più basse.

Per i materiali organici è tipicamente più preciso parlare di intervallo di fusione piuttosto che una temperatura di fusione. Per la maggior parte dei PCM organici, infatti, la fusione avviene tramite un processo relativamente lento, motivo che ne scaturisce un range di temperature invece di avere un gradiente netto e definito.

L'intervallo di fusione è comunemente noto come "*mushy zone*", durante la quale il PCM prima si ammorbidisce e poi si scioglie. Questo intervallo è più ampio per gli acidi grassi e può essere di diversi gradi, fino anche ad una differenza di 20°C.

Ci sono molti vantaggi nell'utilizzare i PCM organici. In particolare, le temperature di fusione che si adattano bene alla gestione termica dell'elettronica e dei sistemi di costruzione. I prodotti organici hanno anche elevati calori latenti che consentono loro di immagazzinare una elevata quantità di energia in una massa piccola. Le paraffine presentano valori di calore latente nell'intervallo di 200-300 kJ/kg e gli acidi grassi nell'intervallo di 100-200 kJ/kg. I prodotti organici sono chimicamente e fisicamente stabili e mantengono le loro prestazioni su ripetuti cicli termici senza rompersi o separarsi. I prodotti organici sono compatibili con una vasta gamma di materiali e non corrodono i più comuni materiali di rivestimento. Tuttavia, i prodotti organici sono infiammabili in quanto idrocarburi, ma hanno però punti di infiammabilità prossimi ai 200°C, ben al di fuori del loro normale funzionamento.

Il principale svantaggio è dato dai livelli estremamente bassi di conducibilità termica (ad esempio 0,2 W/m*K per la maggior parte delle paraffine). Questo fa sì che diminuisca la loro efficacia sia nelle applicazioni di accumulo di energia che nella gestione delle temperature. La bassa conducibilità termica crea una alta resistenza al flusso di calore e gli impedisce di diffondersi all'interno del PCM e inficia il processo di fusione. Questo può portare all'isolamento del processo di fusione vicino alla sorgente di calore portando ad avere uno strato di liquido surriscaldato e uno strato solido lontano dalla sorgente e diminuendo quindi la velocità di avanzamento del fronte caldo. Pertanto, molto lavoro di ricerca si è concentrato sull'affrontare la sfida di aumentare la conduttività termica e la diffusività termica dei materiali a cambiamento di fase utilizzando delle strutture apposite incorporate.

Le proprietà di diversi PCM organici sono raccolte nella seguente tabella.

Name	Туре	Tm (°C)	Latent heat (kJ/kg)	ρ (kg/m ³)	C _p (kJ/kg)	k (W/m K)
Octadecane	Paraffin	29	244	814 (sol) 724 (liq)	2150 (sol) 2180 (liq)	0.358 (sol) 0.152 (liq)
Heneicosane	Paraffin	41	294.9	773 (liq)	2386 (liq)	0.145 (liq)
Tricosane	Paraffin	48.4	302.5	777.6 (liq)	2181 (liq)	0.124 (liq)
Tetracosane	Paraffin	51.5	207.7	773.6 (liq)	2924 (liq)	0.137 (liq)
IGI 1230A	Blended paraffin	54.2	278.2	880 (sol) 770 (liq)	2800 (liq)	0.25 (sol) 0.135 (liq)
Oleic acid	Fatty acid	13	75.5	871 (liq)	1744 (liq)	0.103 (liq)
Capric acid	Fatty acid	32	153	1004 (sol) 878 (liq)	1950 (sol) 1720 (liq)	0.153 (liq)
Lauric acid	Fatty acid	44	178	1007 (sol) 965 (liq)	1760 (sol) 2270 (liq)	0.147 (liq)
Palmitic acid	Fatty acid	64	185	989 (sol) 850 (liq)	2200 (sol) 2480 (liq)	0.162 (liq)
Stearic acid	Fatty acid	69	202	965 (sol) 848 (liq)	2830 (sol) 2380 (liq)	0.172 (liq)

Figura 3: Proprietà termiche di alcuni principali PCM organici. [1]

In alcuni casi, l'utilizzo di diversi PCM miscelati possono consentire di raggiungere personalizzati intervalli di temperatura e proprietà termiche desiderate che possono adattarsi meglio all'applicazione specifica.

1.2.2 PCM inorganici

La famiglia dei PCM inorganici comprende i Sali e i Sali idrati. I Sali idrati sono combinazioni di membri della famiglia dei Sali inorganici (ossidi, carbonati, solfati, nitrati e alogenuri) con molecole d'acqua in un rapporto di combinazione specifico. I Sali ei Sali idrati comunemente utilizzati sono MgCl₂.6H₂O, CaCl₂.6H₂O, Na₂SO₄.10H₂O, NaNO₃, KNO₃, KOH, MgCl₂ e NaCl. I Sali idrati mostrano una struttura tridimensionale che è aperta abbastanza per permettere alle molecole d'acqua di inserirsi all'interno del reticolo cristallino. Tutti i Sali e i Sali idrati mostrano delle strutture cristalline ben definite ed hanno punti di fusione in un intervallo molto ampio che va dai 10°C ai 900°C. Gli intervalli di temperatura bassi si sovrappongono a quelli delle paraffine e degli acidi grassi, mentre diventano la scelta primaria per i PCM quando sono richieste temperature di fusione più elevate. Sono ad esempio molto utilizzati negli impianti solari a concentrazione dove si raggiungono temperature molto alte.



Figura 4: PCM inorganici: (a) Cloruro di sodio (b) cloruro di magnesio idrato. [1]

Attualmente negli impianti esistenti si utilizzano i Sali inorganici interamente in fase fusa per immagazzinare energia utilizzando il calore sensibile. Questo è possibile perché possiedono un elevato calore specifico, tuttavia sono in corso molte ricerche per riuscire a sfruttare anche il calore latente in modo da immagazzinare quantità ancora maggiori di energia.

Sono pochissime le sostanze organiche adatte per applicazioni con temperature superiori ai 100°C, quindi il range esteso dei PCM inorganici ha una notevole importanza. Gli inorganici hanno transizioni brusche quando arrivano al punto di fusione, non esibiscono perciò un intervallo esteso in cui avviene il passaggio di stato. Hanno valori di calore latente che sono

paragonabili a quelli organici e hanno una conducibilità termica più elevata. Anche gli inorganici mostrano basse variazioni di densità nel passaggio di fase da solido a liquido riducendo le possibili problematiche. Possiedono, inoltre, una densità più elevata degli organici e si traduce molte volte in una maggiore densità di energia che può essere immagazzinata per unità di massa ma può anche portare a pesi maggiori risultando così uno svantaggio per alcune applicazioni.

Il problema più grande dei Sali idrati è che mostrano una instabilità significativa, tendono a disidratarsi nel momento in cui perdono per evaporazione molecole d'acqua durante i cicli di riscaldamento, portando così alla rottura del materiale stesso. Tutti i Sali mostrano una tendenza a scomporsi e separarsi nelle loro parti costituenti su cicli ripetuti. Gli inorganici tendono anche ad attaccare in modo aggressivo molti materiali di rivestimento comuni, rendendo la loro implementazione del progetto impegnativa. Nonostante la loro corrosività la maggior parte dei Sali inorganici non è molto infiammabile. È quindi limitata la loro applicazione, tranne per le elevate temperature dove non è possibile utilizzare i PCM organici.

Chemical formula	Name	Peak melt point (°C)	Latent heat (kJ/kg)	Density (kg/m ³)	Thermal conductivity (W/m K)
MgCl ₂ · 6H ₂ O	Magnesium chloride hexahydrate	117	168.6	1450 (liq) 1569 (solid)	0.579 (liq) 0.694 (solid)
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	Calcium chloride hexahydrate	29	170–192	1562 (liq) 1802 (solid)	0.561 (liq) 1.008 (solid)
$NaSO_4 \cdot 10H_2O$	Glauber's salts	32	251	1485 (solid)	0.544
NaNO ₃	Sodium nitrate	307	172	2260 (solid)	0.5
KNO ₃	Potassium nitrate	333	266	2110 (solid)	0.5
MgCl ₂	Magnesium chloride	714	452	2140 (solid)	NA
NaCl	Table salt (sodium chloride)	802	492	2160 (solid)	5.0
KF	Potassium fluoride	857	452	2370 (solid)	NA

Figura 5: Proprietà termiche di alcuni principali PCM inorganici. [1]

1.2.3 PCM metallici

La famiglia dei metalli e delle leghe metalliche è forse quella meno utilizzata tra tutti i possibili PCM, forse a causa dei bassi valori del calore latente che la maggior parte di questi materiali presenta. Nonostante ciò, i metalli e le leghe metalliche si mostrano promettenti in alcune applicazioni. Rientrano in queste categorie una serie di materiali aventi un punto di fusione nell'intervallo di valori ricercato e che, risultando facili da lavorare, sono stati utilizzati per anni in altre applicazioni che richiedono i metalli fusi. Certamente l'utilizzo del piombo è ormai obsoleto in quanto la sua lavorazione causa comprovati effetti negativi sulla salute. Rimangono però molti altri metalli di facile lavorazione con punti di fusione negli intervalli di temperatura richiesti. I metalli con maggiori aspettative nelle applicazioni a bassa temperatura sono cesio, gallio, indio, stagno e bismuto. Invece quelli per applicazioni ad alta temperatura includono zinco, magnesio, alluminio e le loro leghe. Questi materiali, seppur ancora poco utilizzati, stanno iniziando a suscitare un certo interesse per la loro elevata conduttività termica e la loro stabilità sia chimica che fisica ad alte temperature.

Una possibile applicazione favorevole potrebbe essere quella degli impianti solari a concentrazione dati i significativi problemi legati alla stabilità dei Sali inorganici. I metalli e le leghe metalliche coprono un ampio intervallo di temperature di fusione e mostrano un passaggio di fase più netto rispetto alle sostanze organiche. Il cesio e il gallio possono fondere in una giornata calda (28,65°C e 29,8°C, rispettivamente), mentre il magnesio fonde a 648°C e l'alluminio a 661°C.

È possibile progettare leghe personalizzate in modo da avere punti di fusione su misura per specifiche applicazioni. I metalli mostrano una eccellente stabilità e sono compatibili con una vasta gamma di materiali di rivestimento, eliminando molti degli aspetti negativi caratteristici dei Sali. I metalli sono gli unici PCM che non soffrono di bassi valori di conduttività termica, con valori che sono di diversi ordini di grandezza rispetto alle sostanze organiche e inorganiche. L'alluminio, ad esempio, possiede una conducibilità termica pari a 237 W/m*K, decisamente più elevata rispetto al valore di 0,2 W/m*K delle paraffine. Questa caratteristica elimina qualsiasi preoccupazione relativa alla resistenza termica del PCM stesso e riduce notevolmente i problemi di isolamento termico alla sorgente di calore. Le alte densità compensano lo svantaggio del basso calore latente in quanto si ha maggiore densità di energia. I valori del calore latente peri metalli e le leghe possono essere di un ordine di grandezza inferiore rispetto alle sostanze organiche nello stesso intervallo di temperatura di fusione.

Name	T _m (°C)	Latent heat (kJ/kg)	ρ (kg/m ³)	C _p (kJ/kg)	k (W/m K)	
Cesium	28.65	16.4	1796	0.236	17.4	
Gallium	29.8	80.1	5907	0.237	29.4	
Indium	156.8	28.59	7030	0.23	36.4	
Tin	232	60.5	730	0.221	15.08	
Bismuth	271.4	53.3	979	0.122	8.1	
Zinc	419	112	7140	0.39 (sol) 0.48 (liq)	116	
Al59-35Mg-6Zn	443	310	2380	1.63 (sol) 1.46 (liq)	NA	
Al54-22Cu- 18Mg-6Zn	520	305	3140	1.51 (sol) 1.13 (liq)	NA	
Al65-30Cu-5Si	571	422	2730	1.3 (sol) 1.2 (liq)	NA	
Al88-Si12	576	560	2700	1.038 (sol) 1.741 (liq)	160	
Mg	648	365	1740	1.27 (sol) 1.37 (liq)	156	
Al	661	388	2700	0.9 (sol) 0.9 (liq)	237	

Figura 6: Proprietà termiche di alcuni principali PCM metallici. [1]

1.3 Miglioramento della conducibilità termica

Il miglioramento della conducibilità termica dei materiali a cambiamento di fase è uno degli aspetti più importanti ed urgenti della progettazione ed implementazione del PCM. È evidente che la bassa conduttività termica dei materiali con elevate capacità di accumulo di energia è una delle barriere più significative per la realizzazione di applicazioni di accumulo di energia. Ad esempio, se si utilizza il PCM per sistemi elettronici portatili, il tempo di risposta del materiale per assorbire l'impulso termico è importante. Se la resistenza termica è tale che il flusso di calore non si possa diffondersi rapidamente nel PCM per avviare il processo di fusione, invece di agire come dissipatore termico il materiale rischia di agire come isolante termico. Lo strato di PCM più vicino alla sorgente di calore si scioglie e lo strato liquido si surriscalda rapidamente. Se la fonte di calore è posta superiormente, sotto un certo livello non si avrà più avanzamento del fronte caldo. Se invece è posta inferiormente allora si può innescare la convezione naturale, che aumenterà la velocità di trasferimento di calore, ma il flusso di calore continuerà a riscaldare il sottile strato di liquido (come mostrato in figura ...) portando a rischiose condizioni operative.



Figura 7: Problemi operativi dati dalla scarsa conducibilità termica. [1]

Per evitare questo scenario è necessario fornire percorsi di flusso termico preferenziali a bassa resistenza che facilitino la penetrazione del calore all'interno della massa di PCM, ed evitando così il surriscaldamento dello strato liquido. Una ulteriore sfida è quella di migliorare la conducibilità termica senza ostacolare la convezione naturale, la quale aumenta la velocità di fusione ed è vantaggiosa in molte applicazioni.

Nel processo di solidificazione, la bassa conduttività termica del PCM può ostacolare in modo significativo il flusso di calore. Infatti, il PCM si solidifica sulla superficie fredda e quindi il calore necessario per far avvenire il cambio di fase deve penetrare in uno strato di solido sempre più spesso. Nel tempo, il percorso del flusso di calore dalla fase liquida alla fase solida sottoraffreddata incontrerà una resistenza sempre più alta, dovuto all'aumento dello spessore di quest'ultima. È di estrema importanza apporre miglioramenti per evitare processi di solidificazione eccessivamente lunghi che precludano l'utilizzo di questi materiali nelle applicazioni che necessitano transitori con azione rapida.

Esistono tre principali metodi per aumentare la conduttività termica effettiva del PCM:

- L'utilizzo di componenti metalliche come alette, maglie o schiume;
- L'utilizzo di componenti al carbonio;
- L'utilizzo di materiali su scala nanometrica con cui creare sospensioni colloidali di PCM.

1.3.1 Aggiunta di componenti metalliche

L'elevata conduttività termica della maggior parte dei metalli rende una scelta conveniente l'utilizzo di parti metalliche per migliorare il tempo di risposta termica dei PCM. In questi sistemi, parti metalliche di varie forme possono essere incorporate per fornire percorsi preferenziali per il flusso di calore attraverso l'intera massa del PCM, ottenendo una migliore conducibilità globale. Un esempio può essere quello di incorporare un dissipatore di calore alettato. Le alette consentono al calore di fluire rapidamente attraverso tutto il sistema e la penetrazione del calore in profondità all'interno del contenitore. Tuttavia, le parti metalliche incorporate presentano diversi svantaggi come il peso aggiunto e lo spostamento di un significativo volume di PCM nel contenitore, riducendo la capacità di immagazzinamento di energia. Per questi motivi sono stati investigati altri metodi per migliorare la conduttività termica, senza variare eccessivamente massa e volume del sistema.

Una valida alternativa è rappresentata dalle schiume metalliche che presentano un alto rapporto area/massa. Le schiume metalliche hanno il vantaggio di avere una alta porosità e un basso valore in massa influendo poco sul peso totale del sistema, ma aumentando notevolmente la conducibilità termica. Il calore riesce, come accade nei dissipatori di calore alettati, a fluire lungo i percorsi metallici e propagarsi di conseguenza nel PCM. Esistono vari tipi di schiume, a seconda del materiale utilizzato, delle dimensioni dei pori e dello spessore, tutti elementi che risultano essenziali per deciderne le destinazioni d'uso. Il processo di fusione è dominato dalla sola conduzione, eliminando quindi il fenomeno di convezione. Questo limite potrebbe portare a far pensare ad un aumento di temperatura vicino alla sorgente di calore, ma sperimentalmente si è visto che le prestazioni complessive sono molto migliori con le schiume piuttosto che in assenza di esse. Durante la solidificazione, l'uso della schiuma metallica riduce il tempo del cambiamento di fase. In "*Effective thermal conductivity of open cell metal foams impregnated with pure paraffin for latent heat storage*" di Xiao X, Zhang P, Li M si dimostra che le schiume di rame sono le più performanti raggiungendo dei valori di conduttività termica di 16 W/m*K, cioè 80 volte quello della paraffina. Perciò al diminuire della porosità, e quindi all'aumento in

massa della schiuma, si aumenta l'effetto della conduttività termica, ma diminuisce la quantità di PCM incorporato e quindi la capacità di stoccaggio.

1.3.2 Utilizzo del carbonio

L'alta conducibilità termica della maggior parte dei materiali a base di carbonio li rende anche popolari e rappresentano una scelta efficace per il miglioramento del comportamento dei PCM. Esistono diversi tipi di materiali carboniosi che si possono utilizzare, tra cui le fibre di carbonio e le schiume di grafite. Le fibre di carbonio hanno dimostrato di essere altamente efficaci nell'aumentare la conducibilità termica dei PCM. Queste hanno infatti in generale una elevata conduttività termica lungo la direzione della fibra e sono inoltre resistenti alla corrosione e all'attacco da parte degli agenti chimici, risultando così ottimali anche per un loro utilizzo a lungo termine.

Come le schiume metalliche, quelle grafitiche presentano un elevato rapporto area/volume, portando a prestazioni di trasferimento di calore migliori. Al contrario delle schiume metalliche, invece, presentano pori irregolari con bordi frastagliati e possono avere un numero di celle chiuse all'interno della schiuma. Questo può rendere difficile il loro completo riempimento con i PCM. Si deve così dare maggiore attenzione a questa fase di infiltrazione, ad esempio utilizzando un forno sottovuoto per rimuovere tutta l'aria della schiuma prima di fondere il PCM e lasciarlo assorbire negli spazi così creati.

1.3.3 Sospensioni colloidali con nanoparticelle

Un altro promettente percorso di ricerca sul miglioramento della conducibilità termica e della diffusività termica dei PCM è rappresentato dall'inclusione di materiali di carbonio su micro e nanoscala. Questi materiali hanno una straordinaria conduttività termica intrinseca, elevati rapporti tra superficie e volume. La chiave per il successo di questi materiali sta nel capire come venga trasportato il calore non solo all'interno dei nanomateriali stessi, ma anche tra nanoparticelle e materiale composito associato. Su scala nanometrica la conduzione del calore all'interno della nanoparticella di carbonio avviene tramite vibrazioni indotte dal reticolo atomico note come fononi. I fononi sono pacchetti di energia che si muovono attraverso il materiale allo stesso modo di una molla tesa che può trasmettere vibrazioni da una estremità all'altra. Più strettamente è legata la struttura cristallina, più facilmente i fononi percorrono la lunghezza, trasportando l'energia da una posizione all'altra tramite conduzione nanometrica.

La conduttività di queste nanoparticelle arriva a dei valori di 300-3000 W/mK a seconda del materiale. Degli esempi sono i nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT), nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT), nanofibre di grafite (GNF) e nanopiastrine di grafene (GNP).

1.4 Applicazioni con accumulo di energia

La grande capacità di accumulo di calore dei materiali a cambiamento di fase rende appetibile il loro utilizzo in svariate tecnologie. Esiste una ampia gamma di applicazioni per questi sistemi, dall'energia solare al raffreddamento dell'elettronica.

1.4.1 Accumulo nei materiali da costruzione

Nella selezione dei materiali da costruzione si è posta da sempre l'attenzione anche sul loro accumulo di energia. L'utilizzo del mattone di argilla ne è un esempio. Esso immagazzina quantità significative di calore sensibile riscaldandosi durante il giorno per poi rilasciarlo durante le ore notturne più fresche diminuendo l'escursione termica internamente all'edificio.

L'interesse nei PCM per i materiali da costruzione risiede nella capacità di sfruttare l'accumulo di energia nella transizione di fase sfruttando anche il calore latente invece che il solo calore sensibile. Il vantaggio principale di questi materiali da costruzione è la maggiore densità di energia disponibile, il che significa che più energia può essere conservata a parità di volume.

Quando i raggi solari sono incidenti a materiali di accumulo sensibili allora la temperatura dei materiali cresce. Ciò vuol dire che per gli edifici nei mesi caldi è necessario mantenere il sistema di raffrescamento attivo per avere temperature confortevoli all'interno. Invece, con i materiali da costruzione basati sui PCM, la temperatura aumenta solo fino al raggiungimento del punto nel quale avviene il passaggio di fase. A quel punto l'energia solare incidente viene assorbita attraverso il calore latente di fusione e la temperatura rimane costante. Si può così ridurre notevolmente l'utilizzo dell'impianto di raffrescamento. Questo sistema funziona particolarmente bene nelle zone desertiche dove è estremamente caldo durante il giorno ma le notti sono fresche e il caldo viene rilasciato dal PCM. Nella maggior parte di questi casi si utilizza il cartongesso a base di PCM, il quale passa da solido a liquido nell'intervallo di 20-30°C. Attualmente sono disponibili in commercio diversi pannelli in gesso di PCM, molti dei quali hanno come temperatura di fusione i 23°C.

1.4.2 Impianti solari a concentrazione

Gli impianti solari a concentrazione permettono di convertire l'energia solare in energia termica, sfruttando la riflessione dei raggi solari attraverso superfici riflettenti e indirizzata verso un ricevitore. L'inconveniente di questi sistemi, come tutti quelli che sfruttano l'energia del Sole, è dato da una limitata efficacia al solo periodo di elevata energia solare radiante. Questa problematica diventa particolarmente importante per le grandi centrali solari che devono supplire alla domanda di elettricità non solamente nelle ore diurne.

L'utilizzo dei materiali a cambiamento di fase per l'accumulo termico di energia (TES) in queste applicazioni può estendere l'utilità di questa tecnologia anche nelle ore di bassa insolazione diretta o addirittura assente.

Le centrali solari sono progettate utilizzando specchi che riflettono i raggi solari e li concentrano per riscaldare un fluido vettore. A seconda della progettazione del sistema il fluido termovettore può fungere da sorgente di calore in un evaporatore, creando vapore che alimenta una turbina che a sua volta aziona un generatore, oppure può vaporizzare direttamente mentre passa attraverso il campo solare ed arrivando in turbina senza passare da uno scambiatore di calore intermedio. In entrambi i casi, durante i periodi di massima insolazione, è possibile che il fluido vettore accumuli più energia di quanta ne sia necessaria per alimentare la turbina. Questo eccesso di energia solare termica può essere immagazzinato utilizzando il calore sensibile o il calore latente in serbatoi di stoccaggio come mostrato in figura 8.



Figura 8: Schema generale degli impianti solari a concentrazione. [1]

La maggior parte degli impianti operativi, tra cui Solana in Arizona e Andasol in Spagna, dispone di accumuli di energia termica. Solana ha 6 ore di capacità di accumulo termico mentre Andasol 7,5 ore. Entrambi adottano un sistema di due serbatoi a Sali fusi, e in mezzo è presente uno scambiatore che entra in funzione quando si ha eccesso di energia dall'impianto. Il flusso del sale parte dal serbatoio freddo e scorre attraverso lo scambiatore di calore dove assorbe l'energia solare termica per poi passare nel serbatoio caldo dove viene immagazzinata. Durante il ciclo di scarica dell'energia il percorso del flusso viene invertito.

I Sali fusi sono comunemente utilizzati in queste applicazioni a causa del loro alto punto di lavoro. Questi materiali hanno punti di fusione che variano dai 300 agli 80°C. I Sali sono adatti per gli intervalli operativi ma ne soffrono alcuni inconvenienti, tra cui l'elevata corrosività e la bassa conduttività termica.

Sebbene questi sistemi abbiano avuto successo, c'è un costo significativo dato dall'utilizzo di due serbatoi di stoccaggio e la densità di energia di questi sistemi è bassa perché il sale rimane sempre in fase liquida. Con l'utilizzo di PCM in queste applicazioni si può ridurre il numero di serbatoi riuscendone ad avere solo uno, abbassando così i costi di installazione ed avendo un vantaggio economico. Secondo lo studio di C. W. Robak, con un impianto TES a PCM si riuscirebbe a ridurre del 65% il volume del serbatoio e la del 30% circa la massa media del TES. Il sistema a PCM in questo era stato implementato con dei termosifoni per sopperire alla bassa conducibilità di questi materiali. Il costo totale dovrebbe ridursi di un 15%.

1.4.3 Impianti solari domestici

I sistemi solari su piccola scala possono trarre alcuni vantaggi utilizzando un sistema di accumulo (TES). Ad esempio, questi sistemi possono essere utilizzati dalle piccole imprese o nelle abitazioni per la produzione di acqua calda sanitaria e per gli impianti di riscaldamento. Gli impianti (come mostrato in figura 9) sono formati da un collettore solare piano, tipicamente montato sul tetto, con un fluido termovettore che scorre attraverso i tubi del ricevitore. Questi tubi sono coibentati per evitare le dispersioni. Non arrivando a temperature molto elevate, il fluido non può essere utilizzato come negli impianti solari a concentrazione per creare vapore ed alimentare un generatore, ma è abbastanza caldo per divenire una sorgente di calore per l'acqua calda sanitaria. L'efficacia di questi impianti è limitata alle ore diurne.



Figura 9: Schema dell'accumulo termico nelle abitazioni. [1]

Il sistema solare termico può essere progettato per immagazzinare più energia utilizzando PCM nei serbatoi dell'accumulo per le ore notturne. Infatti, l'utilizzo dei PCM porta ad una maggiore densità di energia termica accumulata rispetto ai sistemi basati solo sull'accumulo del calore sensibile. Questo potrebbe tradursi in una riduzione delle dimensioni del serbatoio di accumulo, risultando utile nelle abitazioni, specialmente nelle città, dove c'è una limitazione negli spazi. Teoricamente la densità di energia accumulata dai sistemi a PCM dovrebbe essere tra le 5 e le 14 volte più alta rispetto ai sistemi di accumulo basati sul solo calore sensibile ad esempio quelli ad acqua, muratura o roccia.

Il sistema può essere implementato con una pompa di calore per consentire il funzionamento notturno e nelle giornate nuvolose. I sistemi a PCM portano ad una maggiore stabilità della temperatura durante il processo di carica e scarica dell'energia termica. Questo significa, in molti casi, l'avere minori perdite termiche e un'efficienza maggiore della pompa di calore, a condizione che il sistema sia progettato per funzionare ad una temperatura ottimizzata e quasi costante. Tuttavia, queste caratteristiche positive dei PCM possono essere limitate dalle perdite di temperatura dovute al trasferimento del calore transitorio e dalla loro bassa conduttività termica. Ad alte temperature di fusione si hanno valori di calore latente di 300-550 KJ/Kg in linea con quelli dei Sali inorganici.

1.4.4 Scambiatori di calore

Gli scambiatori di calore sono dei sistemi in cui avviene lo scambio di energia termica di un fluido termovettore con altri aventi differenti temperature. Gli scambi possono essere in equicorrente, in controcorrente o a correnti incrociate. Inoltre, possono scambiare solo calore sensibile, oppure anche latente e quindi fungere da evaporatore o condensatore.

Una possibile implementazione è rappresentata dall'utilizzo di PCM. Gli scambiatori di calore ad accumulo di energia con PCM possono essere utili in qualsiasi sistema in cui è possibile immagazzinare una capacità termica eccessiva per un suo futuro utilizzo attraverso lo scambio di calore da un fluido di processo e un sistema di stoccaggio di PCM. In molti casi gli scambiatori sono formati da una serie di tubi interni in cui sorre il fluido vettore ed esternamente sono avvolti dal PCM contenuto in un tubo più grande, come mostrato in figura 10. La scelta del PCM da utilizzare dipende dall'intervallo di temperatura di esercizio del sistema. Essenziale in ogni caso è la bassa resistenza termica tra il fluido termovettore e il PCM nel guscio.



Figura 10: Geometria degli scambiatori di calore con PCM. [1]

Nei cicli di carica il fluido termovettore caldo fonde il PCM che avvolge i tubi e il trasferimento avviene prevalentemente attraverso fenomeni convettivi. Ne cicli di scarica invece prevale la conduzione in quanto il PCM si solidifica attorno a ciascun tubo nei quali scorre il fluido freddo. Si hanno perciò dei tempi molto più lunghi per i cicli di scarica. Il processo di solidificazione deve essere accorciato per una efficace implementazione dei PCM negli scambiatori di calore.

Una possibile modifica che si può apportare è quella di utilizzare dei tubi alettati così da indurre una turbolenza lato interno e ridurre gli effetti della resistenza termica. L'aggiunta di alette comporta quindi un aumento significativo del tasso di fusione del PCM e la conseguente diminuzione del tempo di carica. La resistenza termica può essere ridotta sia dalle alette lato interno sia da quelle lato esterno ed eventualmente dall'utilizzo di particelle ad alta conduttività nel PCM stesso.

2 Teoria a supporto delle ipotesi e approssimazioni adottate nelle prove sperimentali

2.1 Studio di sistemi a parametri concentrati [7]

Il paragrafo seguente è stato scritto seguendo il capitolo 11 del libro "*Termodinamica e trasmissione del calore*", nella sua seconda edizione, di Yunus A. Çengel.

Alcuni corpi si comportano come un "insieme concentrato", con temperatura interna sostanzialmente uniforme in ogni istante del processo di scambio termico e funzione solamente del tempo, T(t). Lo studio della trasmissione del calore basato su questa idealizzazione, che considera il sistema a parametri concentrati, semplifica notevolmente certe problematiche relative allo scambio termico, senza sacrificare eccessivamente la precisione. Se ad esempio si considera una sfera di rame calda che viene fuori da un forno, si può verificare sperimentalmente che la sua temperatura varia con il tempo e che in un determinato istante non cambia con la posizione del punto di misura al suo interno. Ciò vuol dire che la sfera ha una temperatura uniforme al suo interno e quindi si può definire la temperatura senza riferirsi ad un punto particolare al suo interno. Un caso completamente opposto è rappresentato da un arrosto posto in forno, la cui distribuzione di temperatura internamente è tutt'altro che uniforme. Infatti, tirando fuori la carne prima del completamento della cottura si può vedere come esternamente risulti cotta mentre non è così per la parte centrale. In questo caso, perciò, il sistema non può essere considerato a parametri concentrati.

Per approfondire il concetto di sistemi a parametri concentrati, si consideri un corpo di forma arbitraria di massa *m*, volume *V*, area superficiale *A*, densità ρ , e calore specifico c_p , inizialmente a temperatura uniforme T_i , posto all'istante t = 0 in un ambiente a temperatura T_{∞} . Se $T_{\infty} > T_i$ si ha trasmissione di calore dall'ambiente al corpo con un coefficiente di scambio termico h, il comportamento opposto se $T_{\infty} < T_i$. Se si considera applicabile la schematizzazione del sistema a parametri concentrati, allora in un intervallo infinitesimo di tempo dt la temperatura del corpo aumenta di una quantità infinitesima dT e il bilancio di energia è espresso dalla seguente relazione:

$$hA(T_{\infty} - T)dt = mc_p dT$$

Noto che $m = \rho V$ e $dT = d(T - T_{\infty})$, dal momento che $T_{\infty} = \text{costante}$, si può riscrivere la formula precedente come:

$$\frac{d(T-T_{\infty})}{T-T_{\infty}} = -\frac{hA}{\rho V c_p} dt$$

Integrando dall'istante t = 0 in cui T = T_i fino ad un generico istante t per cui T = T(t) si ottiene:

$$ln\frac{(T-T_{\infty})}{T_i - T_{\infty}} = -\frac{hA}{\rho V c_p} t$$

Considerando l'esponenziale in entrambi i membri si arriva all'equazione finale:

$$\frac{(T(t) - T_{\infty})}{T_i - T_{\infty}} = e^{-bt}$$

dove:

$$b = -\frac{hA}{\rho V c_p} \quad [s^{-1}]$$

è una quantità sempre positiva.

L'equazione trovata consente di valutare la temperatura T(t) di un corpo all'istante t, oppure viceversa, il tempo t necessario per arrivare ad una certa temperatura T. La temperatura di un corpo varia in modo esponenziale avvicinandosi alla temperatura ambiente T_{∞} , cambiando prima velocemente e poi lentamente. Più è grande b, meno tempo impiegherà il corpo ad avvicinarsi alla temperatura ambiente.

Una volta che è stata calcolata la temperatura T(t) all'istante t, si può trovare la potenza termica scambiata per convezione tra il corpo e il suo ambiente nello stesso istante utilizzando la legge di Newton per la convezione:

$$\dot{Q}(t) = hA[T(t) - T_{\infty}] [W]$$

Considerando tutto l'intervallo di tempo da t = 0 fino a t, allora la quantità massima di calore scambiato tra il corpo e l'ambiente si ha quando il corpo raggiunge la temperatura ambiente:

$$Q(t) = mc_p(T_{\infty} - T_i) \quad [J]$$

2.1.1 Numero di Biot

Nello studio di un sistema a parametri concentrati occorre innanzitutto definire la lunghezza caratteristica e il numero di Biot secondo le seguenti relazioni:

$$L_c = \frac{V}{A}$$
; $Bi = \frac{hL_c}{\lambda}$

Il numero di Biot è il rapporto della resistenza interna di un corpo alla conduzione di calore rispetto alla sua resistenza esterna alla convezione di calore. Può quindi essere espresso anche come:

$$Bi = \frac{h}{\lambda/L_c} \rightarrow Bi = \frac{L_c/\lambda}{1/h}$$

Ad un basso valore del numero di Biot corrisponde una piccola resistenza alla conduzione termica e quindi piccoli gradienti di temperatura all'interno del corpo.



Figura 11: Convezione e conduzione termica [7]

Lo studio di un sistema a parametri concentrati è esatto quando Bi = 0 ed è approssimato quando Bi > 0. Infatti, una distribuzione uniforme della temperatura in un corpo si ottiene quando si ha una resistenza termica nulla. Svincolandosi da questo caso ideale si può affermare che quanto minore è il valore del numero di Biot, tanto più saranno precisi i risultati. Si ritiene in generale

accettabile per lo studio a parametri concentrati valori Bi < 0.1. Adottando questo criterio le differenze tra le temperature dei vari punti del corpo e l'ambiente (cioè T - T_{∞}) variano al massimo del 5% almeno per geometrie ben arrotondate come una sfera, potendo considerare perciò le temperature interne al corpo pressoché uniformi. Questo metodo si applica bene nel caso di corpi piccoli con conducibilità termica elevata e ancor meglio quando sono immersi in un fluido che non conduce bene il calore come aria o gas.

2.1.2 Conduzione termica in regime variabile per ampie pareti piane

Poiché in generale la temperatura all'interno di un corpo varia da punto a punto e nel tempo, si valuterà ora la variazione di temperatura con il tempo e la posizione in problemi monodimensionali, quali sono quelli associati ad un'ampia parete piana. Si consideri una parete piana di spessore 2L, inizialmente ad una temperatura T_i e mantenuta costante anche per i successivi intervalli di tempo. In queste condizioni si ha una trasmissione del calore tra il corpo e l'ambiente per convezione, con un coefficiente di scambio termico h uniforme e costante. Non si considera invece lo scambio termico per irraggiamento. La parete piana è simmetrica intorno al suo piano centrale (x = 0), con una variazione nel tempo della temperatura come mostrato in figura 12.



Figura 12: Profilo di temperatura in una parete piana [7]

Subito dopo l'istante iniziale, la temperatura della parete in corrispondenza e in prossimità delle superfici comincia a diminuire a seguito dello scambio termico convettivo tra la parete e

l'ambiente. Si va così a creare un gradiente di temperatura nella parete, con il conseguente inizio della trasmissione di calore per conduzione dalle regioni interne della parete verso le superfici esterne. Il profilo di temperatura rimane simmetrico in ogni istante attorno al punto medio e diventa sempre più appiattito con il passare del tempo a seguito della trasmissione del calore. Il profilo di temperatura diventa uniforme per $T = T_{\infty}$, si raggiunge così l'equilibrio termico tra la parete e l'ambiente.

La distribuzione di temperatura nei casi di trasmissione del calore monodimensionale in regime variabile T(x,t) porta ad un'equazione differenziale risolvibile tramite tecniche matematiche avanzate. È utile quindi presentare in forma tabellare o grafica la soluzione che dipende dai seguenti parametri: x, L, t, α , h, T_i , T_{∞} . Adimensionalizzando il problema, in particolare la temperatura, la distanza, il coefficiente di scambio termico e il tempo, è possibile ridurre il numero di questi parametri e si ottengono:

$$\Theta(x,t) = \frac{T(x,t) - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}}$$
$$X = \frac{x}{L}$$
$$Bi = \frac{hL}{\lambda} (numero \ di \ Biot)$$
$$\tau = \frac{\alpha t}{L^2} (numero \ di \ Fourier)$$

L'adimensionalizzazione consente di esprimere la temperatura in funzione di soli tre parametri: X, Bi, τ , rendendola così pratica da presentare in forma grafica. Il problema di conduzione termica in questione può essere risolto esattamente, ma la soluzione dà luogo a una serie di infiniti termini che sono difficili da trattare. All'aumentare del tempo, però, le soluzioni convergono rapidamente e questo permette di trovare una soluzione approssimata per tempi superiori a $\tau = 0.2$:

$$\Theta(x,t)_{parete} = \frac{T(x,t) - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}} = A_1 e^{-\lambda_1^2 \tau} \cos\left(\lambda_1 \frac{x}{L}\right), \tau > 0.2$$

I valori delle costanti A₁ e λ_1 , funzioni del numero di Biot, sono riportate nella tabella in figura 13.

			_	
Strato piano				
Bi	λ	A ₁	Bi	
)1	0.0998	1.0017	2.0	
02	0.1410	1.0033	3.0	
04	0.1987	1.0066	4.0	
.06	0.2425	1.0098	5.0	
.08	0.2791	1.0130	6.0	
.1	0.3111	1.0161	7.0	
2	0.4328	1.0311	8.0	
.3	0.5218	1.0450	9.0	
).4	0.5932	1.0580	10.0	
0.5	0.6533	1.0701	20.0	
0.6	0.7051	1.0814	30.0	
0.7	0.7506	1.0918	40.0	
0.8	0.7910	1.1016	50.0	
0.9	0.8274	1.1107	100.0	
1.0	0.8603	1.1191	00	

Figura 13: Coefficienti usati nella risoluzione approssimata al primo termine nelle pareti piane [7]

Al centro della parete, poiché cos(0) = 1, si ha:

$$\Theta(x,t)_0 = \frac{T(x,t) - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}} = A_1 e^{-\lambda_1^2 \tau}$$

Allo stesso modo si potrebbero trovare le soluzioni approssimate non solo per la parete piana ma anche per il cilindro e la sfera.

Una volta noto il numero di Biot, le relazioni precedenti possono essere utilizzate per determinare il valore della temperatura in un qualsiasi punto del corpo. Tramite una interpolazione dei valori delle costanti $A_1 e \lambda_1$ è possibile usare soluzioni approssimate al primo termine presentate in forma grafica. La difficoltà e a volte gli errori di lettura dei diagrammi (diagrammi di Heiser) suggeriscono però di preferire l'utilizzo delle precedenti relazioni.

2.1.3 Conduzione termica in regime variabile nei solidi semi-infiniti

Un solido semi-infinito è un corpo idealizzato che ha un'unica superficie piana e si estende in tutte le direzioni all'infinito. Questo corpo idealizzato, mostrato in figura 14, si utilizza per far capire come la variazione di temperatura nella parte del corpo che interessa dipenda dalle condizioni termiche su una superficie.



Figura 14: Schema di un corpo semi-infinito [7]

Si consideri un solido semi-infinito alla temperatura uniforme T_i . All'istante t = 0, la superficie del solido a x = 0 è esposta alla convezione dovuta al fluido posto a contatto a temperatura T_{∞} , con un coefficiente di scambio termico h. Si può allora esprimere matematicamente il problema attraverso una equazione differenziale, la quale come risultato fornisce la distribuzione di temperatura variabile T(x,t). La temperatura adimensionalizzata è data da:

$$1 - \Theta(x,t) = \frac{T(x,t) - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}} = \frac{T(x,t) - T_i}{T_{\infty} - T_i}$$

La soluzione esatta del problema di conduzione termica monodimensionale in regime variabile in un solido semi-infinito inizialmente ad una temperatura uniforme T_i , soggetto dall'istante t = 0 a fenomeni di convezione è data dalla seguente relazione:

$$\frac{T(x,t) - T_i}{T_{\infty} - T_i} = erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right) - exp\left(\frac{hx}{\lambda} + \frac{h^2\alpha t}{\lambda^2}\right) \left[erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} + \frac{h\sqrt{\alpha t}}{\lambda}\right)\right]$$

dove la quantità $erfc(\xi)$, con $\xi = \frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}$, è il complemento della funzione degli errori definita dalla relazione:

$$erfc(\xi) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-u^2} du$$

Poiché l'integrale non si può risolvere analiticamente, sono riportati nella tabella in figura 15 i risultati ottenuti numericamente per differenti valori di x.

ξ	erfc (ξ)										
0.00	1.00000	0.38	0.5910	0.76	0.2825	1.14	0.10690	1.52	0.03159	1.90	0.00721
0.02	0.9774	0.40	0.5716	0.78	0.2700	1.16	0.10090	1.54	0.02941	1.92	0.00662
0.04	0.9549	0.42	0.5525	0.80	0.2579	1.18	0.09516	1.56	0.02737	1.94	0.00608
0.06	0.9324	0.44	0.5338	0.82	0.2462	1.20	0.08969	1.58	0.02545	1.96	0.00557
0.08	0.9099	0.46	0.5153	0.84	0.2349	1.22	0.08447	1.60	0.02365	1.98	0.00511
0.10	0.8875	0.48	0.4973	0.86	0.2239	1.24	0.07950	1.62	0.02196	2.00	0.00468
0.12	0.8652	0.50	0.4795	0.88	0.2133	1.26	0.07476	1.64	0.02038	2.10	0.00298
0.14	0.8431	0.52	0.4621	0.90	0,2031	1.28	0.07027	1.66	0.01890	2.20	0.00186
0.16	0.8210	0.54	0.4451	0.92	0.1932	1.30	0.06599	1.68	0.01751	2.30	0.00114
0.18	0.7991	0.56	0.4284	0.94	0.1837	1.32	0.06194	1.70	0.01612	2.40	0.00069
0.20	0.7773	0.58	0.4121	0.96	0.1746	1.34	0.05809	1.72	0.01500	2.50	0.00041
0.22	0.7557	0.60	0.3961	0.98	0.1658	1.36	0.05444	1.74	0.01387	2.60	0.00024
0.24	0.7343	0.62	0.3806	1.00	0.1573	1.38	0.05098	1.76	0.01281	2.70	0.00013
0.26	0.7131	0.64	0.3654	1.02	0.1492	1.40	0.04772	1.78	0.01183	2.80	0.00008
0.28	0.6921	0.66	0.3506	1.04	0.1413	1.42	0.04462	1.80	0.01091	2.90	0.00004
0.30	0.6714	0.68	0.3362	1.06	0.1339	1.44	0.04170	1.82	0.01006	3.00	0.00002
0.32	0.6509	0.70	0.3222	1.08	0.1267	1.46	0.03895	1.84	0.00926	3.20	0.00001
0.34	0.6306	0.72	0.3086	1.10	0.1198	1.48	0.03635	1.86	0.00853	3.40	0.00000
0.36	0.6107	0.74	0.2953	1.12	0.1132	1.50	0.03390	1.88	0.00784	3.60	0.00000

Figura 15: Complemento della funzione degli errori [7]

Nel caso particolare in cui $h\rightarrow\infty$, la temperatura superficiale T_s uguaglia la temperatura del fluido T_s e quindi l'equazione precedente si può riscrivere come:

$$\frac{T(x,t) - T_i}{T_{s-}T_i} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right)$$
2.1.4 Conduzione termica in regime variabile per sistemi multidimensionali

I diagrammi e le formule precedentemente illustrati si riferiscono alla distribuzione di temperatura e allo scambio termico in problemi di conduzione termica monodimensionale associati ad un'ampia parete piana e un mezzo semi-infinito. Se si utilizza il principio di sovrapposizione degli effetti, noto come prodotto delle soluzioni, è possibile trovare le correlazioni per i problemi bidimensionali e tridimensionali, nell'ipotesi che tutte le superfici del solido siano soggette a convezione con lo stesso fluido a temperatura T_{∞} , con lo stesso coefficiente di scambio termico h e con il corpo che non deve essere interessato da alcuna generazione di calore. La soluzione per queste geometrie, quali ad esempio una lunga barra rettangolare (2D) o una barra rettangolare semi-infinita (3D), si può ottenere dal prodotto delle soluzioni per le geometrie monodimensionali che per intersezione definiscono il corpo considerato.

Per esempio, la soluzione per una lunga barra solida avente come sezione trasversale un rettangolo a * b è l'intersezione delle due pareti piane infinite di spessori a e b, e pertanto la distribuzione di temperatura variabile per la barra si può esprimere come:

$$\left(\frac{T(x_1, x_2, t) - T_{\infty}}{T_{i-}T_{\infty}}\right)_{barra\,rettangolare} = \Theta_{parete}(x_1, t) * \Theta_{parete}(x_2, t)$$

La soluzione di un problema tridimensionale sarà invece fornita dal prodotto di tre soluzioni monodimensionali. In forma modificata il prodotto delle soluzioni si può anche usare per calcolare lo scambio termico totale in regime variabile, che, per una geometria bidimensionale e per una tridimensionale si esprime mediante:

$$\left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)_{totale,2D} = \left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)_{1} + \left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)_{2} \left[1 - \left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)_{1}\right]$$
$$\left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)_{tot,3D} = \left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)_{1} + \left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)_{2} \left[1 - \left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)_{1}\right] + \left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)_{3} \left[1 - \left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)_{1}\right] \left[1 - \left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)_{2}\right]$$

2.2 Analisi dell'Errore [8]

Una parte di trattazione non trascurabile è quella relativa all'errore. Infatti, ogniqualvolta si eseguono delle prove sperimentali, queste si portano dietro degli errori che si possono limitare ma non eliminare totalmente.

L'errore è, per definizione, La differenza tra il valore vero e il valore misurato dalla grandezza in esame. Le possibilità di commettere un errore durante una misurazione si dividono in due categorie: Errori sistematici ed errori accidentali. I primi possono essere:

- Errori strumentali, legati alla sensibilità degli strumenti utilizzati e alla loro taratura sbagliata;
- Errori ambientali, dovuti a fattori esterni come, ad esempio, fonti di calore o campi magnetici esterni;
- Errori soggettivi, provocati dalla inesperienza o poca abilità dell'operatore, ad esempio nel leggere i valori delle misure.

Gli errori accidentali (o aleatori), invece, non si possono né prevedere né evitare e determinano una incontrollabile oscillazione intorno al "valore reale". Questi errori possono essere provocati ad esempio da delle variazioni dei fattori ambientali come temperatura, pressione, umidità dell'aria. Esso può essere ridotto al minimo ripetendo più volte la misura e poi facendo la media aritmetica dei valori trovati. Per le misurazioni sperimentali è grandemente accettata un'incertezza media sulla misura del 5%.

Di seguito vengono proposti in maniera schematica gli errori relativi ai campi di utilizzo dei principali strumenti di misura impiegati, validi sia per il calcolo dell'errore delle grandezze misurate sia delle grandezze derivate con particolare attenzione alla propagazione degli errori all'interno dei calcoli. Si seguono le indicazioni e i riferimenti citati nel manuale *Theory and Design for Mechanical Measurements*. L'entità dell'incertezza, per sua definizione, determina il campo di errore nel quale il valore della grandezza riportata può oscillare; la ristrettezza di questo campo determina una maggiore precisione analitica e capacità predittiva dell'andamento. In un campo di errore esageratamente grande, al contrario, la capacità di predire un andamento basandosi unicamente sui dati sperimentali viene fortemente limitata, in quanto le grandezze misurate possono oscillare liberamente all'interno del campo di incertezza, impedendo di stabilire se fra di esse sussista una qualsivoglia tendenza.

2.2.1 Metodo per il calcolo dell'errore casuale

Il metodo proposto segue le indicazioni fornite dal manuale sopracitato, con particolare riferimento alla sezione sugli Errori Casuali:

"Quando vengono ripetute diverse misurazioni di una data grandezza, mantenendo certe condizioni operative, si possono manifestare errori casuali, sotto forma di dispersione delle

grandezze misurate. L'errore casuale viene introdotto attraverso la ripetibilità e la risoluzione dei componenti del sistema di misurazione, nonché della procedura di acquisizione dei dati. La stessa variazione delle proprietà temporali e spaziali della variabile ne provoca lo scostamento casuale dal valor medio, assieme alle variazioni, anche minuscole, delle condizioni operative e di processo. Una stima del *range* dell'errore incidentale è data dalla sua incertezza casuale. L'incertezza casuale standard $s_{\bar{x}}$, è definita dall'intervallo dato da $\pm s_{\bar{x}}$, dove:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\sqrt{N}}$$

Dove s_x rappresenta la deviazione standard del set di N dati."

2.2.2 Metodo per il calcolo della propagazione degli errori

Il metodo proposto segue le indicazioni fornite dal manuale sopracitato, con particolare riferimento alla sezione sulla Propagazione degli Errori:

"Un metodo generale per l'espressione di una relazione fra un parametro dipendente y ed uno indipendente x è la dicitura y = f(x). Supponiamo ora di misurare x un certo numero di volte in certe condizioni operative per stabilirne il valor medio e la sua incertezza, in parte dovuta ad errori casuali, indicata con la dicitura $t_{v,P}s_{\bar{x}}$, o semplicemente $ts_{\bar{x}}$.

Trascurando quindi l'influenza di altri errori, casuali o sistematici che siano, si sa che il vero valore di x giace nell'intervallo $\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$. È dunque ragionevole assumere che il vero valore del parametro dipendente y = f(x) cada nell'intervallo $\bar{y} \pm \delta y = f(\bar{x} \pm ts_{\bar{x}})$. Espandendolo con la serie di Taylor risulta:

$$\overline{y} \pm \delta y = f(\overline{x}) \pm \left[\left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=\overline{x}} ts_{\overline{x}} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right)_{x=\overline{x}} (ts_{\overline{x}})^2 + \cdots \right]$$

Una stima approssimata di δy , rappresentato dal termine fra parentesi quadre, può essere fatta ponendo:

$$\delta y \approx \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=\bar{x}} t s_{\bar{x}}$$

ovvero trascurando tutti gli ordini superiori a 1 nell'espansione tramite Taylor.

Il termine derivativo, $(dy/dx)_{x=\bar{x}}$, rappresenta la pendenza della linea passante per il punto \bar{x} . Per piccole variazioni dal valore di \bar{x} , la pendenza approssima in maniera soddisfacente la relazione fra $ts_{\bar{x}} \in \delta y$. Il termine derivativo, a questo punto, rappresenta la sensibilità di y alle piccole variazioni di x. In generale, si può applicare quest'analisi agli errori che contribuiscono all'incertezza del parametro x, espressa come u_x . L'incertezza su x è correlata a quella su y in questo modo:

$$u_{y} = \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=\bar{x}} u_{x}$$

Questo metodo di valutazione può essere esteso a diverse relazioni, anche fra più variabili. Si consideri ad esempio un risultato R, frutto di una relazione multivariabile fra le grandezze $x_1, x_2, x_3, \dots, x_L$, definita da:

$$R = f_1\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_L\}$$

dove *L* rappresenta il numero di variabili indipendenti coinvolte nella relazione. Ogni variabile contiene un certo grado di incertezza che influenza il risultato. La miglior stima per vero valor medio R' sarebbe:

$$R' = \overline{R} \pm u_R$$

dove il valor medio di R è calcolato da:

$$R' = f_1\{\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_L\}$$

e l'incertezza in \overline{R} è stata trovata da:

$$u_R = f_1 \{ u_{\bar{x}_1}, u_{\bar{x}_2}, \dots, u_{\bar{x}_L} \}$$

In cui ogni termine $u_{\bar{x}_i}$, con i = 1, 2, ..., L rappresenta l'incertezza associata all'i-esimo parametro x. La u_R riflette il contributo di ogni singola incertezza e della sua propagazione all'interno del risultato finale. Può, in tal senso, essere definito un indice generale di sensibilità θ_i può essere espresso come:

$$\theta_i = \frac{\partial R}{\partial x_i} \qquad i = 1, 2, \dots, L$$

Tale indice di sensibilità esprime come le variazioni di ciascuna x_i influenzino R.

Il passaggio dal continuo al discreto può essere completato valutando l'incertezza u_R tramite il metodo delle differenze finite. L'indice può pertanto essere calcolato utilizzando i valori medi nominali delle grandezze o, in mancanza di questi, adoperando delle adeguate stime di tali valori.

Il contributo dell'incertezza di x sul risultato R è rappresentato dal termine $\theta_i u_{\bar{x}_i}$. La stima più accurata e generalmente accettata di u_R è data da:

$$u_{R} = \left[\sum_{i=1}^{L} (\theta_{i} u_{\bar{x}_{i}})^{2}\right]^{1/2} \quad i = 1, 2, \dots, L \quad "$$

3 Apparato sperimentale

Di seguito viene illustrato l'apparato sperimentale relativo alle prove effettuate, prima andando a vedere i materiali, i programmi e i macchinari utilizzati e successivamente indicando i passaggi per la costruzione e la realizzazione del sistema da testare.

3.1 Materiali

In questo paragrafo sono descritti i materiali utilizzati, partendo inizialmente dai materiali a cambiamento di fase della Rubitherm e le schiume metalliche, che sono i protagonisti dei test effettuati, per poi illustrare ciò che si è utilizzato per costruire il contenitore per il PCM e gli strumenti utilizzati per i test.

3.1.1 PCM Rubitherm

I prodotti RUBITHERM RT sono PCM organici puri, utilizzati per l'accumulo del calore sfruttando il passaggio di fase tra solido e liquido (fusione e solidificazione) per immagazzinare e rilasciare grandi quantità di energia termica a temperatura pressoché costante. I materiali a cambiamento di fase RUBITHERM forniscono un mezzo molto efficace per stoccare calore, anche in condizioni di volumi limitati e differenze minime di temperatura di esercizio applicate.

Le proprietà della linea di PCM RT sono:

- Elevata capacità di accumulo di energia termica;
- Accumulo e rilascio di calore ad una temperatura pressoché costante;
- Nessun effetto di soprafusione ed è chimicamente inerte;
- È un prodotto di lunga durata, le prestazioni rimangono stabili dopo vari cicli di carica e scarica;
- Intervallo della temperatura di fusione tra i -9°C e i 100°C.

A seconda del loro punto di fusione si può prendere in considerazione una varietà di applicazioni a diverse temperature di funzionamento.

L'RT 35 è un PCM che ha un intervallo di temperatura per la fusione che va dai 29°C ai 36°C. Nella figura 16 sono elencate le sue principali caratteristiche, tra cui è importante evidenziare l'alta capacità termica specifica ma anche la bassa conducibilità termica. In figura 17 è invece rappresentata la curva dell'entalpia parziale in funzione della temperatura del PCM.

The most important data:	Typical Values	
Melting area	29-36	[°C]
Congealing area	36-31	[°C]
Heat storage capacity ± 7,5%	160	[kJ/kg]*
Combination of latent and sensible heat in a temperatur range of 26° C to 41° C	45	[Wh/kg]*
Specific heat capacity	2	[kJ/kg ' K]
Density solid	0,86	[kg/l]
Density liquid	0,77	[kg/l]
Heat conductivity (both phases)	0,2	[W/(m [.] K)]
Volume expansion	12,5	[%]
Flash point	167	[°C]
Max. operation temperature	65	[°C]

Figura 16: Proprietà RT 35. [10]



*Measured with 3-layer-calorimeter.

Figura 17: Curva della distribuzione parziale dell'entalpia dell'RT 35. [10]

I prodotti RTHC possiedono una capacità di calore latente superiore del 25-30% rispetto ai classici materiali RT e fondono in un intervallo di temperatura molto più ristretto. Avendo una capacità di accumulo di calore maggiore, questi PCM sono preferibili quando si è in presenza di volumi limitati. In particolare, l'RT 35 HC ha un intervallo di temperatura per la fusione ristretto che va dai 34°C ai 36°C. Tra le altre proprietà elencate in figura 18 è possibile osservare una capacità di stoccaggio di energia maggiore nell'intervallo di fusione del materiale rispetto all'RT 35.

The most important data:		
Melting area	34-36 main neak: 35	[°C]
Congealing area	36-34 main peak: 35	[°C]
Heat storage capacity ± 7,5%	240	[kJ/kg]*
Combination of latent and sensible heat in a temperatur range of 27° C to 42° C.	67	[Wh/kg]*
Specific heat capacity	2	[kJ/kg [.] K]
Density solid	0,88	[kg/l]
Density liquid	0,77	[kg/l]
Heat conductivity (both phases)	0,2	[W/(m [.] K)]
Volume expansion	12	[%]
Flash point	177	[°C]
Max. operation temperature	70	[°C]

Figura 18: Proprietà RT 35 HC. [10]



Figura 19: Curva della distribuzione parziale dell'entalpia dell'RT 35 HC. [10]

3.1.2 Schiume metalliche

La produzione delle schiume metalliche parte da una schiuma di poliuretano a celle aperte che viene metallizzata. Successivamente il poliuretano viene rimosso mediante pirolisi. La schiuma viene utilizzata nelle applicazioni in cui è importante un'alta conducibilità termica e/o elettrica, ma non è adatta se si cerca una elevata resistenza o rigidità. [11] I parametri che caratterizzano una schiuma metallica sono la porosità, la dimensione dei pori e il numero di pori per cm². Nella figura 20 sono raffigurate una schiuma di rame con porosità del 95% e una schiuma di alluminio con porosità del 96% utilizzate nelle prove sperimentali.



Figura 20: Schiume di rame e di alluminio

3.1.3 Policarbonato

Il policarbonato è stato acquistato in fogli in formato A3 e di spessore 5 mm. La sua fresatura ha portato alla creazione delle varie componenti del contenitore delle prove sperimentali.

3.1.4 Polistirolo

Il polistirolo è stato fresato creando diversi pezzi per formare un involucro attorno al contenitore delle prove. Oltre alla base e ai tre pezzi laterali che avvolgono il *case*, è presente anche una chiusura superiore ma in polistirene ignifugo così da non fondere stando a stretto contatto con la resistenza elettrica.

3.2 Attrezzatura

Tra gli strumenti presenti nel Laboratorio di Fisica Tecnica si è utilizzato un alimentatore, una resistenza elettrica e i relè per riuscire a riscaldare il PCM, le termocoppie e il modulo DAQ per riuscire a misurare le temperature. Come strumenti ausiliari sono stati inseriti nel circuito un amperometro e un voltmetro per controllare che le effettive grandezze in gioco corrispondessero con quelle segnate dall'autotrasformatore.

3.2.1 Autotrasformatore

L'autotrasformatore è un alimentatore che fornisce una potenza elettrica. In laboratorio si è utilizzato un *power supply* a corrente continua della Mitek (figura 21), con l'obiettivo di scaldare le resistenze termoelettriche utilizzate nelle prove svolte. È costituito da quattro manopole con le quali è possibile impostare il voltaggio e l'amperaggio del circuito connesso. I valori sono visibili nei due display soprastanti. L'alimentatore ha valori massimi di 30 V e di 10 A.



Figura 21: Autotrasformatore

3.2.2 Resistenza termoelettrica

La resistenza termoelettrica, come quella in figura 22, è uno strumento che, inserito in un circuito con un voltaggio impostato, riesce a fornire calore tramite effetto Joule. Nelle prove effettuate è stata inserita nel circuito ed utilizzata per riscaldare il materiale a cambiamento di fase presente nei due *case*.



Figura 22: Resistenza termoelettrica

3.2.3 Relè

Il relè è un dispositivo elettromeccanico che grazie ad un impulso elettrico può aprire e chiudere un circuito. Nello specifico non interrompe il flusso di corrente ma lo devia. È composto da una bobina in filo di rame avvolta intorno ad un nucleo di materiale ferromagnetico e da una serie di contatti elettrici azionabili tramite un'apposita staffa. Quando la bobina viene percorsa da corrente, il suo nucleo si magnetizza ed attira a sé la staffa, la quale, ruotando, sposta la lamella centrale ponendola a contatto una delle altre due lamelle del circuito. Si riesce così a comandare un utilizzatore di qualsiasi potenza tramite un circuito, in generale elettronico, che funziona ad una propria tensione di alimentazione, quasi sempre di pochi volt.

La tipologia di relè utilizzata in laboratorio è quella "passo-passo", nella quale la bobina è avvolta intorno al rame e ha la funzione di far girare una ruota dentata di uno scatto. Questa ruota dentata è collegata al contatto elettrico, riuscendo così a gestire l'apertura e la chiusura

del circuito. Nella figura 23 sono mostrati due differenti relè comandati da un circuito elettronico collegato alla scheda di Arduino.



Figura 23: Relè controllati da Arduino

3.2.4 DAQ device della National Instrument

Il DAQ (*Data AcQuisition*) è un processo di misurazione di un fenomeno elettrico o fisico, come un voltaggio, una corrente, una temperatura, una pressione o un suono. Questo avviene tramite un sensore, l'hardware del DAQ e un programma per visualizzare e gestire i dati. In figura 24 è mostrato il modulo DAQ, nel quale sono inseriti i connettori delle termocoppie da una parte e dall'altra parte è presente un'uscita USB da collegare al computer.



Figura 24: Modulo DAQ della National Instruments

3.2.5 Termocoppie

La termocoppia è un dispositivo termoelettrico utilizzato per misurare le temperature. Tipicamente è formata da due metalli differenti uniti assieme tramite due giunzioni, una delle quali posizionata sulla superficie o nell'ambiente in cui si vuole effettuare la misurazione (giunto caldo), l'altra invece rimane ad una temperatura costante (giunto freddo). Le temperature misurate sono poi trasmesse tramite un voltaggio, il quale infine attraverso il modulo della National Instruments è visualizzato come una temperatura associata dal lettore. Le termocoppie più conosciute sono ti tipo J, K, T ed E. Ognuna di queste ha un suo intervallo di temperatura di funzionamento e degli errori associati.

Le termocoppie scelte per l'apparato sperimentale sono di tipo T (figura 25), in quanto ha come intervallo di temperatura possibile dai 0°C ai 750°C, pienamente in linea con le temperature di funzionamento delle prove sperimentali ed un basso errore associato minore di \pm 1°C.



Figura 25: Termocoppia di tipo T

3.2.6 Amperometro

L'amperometro è uno strumento utilizzato per misurare l'intensità della corrente elettrica che è presente in un circuito elettrico. L'unità di misura è l'Ampere (A) e lo strumento presenta un indicatore per mostrare la quantità rilevata. Gli amperometri possono essere divisi in due gruppi in base al tipo di corrente che possono misurare: corrente continua o corrente alternata. Un altro metodo di suddivisione si può basare sull'elemento sensibile dello strumento, cioè al modo in cui si rilevano le misure:

- Basato sugli effetti magnetici, misurando l'intensità della corrente elettrica sfruttando le azioni mutue tra il campo creato da questa e un campo di riferimento creato da un magnete permanente o da una bobina fissa o mobile;
- Basato su effetti termici, misurando l'intensità della corrente sfruttando le variazioni dimensionali originate dal riscaldamento di un filo percorso da corrente elettrica. [13]

L'amperometro utilizzato in laboratorio (in figura 26) è di tipo analogico, può misurare sia la corrente continua sia quella alternata sfruttando gli effetti elettromagnetici con una bobina mobile. L'indice a coltello e la scala a specchio riducono al minimo l'errore di parallasse. È stato applicato in serie al circuito elettrico e la sua funzione è quella di controllare che l'intensità di corrente indicata nell'autotrasformatore sia effettivamente quella circolante nel circuito.



Figura 26: Amperometro

3.2.7 Voltmetro

Il voltmetro è uno strumento elettrico che consente di misurare la differenza di potenziale tra due punti di un circuito, ad esempio ai capi di una resistenza elettrica. Per effettuare la misurazione deve essere inserito in parallelo all'interno del circuito. Il voltmetro può essere analogico o digitale ed essere di tipo elettromagnetico, elettrodinamico, termico, elettrostatico o ad induzione. In particolare quello elettromagnetico sfrutta il principio del galvanometro traducendo cioè la corrente elettrica in un momento magnetico.

Il voltmetro utilizzato in laboratorio (in figura 27) è di tipo analogico e sfrutta gli effetti elettromagnetici con una bobina mobile. L'indice a coltello e la scala a specchio riducono al minimo l'errore di parallasse. È stato applicato in parallelo al circuito elettrico e la sua funzione è quella di controllare che il voltaggio indicato nell'autotrasformatore fosse effettivamente quello reale nel circuito.



Figura 27: Voltmetro

3.3 Macchinari

Il macchinario utilizzato per costruire il sistema da testare è la fresatrice a controllo numerico, con il quale sono stati stampati i pezzi di diversi materiali (policarbonato, polistirolo, schiume metalliche) disegnati precedentemente al computer.

3.3.1 Fresatrice a controllo numerico

La fresatrice a controllo numerico Roland MDX40-a, mostrata in figura 28, ha un ingombro di base di 67x65 cm, un'altezza pari a 55 cm e una base sulla quale appoggiare il materiale da tagliare pari a 30,5x30,5 cm. La fresatrice è una macchina che opera per asportazione di truciolo. Il moto di taglio è dato dall'utensile a taglienti multipli denominato fresa, mentre il moto di avanzamento è posseduto dalla tavola porta-pezzo in lavorazione. Mediante fresatura si possono eseguire diverse lavorazioni come taglio di ingranaggi, scanalature e spianature di superficie piane. Per far sì che la macchina riceva informazioni dal PC è necessaria l'installazione dei software SRP Player e VPanel.



Figura 28: Fresatrice a controllo numerico

3.4 Software

Il primo programma al computer descritto nel seguente paragrafo è AutoCAD, utilizzato per disegnare i pezzi da fresare. SRP Player e VPanel sono invece due software relativi alla fresatrice a controllo numerico e infine LabView e Arduino sono stati utilizzati nell'apparato sperimentale per controllare, misurare e visualizzare le grandezze in gioco negli esperimenti.

3.4.1 AutoCAD [15]

AutoCAD è un software di progettazione CAD 2D e 3D che include funzionalità specifiche del settore per l'architettura, l'ingegneria meccanica, la progettazione di impianti elettrici ed altro. Permette di:

- creare piante automatizzate, sezioni e prospetti;
- disegnare tubazioni, condotti e circuiti;
- generare automaticamente annotazioni, layer, computi, elenchi e tabelle;
- utilizzare workflow per l'applicazione degli standard di settore.

AutoCAD include, nella parte superiore del programma, una barra multifunzione suddivisa in schede nella quale si possono selezionare la maggior parte dei comandi.

Un altro importante elemento del programma è rappresentato dalla finestra dei comandi, generalmente posta nella parte inferiore. Qui è possibile digitare direttamente i comandi e visualizzare i messaggi di richiesta, le opzioni e i messaggi.

3.4.2 SRP Player

Il software SRP Player è il primo di cui l'utente necessita per far sì che un file con estensione *stl*, proveniente da un software CAD 3D, diventi un file con estensione *prn*, utile all'implementazione del progetto sul software VPanel. L'interfaccia del software SRP Player è composta da cinque ambienti che costituiscono di fatto gli steps che l'utente deve necessariamente soddisfare per far sì che il progetto possa essere esportato. I cinque ambienti sopra citati sono:

1. **Dimensione e orientamento modello**: in questo primo step, mostrato in figura 29, l'utente può visionare il modello del pezzo da lavorare, decidere di cambiarne le dimensioni ed orientarlo nel modo che preferisce.

2. **Tipo di fresatura**: questo passo permette all'utente di scegliere se utilizzare un tipo di taglio che privilegi la finitura superficiale, allungando però il tempo di lavorazione, oppure un taglio dai tempi più contenuti ma di qualità superficiale inferiore al taglio precedente. All'utente è poi richiesto di indicare se il modello sul quale si intende lavorare sia costituto in maggioranza da superfici piane oppure curve. L'ultima possibilità che questo passo offre all'utente è quella di poter tagliare la superficie solo superiormente o sia superiormente che inferiormente.

3. **Crea percorso strumento**: questo step permette di indicare il materiale con il quale si sta lavorando, le dimensioni del pezzo di partenza e di indicare dove sia posizionato il modello. Dopo aver soddisfatto le richieste precedenti il software creerà il percorso che l'utensile dovrà effettuare per portare a termine la lavorazione. Il pulsante "modifica" permette di accedere ad un menù secondario nel quale è possibile scegliere se effettuare la sbozzatura o la finitura del pezzo ed il tipo di punta da utilizzare per tali processi.

4. **Anteprima risultati**: Questa sezione permette all'utente di conoscere il tempo che sarà necessario alla macchina per portare a termine la lavorazione richiesta

5. **Esegui Taglio**: L'ultimo step permette all'utente di esportare il file in formato png, necessario all'importazione del modello da parte del software VPanel. All'utente è anche richiesto di specificare da dove desidera che il taglio del pezzo inizi.



Figura 29: Primo passo del software SRP Player

3.4.3 Vpanel

Il software VPanel è utilizzato per centrare il pezzo da lavorare dando un riferimento alla macchina nelle tre dimensioni e successivamente importare il file relativo al processo di lavorazione realizzato con il software SRP Player. Per fissare il centro del sistema di riferimento è consigliabile segnare con un pennarello il centro del pezzo da lavorare prima di averlo fissato sulla base e portare la punta su di esso mediante la pulsantiera presente nell'interfaccia di VPanel.



Figura 30: Interfaccia del software VPanel

Si noti che per centrare la punta della fresatrice è possibile procedere a diverse velocità: 1 step, 10 step, 100 step, Low speed e High speed, questo aumenta la precisione dell'operazione di centraggio quando si è in prossimità del centro. Una volta individuato il centro nelle dimensioni X e Y sul pezzo avendovi posizionato l'utensile è necessario dare il comando "*set*", selezionare *"XY origin"* ed *"apply"* come mostrato in figura 30. Successivamente è necessario che il software trovi l'origine dell'asse Z perpendicolare alla base sulla quale è fissato il pezzo, per far ciò la macchina ha in dotazione un detector da sistemare sul pezzo da lavorare, perché la fresatrice possa rilevare la posizione del detector è necessario portare l'utensile in posizione verticale sopra il sensore stesso e dare il comando *"detect"* per far sì che la fresatrice trovi in maniera automatica l'origine dell'asse Z. Fissare il pezzo in maniera corretta è fondamentale al fine di evitare che durante la lavorazione vi siano vibrazioni che possono compromettere l'integrità del pezzo e della macchina stessa.

Una volta compiute le operazioni preliminari di piazzamento del centro degli assi è necessario, mediante il pulsante "*cut*" visibile nella parte inferiore di figura 30, importare il modello prodotto con il software SRP Player precedentemente salvato in formato "*prn*". Una volta aggiunto il file mediante il comando "*add*" non resta che dare il comando "*output*", presente nella schermata mostrata in figura 31, che farà iniziare alla macchina la lavorazione richiesta.



Figura 31: Schermata di anteprima di taglio VPanel

3.4.4 Labview

LabVIEW (*Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*) è un linguaggio di programmazione grafico che utilizza le icone, invece delle linee di testo, per creare delle applicazioni. La notazione grafica permette di descrivere il flusso dei dati tramite dei nodi in un diagramma a blocchi nel quale si specifica l'ordine di esecuzione degli strumenti virtuali e le loro funzioni. Gli strumenti virtuali ("*Virtual Instruments*", VIs) sono i programmi di LabVIEW che imitano degli strumenti fisici.

Dopo aver creato una interfaccia utente scegliendo da una lista di pulsanti e oggetti, è possibile aggiungere un codice grafico (o *G code* o *block diagram code*) per la rappresentazione delle funzioni per controllare gli oggetti dell'interfaccia utente (o *Front Panel*). [16]

Nel diagramma a blocchi, in figura 32, è presente il DAQ Assistant che è collegato ad un ciclo *while* nel quale vengono registrati i valori (*Statistics*) e poi visualizzati nell'interfaccia utente (*Heater*). I dati sono raccolti in matrici, delle quali vengono esplicitate le dimensioni, e poi tramite la *Build Table* vengono scritti i valori raccolti nella tabella e salvati nel file di testo associato tramite il *File Path Control*.



Figura 32: Diagramma a blocchi LabVIEW

Nella figura 33 è mostrata l'interfaccia utente nella quale compaiono:

- *Run*: freccia in alto a sinistra per far partire la registrazione
- *Stop*: pulsante per fermare la registrazione
- *Heater*: grafico nel quale viene indicato il valore di temperatura restituito dalla misurazione delle termocoppie in funzione del tempo;
- *OK Button*: pulsante per scegliere se salvare i valori registrati;
- *OK Button 2*: pulsante per scegliere se salvare un singolo valore o la media;
- *File Path Control*: destinazione del file di testo nel quale salvare i dati;
- Number of sample: ogni quanti secondi stampa i valori;
- Rate: quanti valori deve stampare nell'intervallo di secondi scelto
- *Device name*: nome del modulo DAQ



Figura 33: Interfaccia utente LabVIEW

3.4.5 Arduino

Arduino è una piattaforma open-source utilizzata per progetti di robotica, elettronica ed automazione. La scheda di Arduino è programmabile e possiede una parte software che eseguita su un computer viene usata per scrivere e caricare in linguaggio "C" il codice informatico nella scheda stessa.

Arduino è stato utilizzato per controllare due *relay*, riuscendo così ad aprire o chidere il circuito che arriva dall'autrasformatore che dà potenza e arriva alle due resistenze che scaldano per effetto Joule. Come si vede nello script utilizzato in figura 34, si può impostare un tempo di accensione, espresso in millisecondi, tramite la funzione *float intv* e un ritardo nella partenzatramite *delay*. In alternativa si può accendere e spegnere manualmente impostando rispettivamente *HIGH* e *LOW* nella funzione *digitalWrite*.

```
int inl = 7; //Jimmi 2
int inl2 = 8; //Jimmi 1
float tt = 0.0:
float intv = 36000; //20*60*60.0 20 h ore di accensione per RT35 NB: dare
float intv2 = 5000000; //30*60*60.0 30 h ore di accensione per RT35 HC
void setup() {
 pinMode(in1,OUTPUT);
 pinMode (inl2, OUTPUT);
 digitalWrite(inl, LOW);
 digitalWrite(inl2, LOW);
 Serial.begin(9600);
 1
 void loop() {
 tt=millis();
 if (tt<=intv) {
 digitalWrite(inl, LOW);// LOW-HIGH per spegnere e accendere
 delay(5000); // ritardo tra le due accensioni
 digitalWrite(in12, LOW); // LOW-HIGH per spegnere e accendere
 Serial.println("entrambi accesi");
 1
 if (tt>intv & tt<=intv2) {
 digitalWrite(inl, LOW);
 digitalWrite(in12, LOW); // LOW-HIGH per spegnere e accendere
 Serial.println("solo pin 7 acceso");
 1
 if (tt>intv2) {
   tt=millis();
 digitalWrite(inl2, LOW);
  Serial.println("tutto spento");
  }
}
```

Figura 34: Programmazione di Arduino

3.5 Progettazione e realizzazione del sistema da testare

Prima di effettuare le prove sperimentali sui PCM si è proceduto a costruire il sistema che sarà poi testato. Nello specifico è stato costruito il *case* in policarbonato, il rivestimento in polistirolo e sono state tagliate le schiume metalliche su misura.

3.5.1 Costruzione del case

Per quanto riguarda il contenitore, dove immergere il PCM ed effettuare gli esperimenti, si è pensato al policarbonato per la sua facile lavorazione con la fresatrice a controllo numerico e quindi alla possibilità di disegnare ogni sua componente in modo funzionale. Come vantaggio ha anche quello di essere trasparente, dando quindi la possibilità di effettuare dei video qualitativi con una telecamera *timelaps* e una termocamera.

Come prima cosa si sono visionati i contenitori di policarbonato precedentemente costruiti in laboratorio trovandone i pregi i difetti. Le dimensioni esterne sono state mantenute identiche ma si è cambiato il posizionamento dell'alloggio delle termocoppie in quanto il problema più grande è rappresentato dalle perdite di PCM quando questo si trova in fase liquida. Perciò è da evitare, se possibile, qualsiasi foro passante.

Sono stati eseguiti i disegni 3D dei componenti su AutoCAD prendendo come spessore di riferimento i 5 mm di policarbonato acquistato. Il *case* è formato da sette parti: una base, due pareti laterali grandi, due pareti laterali piccole, due pezzi speculari all'interno dei quali far alloggiare le termocoppie.

Nella figura 35 è rappresentata la base con uno scavo profondo 3 mm per inserire successivamente le parete laterali verticali e l'alloggio delle termocoppie nello spazio piccolo in basso. Le dimensioni della base sono di 150x200 mm, nella quale è presente lo scavo di dimensioni 90x145 mm.



Figura 35: Base del case in policarbonato

In figura 36 è visibile la parete laterale di dimensioni 145x103 mm che andrà ad inserirsi nello scavo più lungo della base. Sono presenti in alto due corsie per poter inserire due ferri cilidrici di raggio 1,5 mm a sostegno della resistenza elettrica piana. Invece, una fila di fori passanti presenti al centro delle faccia servono per inserire le termocoppie orizzontalmente all'interno dal *case*, mentre la fila a fianco serve per inseirire i ferri cilindrici a cui legare le estremità interne delle termocoppie.



Figura 36: Parete laterale grande del case in policarbonato

Il diametro di questi fori è di 2 mm, in modo tale da far entrare con precisione le termocoppie. Considerando che la parete verticale sarà poi inserita nello scavo della base profondo 3 mm, le altezze delle termocoppie dal basso risulteranno le seguenti:

- Termocoppia 1: 3 mm
- Termocoppia 2: 16 mm
- Termocoppia 3: 29 mm
- Termocoppia 4: 42 mm
- Termocoppia 5: 55 mm
- Termocoppie della resistenza elettrica: 70 mm

La parete laterale di dimensioni 80x103 mm (in figura 37) non presenta né fori né scavi.



Figura 37: Parete laterale piccola del case in policarbonato

Infine, sono presenti due pezzi di policarbonato di spessore 4 mm speculari che hanno la funzione di ospitare le termocoppie uscenti dal *case* in modo da ridurre al minimo le perdite dovute ai fori passanti presenti nella faccia laterale di dimensioni più grandi. Gli scavi hanno un diametro di 1,7 mm per far alloggiare e sono leggermente curvi nell'estremità esterna.



Figura 38: Alloggio delle termocoppie uscenti dal case in policarbonato

Una volta ultimati i disegni si è eseguita la fresatura con la Roland MDX40-a. Partendo da un foglio di policarbonato in formato A3, si sono fresati i pezzi con una punta di diametro 3 mm, come mostrato in figura 39. Per creare l'alloggio delle termocoppie si è utilizzata la punta da 1 mm dato lo scavo più piccolo. Un problema riscontrato è quello relativo agli angoli dello scavo interno nella base. Infatti, essendo stato fatto su misura, gli angoli risultavano troppo arrotondati e non si riuscivano ad inserire le pareti verticali. È stata necessaria quindi una ulteriore finitura con una punta da 0,5 mm di diametro.



Figura 39: Fresatura base in policarbonato

La fase succesiva è stata quella dell'assemblaggio, servendosi del policarbonato liquido per unire le diverse parti. Prima del fissaggio sono state inserite le cinque termocoppie passanti nell'alloggio esterno e i ferri utilizzati come loro supporto in modo che rimanessero fissi. Invece i due ferri da utilizzare come supporto per la resistenza, risultando rimovibili, sono stati inseriti nelle due corsie ma non incollati. Dopo aver tenuto i vari componenti nel forno per circa 24 ore a 60°C, questi risultavano asciutti e ben fissati. Il *case* ultimato è ritratto in figura 40.



Figura 40: Assemblaggio case con policarbonato liquido



Figura 41: Case ultimato

3.5.2 Costruzione del rivestimento

Il rivestimento esterno è stato progettato per isolare il contenitore con il materiale a cambiamento di fase dall'ambiente. Infatti, senza coibentazione, le dispersioni verso l'esterno sarebbero state eccessive non riuscendo ad avere una completa fusione del blocco di PCM. Si è così pensato di progettare un rivestimento in polistirolo.

Il rivestimento è formato da cinque parti: un pezzo inferiore, tre pezzi laterali e un pezzo superiore. Questi sono tutti in polistirolo tranne il tappo superiore che è in polistirene ignifugo per evitare surriscaldamenti data la breve distanza dalla resistenza elettrica che arriva ad alte temperature. Nelle figure 42, 43 e 44 sono mostrati i disegni progettati in modo tale che in ogni direzione dal *case* ci fosse uno spessore di 6 cm di isolante. Se per il pezzo inferiore è stato utilizzato un blocco di polistirolo di 8 cm in partenza e poi portato a 6 cm, per le restanti parti sono stati presi dei blocchi alti 4 cm e mantenuti a quell'altezza.



Figura 42: Pezzo inferiore rivestimento in polistirolo



Figura 43: Pezzo intermedio laterale



Figura 44: Pezzo superiore in polistirene ignifugo

Una particolare attenzione è stata posta nella riduzione al minimo dei ponti termici, progettando degli incastri alti 1 cm tra i vari pezzi in modo tale che fosse ridotta al massimo la discontinuità di materiale.

La fresatura del polistirolo è stata eseguita con una punta di diametro 6 mm in quanto era l'unica, tra quelle a disposizione, ad avere una lunghezza di più di 5 cm e senza avere variazioni di spessore, consentendo così un taglio uniforme e pulito. Necessario è stato l'utilizzo di un aspiratore per raccogliere i residui.



Figura 45: Fresatura di un pezzo intermedio in polistirolo

Nelle figure 46 e 47 è mostrato il posizionamento del rivestimento di polistirolo attorno al *case*. Molta attenzione è stata posta all'uscita delle termocoppie in modo che restassero il più possibile orizzontali senza subire elevate variazioni d'angolo per evitarne le rotture.



Figura 46: Posizionamento del case sul pezzo inferiore del rivestimento



Figura 47: Posizionamento del rivestimento laterale intorno al case

3.5.3 Fresatura delle schiume metalliche

Per poter effettuare le prove con PCM con schiume metalliche si è dovuto procedere alla fresatura di quest'ultime. Si sono creati 4 pezzi di dimensioni 61x67x20 mm da posizionare in una metà del *case* e 4 pezzi di dimensioni 64x67x20 mm nell'altra metà. Questa asimmetria geometrica della struttura è dovuta al fatto che le termocoppie sono inserite esattamente al centro della parete laterale lunga ma da una parte sono presenti i cilindretti posti a supporto, occupando un ulteriore spazio. Nella figura 48 sono rappresentate le 8 schiume di rame inserite in uno dei due *case*. In totale se ne sono fresate 16 di rame e 16 di alluminio.



Figura 48: Schiume di rame fresate

3.5.4 Messa a punto del setup sperimentale

Dopo aver inserito nel *case* il PCM e la resistenza elettrica, si è proceduto ad isolare il contenitore con il rivestimento in polistirolo facendo uscire le termocoppie il più possibile perpendicolare alla pareti verticali.

Le termocoppie utilizzate sono dieci per ogni contenitore: una per la temperatura ambiente, una per la temperatura del polistirolo sotto il rivestimento del *case*, una per la temperatura esterna della base del *case*, cinque per il PCM distanziate tra di loro di 13 mm in altezza, due per la temperatura della resistenza elettrica.

Si sono aggiunti dei mattoni in alto per tenere tutto in compressione ed evitare ponti termici. I due *case*, con le loro relative coibentazioni, sono stati posati sopra un blocco di polistirolo per avere un isolamento maggiore verso il tavolo, come mostrato in figura 49. Successivamente si sono effettuati i collegamenti delle linee di alimentazione dall'autotrasformatore fino alle due resistenze elettriche e sono state connesse le termocoppie ai due moduli DAQ per eseguire le misurazioni della temperatura.



Figura 49: Messa in posizione e collegamento delle due prove in parallelo
Uno schema più dettagliato dell'apparato sperimentale globale è rappresentato in figura 50. L'autotrasformatore fornisce la potenza al circuito di alimentazione rappresentato dalle linee nere (-) e dalle linee rosse (+). All'interno di questo circuito sono stati posizionati inizialmente un voltmetro in parallelo e un amperometro in serie in modo tale da verificare che i valori mostrati dall'alimentatore fossero giusti. Successivamente sono stati inseriti i due relè, comandati dalla scheda elettronica Arduino, per aprire e chiudere il circuito in modo tale da garantire il passaggio di corrente elettrica dal generatore alla resistenza. Quest'ultima, quando collegata, ha il compito di riscaldare il PCM contenuto nei due *case*, mentre quando la si scollega parte la fase di raffreddamento. In verde sono rappresentate le linee di comando relative agli input imposti e caricati dal programma di Arduino, presente nel computer, sulla scheda elettronica precedentemente citata. Infine, le linee per la lettura dei dati, in blu, sono riferite alla misurazione delle temperature tramite le termocoppie inserite nel *case* e collegate al sistema di acquisizione tramite il modulo della National Instruments e visualizzate nel computer servendosi di LabVIEW.



Figura 50: Schema dei circuiti delle prove sperimentali

3.6 Errore da considerare nelle prove effettuate

Per stimare il valore degli errori da considerare nelle prove bisogna partire dall'incertezza legata agli strumenti utilizzati per poi valutarne la loro propagazione nel calcolo delle grandezze in gioco. Si seguirà la teoria di calcolo presentata nel paragrafo 2.2 della tesi.

Lo strumento usato per pesare le quantità di PCM inserito nelle prove è la bilancia presente in laboratorio, la cui sensibilità è di 0,5 grammi. Si può quindi procedere al calcolo dell'errore sulla misurazione della massa di PCM (x) pesato:

$$m_{PCM} = (x \pm 0,5) [g]$$

Le varie componenti dei contenitori per il PCM e del rivestimento in polistirolo sono state create con la fresatrice a controllo numerico, la cui sensibilità è di 0,01 mm. Perciò la superficie esterna dell'involucro è data dalla migliore stima \pm l'incertezza ad essa associata, quindi:

$$A = (3203 \pm 0,36) [cm^2]$$

in cui l'errore commesso sul calcolo della superficie utile è la somma degli errori relativi delle singole misurazioni.

Per stimare l'errore sull'acquisizione dei dati di temperatura è necessario tenere in conto vari fattori. È infatti presente un'incertezza intrinseca u₁ del giunto freddo, data dal fatto che esso non è un vero giunto freddo fisico, come potrebbe essere ad esempio una miscela di acqua e ghiaccio, ma è un polinomio caratteristico che fornisce il valore zero. u₁ è di \pm 0,8 °C. Inoltre, c'è un'incertezza legata alle oscillazioni della tensione nel modulo della NI, pari a u₂ = 0,02°C. I due errori citati sopra si combinano fornendo l'errore sul valore di temperatura misurato:

$$u_T = (\sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2} = \sqrt{(0.8)^2 + (0.02)^2} = 0.8^{\circ}C$$

Il coefficiente di scambio termico per convezione viene calcolato applicando la relazione introdotta nel paragrafo 2.1:

$$ln\frac{(T-T_{\infty})}{T_i - T_{\infty}} = -\frac{hA}{\rho V c_p} t$$

L'equazione diventa:

$$h = \frac{-A}{mc_p} t \frac{1}{ln \frac{(T - T_{\infty})}{T_i - T_{\infty}}} = \frac{-x_1}{x_2 c_p} t \frac{1}{ln \left(\frac{x_3 - x_4}{x_5 - x_4}\right)}$$

73

in cui x_1 è la superficie esterna A dell'involucro, x_2 è la massa dell'acqua m all'interno del *case*, x_3 è la temperatura all'interno del *case*, x_4 è la temperatura dell'aria ambiente T_{∞} e x_5 è la temperatura iniziale dell'acqua T_i . Si procede con il calcolo delle derivate parziali per il calcolo della propagazione degli errori:

$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_1} = \frac{1}{x_1} = \frac{1}{0,3203}$$
$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_2} = \frac{1}{x_2} = \frac{1}{0,870}$$
$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_3} = \frac{1}{(x_4 - x_3)ln\left(\frac{x_3 - x_4}{x_5 - x_4}\right)} = \frac{1}{17,66}$$
$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_4} = \frac{x_3 - x_5}{(x_3 - x_4)(x_4 - x_5)ln\left(\frac{x_3 - x_4}{x_5 - x_4}\right)} = -\frac{1}{22,18}$$
$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_5} = \frac{1}{(x_5 - x_4)ln\left(\frac{x_3 - x_4}{x_5 - x_4}\right)} = -\frac{1}{86,72}$$

Avendo trovato precedentemente le incertezze relative alle grandezze x_i ($u_1 = 0,00004 \text{ m}^2$, $u_2 = 0,0005 \text{ kg}$, $u_3 = u_4 = u_5 = 0,8 \text{ °C}$) si possono inserire i valori nella formula per calcolare l'errore relativo sul risultato del coefficiente di scambio termico h per convezione:

$$u_{h} = \left(\sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_{1}} \frac{u_{1}}{y}\right)^{2} + \left(\frac{\partial y}{\partial x_{2}} \frac{u_{2}}{y}\right)^{2} + \left(\frac{\partial y}{\partial x_{3}} \frac{u_{3}}{y}\right)^{2} + \left(\frac{\partial y}{\partial x_{4}} \frac{u_{4}}{y}\right)^{2} + \left(\frac{\partial y}{\partial x_{5}} \frac{u_{5}}{y}\right)^{2}}$$
$$= \sqrt{\left(\frac{0,0004}{0,3203}\right)^{2} + \left(-\frac{0,0005}{0,870}\right)^{2} + \left(\frac{0,8}{17,66}\right)^{2} + \left(-\frac{0,8}{22,18}\right)^{2} + \left(-\frac{0,8}{86,7}\right)^{2}}$$

E quindi pari a circa il 6% del valore calcolato.

Il calore specifico viene poi calcolato per il PCM considerando il sistema a parametri concentrati, utilizzando quindi la seguente formula:

$$c_p = \frac{-hA}{m}t \frac{1}{\ln\frac{(T-T_{\infty})}{T_i - T_{\infty}}} = \frac{-x_1 x_2}{x_2 c_p}t \frac{1}{\ln\left(\frac{x_4 - x_5}{x_6 - x_5}\right)}$$

in cui x_1 è il coefficiente di scambio termico per convezione h tra l'esterno del rivestimento isolante e l'ambiente, x_2 è la superficie esterna A dell'involucro, x_3 è la massa del PCM m

all'interno del *case*, x_4 è la temperatura del PCM all'interno del *case*, x_4 è la temperatura dell'aria ambiente T_{∞} e x_5 è la temperatura iniziale del PCM T_i . Si procede con il calcolo delle derivate parziali:

$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_1} = \frac{1}{x_1} = \frac{1}{0,2}$$
$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_2} = \frac{1}{x_2} = \frac{1}{0,3203}$$
$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_3} = -\frac{1}{x_3} = -\frac{1}{0,661}$$
$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_4} = \frac{1}{(x_5 - x_4)ln\left(\frac{x_4 - x_5}{x_6 - x_5}\right)} = -\frac{1}{17,66}$$
$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_5} = \frac{x_4 - x_6}{(x_4 - x_5)(x_5 - x_6)ln\left(\frac{x_4 - x_5}{x_6 - x_5}\right)} = -\frac{1}{22,18}$$
$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_6} = \frac{1}{(x_6 - x_5)ln\left(\frac{x_4 - x_5}{x_6 - x_5}\right)} = -\frac{1}{86,72}$$

Sapendo che l'incertezza sul coefficiente di scambio termico h per convezione è del 6%, quindi $\pm 0,012$, e avendo trovato precedentemente le incertezze relative alle grandezze x_i ($u_2 = 0,00004$ m², $u_3 = 0,0005$ kg, $u_4 = u_5 = u_6 = 0,8$ °C) si possono inserire i valori nella formula per calcolare l'errore relativo sul risultato del calore specifico del PCM:

$$u_{cp} = \left(\sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \frac{u_1}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \frac{u_2}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_3} \frac{u_3}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_4} \frac{u_4}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_5} \frac{u_5}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_6} \frac{u_6}{y}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,012}{0,2}\right)^2 + \left(-\frac{0,00004}{0,3203}\right)^2 + \left(\frac{0,0005}{0,661}\right)^2 + \left(-\frac{0,8}{17,66}\right)^2 + \left(-\frac{0,8}{22,18}\right)^2 + \left(-\frac{0,8}{86,72}\right)^2}$$

Dalle equazioni sopra riportate è possibile ricavare l'errore complessivo sulle misure, risultando pari all'8%.

4 Risultati delle prove sperimentali

L'obiettivo delle prove sperimentali è quello di analizzare i cicli di carica e scarica dei PCM RT 35 ed RT 35 HC, valutandone i possibili effetti migliorativi se utilizzati con schiume metalliche a base di rame e di alluminio.

Inizialmente si è utilizzata negli esperimenti l'acqua distillata in entrambi i *case* per verificare che fossero identici e per comprendere quali fossero le condizioni al contorno legate alle dispersioni attraverso l'involucro esterno. In seguito, si è testato il PCM puro e con le schiume metalliche andando a confrontare le relative curve di carica e scarica.

4.1 Prove con acqua distillata

Le prime prove sono state eseguite riempiendo i due *case* con acqua distillata e in un secondo momento aggiungendo le schiume di rame. Questo per più motivi:

- Verificare eventuali differenze di comportamento tra i due esperimenti in parallelo a parità di condizioni esterne e potenza fornita;
- Calcolare il coefficiente di scambio termico h tra il *case* e l'esterno;
- Trovare le condizioni al contorno da imporre nelle simulazioni numeriche effettuate sul programma Comsol Multiphysics;
- Aggiungere il rame per comprendere l'influenza delle schiume metalliche e caratterizzandole poi nel modello numerico.

La prima prova considerata è caratterizzata da una curva completa con una prima parte di riscaldamento seguita da una seconda parte di raffreddamento dell'acqua distillata contenuta nel *case* 1. Non si era vincolati dalle temperature di inizio e fine prova poiché non si verificano passaggi di fase ma è presente solo calore sensibile. I principali dati sono presentati nella tabella sottostante.

Tempo totale	Tempo	Tempo	Temperatura	Temperatura	Temperatura
prova	riscaldamento	raffreddamento	iniziale	max <i>heater</i>	finale
30,6 h	8,8 h	21,9 h	22 °C	43,7 °C	21,9 °C

Tabella 1: Temperature e tempi caratteristici della prova con acqua

Nella figura 51 si è evidenziato come, nonostante sia presente uno spessore di 6 cm di isolante, una variazione di qualche grado della temperatura ambiente comporti un effetto sulla curva del materiale testato all'interno del contenitore. Per questo durante le prove si è cercato di mantenere una temperatura pressoché costante all'interno della stanza, anche se gli apporti gratuiti di calore dati dalle persone, dai macchinari presenti nella stanza, nonché dalle radiazioni solari entranti dalle superfici trasparenti, portavano ad una fluttuazione della temperatura misurata all'interno del laboratorio di circa 3 gradi nell'arco delle 24 ore. Le variazioni positive di temperatura si contrastavano con l'apertura delle finestre e con il conseguente ingresso di aria fredda proveniente dall'esterno.



Figura 51: Ciclo di carica e scarica dell'acqua nel case 1

Dopo aver effettuato quattro prove con l'acqua distillata, si sono sovrapposti i grafici relativi a due differenti contenitori (*case* 1 e *case* 2) a parità di condizioni, avendo avviato gli esperimenti nello stesso momento e lasciato operativi per lo stesso arco temporale. Il risultato è quello di una quasi perfetta sovrapposizione delle curve come si può ben vedere dalla figura 52. Questo

vuol dire che è valida l'assunzione di considerare entrambi i contenitori come se non fossero differenti l'uno dall'altro.



Confronto grafici acqua nei due case

Figura 52: Confronto tra le curve dell'acqua distillata nei due case

Successivamente si è calcolato il coefficiente di scambio termico (h) assumendo il sistema a parametri concentrati. Questo ipotesi è consentita dal fatto che le temperature misurate dalle termocoppie si trovano tutte all'interno della barra di errore durante il raffreddamento e quindi è assimilabile ad un unico corpo isotermo. Utilizzando la formula presentata nel capitolo 2:

$$ln\frac{(T-T_{\infty})}{T_i - T_{\infty}} = -\frac{hA}{\rho V c_p}$$

si può calcolare il coefficiente di scambio termico. Infatti, il termine *A* rappresenta la superficie disperdente esterna al rivestimento di polistirolo, pari a 0,3203 m²; il prodotto ρV è dato dalla massa di acqua distillata pari a 0,870 kg; il c_p dell'acqua è di 4186 J/kgK; il logaritmo naturale presente nella formula si trova avendo a disposizione le seguenti temperature: *T* è la temperatura del PCM; T_{∞} è la temperatura ambiente; T_i è la temperatura di partenza del PCM. I calcoli, in figura 53, sono stati eseguiti mediante foglio Excel, trovando un valore di h = 0,22 W/m²K per la prova considerata precedentemente. Si prende come riferimento il tratto relativo alla curva di raffreddamento. Si indica con B la pendenza della retta interpolante, la funzione relativa a ln(θ / θ_0), con θ = T-T_∞ e θ_0 = T_i-T_∞ (figura 54). Nelle altre tre prove effettuate con l'acqua i valori di h risultano di 0,24 W/m²K, 0,21 W/m²K e 0,25 W/m²K, ritenendo quindi accettabile prendere un valore medio di h_m=0,23 W/m²K. Questa discrepanza tra i valori del coefficiente di scambio termico per convezione è motivata dal fatto che le condizioni ambientali fossero oscillatorie.

Il calcolo del valore di h è stato effettuato sul corpo liquido, mentre in realtà l'approssimazione a parametri concentrati si applica precisamente ai corpi solidi, quindi si è valutato successivamente il caso più accurato di miscela di schiume metalliche e liquido.

	Soli	do	Liqu	Liquido		
	[1]	[m³]	[ml]	[m³]		
Volume 1	0,1026	0,0001026	0,1026	0,0001026		
Volume 2	0,1404	0,0001404	0,1404	0,0001404		
Volume 3	0,1404	0,0001404	0,1404	0,0001404		
Volume 4	0,1404	0,0001404	0,1404	0,0001404		
Volume 5	0,1512	0,0001512	0,1512	0,0001512		
Volume Heater	0,3193	0,0003193	0,3193	0,0003193		
	Soli	do	Liqu	ıido		
	(M * c _p)	Weights	(M *c _p)	Weights		
TC_1			0,4294836	0,103188173		
TC_2			0,5877144	0,141204868		
TC_3			0,5877144	0,141204868		
TC_4			0,5877144	0,141204868		
TC_5			0,6329232	0,152066781		
TC_Heater			1,3365898	0,321130444		
Tot			4,1621398	1		
Σ(M*cp)	4162,1398	[I/K]				
в	1.70813E-05	[s-1]				
c	0	11				
h*A	0,071094683	[W/K]				
sup este	rna disperdente	[m2]	h [W/m ² K]			
	0,3203		0,221962795			

Figura 53: Procedimento di calcolo per il coefficiente di scambio termico h



Figura 54: Interpolazione lineare di $ln(\theta/\theta_0)$

Andando ad effetture un bilancio di energia nella fase di riscaldamento si ottiene una energia totale accumulata da parte dell'acqua pari a 18,14 Wh. Poiché questa parte di prova è durata 8,76 ore, si è trovato come 2/3 della potenza data dalla resistenza elettrica sia recepita dall'acqua mentre 1/3 sia dispersa attraverso l'involucro esterno. Dall'alimentatore arrivano all'*heater* una corrente di 0,19 A e una differenza di potenziale di 17,1. Calcolando il prodotto tra questi due termini si ottiene la potenza data dalla resistenza elettrica pari a 3,078 W. Si hanno quindi circa 2 W recepiti dall'acqua e 1 W disperso verso l'esterno ogni ora relativa al riscaldamento. I calcoli effettuati sono mostrati in figura 55.

Energia Dispersa	1,007532	W			
Potenza Erogata	3,078	W	Potenza Recepita dall'acqua:	2,07046837	w
			Energia Totale	18,1596034	vvn
DT Heater	21,03513	L	Energia stoccata Heater	7,80940708	VVII
DT Uastar	17,20948	ι «C	Energia stoccata 5	3,02303257	WN M/b
DT 5	14,22097	د د	Energia stoccata 4	2,32260927	WN N/h
DT 4	12,16981	-7	Energia stoccata 3	1,986/7081	Wh
DI 2	10,9369	<u>۳</u>	Energia stoccata 2	1,/8549218	Wh
DT 1	10,13932	°C	Energia stoccata 1	1,2096309	Wh
		0.7			
Altezza volumetto Heater	0,029563		Volume Heater	0,31928571	dm^3
Altezza volumetto 5	0,014		Volume 5	0,1512	dm^3
Altezza volumetto 4	0,013		Volume 4	0,1404	dm^3
Altezza volumetto 3	0,013		Volume 3	0,1404	dm^3
Altezza volumetto 2	0,013		Volume 2	0,1404	dm^3
Altezza volumetto 1	0,0095		Volume 1	0,1026	dm^3
Tempo	8,761111	h			
Densità	1	kg/dm3			
Ср	4,186	KJ/kgK	Superficie Disperdente	0,3203	m^2
Altezza livello	0,092063	m	Profondità	0,21	m
Massa H20	0,87	kg	Altezza	0,22	m
Lato base 2	0,135	m	Base	0,265	m
Lato base1	0,08	m	Dimensioni involucro		

Figura 55: Energia termica recepita dall'acqua e dispersa

4.1.1 Acqua distillata con l'aggiunta di schiume di rame

La seconda serie di prove è stata effettuata su schiume di rame immerse nell'acqua distillata. L'obiettivo di questo esperimento è stato quello di estrapolare i dati riguardanti l'influenza delle schiume metalliche per validare un modello numerico. I principali valori sui tempi e sulle temperature di inizio e fine test sono visualizzati nella tabella sottostante.

Tempo totale	Tempo	Tempo	Temperatura	Temperatura	Temperatura
prova	riscaldamento	raffreddamento	iniziale	max <i>heater</i>	finale
22,6 h	15,8 h	6,8 h	21,1 °C	46,1 °C	35,8 °C

Tabella 2: Temperature e tempi caratteristici della prova con acqua e schiume di rame

Dal grafico di figura 56 si può notare come l'aggiunta delle schiume metalliche abbia implementato notevolmente la conducibilità termica all'interno del contenitore avvicinando in modo considerevole tra di loro le curve delle diverse termocoppie.



Figura 56: Ciclo di carica e scarica acqua distillata e schiume di rame

La conducibilità termica dell'acqua ha un valore di 0,63 W/mK, mentre quella delle schiume di rame è di 390 W/mK. Una buona stima della conducibilità termica equivalente può essere fornita dalla formula:

$$\lambda_{effettivo} = A \Big[(1 - \varepsilon) \lambda_{rame} + \varepsilon \lambda_{acqua} \Big] + \frac{1 - A}{\Big(\frac{\varepsilon}{\lambda_{acqua}} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\lambda_{rame}}\Big)}$$

con il parametro A = 0,35 trovato sperimentalmente. Si ottiene quindi:

$$\lambda_{effettivo} = 0.35 * [0.05 * 390 + 0.95 * 0.63] + \frac{0.65}{\left(\frac{0.95}{0.63} + \frac{0.05}{390}\right)} = 7.47 \ [W/mK]$$

La conducibilità termica risulta così estremamente più alta ed è dimostrata la vicinanza delle curve e la maggior facilità di trasmissione di calore da parte della resistenza elettrica all'acqua. Un risultato simile si attenderà anche dai PCM con le schiume metalliche, essendo la conducibilità di questi materiali a cambiamento di fase pari a 0,2 W/mK.

Calcolando il coefficiente di scambio termico, nel caso di acqua con schiume di rame, si ottiene un valore di $h = 0,29 \text{ W/m}^2\text{K}$, che è superiore al caso dell'acqua pura di circa $0,06 \text{ W/m}^2\text{K}$.

4.2 Prove con PCM puro

Una volta conclusi i test preliminari con l'acqua distillata si è passati al PCM. Il *case* 1 è stato riempito con l'RT 35 e, parallelamente, il *case* 2 con l'RT 35 HC. Di ognuno di questi sono stati inseriti 0,661 kg nei contenitori, facendo attenzione a coprire la resistenza con circa 2 cm in altezza di PCM per evitare la formazione di aria sotto l'*heater*. Infatti, tra la fase liquida e la fase solida c'è una riduzione in volume pari a circa il 12%. Le prove sono state avviate in contemporanea e con lo stesso tempo di funzionamento. Nella tabella sottostante sono riportati i principali tempi e temperature dell'RT 35.

Tempo totale	Tempo	Tempo	Temperatura	Temperatura	Temperatura
prova	riscaldamento	raffreddamento	iniziale	max <i>heater</i>	finale
70,5 h	23,7 h	46,8 h	16,8 °C	57 °C	16,8 °C

Tabella 3: Temperature e tempi caratteristici della prova con PCM RT 35

Nella seguente tabella invece sono visualizzati i tempi e le temperature di inizio e fine dell'RT 35 HC. Prendendo come riferimento gli stessi tempi della prova precedente, le temperature di inizio e fine riscaldamento risultano in linea nonostante la diversa paraffina utilizzata.

Tempo totale	Tempo	Tempo	Temperatura	Temperatura	Temperatura
prova	riscaldamento	raffreddamento	iniziale	max <i>heater</i>	finale
70,5 h	23,7 h	46,8 h	16,3 °C	57 °C	16,4 °C

Tabella 4: Temperature e tempi caratteristici della prova con PCM RT 35 HC

Sono state eseguite tre prove per ciascun PCM, in modo tale da verificarne la ripetibilità. Nelle figure 57 e 58 sono mostrate le curve di riscaldamento dell'RT 35 e dell'RT 35 HC di una prova caratteristica (prova 2). Inizialmente le paraffine partono da una temperatura di circa 16°C in fase solida e cominciano a riscaldarsi. Arrivate al punto di fusione avviene il passaggio di stato, non ad una unica temperatura costante ma in un intervallo di temperatura: da 29°C a 36°C per l'RT 35 e da 34°C a 36°C per l'RT 35 HC, in linea con quanto dichiarato dal produttore.Tuttavia, riescono a raggiungere queste temperature solo le termocoppie poste più in alto, poiché la bassa conducibilità termica non permette un buon trasferimento di calore verso il basso. Accade quindi che la parte inferiore del *case* rimane solida non arrivando alla fusione. Dopo una giornata di riscaldamento si è dovuto interrompere il riscaldamento in quanto stava superando la T_{max} operativa del PCM. Si può osservare infatti che la curva rossa e quella arancione, riferite all'*heater*, sono ad una temperatura superiore di circa 10°C rispetto alla

termocoppia 5 posizionata in alto. Ciò vuol dire che la potenza fornita alla resistenza non riesce a fluire nel PCM, a causa della bassa conducibilità.



Riscaldamento RT 35 Prova 2

Figura 57: Curva di riscaldamento RT 35

Riscaldamento RT 35 HC Prova 2



Figura 58: Curva di riscaldamento RT 35 HC

Dopo 23,7 ore di riscaldamento si sono aperti i relè, interrompendo il flusso di corrente alle resistenze, iniziando con la fase di raffreddamento mostrato nelle curve in figura 59 e 60.



Raffreddamento RT 35 Prova 2





Figura 60: Curva di raffreddamento RT 35 HC

Si può notare, in entrambi i grafici, come effettivamente solo le termocoppie n. 4 e n. 5 poste in alto cambino drasticamente la pendenza dopo circa 2 ore. Ciò sta a significare che il PCM passa da una fase liquida ad una solida, con una zona di transizione, dovuta al rilascio del calore latente di fusione. Nella parte finale, dopo circa 25 ore di raffreddamento, il PCM è completamente solido e cede solo calore sensibile poiché la curva ha un andamento puramente esponenziale. Da questi grafici si nota l'enorme difetto di questi materiali: il fatto che conducano molto poco il calore. Per un loro futuro utilizzo risulta quindi di fondamentale importanza andare a migliorare questa loro caratteristica, ad esempio andando a immergere le schiume nelle paraffine che godono di conducibilità estremamente più grandi.

4.2.1 Confronto RT 35 e RT 35 HC puri

Sia utilizzando l'RT 35, sia con l'RT 35 HC non si è riusciti ad arrivare alla completa fusione di tutto il materiale, lasciando più della metà del blocco di PCM solido. Sovrapponendo i grafici (figura 61), si nota come le curve inferiori, relative alle termocoppie poste più in basso nei contenitori, hanno un andamento regolare non arrivando nell'intervallo di fusione. L'andamento della resistenza nelle due prove è praticamente identico, mentre per quanto riguarda le termocoppie dentro i *case* risultano più pendenti quelle dell'RT 35 (in verde), in quanto riesce ad accumulare meno calore rispetto all'HC (in blu) e quindi si scalda prima. Infatti, se la capacità termica durante la fusione (sia componente latente che sensibile) per il primo è di 160 kJ/kg, per il secondo è di 240 kJ/kg. Inoltre, essendo per l'RT 35 l'intervallo di fusione maggiore, arrivando in zona melting cresce più rapidamente.



Figura 61: Confronto tra RT 35 e RT 35 puri

4.3 Prove con PCM e schiume metalliche

Il non raggiungimento della completa fusione nelle prove precedenti ha portato a considerare l'aggiunta di schiume di rame e di alluminio per migliorarne la conducibilità termica.

4.3.1 Aggiunta di schiume di rame

Al fine di ottenere un corpo quanto più uniforme si è deciso di introdurre delle schiume di rame sagomate sulla geometria interna del *case*, in modo da poterli inserire in serie verticalmente occupando il voume interno del contenitore. Si è scelto di posizionare le schiume in verticale poiché, essendo il trasferimento di calore puramente conduttivo e monodimensionale verso il basso, i pezzi risultano uniformi lungo il percorso del flusso termico. Infatti, ponendo tre pezzi in orizzontale uno sopra all'altro, si sarebbe creata una resistenza termica di contatto tra una schiuma e l'altra, per il fatto che tra di loro si depositi un sottile strato di PCM con conducibilità estremamente bassa.

Il volume di ingombro delle schiume è pari a 670 cm³, con una larghezza di 12,5 cm, una profondità di 8 cm (mettendo in serie quattro schiume da 2 cm) e una altezza di 6,7 cm. Risulta non affogato nelle schiume di rame solo il PCM presente al centro del *case* (come si vede in figura 62), dove sono presenti le termocoppie e i ferri posti a supporto, per una larghezza di 1 cm. Avendo una porosità molto elevata, pari al 95%, il volume occupato dal rame è estremamente basso, quindi inserendo il PCM si avrà un aumento del volume pari al 5%, rispetto alle prove precedenti. Il peso delle schiume di rame inserite in ciascun *case* è di 300 grammi



Figura 62: Disposizione delle schiume di rame all'interno del case

Nell'immagine sottostante è raffigurato un *case* contenente il PCM, le schiume di rame alte 67 mm e sopra di esse la resistenza elettrica (le cui termocoppie sono posizionate ad una altezza di 70 mm dalla base essendo l'*heater* spesso 3 mm). Una volta eseguiti tutti i collegamenti e rivestito il contenitore con l'involucro di polistirolo si sono eseguiti tre test in parallelo per ognuna delle due tipologie di PCM.



Figura 63: Case riempito con PCM e schiume di rame

Nella tabella seguente sono indicati i principali tempi e le temperature di esercizio della prova caratteristica con RT 35 + Cu.

Tempo totale	Tempo	Tempo	Temperatura	Temperatura	Temperatura
prova	riscaldamento	raffreddamento	iniziale	max <i>heater</i>	finale
65,2 h	23,5 h	41,7 h	19,1 °C	47,9 °C	19,8 °C

Tabella 5: Temperature e tempi caratteristici della prova con PCM RT 35 e schiume di rame

In questa tabella invece sono presenti i dati della prova caratteristica con RT 35 HC + Cu.

Tempo totale	Tempo	Tempo	Temperatura	Temperatura	Temperatura
prova	riscaldamento	raffreddamento	iniziale	max <i>heater</i>	finale
68,3 h	30 h	38,3 h	20,7 °C	47 °C	27,8 °C

Tabella 6: Temperature e tempi caratteristici della prova con PCM RT 35 HC e schiume di

Il riscaldamento è iniziato per entrambi i *case* da una temperatura prossima ai 20°C riuscendo ad ottenere per entrambi la completa fusione. I PCM della Rubitherm classificati come HC si differenziano da quelli classici per le loro maggiori capacità di accumulo di calore. Infatti, dalle tabelle riportate sopra e dalle figure 64 e 65, si nota come il tempo di riscaldamento necessario per portare alla completa fusione il PCM sia maggiore nel caso dell'RT 35 HC.

Data la maggiore conducibilità termica effettiva, le curve risultano molto più vicine rispetto alle prove con PCM puro e la resistenza elettrica riesce a cedere il calore più facilmente, questo è visibile dalla bassa differenza di temperatura tra la termocoppia dell'*heater* e la termocoppia 5 in verde scuro. La conducibilità termica del PCM assume infatti il valore di 0,2 W/mK, mentre quella delle schiume di rame è molto più elevata ed è pari a 390 W/mK. Una buona stima della conducibilità termica equivalente può essere fornita dalla formula:

$$\lambda_{effettivo} = A[(1-\varepsilon)\lambda_{rame} + \varepsilon\lambda_{PCM}] + \frac{1-A}{\left(\frac{\varepsilon}{\lambda_{PCM}} + \frac{(1-\varepsilon)}{\lambda_{rame}}\right)}$$

con il parametro A = 0,35 trovato sperimentalmente. Si ottiene quindi:

$$\lambda_{effettivo} = 0.35 * [0.05 * 390 + 0.95 * 0.2] + \frac{0.65}{\left(\frac{0.95}{0.2} + \frac{0.05}{390}\right)} = 7.03 \left[W/mK\right]$$

La conducibilità termica risulta così estremamente più alta ed è dimostrata la vicinanza delle curve e la maggior facilità di trasmissione di calore da parte della resistenza elettrica al PCM affogato nelle schiume di rame.



Figura 64: Curva di riscaldamento RT 35 con schiume di rame



Riscaldamento RT 35 HC + Cu Prova 2

Figura 65: Curva di riscaldamento RT 35 HC con schiume di rame

Anche per quanto riguarda le curve di raffreddamento, in figura 66 e 67, le temperature sono più ravvicinate e i tempi di scarica dell'RT 35 HC risultano maggiori. È stata inserita in aggiunta una barra di errore, di \pm 0,8°C, relativa alla temperatura misurata dalla termocoppia 3, posta centralmente nel contenitore. Questo è stato fatto per dimostrare come le curve rimangano quasi sempre completamente dentro la barra giustificando l'approssimazione del sistema a parametri concentrati con una temperatura che rimane sempre pressochè uniforme all'interno del corpo e di conseguenza rendendo lecito il calcolo di *h* sotto questa ipotesi.



Raffreddamento RT 35 + Cu Prova 2

Figura 66: Curva di raffreddamento RT 35 con schiume di rame



Figura 67: Curva di raffreddamento RT 35 HC con schiume di rame

4.3.2 Aggiunta di schiume di alluminio

Al fine di ottenere un corpo quanto più uniforme possibilei è deciso di introdurre delle schiume di rame sagomate sulla geometria interna del *case*, in modo da poterle inserire in serie verticalmente occupando il voume interno del contenitore. Anche in questo caso, come il precedente, si è scelto di posizionare le schiume in verticale per favorire il trasferimento di calore verso il basso, iducendo eventuali resistenze termiche date dalla discontinuità di materiale.

Il volume di ingombro delle schiume è pari a 670 cm³, con una larghezza di 12,5 cm, una profondità di 8 cm (mettendo in serie quattro schiume da 2 cm) e una altezza di 6,7 cm. Risulta non affogato nelle schiume di alluminio solo il PCM presente al centro del *case* (come si vede in figura 68), dove sono presenti le termocoppie e i ferri posti a supporto, per una larghezza di 1 cm. Avendo una porosità molto elevata, pari al 96%, il volume occupato dall'alluminio è estremamente basso, quindi inserendo il PCM si avrà un aumento del volume pari al 4%, rispetto alle prove precedenti. Il peso delle schiume di alluminio inserite in ciascun *case* è di 75 grammi.



Figura 68: Disposizione delle schiume di alluminio nei due contenitori

Una volta riempiti i due contenitori con il PCM e le schiume di alluminio, come mostrato in figura 69, si sono iniziate le tre prove in parallelo, così da verificare anche la ripetibilità dei test.



Figura 69: Case riempito con il PCM e le schiume di alluminio

Nelle due tabelle sottostanti sono inseriti i valori relativi ai tempi e alle temperature di una prova presa come esempio per ciascun PCM, citando prima quelli dell'RT 35 e poi dell'RT 35 HC.

Tempo totale	Tempo	Tempo	Temperatura	Temperatura	Temperatura
prova	riscaldamento	raffreddamento	iniziale	max <i>heater</i>	finale
72,3 h	22,1 h	50,2 h	20,7 °C	48,2 °C	21,8 °C

Tabella 7: Temperature e tempi caratteristici della prova con PCM RT 35 e schiume di

alluminio

Tempo totale	Tempo	Tempo	Temperatura	Temperatura	Temperatura
prova	riscaldamento	raffreddamento	iniziale	max <i>heater</i>	finale
90,6 h	29 h	61,6 h	20,8 °C	48,9 °C	20,9 °C

Tabella 8: Temperature e tempi caratteristici della prova con PCM RT 35 HC e schiume di alluminio

La conducibilità termica del PCM ha il valore di 0,2 W/mK, mentre quella delle schiume di alluminio è molto più elevata ed è pari a 204 W/mK. Una buona stima della conducibilità termica equivalente può essere fornita dalla formula:

$$\lambda_{effettivo} = A[(1-\varepsilon)\lambda_{alluminio} + \varepsilon\lambda_{PCM}] + \frac{1-A}{\left(\frac{\varepsilon}{\lambda_{PCM}} + \frac{(1-\varepsilon)}{\lambda_{alluminio}}\right)}$$

con il parametro A = 0.35 trovato sperimentalmente. Si ottiene quindi:

$$\lambda_{effettivo} = 0.35 * [0.05 * 204 + 0.95 * 0.2] + \frac{0.65}{\left(\frac{0.95}{0.2} + \frac{0.05}{204}\right)} = 3.77 \ [W/mK]$$

La conducibilità termica risulta così estremamente più alta, anche se minore di quella del rame (7,03 W/mK). Anche in questo caso con l'alluminio le curve risultano quindi più ravvicinate rispetto al solo PCM puro, come è possibile vedere sia nelle curve di riscaldamento (figure 70 e 71), sia in quelle relative al raffreddamento (figure 72 e 73).



Figura 70: Curva di riscaldamento RT 35 con schiume di alluminio



Figura 71: Curva di riscaldamento RT 35 HC con schiume di alluminio



Raffreddamento RT 35 + Al Prova 1

Figura 72: Curva di raffreddamento RT 35 con schiume di alluminio



Figura 73: Curva di raffreddamento RT 35 HC con schiume di alluminio

4.3.3 Confronto tra RT 35 e RT 35 HC con schiume metalliche

Sovrapponendo le curve delle prove sperimentali dell'RT 35 (in verde le curve delle termocoppie dentro il *case* e in marrone la resistenza elettrica) e quelle dell'RT 35 HC (in blu le curve delle termocoppie dentro il *case* e in giallo la resistenza elettrica), entrambe con l'aggiunta di schiume di rame, si può notare (in figura 74) come i tempi necessari per arrivare alla completa fusione siano diversi. Infatti, se per l'RT 35 sono necessarie 22 ore, per l'RT 35 HC ne servono circa 6 in più. La motivazione di ciò sta nel fatto che la capacità di accumulo termico dell'HC è maggiore.

Inoltre, dalla pendenza delle curve si può visualizzare bene come l'intervallo di temperature relativo alla fusione cambi per i due materiali: se per l'RT classico si va da 29°C fino a 36°C (curve più inclinate), per l'HC si va da 34°C fino a 36°C (curve più orizzontali). Se si vogliono mantenere temperature con bassi Δ T si preferirà quindi l'RT 35 HC.



Confronto RT 35 + Cu e RT 35 HC + Cu

Figura 74: Confronto tra RT 35 e RT 35 HC entrambi con schiume di rame

4.4 Confronto tra PCM puro e schiume metalliche

In questo paragrafo si confrontano i grafici dei PCM con e senza l'aggiunta delle schiume metalliche, focalizzando lo studio sulle schiume in rame, poiché considerate più performanti rispetto alle altre. Le curve nelle due diverse prove prese in considerazione non sono facilmente confrontabili in quanto le temperature iniziali non coincidono ma differiscono di qualche grado. Si possono altresì fare molteplici considerazioni.

In figura 75 sono indicate con le gradazioni di verde le curve dell'RT 35 puro mentre in blu quelle con PCM abbinato alle schiume di rame. Con l'aggiunta di componenti metalliche le curve risultano estremamente più vicine, come se internamente al *case* le paraffine si comportassero come un corpo unico, mentre con il PCM puro c'è un'enorme differenza tra le termocoppie poste superiormente e quelle poste inferiormente nel contenitore. Tanto è vero che in quest'ultimo caso solo il materiale nella parte superiore arriva alla completa fusione mentre il resto continua a rimanere nella fase solida come ad inizio prova.



Confronto RT 35 e RT 35 + Cu

Figura 75: Confronto tra RT 35 con e senza l'aggiunta di schiume di rame

Prendendo come riferimento il tempo relativo alla fine del riscaldamento, si nota come solo la termocoppia 5 del materiale puro (quella più vicina alla fonte di calore della resistenza elettrica) risulta essere ad una temperatura maggiore di quelle raffigurate in blu relative a tutte le termocoppie dentro al *case* con PCM e schiume di rame.

La ragione per cui le curve raffigurate salgano più velocemente risiede nella maggiore conducibilità termica effettiva delle schiume metalliche, motivazione legata al fatto che la temperatura della resistenza elettrica del PCM + Cu (in giallo) sia molto più bassa rispetto quella della resistenza elettrica del PCM puro (in rosso), poiché riesce a scambiare molto meglio il calore con il materiale.

Una situazione quasi analoga si ha con la comparazione tra RT 35 HC con le schiume e senza le schiume, come mostrato in figura 76. Anche in questo caso si può apprezzare il grande miglioramento apportato dalle schiume metalliche in termini di trasferimento del calore all'interno del materiale riuscendo a portarlo a completa fusione (cambio di pendenza dopo circa 28 ore).



Confronto RT 35 HC e RT 35 HC + Cu

Figura 76: Confronto tra RT 35 HC con e senza l'aggiunta di schiume di rame

4.5 Confronto tra PCM con schiume di rame e di alluminio

Andando a sovrapporre i grafici relativi all'aggiunta di rame e all'aggiunta di alluminio, sia nelle prove effettuate con l'RT 35 (figura 77), sia in quelle con l'RT 35 HC (figura 78), si può osservare come non ci siano sostanziali differenze.



Confronto RT 35 + Cu e RT 35 + Al

Figura 77: Confronto RT 35 con schiume di rame e di alluminio

Il valore della conducibilità termica del rame, che è quasi due volte quello dell'alluminio, potrebbe far pensare che gli effetti migliorativi nel primo caso siano molto maggiori. Infatti, se in un caso si ha un valore di 390 W/mK, nell'altro il valore cala a 204 W/mK. Invece, essendo la conducibilità complessiva dello stesso ordine di grandezza, risultano esserci particolari differenze tra i due casi. Il *case* contenente alluminio arriva prima alla fusione completa solamente per il fatto che le temperature iniziali dei due case non coincidono. Infatti, il contenitore con le schiume di rame parte da una temperatura inferiore di qualche grado.



Figura 78: Confronto RT 35 HC con schiume di rame e di alluminio

Nelle due immagini si può osservare come le curve in azzurro siano più vicine tra loro rispetto a quelle verdi. Questo poiché, essendo la conducibilità termica del rame maggiore rispetto a quella dell'alluminio, sarà favorito il flusso di calore all'interno del contenitore nel primo caso e quindi la differenza di temperatura tra la parte superiore e quella inferiore del *case* sarà minore. Inoltre, gli effetti di una conducibilità termica più alta, e quindi di un maggiore trasferimento di calore, si possono notare anche dall'abbassamento della curva gialla relativa alla resistenza elettrica nel caso del rame rispetto a quella della curva rossa relativa al caso dell'alluminio.

Dalle prove sperimentali effettuate in laboratorio sembra quindi che non sia estremamente importante la ricerca di materiali aggiuntivi al PCM con valori ottimali di conducibilità termica, ma sia fondamentale innalzare di qualche ordine di grandezza i valori della conducibilità termica di partenza dei materiali a cambiamento di fase che è pari a 0,2 W/mK. Di conseguenza si potrebbe optare per una scelta di abbattimento dei costi scegliendo metalli meno pregiati e non necessariamente sotto forma di schiume ma anche come elementi alettati.

4.6 Simulazioni numeriche con Comsol

Parallelamente alle prove sperimentali, un'altra attività del laboratorio si è basata sulla realizzazione di un modello numerico dell'apparato sperimentale, attraverso Comsol Multiphysics al fine di andare a riprodurre e prevedere il comportamento dei PCM testati. Se dapprima si è tentato di creare un modello 2D, per una maggiore precisione si è passati ad un modello tridimensionale come quello rappresentato in figura 79.



Figura 79: Modello tridimensionale della simulazione numerica

Per validare il modello inizialmente sono state effettuate delle prove con acqua distillata in quanto uno dei problemi principali dei materiali a cambiamento di fase è l'incertezza dei dati forniti nel *datasheet* dal produttore. Per questo motivo si è utilizzata in prima battuta l'acqua, la quale gode di proprietà note e consolidate, in modo da fissare le proprietà termofisiche dei materiali che vanno a costituire l'involucro e le condizioni al contorno da imporre al modello.

In figura 80 si può vedere come tra prova sperimentale e simulazione numerica si sia riusciti ad arrivare ad una buona correlazione. La massima differenza tra le curve tratteggiate (sperimentale) e quelle continue (Comsol) rientrano nella banda di errore delle termocoppie pari a 0,8 °C. Questo vuol dire che sono stati fissati i dati al contorno in maniera adeguata e si possono poi imporre anche per le prove con il PCM.



Figura 80: Confronto tra prova sperimentale e simulazione numerica dell'acqua

Dopo aver quindi validato il modello con l'acqua mettendo a confronto i dati delle prove sperimentali con la simulazione numerica si è passati poi a valutare i PCM puri (come in figura 81) e i PCM con schiume metalliche (come in figura 82), riuscendo ad ottenere una buona coincidenza tra prove sperimentali e output numerici.



Figura 81: Confronto tra prove sperimentali e numeriche con l'RT 35



Figura 82: Confronto tra le prove sperimentali e le simulazioni numeriche con l'RT 35 e l'aggiunta di schiume di rame

4.7 Verifica del calore specifico dei PCM testati

Di seguito si illustra il procedimento effettuato per verificare la corrispondenza tra i valori resi disponibili dal fornitore di PCM e quelli ottenuti mediante le prove sperimentali in laboratorio.

Si sono presi quindi i valori del coefficiente di scambio termico per convezione h calcolati con l'acqua distillata. Infatti, si è potuto calcolare tale valore mediante le formule del sistema a parametri concentrati precedentemente proposte.

Il valore medio di h nelle prove con l'acqua distillata è di 0,2 W/m²K mentre con l'aggiunta delle schiume di rame si arrivava a 0,3 W/m²K. Ricavando la formula inversa per il calcolo del calore specifico si è proceduto al calcolo:

$$c_p = \frac{-hA}{m} \frac{t}{ln\frac{(T-T_{\infty})}{T_i - T_{\infty}}}$$

con h = 0,2 W/m²K imposto, A = 0,3203 m² come superficie disperdente, m = 0,661 kg di PCM e la seconda frazione come la pendenza della retta interpolante il grafico con in ascissa il tempo in secondi e in ordinata il logaritmo del rapporto delle temperature presenti nella formula.

Su Excel tramite la funzione "ricerca obiettivo" si è fissato il valore di h e si è trovata la pendenza della retta interpolante andando a verificare nel grafico che fosse corretta. In figura 83 è mostrato il foglio di calcolo indicando tale pendenza con la lettera "B". L'esperimento preso in esame è la prova 1 con PCM RT 35 e schiume di rame.

Σ(M*cp)	1760,9053	[J/K]	
В	3,6379E-05	[s-1]	
С	0		
h*A	0,06406	[W/K]	
sup este	h [W/m ² K]		
0,3203			0,2

Figura 83: Imposizione del valore di h per trovare il cp corrispondente
Nella figura 84 è visibile nel primo grafico come si sia preso solo un intervallo di tempo nella curva di raffreddamento in modo tale che l'andamento della temperatura media all'interno del *case* fosse lineare, quindi restando per tutto l'arco di tempo nel monofase. Nel secondo grafico invece è presente l'interpolazione rappresentata in arancione dell'andamento nel tempo del logaritmo delle temperature.



Figura 84: Interpolazione lineare

Risolvendo la precedente formula per il calcolo del calore specifico si ottiene nella fase liquida dell'RT 35 con schiume di rame un $c_p = 2,6 \text{ kJ/kgK}$.

Andando a calcolare con lo stesso metodo e lo stesso coefficiente di scambio termico anche i valori del calore specifico nel tratto monofase solido, prima del cambio di pendenza e dopo,

come mostrato in figura 85, si ottengono valori eccessivamente elevati rispettivamente di $c_p = 3,8 \text{ kJ/kgK}$ e $c_p = 5,5 \text{ kJ/kgK}$.



Figura 85: Punti del grafico dove si sono effettuati i calcoli sul cp

La spiegazione di questi dati non in linea deriva dal fatto che il coefficiente h cambi dalla fase liquida alla fase solida e che l'approssimazione del sistema a parametri concentrati sia precisa applicandola solo a quest'ultimo caso. Non avendo a disposizione tali valori dalle prove sperimentali poiché effettuate solo con acqua distillata in fase liquida, sono stati recuperati i dati relativi al coefficiente di scambio termico dalle simulazioni numeriche effettuate al computer. Si è così corretto il valore a h = 0,17 W/ m²K. In questo modo i valori ottenuti per la fase solida sono: $c_p = 3,2$ kJ/kgK e $c_p = 4,6$ kJ/kgK, con un c_p medio di 3,9 kJ/kgK.

In conclusione, per la fase liquida i valori del c_p sperimentale pari a 2,6 kJ/kgK e quello dichiarato nel *datasheet* dell'RT 35 dal fornitore di 2 kJ/kgK risultano quasi corrispondenti. Invece per la fase solida i valori medi del c_p ottenuti dalle prove in laboratorio di 3,9 kJ/kgK non sono in linea con il valore dichiarato dal fornitore pari a 2 kJ/kgK.

5 Conclusioni

In questo elaborato si sono presi in considerazione due tipi di materiale a cambiamento di fase tra quelli prodotti dalla Rubitherm: le paraffine RT 35 e RT 35 HC (*high capacity*). Effettuando dei cicli di riscaldamento e raffreddamento si è visto come questi PCM soffrano di un grande svantaggio, legato alla bassa conducibilità termica e quindi al trasferimento di calore in esso e verso l'esterno.

Una sua applicazione futura in accumuli termici risulta quindi molto complicata per questo motivo. Tramite le prove effettuate in laboratorio si è cercato di capire come risolvere questa problematica, aggiungendo delle componenti metalliche affinché ci fosse una miglior conduzione del calore. Si sono così inserite le schiume nel PCM e si sono confrontate le curve di temperatura nel riscaldamento e successivamente, staccando la resistenza elettrica, nel raffreddamento. Sovrapponendo i grafici si è notato come le prestazioni migliorassero in modo considerevole, aumentando fino ad un fattore di 35, passando da 0,2 W/mK fino a 7 W/mK.

Si è visto infatti che senza l'utilizzo delle schiume in 70 ore di test (carica e scarica) il PCM non riusciva a fondere oltre la metà del contenitore, non superando nella parte inferiore i 32°C, mentre con l'inserimento delle schiume di rame in 65 ore si era riuscito a completare sia il riscaldamento che il raffreddamento arrivando alla completa fusione e superando in tutto il *case* la temperatura di 43°C. Inoltre, la resistenza elettrica con le schiume non era arrivata a surriscaldarsi mantenendo una differenza di temperatura con il materiale sottostante di 2°C in confronto al caso con il PCM puro in cui la differenza di temperatura arrivava ad essere di 10°C con la termocoppia posta più in alto nel contenitore e fino a 27°C con la termocoppia posta più in basso. In applicazioni future riguardanti gli accumuli termici e le sorgenti a basso gradiente termico, tipo le pompe di calore, questo si traduce in un mantenimento delle temperature più costanti, evitando che la differenza di temperatura tra l'acqua e l'ambiente esterno aumenti troppo e di conseguenza anche le dispersioni termiche.

Il vantaggio fondamentale dei materiali a cambiamento di fase sta nello stoccare più energia dei normali materiali che accumulano solamente utilizzando calore sensibile. Nei test effettuati in laboratorio si è potuto vedere come l'RT 35 HC, rispetto all'RT 35 riesca ad accumulare molta più energia termica. Infatti, prendendo come esempio due prove con anche la presenza delle schiume di rame, se si parte dalla stessa temperatura iniziale di 20°C, nel caso dell'RT 35 si arriva ai 40°C in 22,5 ore mentre con l'HC in 27 ore, dimostrando così la sua più alta capacità di stoccaggio di energia. Sarà quindi da preferire quest'ultimo perché più performante.

Un' ultima considerazione è relativa alla scelta di utilizzo delle diverse schiume, di rame o di alluminio, per migliorare la trasmissione di calore nel PCM. Come si è visto confrontando le prove, non c'è una sostanziale differenza utilizzando l'uno o l'altro nonostante il rame possegga una conducibilità termica di quasi il doppio. Questo fa pensare che non sia molto importante arrivare ad avere conduttori termici con prestazioni eccezionali, con il conseguente innalzamento del prezzo, ma sia sufficiente favorire lo scambio termico aggiungendo pezzi di metalli derivanti anche da scarti di lavorazione e quindi avendo costi di gran lunga inferiori alle schiume metalliche.

Bibliografia

- [1] Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials, Fundamentals and Applications; Amy S. Fleischer
- [2] Effective thermal conductivity of open cell metal foams impregnated with pure paraffin for latent heat storage; Xiao X, Zhang P, Li M
- [3] Heat and cold storage with PCM, An up to date introduction into basics and applications; Harald Mehling, Luisa F. Cabeza
- [4] State-of-the-art for the use of phase-change materials in tanks coupled with heat pumps; Ángel Á. Pardinasa, María Justo Alonsob, Rubén Dizc, Karoline Husevåg Kvalsvikd, José Fernández-Searac
- [5] Influence of inlet structure on thermal stratification in a heat storage tank with PCMs:
 CFD and experimental study; Zilong Wang, Hua Zhang, Binlin Dou, Guanhua Zhang,
 Weidong Wu
- [6] Economic evaluation of latent heat thermal energy storage using embedded thermosyphons for concentrating solar power applications. Robak CW, Bergman TL, Faghri A (2011)
- [7] Termodinamica e trasmissione del calore, seconda edizione, Yunus A. Çengel, McGraw-Hill Education
- [8] Theory and Design for Mechanical Measurements, 5th ed., Figliola, R.S.; Beasley,
 D.E., John Wiley & Sons Inc., pp.169-175, (2011)
- [9] https://online.scuola.zanichelli.it/chimicafacile/files/2011/02/esp01.pdf
- [10] https://www.rubitherm.eu/en/applications.html
- [11] https://www.recemat.nl/metalfoam/
- [12] https://www.omega.com/en-us/resources/thermocouple-types
- [13] https://www.chimica-online.it/fisica/amperometro.htm
- [14] https://www.chimica-online.it/fisica/voltmetro.htm
- [15] https://www.autodesk.it/products/autocad/features
- [16] LabviewHelp
- [17] https://www.arduino.cc/en/Guide/Introductionarduino