



Ricerca di Sistema elettrico

Tecniche di modellazione di moduli di accumulo contenenti micro capsule di PCM

G. Mazzucco, G. Xotta, V. Salomoni, C. Majorana

TECNICHE DI MODELLAZIONE DI MODULI DI ACCUMULO CONTENENTI MICRO CAPSULE DI PCM

G. Mazzucco, G. Xotta, V. Salomoni, C. Majorana (Università di Padova)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare

Obiettivo: Studio di configurazioni impiantistiche alternative

Responsabile del Progetto: Domenico Mazzei, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Studio del comportamento termomeccanico di elementi di accumulo di calore in calcestruzzo."*

Responsabile scientifico ENEA: Mauro Giannuzzi

Responsabile scientifico UNIPD – Dip. ICEA: Valentina Salomoni

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 PHASE CHANGE MATERIAL (PCM).....	8
3 MODELLO NUMERICO.....	9
3.1 MODELLO MATEMATICO	9
3.2 DISCRETIZZAZIONE DEL PROBLEMA.....	10
3.3 VALIDAZIONE DEL MODELLO NUMERICO.....	12
3.4 CARATTERISTICHE IGRO-TERMICHE	14
3.4.1 Omogeneizzazione.....	14
3.4.2 Diffusività Igrometrica	14
3.4.3 Densità.....	15
3.4.4 Conducibilità Termica	17
3.4.5 Calore Specifico.....	18
4 RESISTENZA MECCANICA (CONSIDERAZIONI A FREDDO)	19
5 ANALISI PER LA DETERMINAZIONE DELLA VELOCITÀ DI RISCALDAMENTO	21
6 VALUTAZIONE DEL DANNEGGIAMENTO TERMO-MECCANICO MEDIANTE MODELLAZIONE IN MESOSCALA	29
7 CONCLUSIONI.....	33
8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	34
9 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	35

Sommario

In questo lavoro viene presentato uno studio preliminare sull'incremento di capacità termica nei TES solidi, realizzati in calcestruzzo, con inclusioni di materiali a cambiamento di fase (PCM). Nello specifico è stata valutata la variazione del comportamento termico di questi compositi, al variare delle percentuali di inclusioni nel mix design.

Per tale fine è stato sviluppato un codice ad elementi finiti HT (igrotermico) in grado di valutare il comportamento non lineare del calcestruzzo durante i cambiamenti di fase del PCM, soggetto alla storia di carico dell'impianto test progettato da ENEA.

Analisi transitorie termiche sono state realizzate considerando il composito, costituito da calcestruzzo con inclusioni di materiale a cambiamento di fase, tramite un processo di omogeneizzazione in cui si è assunta una distribuzione omogenea di PCM all'interno della matrice cementizia ottenuta durante la miscelazione del calcestruzzo fresco.

E' stata inoltre investigata, sia in modo analitico che numerico, la variazione di resistenza meccanica di questa tipologia di materiale, sia a temperatura ambiente che durante un processo di riscaldamento. Sono stati sviluppati modelli FEM termo-igro-meccanici tridimensionali in mesoscala, atti a rappresentare esplicitamente i principali componenti del calcestruzzo quali: pasta cementizia, aggregati grossolani, PCM ed ITZ in modo tale da descrivere il processo evolutivo del danno termico durante il funzionamento dell'impianto. I modelli in mesoscala hanno l'importante peculiarità di permettere di valutare effetti iperstatici che un materiale eterogeneo quale il calcestruzzo presenta durante il processo deformativo dovuto ad espansione termica, non visibili con classici modelli macroscopici.

1 Introduzione

Nel presente report è stato svolto uno studio preliminare per valutare la capacità di accumulo termico su matrici solide; nello specifico si è trattato di calcestruzzo contenente inclusioni di elementi a cambiamento di fase PCM (Phase Change Material).

Negli ultimi decenni il costante aumento di interesse scientifico sull'utilizzo di energie rinnovabili, al fine di un progressivo aumento del loro utilizzo e di una conseguente sostituzione di quelle di derivazione fossile e nucleare, ha consentito una sempre maggior ottimizzazione dei processi produttivi di energia riducendone i costi di produzione.

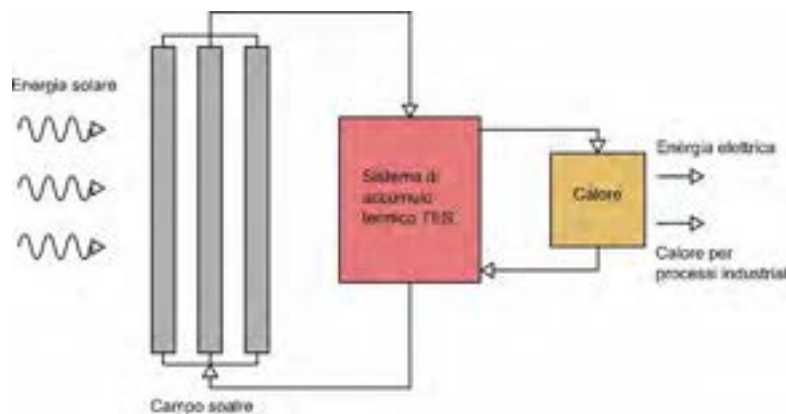


Fig. 1 Schema impianto CSP.

Uno dei principali elementi che consente un migliore funzionamento delle centrali solari, aumentandone la capacità operativa (riducendo quindi il costo finale dell'energia prodotta), è il sistema di accumulo termico *TES* (Thermal Energy Storage). Tale capacità incrementa il valore specifico dell'energia rinnovabile e minimizza le problematiche di integrazione con la rete di distribuzione. La presenza del *TES*, inoltre, permette la riduzione del costo livellato dell'energia (*LCOE*, Levelized Cost Of Energy) grazie al maggior utilizzo dell'impianto stesso; infatti le centrali *CSP* (Concentrated Solar Power) dotate di *TES* (v. Fig. 1), permettono di generare energia elettrica quando la luce solare non è disponibile, ad esempio durante gli annuvolamenti temporanei o durante le ore notturne, che altrimenti disturberebbero la produzione di elettricità e causerebbero variazioni nella potenza di uscita.

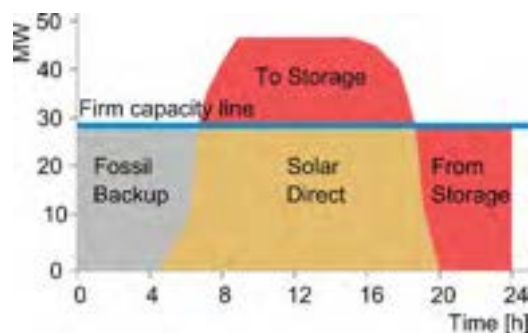


Fig. 2 Funzionamento giornaliero di una centrale solare con TES.

Lo sviluppo di sistemi per la conservazione dell'energia termica *TES* permette quindi di incrementare l'uso d'impianti di generazione di corrente elettrica dall'energia solare, ovviando al problema dello sfasamento esistente tra la disponibilità d'irraggiamento solare e la domanda di energia elettrica.

Come si può notare dalla Fig. 2, l'accumulo termico permette di far fronte all'andamento oscillatorio della radiazione solare in ingresso e allo stesso tempo sposta l'impiego della radiazione, presente in eccesso

durante le fasi centrali della giornata, verso le ore tardo-pomeridiane, quando la richiesta di energia aumenta.

Una capacità di accumulo che permetta l'operosità dell'impianto alla sua potenzialità nominale per l'intero arco della giornata è comunque realizzabile solo da un punto di vista teorico e non dal punto di vista pratico.

Generalmente la soluzione meno costosa per accumulare calore sensibile ad alta temperatura è stata, nel passato, l'impiego dello stesso fluido termovettore quale: sali fusi, oli minerali ..., utilizzato nel campo solare. Questa tipologia di accumulo ha però una capacità termica limitata e necessita di grandi volumi quali serbatoi realizzati fuori o entro terra (come adottato in un precedente progetto ENEA "Progetto Archimede" a Priolo Gargallo, Fig. 3).

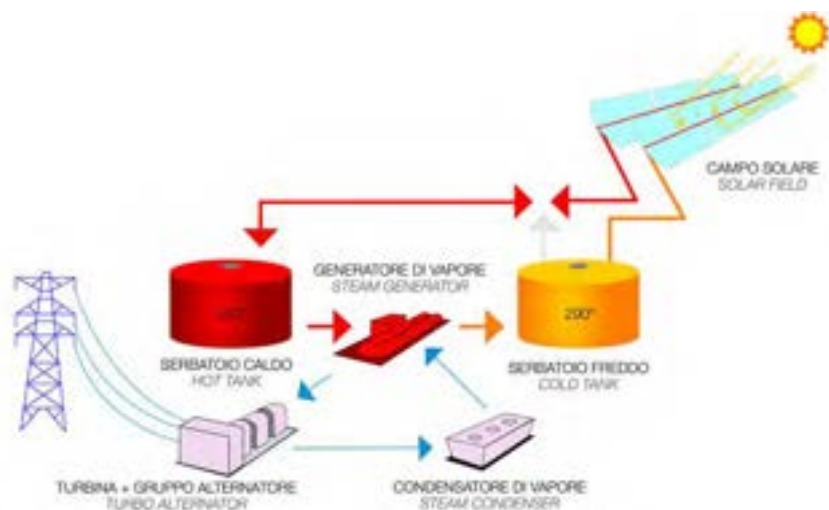


Fig. 3 Impianto di Priolo Gargallo (Progetto Archimede).

Le elevate dimensioni dei serbatoi atti a contenere i mezzi di accumulo e le elevate superfici di scambio degli stessi incrementano sia il costo che le perdite del sistema, nonché il rischio ambientale collegato, dovuto al fatto che i fluidi termovettore utilizzati sono solitamente estremamente inquinanti.

Per ridurre i costi, le dimensioni e i rischi ambientali è stato proposto l'utilizzo di materiali solidi a basso costo, quali i calcestruzzi [1,2]. I problemi connessi a queste ultime soluzioni sono collegate alla ridotta capacità di trasporto di calore, ovvero di una bassa diffusività termica.

Per superare questo ostacolo e per ridurre il volume del TES solido, è stato proposto l'impiego di elementi PCM nel mix design del calcestruzzo garantendo un incremento di capacità termica [3].

In letteratura i PCM impiegati per incrementare l'accumulo termico dei TES solidi sono generalmente suddivisi in tre principali categorie [3-5]:

- *PCM inorganici*: presentano elevate potenzialità di accumulo termico, ma per contro sono soggetti ad elevate variazioni volumetriche durante il processo di riscaldamento (v. [4]).
- *PCM organici*: sono elementi chimicamente stabili e non reattivi che presentano anch'essi una grande capacità termica. Questi elementi (come la paraffina) possono essere infiammabili all'aumentare della temperatura [5].
- *PCM eutettici*: si ottengono da una miscela di due o più componenti organici o inorganici la cui temperatura di fusione, della miscela, risulta più bassa di quella delle singole componenti [5].

Nell'ambito del progetto, oggetto di studio, è stato realizzato da ENEA un piccolo impianto test di accumulo solido (Fig. 4 a), realizzato da due elementi di calcestruzzo cilindrici, opportunamente coibentati, atti a immagazzinare calore rilasciato da un fluido termovettore circolante in una tubazione in acciaio che passa nell'asse dei cilindri (Fig. 4 b).

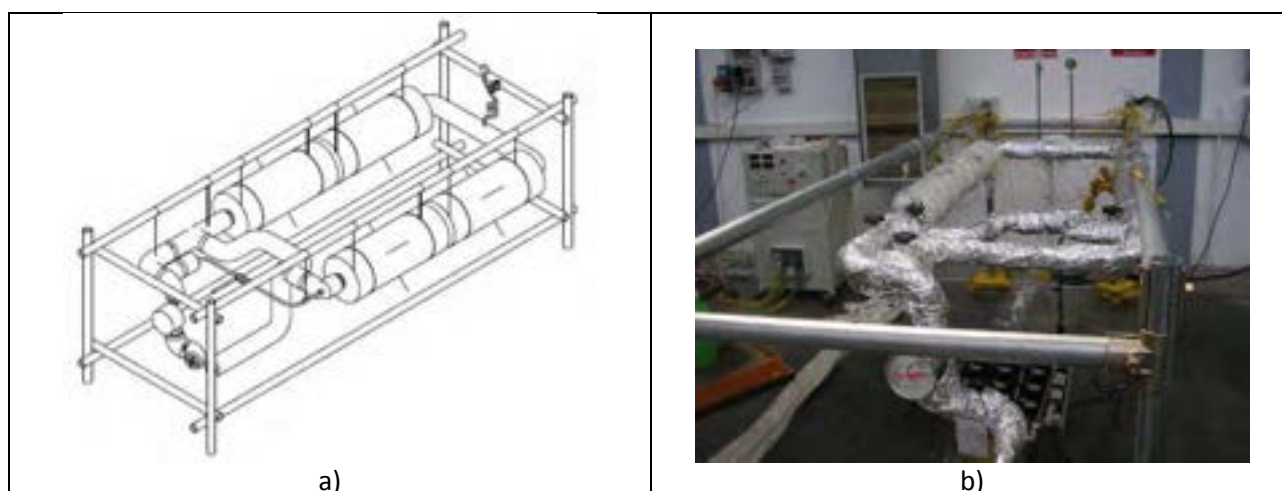


Fig. 4 Schema di accumulo solido nell'impianto test a); Realizzazione dell'impianto b).

Partendo da questa schematizzazione si sono volute stimare le principali caratteristiche dell'impianto, se il TES fosse realizzato con un calcestruzzo contenente un PCM di tipo inorganico compatibile con i sali impiegati come fluido circolante nell'impianto.

Le principali problematiche dell'impiego dei materiali a cambiamento di fase all'interno della pasta cementizia sono:

- la determinazione della velocità di riscaldamento in funzione della percentuale di PCM presente nell'impasto;
- l'indebolimento meccanico del calcestruzzo a causa della riduzione del rapporto aggregato cemento;
- l'elevata espansione termica che queste tipologie di materiali hanno, non compatibili con le deformazioni della matrice cementizia.

In questo lavoro sono state eseguite alcune stime su queste principali tematiche, andando a sviluppare un codice ad elementi finiti termo-igrometrico in grado di valutare il comportamento di un calcestruzzo soggetto ai cicli termici di progetto, considerando percentuali variabili di PCM, uniformemente distribuito nella matrice cementizia.

È stato assunto che il PCM non fosse direttamente a contatto con la pasta cementizia, ma che fosse inglobato in capsule di acciaio per ridurre/eliminare l'effetto di espansione termica che questa tipologia di materiale presenta incompatibile con le deformazioni del calcestruzzo, nonché per garantire una distribuzione uniforme di queste inclusioni durante la miscelazione del calcestruzzo fresco.

Sono state inoltre fatte considerazioni analitiche e numeriche, mediante analisi FEM (Finite Element Modeling) tridimensionali termo-igro-meccaniche, per la determinazione della riduzione delle prestazioni meccaniche del calcestruzzo a causa dell'inclusione di PCM (meccanicamente assunto come un vuoto all'interno della matrice cementizia).

Modelli tridimensionali in mesoscala sono stati sviluppati, andando a rappresentare esplicitamente il calcestruzzo come materiale eterogeneo composto da pasta cementizia, aggregati grossi, PCM ed ITZ (interfacial transition zone, un sottile strato di calcestruzzo che si forma durante il processo di idratazione del calcestruzzo fresco attorno alle inclusioni (aggregati e PCM) molto poroso con resistenza inferiore rispetto alla matrice cementizia). Questa rappresentazione del calcestruzzo è in grado di determinare gli effetti di iperstaticità interna dovuta alle diverse caratteristiche meccaniche dei vari componenti, innescando concentrazioni di deformazioni e tensioni durante il processo di riscaldamento del materiale, che possono portare ad un danno meccanico dovuto alla termica non visibile mediante l'utilizzo di modello in macroscale.

2 Phase Change Material (PCM)

In questo studio per PCM si intende un materiale a cambiamento di fase aggiunto nel mix design del calcestruzzo al fine di incrementare l'accumulo termico del composito derivante.

Sono allo studio attualmente diversi materiali da impiegare come componente PCM di tipo inorganico [3-5] all'interno della matrice cementizia, quali sali di sodio e potassio già impiegati come fluido termovettore nelle centrali solari (v. report ENEA/SOL/RD/2001/07).

La scelta di questi sali, costituiti da nitrato di sodio (NaNO_3) e nitrato di potassio (KNO_3) in rapporto ponderale 60%-40% è dovuta a diversi fattori quali:

- non comportano rischio di incendio in quanto, pur essendo classificati come "ossidante"; infatti non essendoci all'interno della matrice combustibili, la combustione non può avvenire;
- in caso di fuoriuscita accidentale, la miscela solidifica rapidamente a contatto con l'aria e può essere facilmente recuperata dal terreno con mezzi meccanici;
- il rischio ambientale è minore, in quanto queste sostanze sono comunemente utilizzate in agricoltura come fertilizzanti; eventuali piccole dispersioni nell'ambiente, quindi, non possono provocare gravi problemi di inquinamento;
- questi sali sono ampiamente disponibili e il loro costo di approvvigionamento è abbastanza limitato rispetto ad altri fluidi;
- le miscele di sali fusi hanno eccellenti proprietà termiche.

Il PCM deve risultare in una fase solida a temperatura ambiente, per garantirne la lavorabilità durante l'impasto, mentre durante la fase di riscaldamento esso deve cambiare stato solido-liquido per consentire l'incremento di accumulo termico.

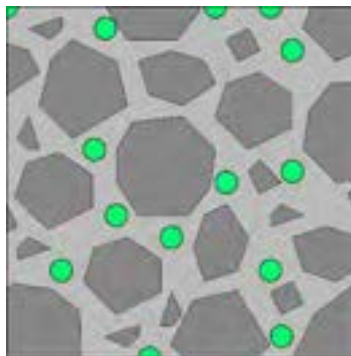


Fig. 5 Calcestruzzo con l'inclusione di celle in PCM.

Attualmente è ancora in fase di studio la modalità di inserimento di questo materiale nella miscela di calcestruzzo, ma si dovranno garantire alcune caratteristiche fondamentali quali:

- distribuzione omogenea del PCM sul volume di calcestruzzo (v. Fig. 5) per garantire un comportamento isotropo del materiale, sia in termini meccanici che termici.
- il PCM dovrà essere non spingente sulla matrice durante il cambio fase, per non creare fessurazioni nella pasta di cemento che comporterebbero una riduzione della capacità di accumulo del sistema.
- non dovranno inoltre esserci riduzioni rilevanti nelle prestazioni meccaniche del materiale rispetto ad un calcestruzzo equivalente senza inclusioni.

Una possibile soluzione a queste problematiche è quella di introdurre nell'impasto delle celle di PCM, realizzate con sottili sfere in acciaio parzialmente riempite con questo materiale.

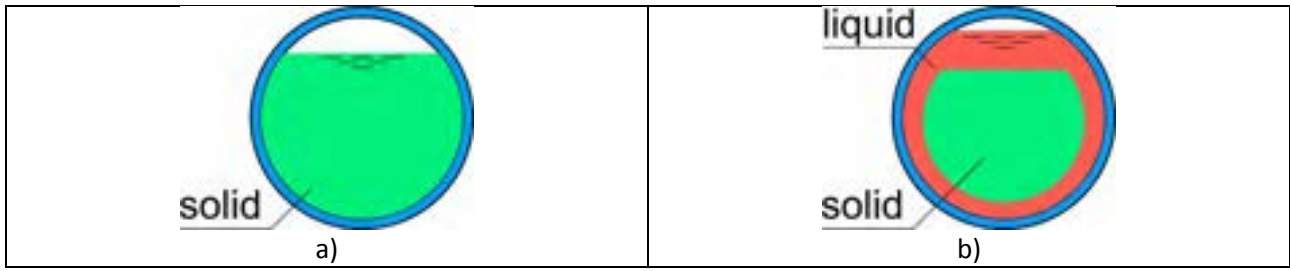


Fig. 6 Cella Fredda a); Cella calda con cambiamento di fase b)

Inizialmente le celle risultano come in (Fig. 6 a) e vengono mescolate nell'impasto rimanendo completamente inerti durante le fasi di idratazione del calcestruzzo. Quando l'elemento di accumulo risulta soggetto ad elevate temperature il PCM passa allo stato liquido aumentando di volume ed andando così ad occupare il vuoto della cella (v. Fig. 6 b). Questa espansione volumetrica risulta così localizzata all'interno della cella senza causare una spinta idrostatica nella pasta cementizia presente attorno alla cella stessa.

3 Modello Numerico

3.1 Modello Matematico

Una formulazione accoppiata delle equazioni di diffusione di massa e di trasmissione di calore in un mezzo poroso è stata considerata nel seguente lavoro. Nello specifico tali equazioni sono qui espresse in funzione dell'umidità piuttosto che del contenuto di acqua evaporabile.

La relazione tra l'umidità h ed il contenuto d'acqua w (è il contenuto d'acqua totale, somma del contenuto di acqua evaporabile w_e e del contenuto di acqua combinata w_n), considerando anche l'effetto della temperatura T si può scrivere nel seguente modo:

$$dh = k_d \cdot dw + k_i \cdot dT \quad (3.1.1)$$

ove $k_d = (\partial h / \partial w)_T$ è la pendenza dell'isoterma di desorption e $k_i = (\partial h / \partial T)_w$ è il coefficiente igrotermico.

La variazione del contenuto d'acqua può essere espressa nel seguente modo:

$$\frac{dw}{dt} = -\text{div } \mathbf{J} \quad (3.1.2)$$

dove il flusso $\mathbf{J}$, che caratterizza il contenuto d'acqua passante attraverso un'area unitaria, perpendicolare a $\mathbf{J}$, per unità di tempo, assume la seguente espressione:

$$\mathbf{J} = -c \cdot \text{grad } h \quad (3.1.3)$$

con c pari alla permeabilità, dipendente da h e T .

Segue che, l'eq. (3.1.1) diventa pari a:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = k_d \cdot \text{div} (c \cdot \text{grad } h) + k_i \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.1.4)$$

Tale equazione rappresenta l'equazione di diffusione dell'umidità a temperature variabili.

La pendenza dell'isoterma di desorption, caratterizzata da k_d , è pressoché costante per un ampio range di valori di umidità $0.95 \geq h \geq 0.15$. Di conseguenza, se le variazioni di k_d dovute alla non uniformità del tempo di idratazione equivalente t_e sono trascurabili, l'eq. (3.1.4) diventa [7]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \text{div}(C \cdot \text{grad } h) + k_i \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.1.5)$$

dove $C = k_d \cdot c$ è il coefficiente di diffusione, dipendente dall'umidità h .

L'equazione di trasmissione del calore assume invece la seguente espressione:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}(k \cdot \text{grad } T) = -\text{div } \mathbf{q} \quad (3.1.6)$$

dove ρc_p è la capacità termica, k è il coefficiente di conducibilità termica e $\mathbf{q}$ è il flusso di calore.

3.2 Discretizzazione del problema

Il sistema di equazioni può essere discretizzato nella forma:

$$\mathbf{C}\dot{\mathbf{u}} + \mathbf{K}\mathbf{u} = \mathbf{F} \quad (3.2.1)$$

essendo $\mathbf{C}$ la matrice di capacità; $\mathbf{K}$ la matrice di diffusività; $\mathbf{F}$ il vettore dei flussi imposti e $\mathbf{u}$ il vettore delle incognite (i gradi di libertà (*gdl*) del sistema). Questo sistema differenziale può essere valutato attraverso lo schema risolutivo di Eulero implicito, schema incondizionatamente stabile per ogni intervallo temporale Δt :

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_{n+1} \dot{\mathbf{u}}_{n+1} + \mathbf{K}_{n+1} \mathbf{u}_{n+1} &= \mathbf{F}_{n+1} \\ \mathbf{C}_{n+1} \frac{\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n}{\Delta t} + \mathbf{K}_{n+1} \mathbf{u}_{n+1} &= \mathbf{F}_{n+1} \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

Questa equazione può essere riscritta nella forma:

$$\left(\frac{\mathbf{C}_{n+1}}{\Delta t} + \mathbf{K}_{n+1} \right) \mathbf{u}_{n+1} = \mathbf{F}_{n+1} + \frac{\mathbf{C}_{n+1}}{\Delta t} \mathbf{u}_n \quad (3.2.3)$$

NOTA:

nel caso di assegnazione di condizioni al contorno $\mathbf{u}_{bc}$, il vettore dei flussi risulta:

$$\mathbf{F}_{n+1} = \mathbf{F}_{n+1}^{flux} - \left(\frac{\mathbf{C}_{n+1}}{\Delta t} + \mathbf{K}_{n+1} \right) \mathbf{u}_{bc} \quad (3.2.4)$$

Essendo $\mathbf{F}_{n+1}^{flux}$ i flussi effettivamente applicati al sistema mentre il secondo termine dell'equazione risulta essere il flusso derivante dall'assegnazione delle condizioni al contorno $\mathbf{u}_{bc}$.

Nel caso di problemi transitori non lineari (in cui le matrici di capacità e diffusività risultano dipendenti dall'umidità e dalla temperatura), la risoluzione del problema avviene mediante la minimizzazione del residuo $\mathbf{r}$ dei flussi:

$$\mathbf{r} = \left(\frac{\mathbf{C}}{\Delta t} + \mathbf{K} \right) \mathbf{u} - \left(\mathbf{F} + \frac{\mathbf{C}}{\Delta t} \mathbf{u}_0 \right) \approx 0 \quad (3.2.5)$$

dove $\mathbf{u}_0$ corrisponde allo spostamento calcolato allo step precedente, non variabile durante il tempo corrente.

Effettuando una linearizzazione del residuo in serie di Taylor e troncando alla prima derivata si ottiene:

$$\frac{d\mathbf{r}}{d\mathbf{u}} = \left(\frac{\mathbf{C}}{\Delta t} + \mathbf{K} \right) + \left(\frac{1}{\Delta t} \frac{d\mathbf{C}}{d\mathbf{u}} + \frac{d\mathbf{K}}{d\mathbf{u}} \right) - \left(\frac{d\mathbf{F}}{d\mathbf{u}} + \frac{1}{\Delta t} \frac{d\mathbf{C}}{d\mathbf{u}} \mathbf{u}_0 \right) \quad (3.2.6)$$

ottenendo quindi una matrice di rigidezza tangente:

$$\mathbf{K}_T = \left(\frac{\mathbf{C}}{\Delta t} + \mathbf{K} \right) + \left(\frac{1}{\Delta t} \frac{d\mathbf{C}}{d\mathbf{u}} + \frac{d\mathbf{K}}{d\mathbf{u}} \right) - \left(\frac{d\mathbf{F}}{d\mathbf{u}} + \frac{1}{\Delta t} \frac{d\mathbf{C}}{d\mathbf{u}} \mathbf{u}_0 \right) \mathbf{I} \quad (3.2.7)$$

Se si considera il nodo m -esimo, nel caso di problema monodimensionale, questo avrà 2 *gdl* $\mathbf{u}^m = (\mathbf{T}^m, \mathbf{h}^m)$.

L'elemento è determinato da due nodi come riportato in

Fig. 7.

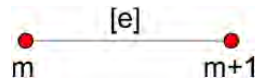


Fig. 7 Elemento Finito impiegato.

ottenendo una matrice di capacità della forma:

$$\mathbf{C}^e = 0.5AL \begin{bmatrix} \rho(T)c_p(T) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \rho(T)c_p(T) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.2.8)$$

dove la densità del materiale $\rho(T)$ e il calore specifico $c_p(T)$ sono dipendenti dalla temperatura.

La matrice di diffusività è stata assunta nella forma:

$$\mathbf{K}^e = \frac{A}{L} \begin{bmatrix} k(T) & 0 & -k(T) & 0 \\ ki & C(T,h) & -ki & -C(T,h) \\ -k(T) & 0 & k(T) & 0 \\ -ki & -C(T,h) & ki & C(T,h) \end{bmatrix} \quad (3.2.9)$$

ove A è l'area della sezione dell'elemento ed L la sua lunghezza, $k(T)$ è la conducibilità termica del materiale, $C(T,h)$ è il coefficiente di diffusività e ki è il coefficiente igrotermico.

Lo schema iterativo per risolvere il problema TH non lineare può essere ottenuto, impiegando il procedimento iterativo di Newton-Raphson come visto in [6, 8]:

!Considerando la soluzione di tentativo:

$$\left(\frac{\mathbf{C}_n^{Tr}}{\Delta t} + \mathbf{K}_n^{Tr} \right) \mathbf{u}_n^{Tr} = \mathbf{F}_n^{Tr} + \frac{\mathbf{C}_n^{Tr}}{\Delta t} \mathbf{u}_{n-1}$$

!dove

$$\mathbf{C}_n^{Tr} = \mathbf{C}_{n-1} ; \mathbf{K}_n^{Tr} = \mathbf{K}_{n-1} ; \mathbf{F}_n^{Tr} = \mathbf{F}_{n-1}$$

Si ha:

for $n = 1, totStep$

! predictor

$$\mathbf{u}_n^0 = \mathbf{u}_n^{Tr}$$

$$\mathbf{C}_n^0 = \mathbf{C}(\mathbf{u}_n^0)$$

$$\mathbf{K}_n^0 = \mathbf{K}(\mathbf{u}_n^0)$$

$$\mathbf{F}_n^0 = \mathbf{F}(\mathbf{u}_n^0)$$

! calcolo del residuo

$$\mathbf{r}^0 = \left(\frac{\mathbf{C}_n^0}{\Delta t} + \mathbf{K}_n^0 \right) \mathbf{u}_n^0 - \left(\mathbf{F}_n^0 + \frac{\mathbf{C}_n^0}{\Delta t} \mathbf{u}_{n-1} \right)$$

if $\|\mathbf{r}^0\| \leq TOLL$ **EXIT**

$i=0$

! corrector (minimizzazione del residuo)

while $\|\mathbf{r}^i\| > TOLL$

$$\mathbf{K}_T^i = \left(\frac{\mathbf{C}_n^i}{\Delta t} + \mathbf{K}_n^i \right) + \left(\frac{1}{\Delta t} \frac{d\mathbf{C}_n^i}{d\mathbf{u}} + \frac{d\mathbf{K}_n^i}{d\mathbf{u}} \right) - \left(\frac{d\mathbf{F}_n^i}{d\mathbf{u}} + \frac{1}{\Delta t} \frac{d\mathbf{C}_n^i}{d\mathbf{u}} \mathbf{u}_0 \right) \mathbf{I}$$

$$d\mathbf{u} = \left(\mathbf{K}_T^i \right)^{-1} \mathbf{r}^i$$

$$\mathbf{u}^{i+1} = \mathbf{u}^i + d\mathbf{u}$$

$$\mathbf{r}^i = \left(\frac{\mathbf{C}_n^{i+1}}{\Delta t} + \mathbf{K}_n^{i+1} \right) \mathbf{u}_n^{i+1} - \left(\mathbf{F}_n^{i+1} + \frac{\mathbf{C}_n^{i+1}}{\Delta t} \mathbf{u}_{n-1} \right)$$

end while

end for

3.3 Validazione del modello numerico

Al fine di valutare la validità della soluzione si è confrontato il risultato di un'analisi semplificata con un codice commerciale (Straus7).

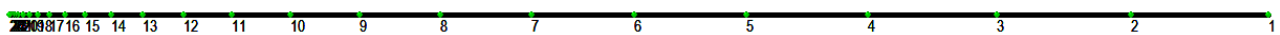


Fig. 8 Modello Numerico.

In questo esempio è stata svolta un'analisi transitoria su una distanza di 50mm . Il dominio è stato suddiviso con 25 elementi (26 nodi), come visibile in Fig. 8, dove nel nodo di testa 26 è stata applicata la rampa termica riportata in Tab. 1, mentre per il nodo di estremità (nodo 1) si è assunta una condizione adiabatica.

Time [sec]	Temperature [C]
0.00E+00	2.00E+01
1.00E+03	3.00E+02
1.00E+04	3.00E+02

Tab. 1 Rampa termica applicata al modello (nodo 26).

Le caratteristiche del materiale e geometriche sono riportate in Tab. 2 assunte costanti per tutta l'analisi.

A =	1.00E+02	mm ²	area
ρ =	2.40E-09	T/mm ³	density
c_p =	8.80E+05	J/(TC)	Specific Heat
k =	1.37E-03	J/(s mm C)	Conductivity

Tab. 2 Caratteristiche geometriche e costitutive degli elementi impiegati nel modello.

L'analisi è stata svolta considerando un tempo di analisi pari a 10000s suddiviso in 30 incrementi. Lo schema risolutivo "Eulero Implicito" è stato assunto per entrambi i codici.

Il confronto dei risultati in termini di Tempo-Temperatura è stato svolto considerando due nodi della mesh (v. Fig. 8): il nodo 1, punto più distante dal fronte termico e in un nodo intermedio della mesh (nodo 6).

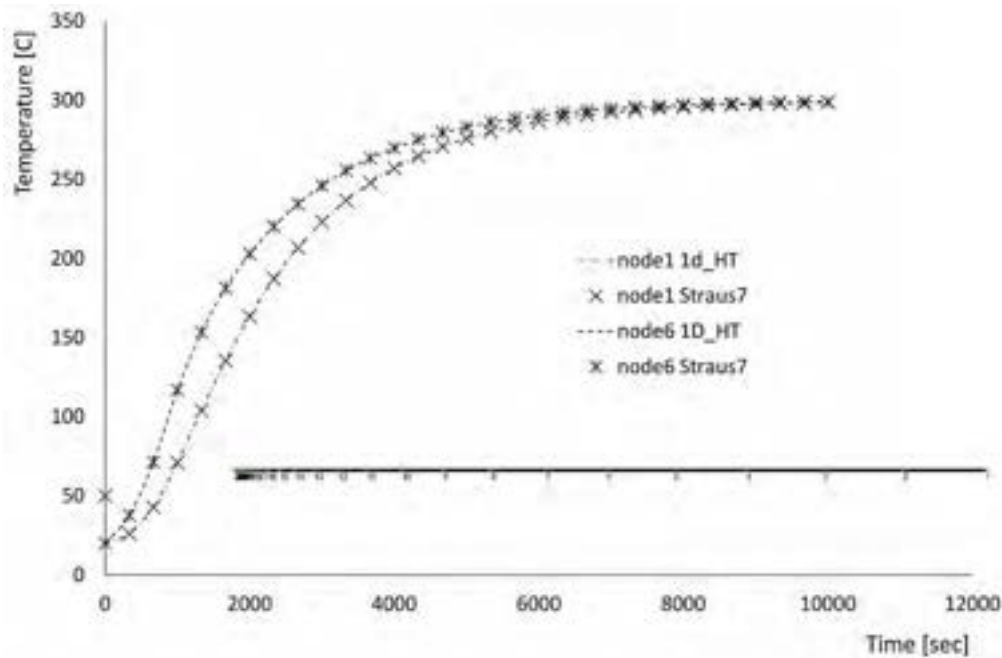


Fig. 9 Confronto numerico in termini di Tempo-Temperatura.

Come visibile dal diagramma in Fig. 9, i due codici per ogni step temporale hanno lo stesso risultato in termini di temperatura.

3.4 Caratteristiche Igro-Termiche

Lo schema risolutivo descritto precedentemente risulta essere di tipo non lineare a causa dei parametri termo-igrometrici che regolano il comportamento del composito calcestruzzo e PCM.

Non essendo ad ora disponibili conferme sul tipo esatto di materiale da impiegare per la realizzazione degli elementi di accumulo, le grandezze necessarie alle analisi sono state determinate considerando dei valori medi, in modo tale da ottenere risultati confrontabili con un ampio spettro di materiali impiegabili in fase realizzativa. I valori sono stati determinati da letteratura per il calcestruzzo [9-11] e da rapporti interni ENEA per il materiale a cambiamento di fase.

Inoltre, considerando una distribuzione omogenea delle inclusioni all'interno della matrice cementizia, è stato possibile adottare, per le diverse caratteristiche igro-termiche, un processo di omogeneizzazione descritto nel paragrafo seguente.

3.4.1 Omogeneizzazione

Considerando in modo semplificato una cella quadrata di calcestruzzo di lato L , contenente al suo interno un elemento di PCM di dimensione L_{PCM} , come in Fig. 10; una grandezza generica a , caratterizzata da diversi valori per i due materiali, può essere omogeneizzata (a_{eq}) tramite medie basate su sistemi in serie e parallelo all'interno della stessa cella.

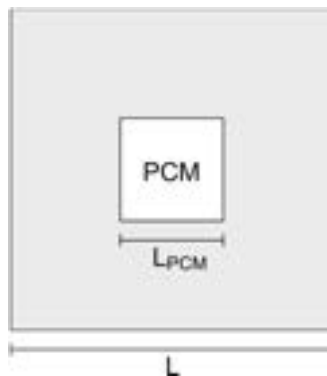


Fig. 10 Schematizzazione cella di calcestruzzo contenente inclusion quadrata di PCM.

L'espressione della grandezza equivalente risulta così la seguente:

$$a_{eq} = \frac{1}{\left(\frac{L - L_{PCM}}{a_{CLS}} + \frac{L_{PCM}}{a_{CLS} \cdot (L - L_{PCM}) + a_{PCM} \cdot L_{PCM}} \right)} \quad (3.3.1)$$

dove a_{CLS} e a_{PCM} sono i valori della grandezza per i diversi materiali. Come si può notare nei paragrafi seguenti questi verranno assunti costanti o variabili con la temperatura a seconda del singolo caso.

3.4.2 Diffusività Igrometrica

La legge di diffusività igrometrica è stata assunta in accordo con la teoria di Bazant [7,9] considerando due principali formulazioni:

- Diffusività per temperature inferiori ai 100°C [7], in cui il coefficiente C viene ottenuto mediante decomposizione moltiplicativa di tre termini legati alla variazione di umidità, di temperatura C_1 ed alle caratteristiche fisiche del materiale (rapporto acqua cemento w/c , porosità,...) C_0 :

$$C = C_1(T) \left[\alpha_0 + \frac{1 - \alpha_0}{1 + \left(\frac{1-h}{1-h_c} \right)^{n_h}} \right] \quad (3.3.2)$$

essendo:

$$C_1(T) = C_0 \left[0.3 + \left(\frac{13}{t_e} \right)^{0.5} \right] \frac{T}{T_0} e^{\left(\frac{Q}{RT_0} - \frac{Q}{RT} \right)} \quad (3.3.3)$$

- Diffusività per calcestruzzi soggetti ad alte temperature [9]; in questo caso la formula dovuta alla diffusività cambia a seconda che la temperatura del materiale sia superiore ai 95°C:

$$C(T, h) = \begin{cases} C_0 f_1(h) f_2(T) & \text{for } T \leq 95^\circ\text{C} \\ C_0 f_1(h) f_3(T) & \text{for } T > 95^\circ\text{C} \end{cases} \quad (3.3.4)$$

essendo:

$$f_1(h) = \begin{cases} \alpha + \frac{1 - \alpha}{1 + \left(\frac{1-h}{1-h_c} \right)^4} & \text{for } h < 1.0 \\ 1 & \text{for } h = 1.0 \end{cases}$$

$$f_2(T) = \exp \left[\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_0^k} - \frac{1}{T^k} \right) \right]; \quad T \leq 95^\circ\text{C} \quad (3.3.5)$$

$$f_3(T) = \exp \left[\frac{T - 95}{0.881 + 0.214(T - 95.0)} \right]; \quad T > 95^\circ\text{C}$$

Se si considera che l'inclusione del PCM avvenga senza un diretto contatto con il calcestruzzo (si ipotizza il PCM racchiuso in micro capsule), si può assumere che la diffusività del materiale non venga variata a causa di queste capsule aggiunte all'impasto del materiale; di conseguenza le leggi di diffusività riportate precedentemente risultano ancora valide.

3.4.3 Densità

La variazione di densità del solo calcestruzzo è stata ricavata in [9], andando a considerare i valori sperimentali ottenuti per diverse tipologie di aggregato all'interno della pasta di cemento (basalto, quarzo ed aggregati silicei) ed andando a valutare un valor medio della variazione di densità con la temperatura come visibile in Fig. 11 (curva rossa).

Per quanto riguarda la variazione di densità dei PCM con la temperatura, fino ed oltre il passaggio di fase, ad oggi non sono disponibili dati. Si è quindi assunto un valore medio costante pari a $\rho_{PCM} = 1850 \text{ kg/m}^3$ ($1.85e-09 \text{ T/mm}^3$).

Come visibile in Fig. 12, le densità del calcestruzzo e del sale sono molto simili durante tutta la fase di riscaldamento.

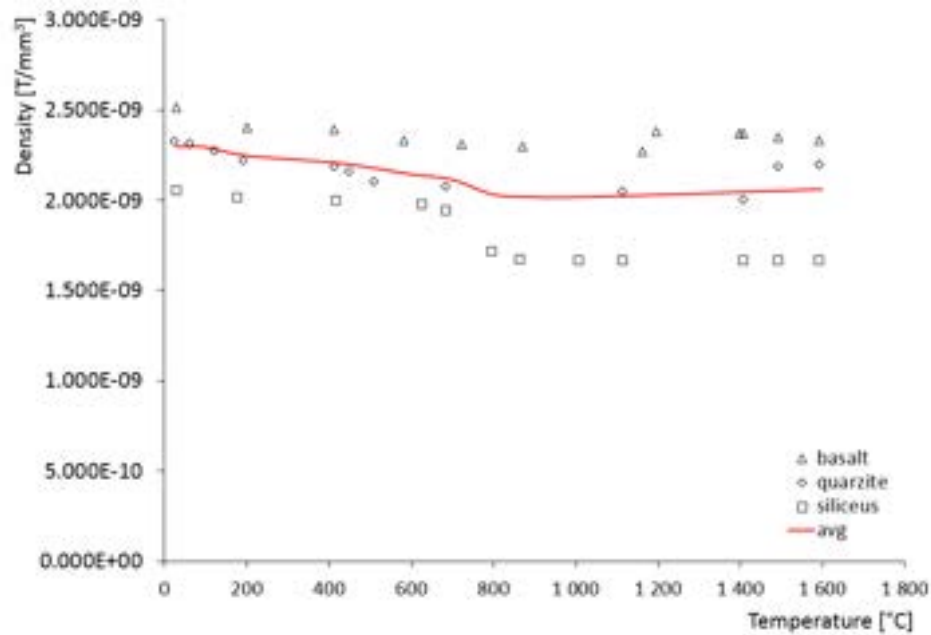


Fig. 11 Variazione della densità del calcestruzzo con la temperatura.

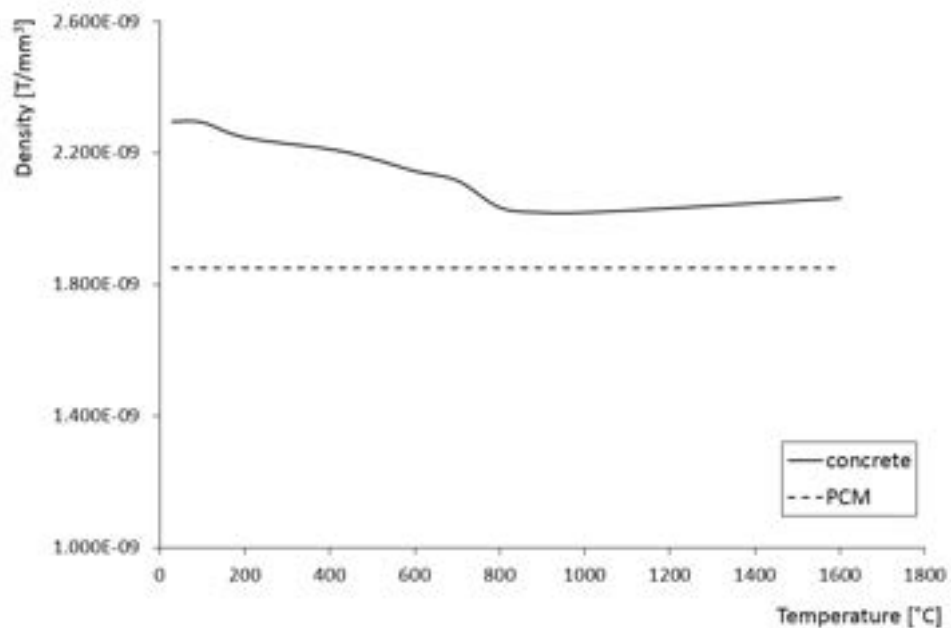


Fig. 12 Densità del calcestruzzo e del PCM in relazione alla temperatura.

Una volta noto il comportamento della densità per le singole fasi, si è quindi valutata la variazione di densità con la temperatura considerando differenti concentrazioni di PCM all'interno del mix design del calcestruzzo, ottenendo gli andamenti in Fig. 13.

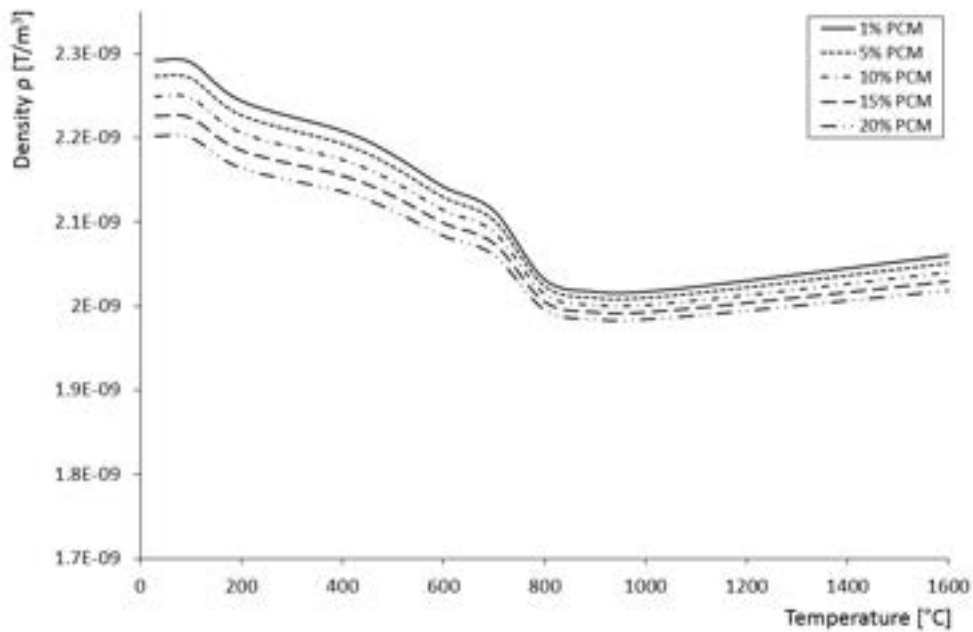


Fig. 13 Omogeneizzazione della densità per diverse concentrazioni di PCM.

3.4.4 Conducibilità Termica

La variazione di conducibilità del solo calcestruzzo in funzione della temperatura è stata ricavata in [11], andando a mediare le curve limiti, superiore ed inferiore, proposte.

Per quanto riguarda invece la variazione termica di conducibilità dei PCM, non essendo disponibili informazioni specifiche a riguardo, si è assunto un valore medio costante pari a $k_{PCM} = 0.5 W/m^{\circ}C$.

Le curve di conducibilità termica per il calcestruzzo ed i sali sono plottate in Fig. 14.

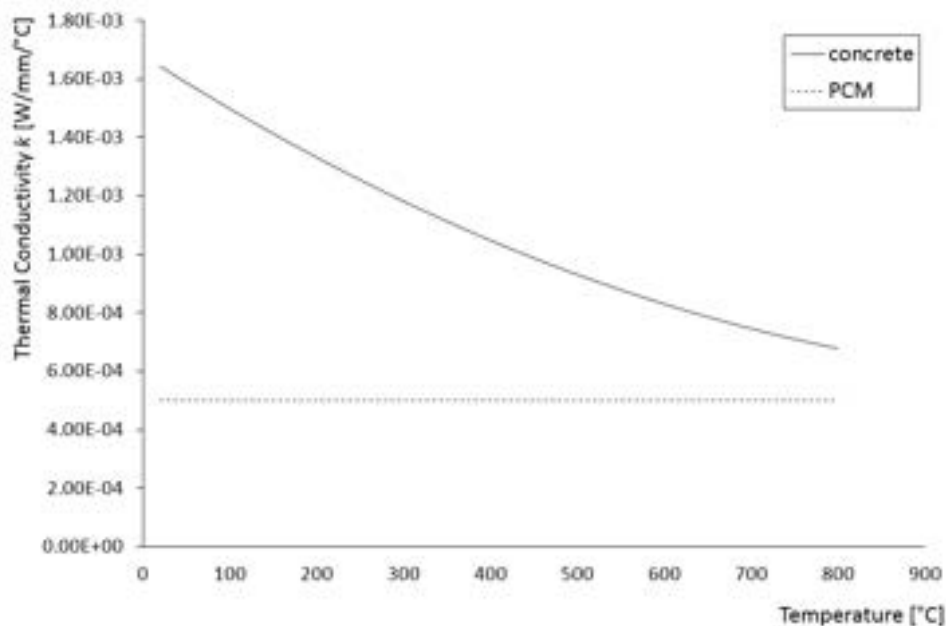


Fig. 14 Conducibilità termica del calcestruzzo e del PCM in relazione alla temperatura.

Come fatto per la densità, una volta noto l'andamento per le singole fasi, si è valutata la variazione termica della conducibilità considerando differenti concentrazioni di PCM, ottenendo così gli andamenti in Fig. 15.

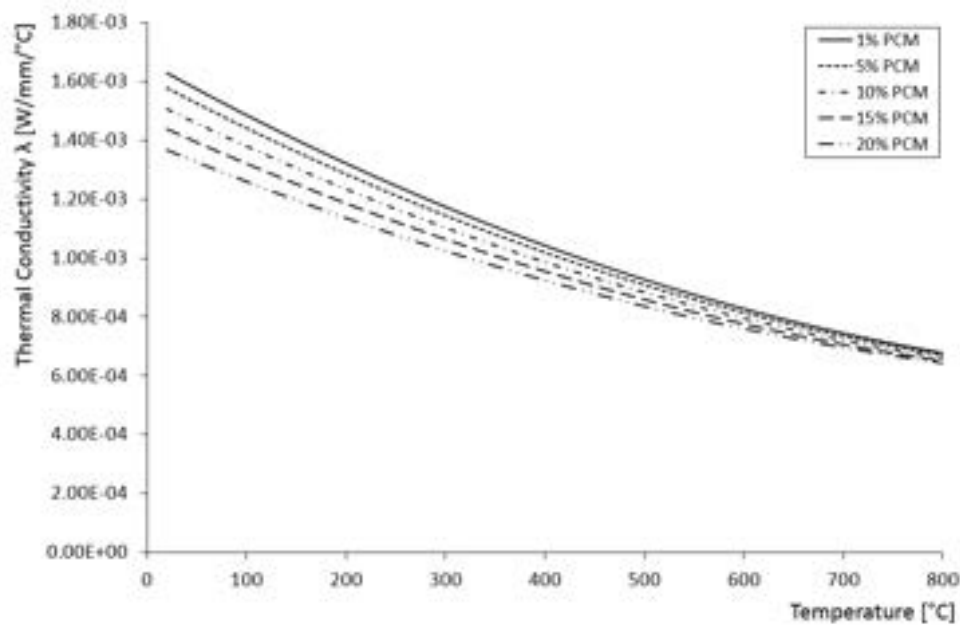


Fig. 15 Omogeneizzazione della conducibilità termica per diverse concentrazioni di PCM.

3.4.5 Calore Specifico

La curva del calore specifico per il calcestruzzo è stata presa in accordo con [9], mentre quella relativa al PCM è stata assunta costante prima e dopo la temperatura di inizio e fine fusione, prese pari a 219 e 231°C, e considerando un contributo semplificato a scalino per tener conto dell'effetto del calore latente durante il cambio di fase.

Le curve per le singole fasi sono riportate in Fig. 16 mentre quelle omogeneizzate, considerando 5 diverse concentrazioni di PCM sono plottate in Fig. 17.

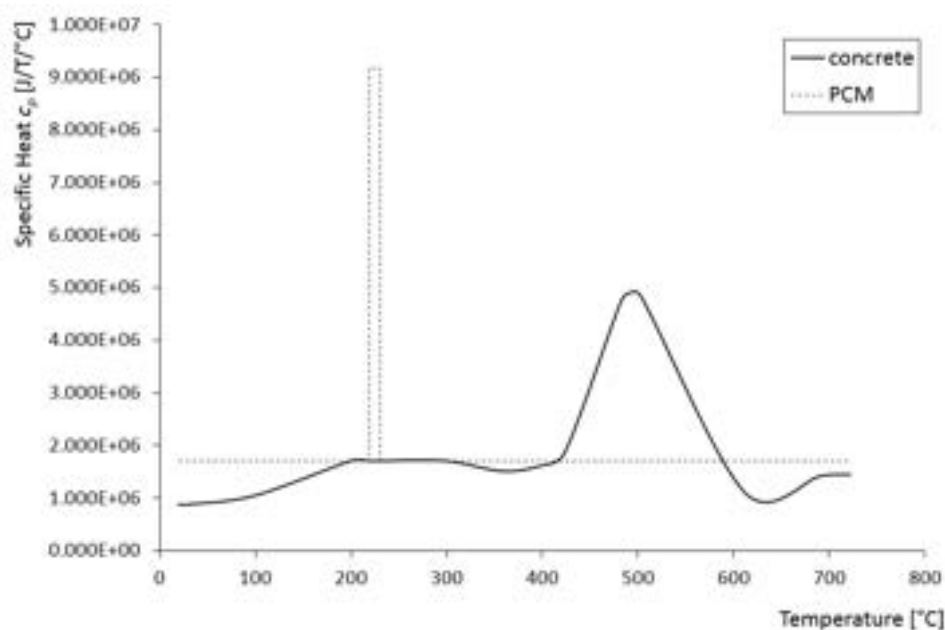


Fig. 16 Calore specifico del calcestruzzo e del PCM in relazione alla temperatura.

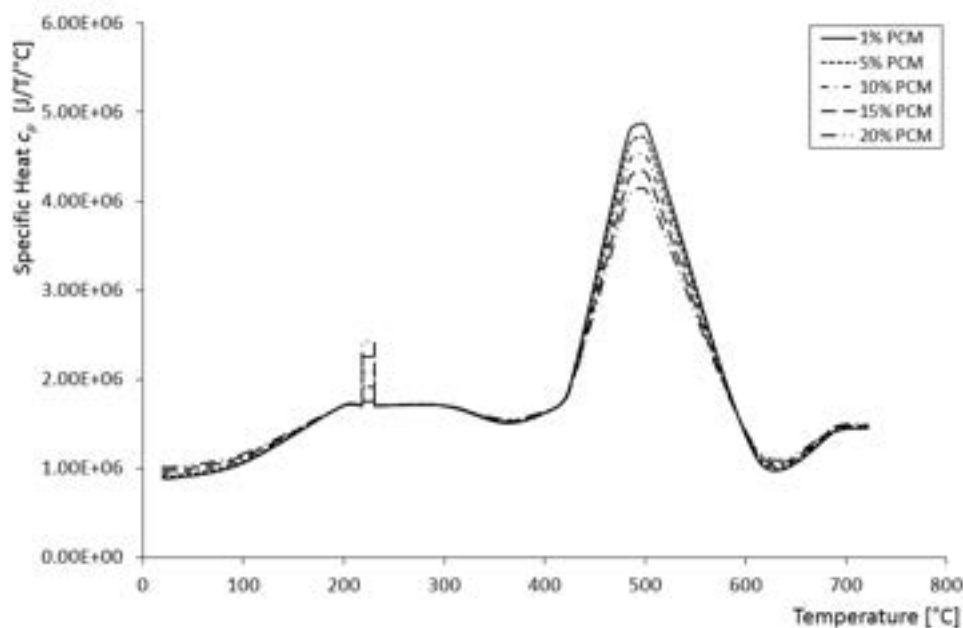


Fig. 17 Omogeneizzazione del calore specifico per diverse concentrazioni di PCM.

4 Resistenza meccanica (considerazioni a freddo)

La presenza di PCM all'interno di una miscela di calcestruzzo può comportare due principali modifiche alla resistenza del materiale finale: la prima dovuta all'espansione del PCM durante il cambiamento di fase; mentre la seconda è la riduzione della percentuale di aggregati, a causa dell'aggiunta nel mix design delle celle contenenti il materiale a cambiamento di fase, che comporta una minor compattazione del calcestruzzo.

Considerando PCM inorganici, quali i sali già impiegati come fluido termovettore in esperienze ENEA pregresse, la variazione volumetrica durante il passaggio di stato (solido liquido) è dell'ordine del 4.6% non compatibile con quelle di un calcestruzzo commerciale. Per questo motivo è stato previsto che l'inclusione del PCM avvenga mediante apposite capsule per garantire una compatibilità meccanica tra i due materiali durante il riscaldamento, come spiegato precedentemente.

Le capsule dovranno essere sufficientemente rigide per mantenere la tenuta durante la miscelazione del calcestruzzo, in modo da non schiacciarsi durante la fase di presa della matrice, ma non avranno caratteristiche strutturali. Il volume delle capsule dovrà quindi essere considerato come una frazione mancante di inerte nell'impasto, considerato come una cavità, andando così a ridurre la resistenza meccanica del materiale omogeneizzato.

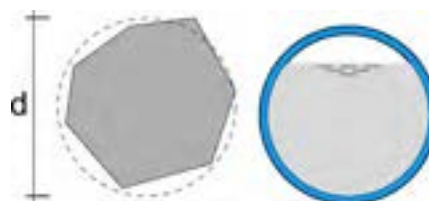


Fig. 18 Dimensione delle celle a confronto con la dimensione degli aggregati.

Le capsule dovranno inoltre risultare sufficientemente piccole, da non ridurre eccessivamente la sezione utile dell'elemento realizzato e garantire una distribuzione omogenea durante l'impasto, in modo da non

ottenere delle zone con accumuli di PCM che andrebbero ad indebolire notevolmente la struttura. Questo può essere ottenuto mantenendo la dimensione massima delle capsule pari a quella dell'inerte grossolano impiegato nell'impasto (vedi Fig. 18).

Una riduzione della massa di aggregato comporta una variazione di resistenza del materiale. Questo effetto è stato studiato in [12] dove sono stati eseguite prove a compressione su diversi provini con un rapporto a/c (massa di aggregato su massa di cemento) variabile ottenendo una relazione con la resistenza a compressione del calcestruzzo (a parità di rapporto w/c acqua cemento).

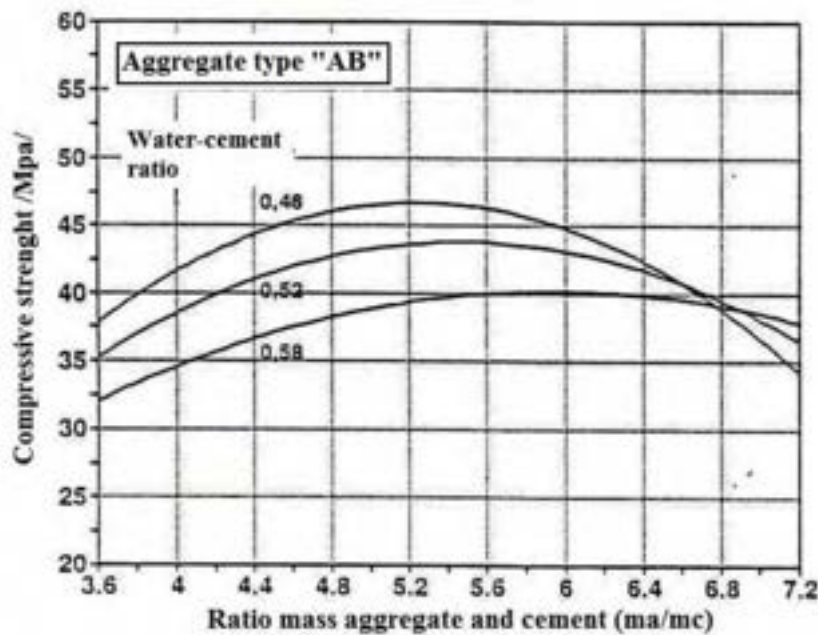


Fig. 19 Relazione tra resistenza a compressione e rapporto a/c [12].

In Fig. 19 sono state riportate alcune curve che mettono in relazione la resistenza a compressione del calcestruzzo con il rapporto a/c al variare del contenuto d'acqua di impasto. Le curve sono dipendenti anche dalla variazione granulometrica degli inerti. In Fig. 19 sono state riportate le curve relative ad un mix design di tipo "AB", ossia quello relativo ad una curva granulometrica che si colloca circa a metà del fuso granulometrico.

In queste condizioni la variazione di resistenza può essere stimata con l'equazione:

$$\sigma_{c,28} = c_1 + c_2 \left(a / c \right) + c_3 \left(a / c \right)^2 \quad (4.1)$$

essendo c_i dei coefficienti relativi alla curva granulometrica impiegata e al rapporto w/c (v. Tab. 3).

w/c	AB		
	c_1	c_2	c_3
0.46	-43.61	34.43	-3.28
0.52	-29.55	26.82	-2.45
0.58	-11.86	17.49	-1.47

Tab. 3 Coefficienti di materiale.

L'equazione (4.1) considera una variazione della % di inerti all'interno della matrice; l'incremento di vuoti risulta quindi dovuto solo ad una miscelazione di aggregati non ottimale. Nel caso di inclusioni di PCM si ha un aumento di vuoti esattamente pari alla % di PCM aggiunto e quindi sicuramente maggiore rispetto a quella valutata in [12].

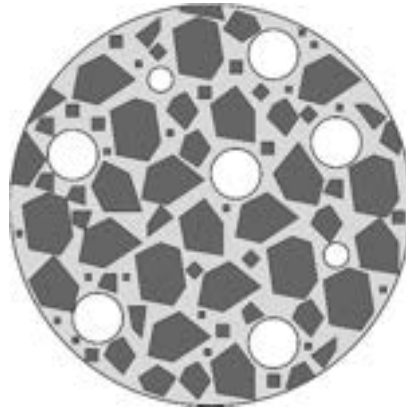


Fig. 20 Schema di una sezione trasversale di un provino in calcestruzzo con inclusioni di PCM.

La formula (4.1) può essere quindi modificata considerando la frazione volumetrica di PCM all'interno di un provino (v. Fig. 20):

$$\sigma_{c,28} = (1 - f_{PCM}) \left[c_1 + c_2 (a/c) + c_3 (a/c)^2 \right] \quad (4.2)$$

Considerando l'equazione (4.2) è stata valutata la resistenza a 28 giorni di un calcestruzzo ideale considerando una frazione volumetrica pari al 1%, 5% e al 10% andando a valutare le relative riduzioni di resistenza rispetto ad un calcestruzzo senza inclusioni.

$w/c =$	0.46	0.46	0.46	<i>rapporto acqua cemento</i>
$a =$	1500	1500	1500	<i>contenuto di aggregati [kg/m³]</i>
$c =$	316	316	316	<i>contenuto di cemento [kg/m³]</i>
$a/c =$	4.75	4.75	4.75	<i>rapporto aggregati cemento</i>
$\sigma_{c,28} =$	45.92	45.92	45.92	<i>resistenza a compressione a 28 giorni [MPa]</i>
$f_{PCM} =$	0.01	0.05	0.1	<i>frazione volumetrica di PCM</i>
$a/c =$	4.70	4.51	4.27	<i>contenuto di aggregati sottraendo il PCM [kg/m³]</i>
$\sigma_{c,28} =$	45.30	42.70	39.25	<i>resistenza a compressione a 28 giorni [MPa](considerando il PCM)</i>
$Rid =$	1.35%	7.00%	14.51%	<i>riduzione di prestazione del calcestruzzo</i>

Tab. 4 Resistenza a compressione del calcestruzzo con differenti percentuali di PCM.

5 Analisi per la determinazione della velocità di riscaldamento

L'analisi è stata condotta andando ad esaminare la zona più calda dell'elemento di accumulo, considerando una temperatura massima pari a 300°C costante nel tempo. La rampa termica è stata assunta bilineare; partendo da una temperatura ambiente pari a 20°C, arrivando a 300°C in 1000sec e mantenendo poi costante la temperatura per tutta l'analisi.

L'elemento di accumulo è stato assunto come perfettamente circolare (vedi Fig. 21), con un raggio pari a 50mm, mentre le caratteristiche del materiale sono state descritte nei paragrafi precedenti.

Lo scopo delle analisi effettuate è stato quello di vedere il comportamento dell'elemento di accumulo soggetto all'onda termica, derivante dal tubo ricevitore, al variare delle percentuali di PCM nel mix design del calcestruzzo.

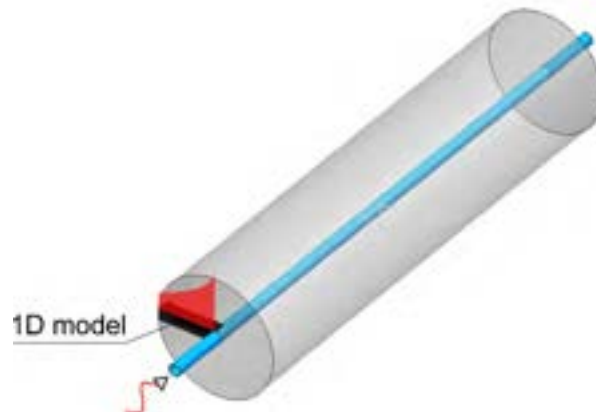


Fig. 21 Posizionamento del modello 1D rispetto alla geometria del provino.

Andando così a considerare percentuali di materiale a cambiamento di fase che vanno dall'1% al 20%, l'evoluzione temporale della temperatura, per una serie di nodi che vanno dalla superficie a contatto con il tubo ricevitore (0mm) alla superficie esterna (50mm), è riportata nelle Fig. 22-Fig. 26.

Dagli andamenti si può notare come una variazione, sempre contenuta, di celle di PCM nel mix design influenzi in modo lieve l'andamento della temperatura.

Differenze nei trend termici sono maggiormente visibili in Fig. 27, dove si è confrontata l'evoluzione della temperatura in corrispondenza del nodo più esterno, per diverse percentuali di inclusioni. A fine analisi (10000sec) si può infatti notare una differenza termica di $\approx 6.5^{\circ}\text{C}$, passando da 286°C per un 1% di PCM a 279.5°C per 20% di PCM.

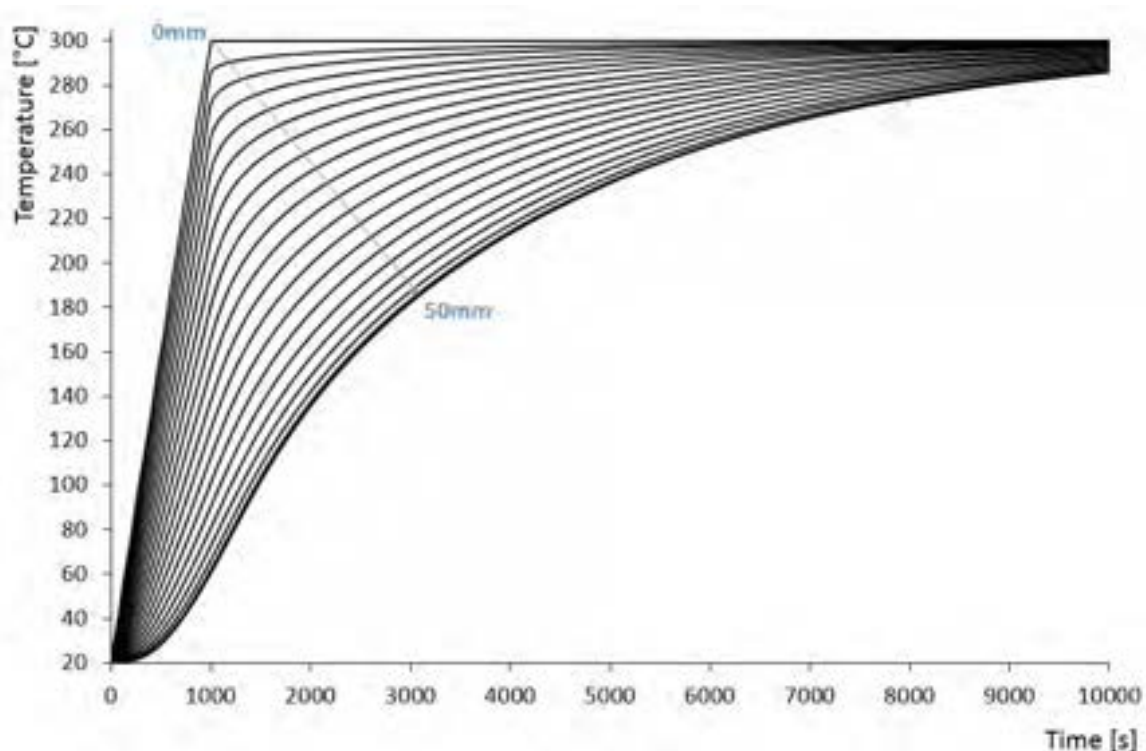


Fig. 22 Temperatura vs. Tempo (1%PCM).

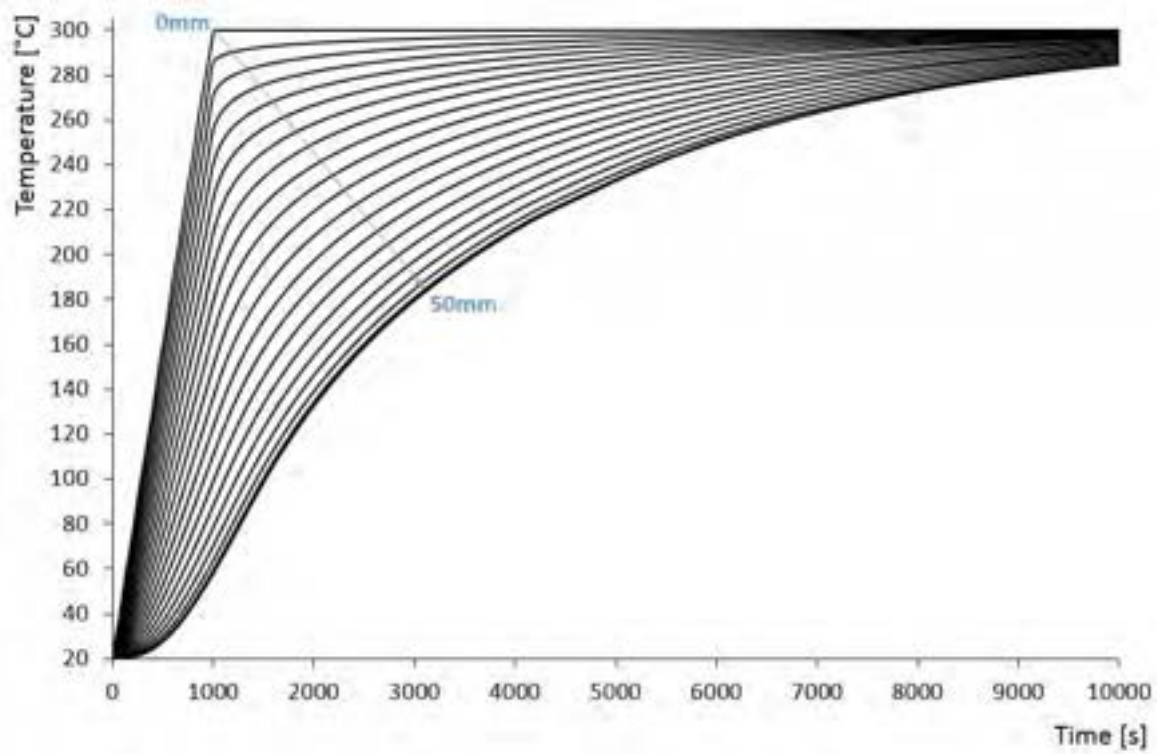


Fig. 23 Temperatura vs. Tempo (5%PCM).

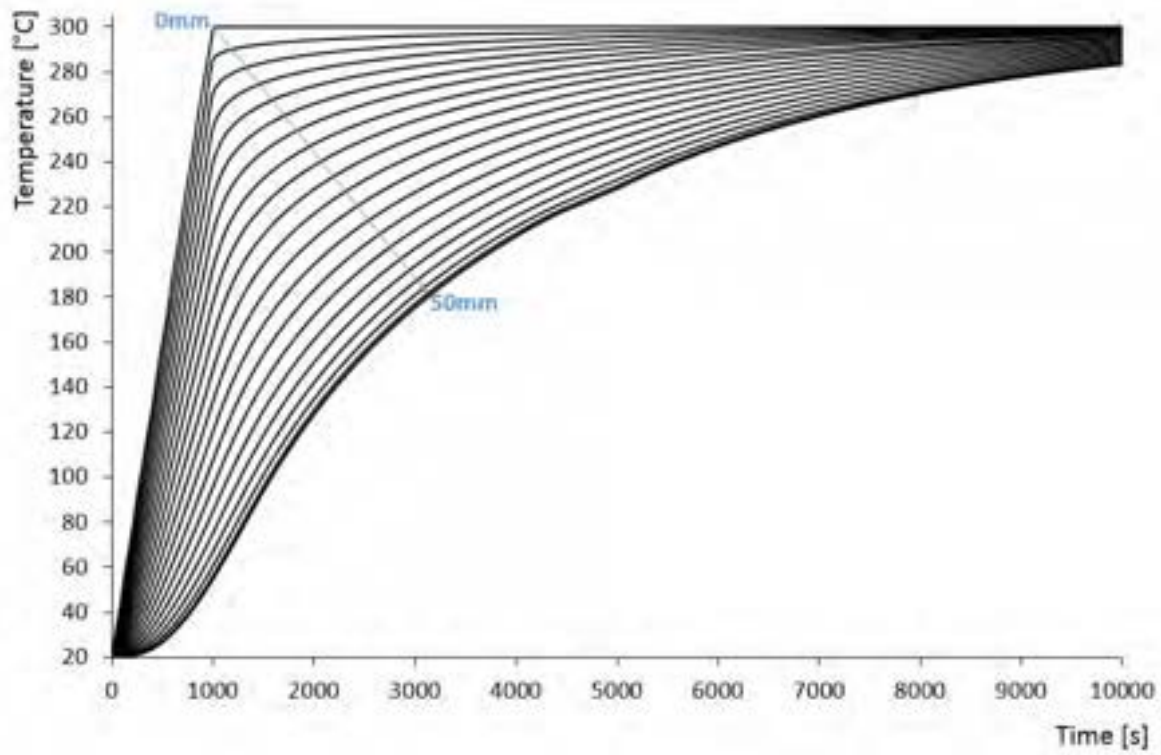


Fig. 24 Temperatura vs. Tempo (10%PCM).

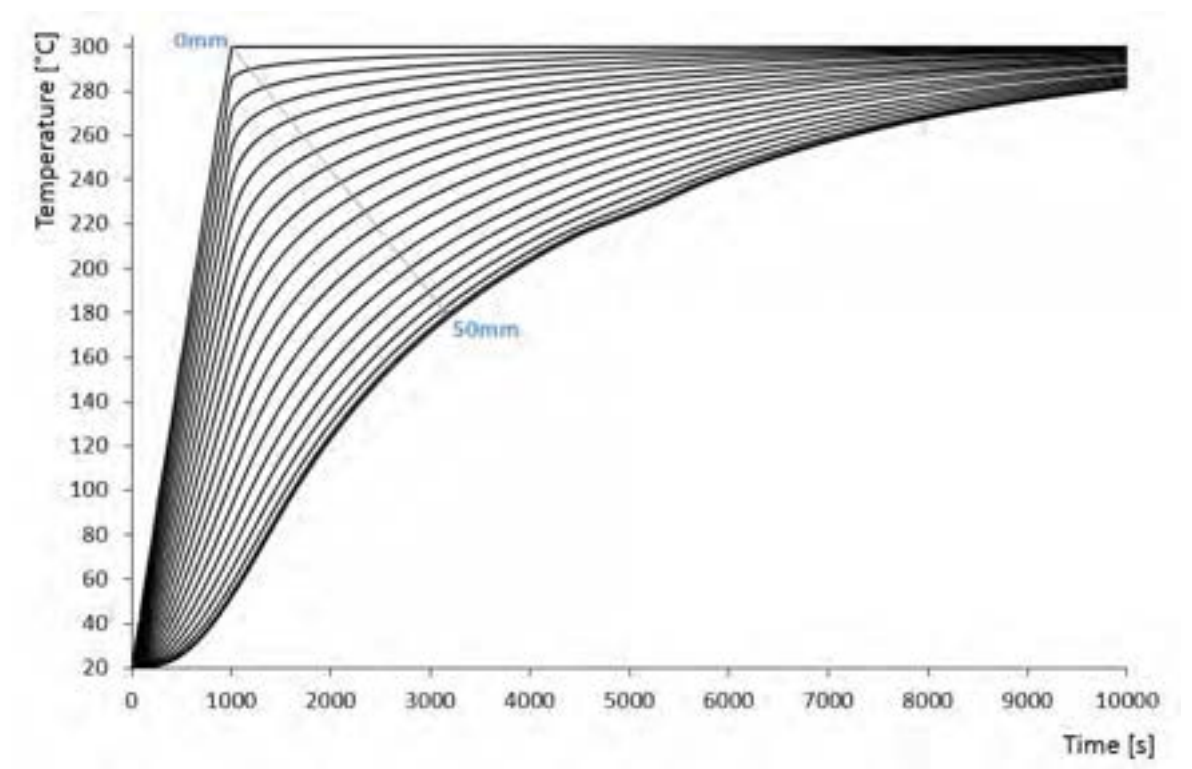


Fig. 25 Temperatura vs. Tempo (15%PCM).

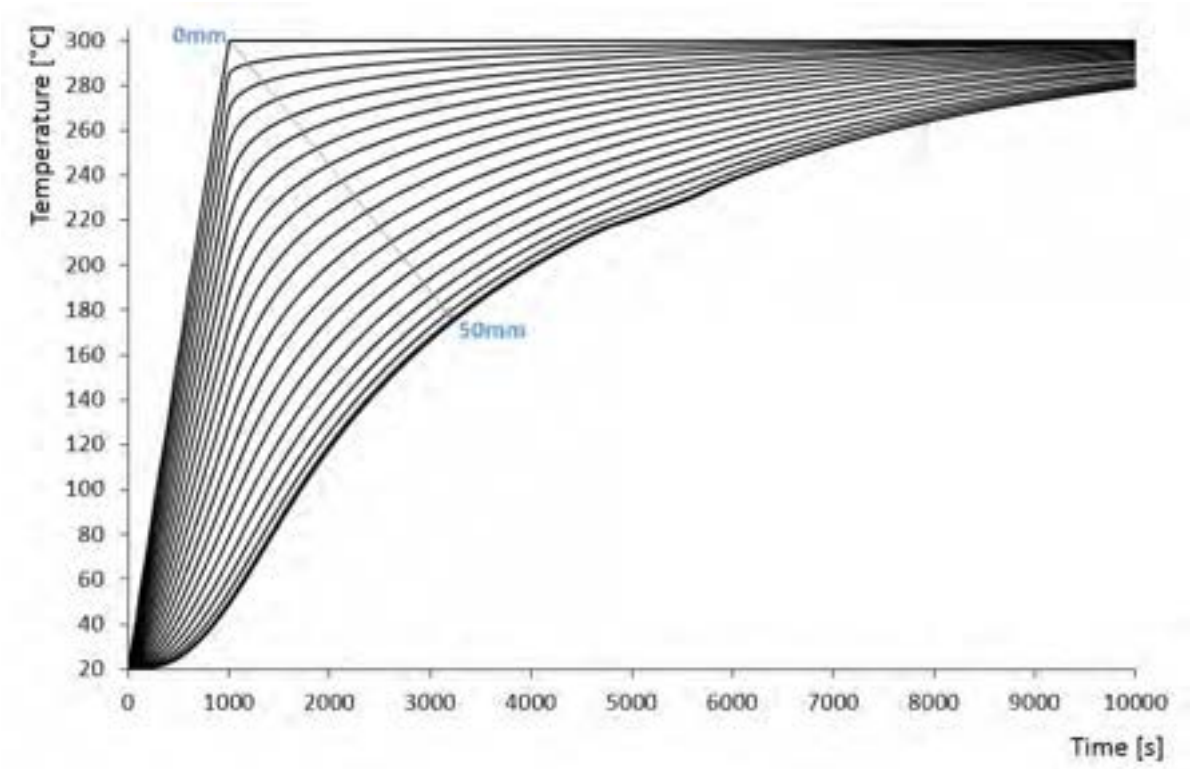


Fig. 26 Temperatura vs. Tempo (20%PCM).

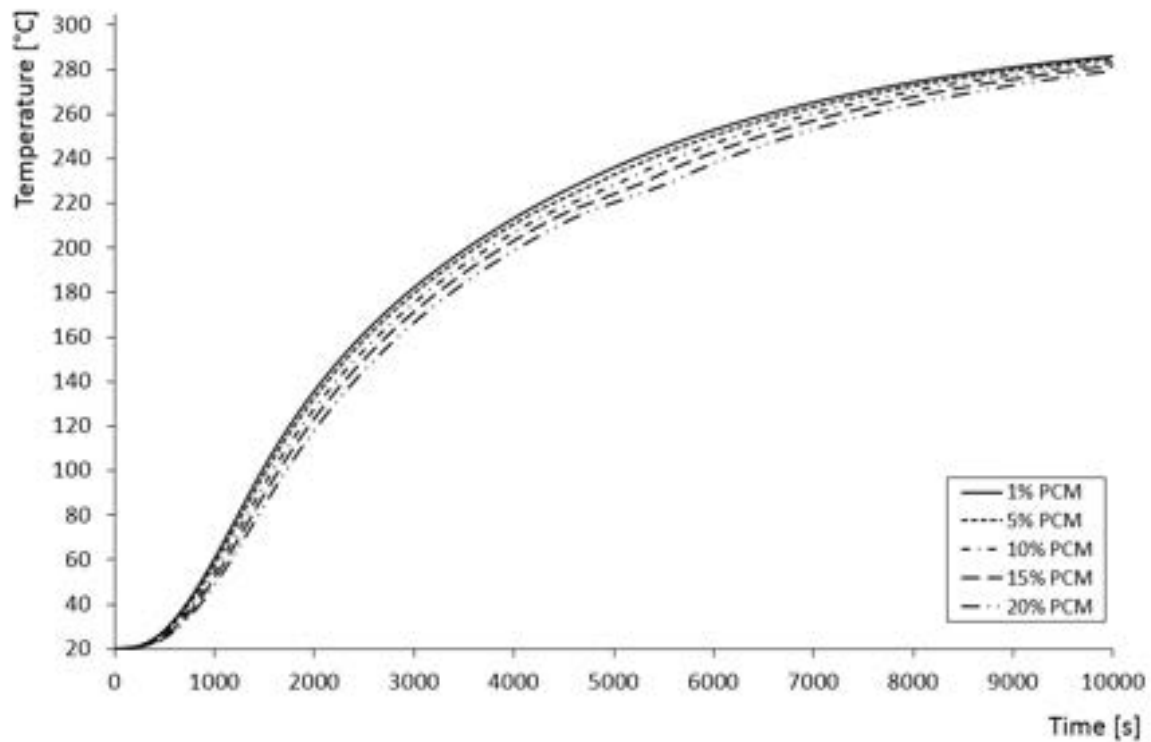


Fig. 27 Confronto Temperatura vs. Distanza per diverse concentrazioni di PCM.

Per completezza, nelle Fig. 28Fig. 32 si riporta l'andamento spaziale della temperatura a diversi step dell'analisi, per le medesime percentuali di inclusioni considerate precedentemente. L'evoluzione spaziale della temperatura in corrispondenza del nodo più esterno è plottata in Fig. 33, permettendo di cogliere con maggior chiarezza la riduzione termica ottenuta, incrementando il quantitativo di sali nel calcestruzzo.

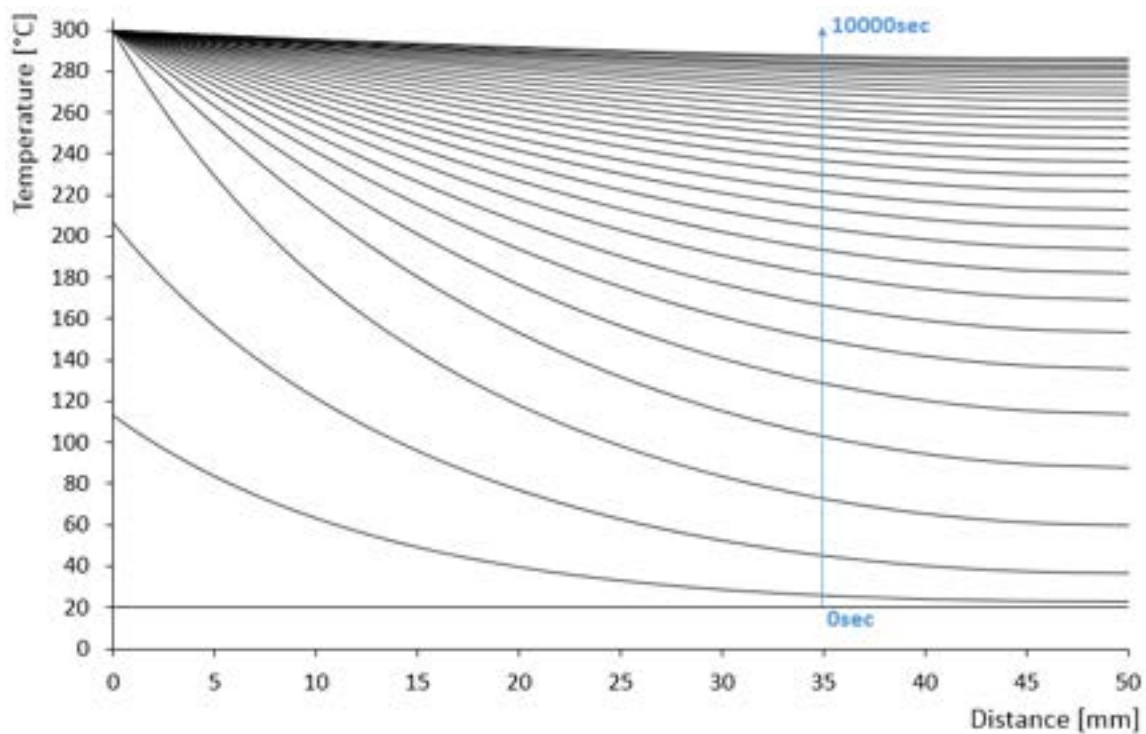


Fig. 28 Temperatura vs. Distanza (1%PCM).

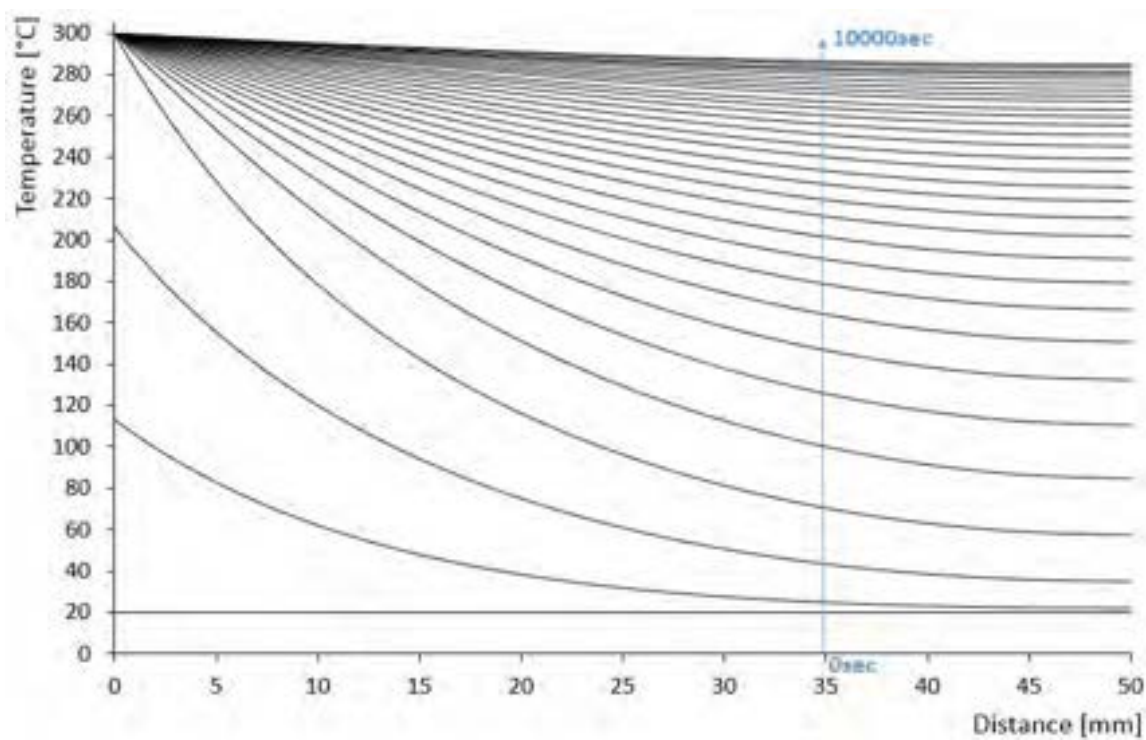


Fig. 29 Temperatura vs. Distanza (5%PCM).

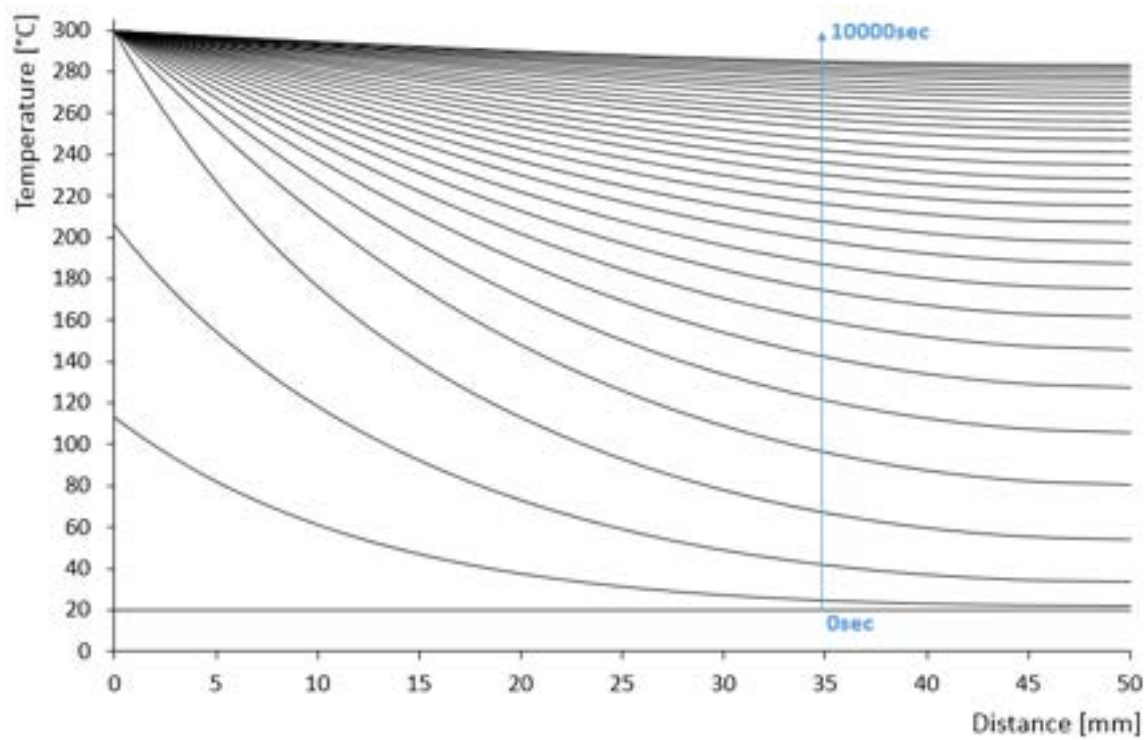


Fig. 30 Temperatura vs. Distanza (10%PCM).

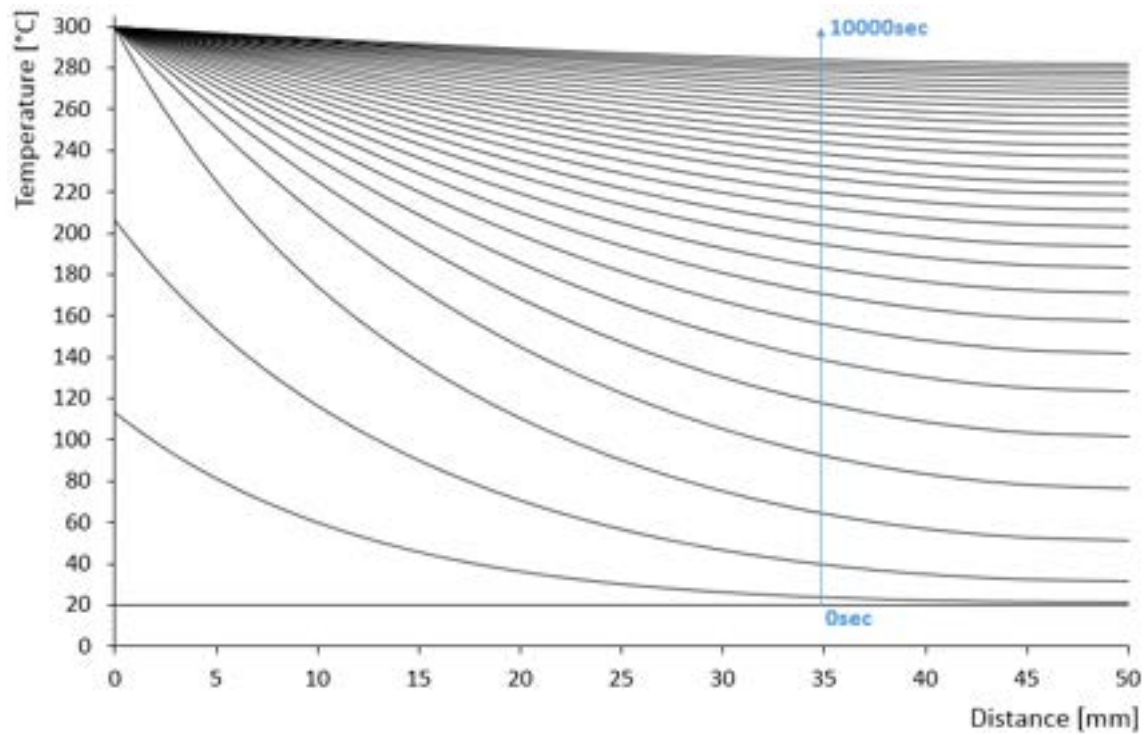


Fig. 31 Temperatura vs. Distanza (15%PCM).

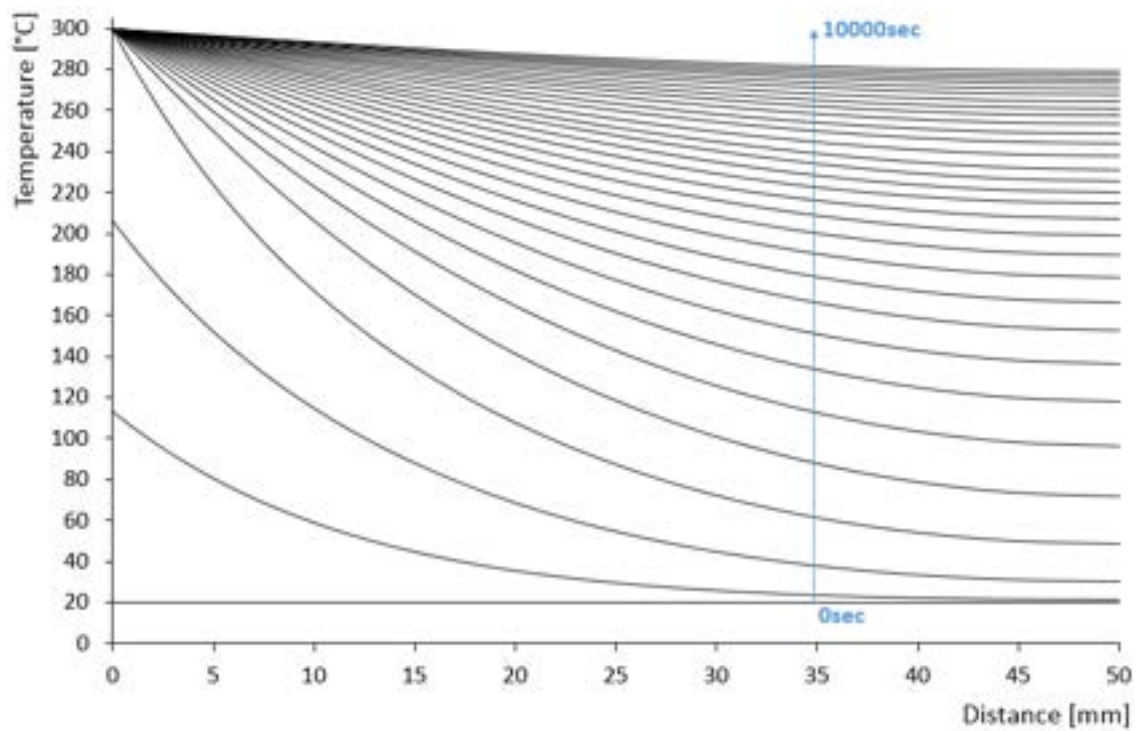


Fig. 32 Temperatura vs. Distanza (20%PCM).

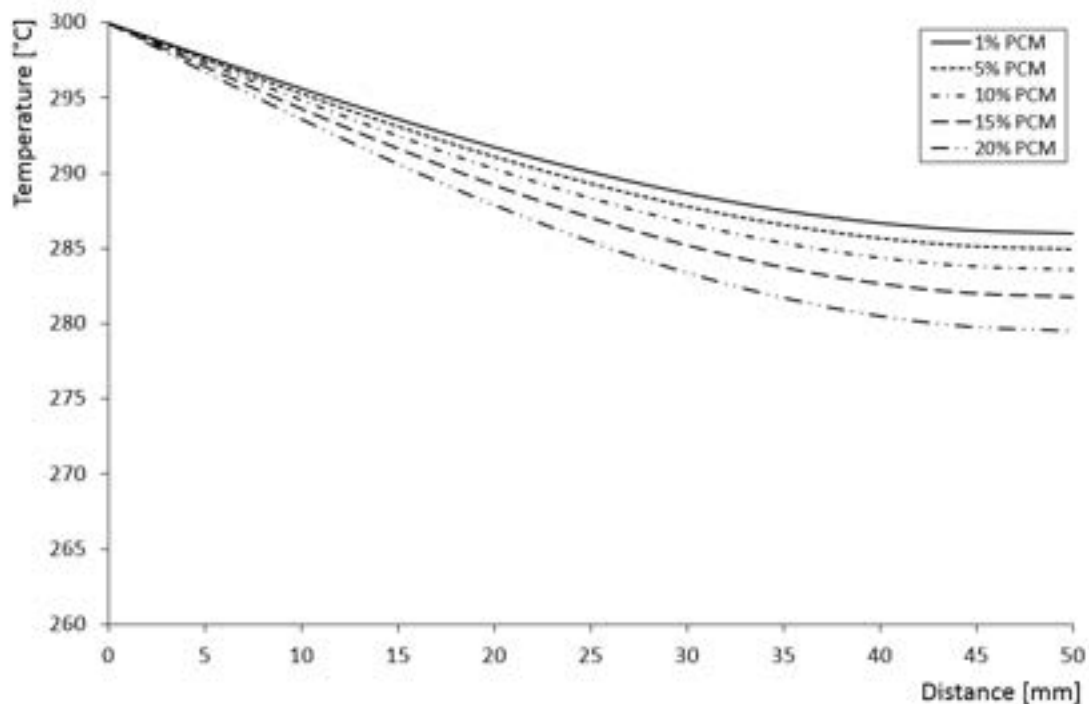


Fig. 33 Confronto Temperatura vs. Distanza per diverse concentrazioni di PCM.

Investigata la riduzione termica in funzione delle diverse concentrazioni di PCM, per un tempo di analisi pari a 10000sec, il passo successivo è stato quello di determinare, considerate le medesime differenti % di inclusioni, il tempo necessario per raggiungere i 300°C in corrispondenza del nodo più esterno dell'elemento di accumulo. In Fig. 34 si può notare come si impieghino circa 40min in più per raggiungere i 300°C se si ha il 20% di PCM nel mix design invece di un 1%, passando quindi da 319min a 356min. Viene inoltre proposta una curva di interpolazione che permette di determinare agevolmente il quantitativo di sali associato ad un tempo ottimale richiesto.

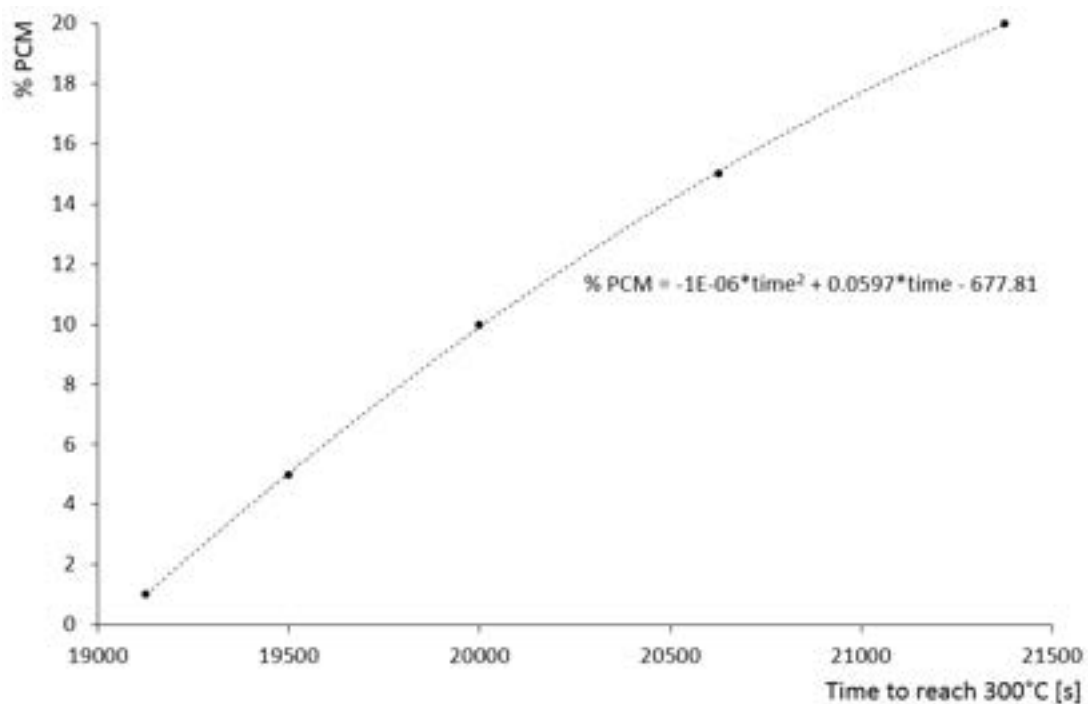


Fig. 34 Tempo necessario per raggiungere 300°C per diverse concentrazioni di PCM.

6 Valutazione del danneggiamento termo-meccanico mediante modellazione in mesoscala

Nel seguente paragrafo è stata investigata la riduzione delle prestazioni del calcestruzzo soggetto solo a riscaldamento, contenente inclusioni di PCM non spingenti sulla matrice. Al fine di evitare spinte idrostatiche sul materiale cementizio circostante, si assume un parziale riempimento delle sottili sfere di acciaio in modo tale da permettere al materiale di accumulo, durante il cambio di fase, di espandere all'interno delle sfere, occupandone lo spazio vuoto.

Per studiare il comportamento termo-meccanico del calcestruzzo includente il PCM si è adottato un approccio al mesoscala, tramite un modello tridimensionale igro-termo-meccanico agli elementi finiti, sviluppato presso l'Università di Padova [13, 14]. Il calcestruzzo è stato così rappresentato, non più come un materiale omogeneo, ma bensì esplicitamente come un mezzo eterogeneo, distinguendo nel sistema multifase il ruolo della pasta di cemento, degli aggregati grossolani, dell'ITZ (Interfacial Transition Zone, ossia uno strato sottile che circonda ogni inclusione, molto poroso e con resistenza inferiore rispetto alla matrice cementizia) e, nel nostro specifico caso, delle inclusioni di elementi a cambiamento di fase.

È stato considerato un volume rappresentativo del composito utilizzato per lo storage termico, che tiene conto delle effettive percentuali volumetriche delle inclusioni presenti (v. Fig. 35).

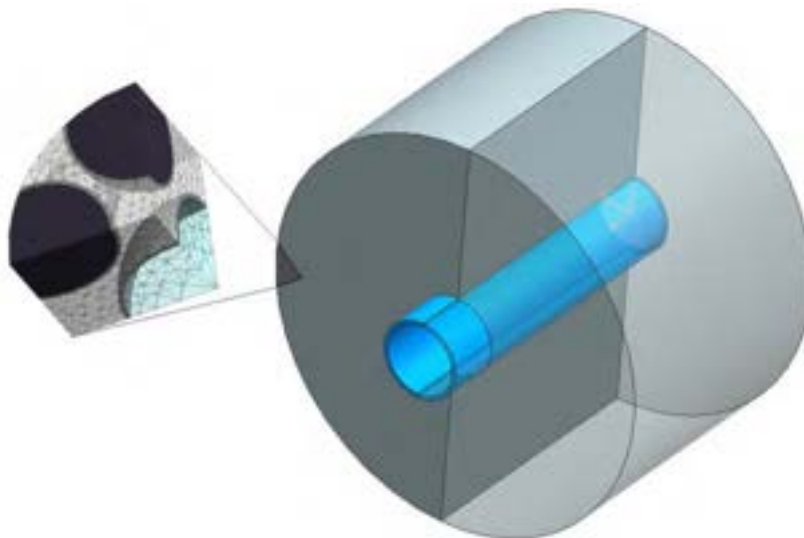


Fig. 35 Cella rappresentativa in mesoscala del TES.

Particolari della cella base adottata nelle analisi sono visibili in Fig. 36. È stata realizzata una cella cilindrica, di raggio pari ad 1cm, contiene al suo interno circa un 40% di aggregati grossolani di diametro medio uguale a 1.2cm, assunti di forma sferica al fine di eliminare ogni possibile concentrazione di tensione dovuta alle spigolosità presenti in quelli aventi forme irregolari, una sfera di PCM, di dimensione paragonabile agli aggregati stessi ed uno strato sottile di ITZ il cui spessore è strettamente correlato al diametro delle inclusioni (aggregati+PCM). La discretizzazione qui adottata è costituita da 1402 nodi e 6708 elementi tetraedrici lineari.

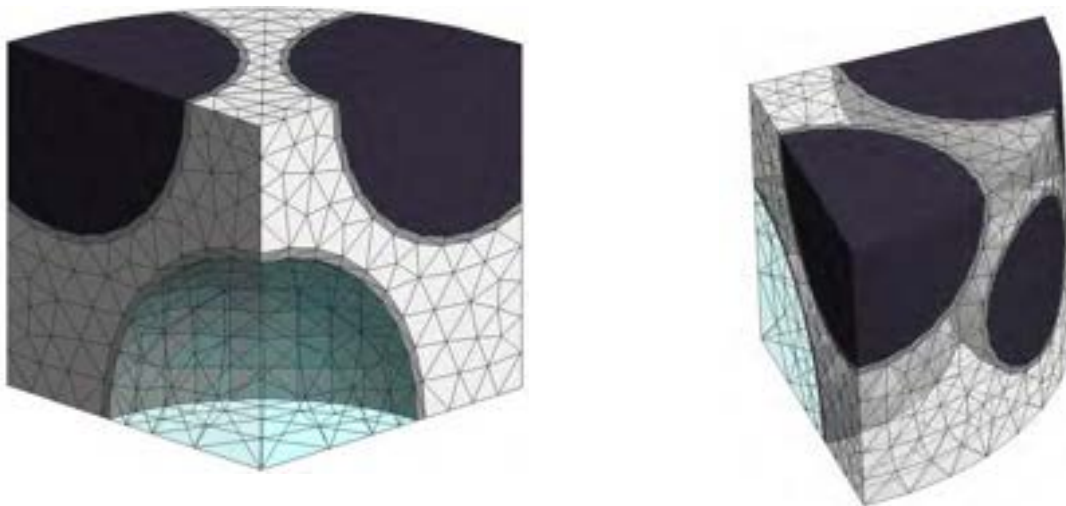


Fig. 36 Cella base al meso-scala, contenente aggregati grossolani, ITZ ed inclusioni di PCM (in azzurro, trasparenti poiché assunti meccanicamente come dei vuoti).

Le caratteristiche igro-termo-meccaniche delle diverse componenti sono state opportunamente assunte, basandosi su dati in letteratura [9-11] e precedenti lavori [13, 15] per la caratterizzazione del calcestruzzo, e su rapporti interni ENEA per il materiale a cambiamento di fase. Come detto in precedenza, dal punto di vista meccanico, il PCM viene assunto come un vuoto mentre pasta cementizia, ITZ e aggregati presentano un comportamento visco-elasto-danneggiato. Nello specifico il fenomeno di Creep obbedisce al modello B3 proposto da Bažant e Baweja [16], invece il danno alla legge di Mazars con la correzione non locale [17, 18]. Nelle analisi performate, si è assunto che il provino fosse interamente soggetto alla medesima rampa termica lineare, che parte da una temperatura ambiente pari a 20°C, arriva a 300°C in 1000sec e si mantiene poi costante.

Una rappresentazione mesoscopica del calcestruzzo permetterà così di determinare effetti di iperstaticità interna dovuti a diverse caratteristiche delle singole fasi, che sono causa di concentrazioni di deformazioni e tensioni durante il processo di riscaldamento del materiale e che possono portare ad un danno di tipo meccanico. Tali concentrazioni non sono visibili mediante l'utilizzo di modello in macroscale.

Le analisi numeriche hanno così permesso di indagare l'effetto del materiale a cambiamento di fase sulla resistenza della cella studio, riportata in Fig. 36, riscaldata come detto in precedenza. Per una maggiore comprensione i risultati ottenuti sono stati confrontati con una medesima cella, priva di inclusioni di PCM.

Il danno meccanico a 300°C per le due celle è riportato in Fig. 37; dalla mappa ottenuta si può notare come la presenza di una sfera di materiale a cambiamento di fase comporti un piccolo incremento di danno, rispetto ad una cella che ne è priva.

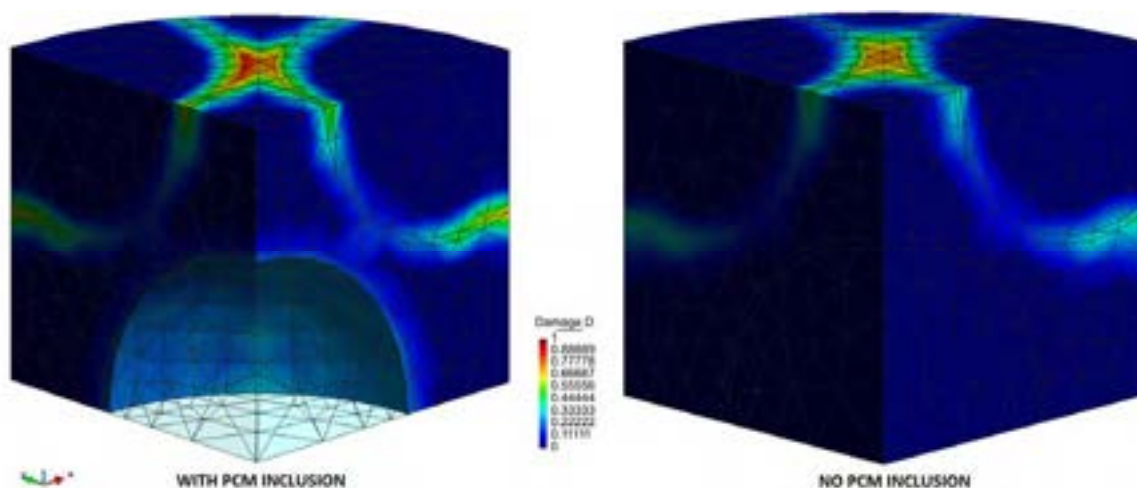


Fig. 37 Danno a 300°C per una cella base contenente o meno l'inclusione di PCM.

Da queste analisi preliminari si può evincere come una variazione di rigidità data dall'inclusione di PCM (non spingente) non alteri notevolmente l'entità e l'andamento del danno, se si considera solo una storia di carico termico.

La lieve differenza può esser maggiormente colta confrontando l'evoluzione di un danno medio sulle due celle (v. Fig. 38); la cella contenente il PCM raggiunge infatti quasi un 16% di danno a fine analisi, incrementando così solo di un 1% rispetto a quanto ottenuto in assenza di sali.

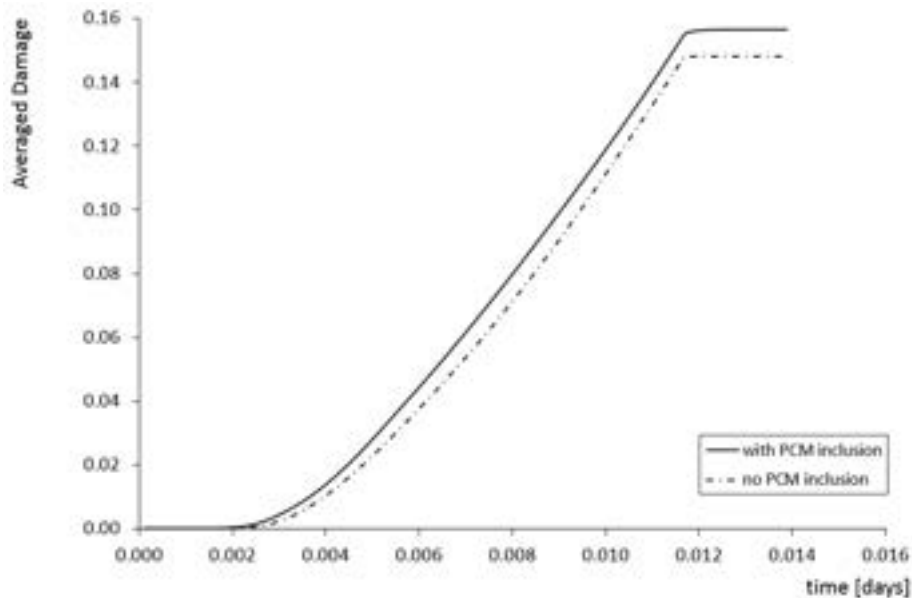


Fig. 38 Evoluzione temporale del danno medio.

Per danno medio si intende la media pesata del parametro di danno, dove il peso è il volume del punto di integrazione afferente del modello numerico, rispetto al volume totale della mesh.

Si può notare come, a causa dell'iperstaticità interne date dalle inclusioni, nella cella di riferimento studiata, il danneggiamento si inneschi ad una temperatura di circa 80°C per entrambi i modelli e cresca quasi linearmente durante l'evoluzione termica mantenendo una differenza di risultati tra i due pari all'1% a favore del calcestruzzo privo di materiale a cambiamento di fase (v. Fig. 39).

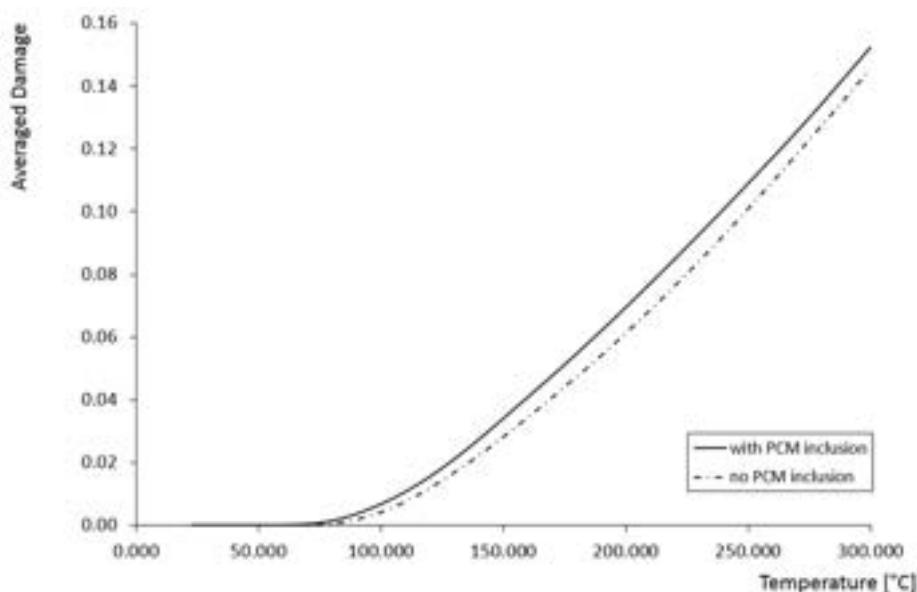


Fig. 39 Andamento del danno medio in funzione della temperatura.

Si è iniziato ad indagare numericamente anche il comportamento globale del TES in mesoscala. È stata presa in considerazione una sezione dell'elemento di accumulo di spessore pari a 25mm, considerando una percentuale di aggregati nel mix design pari al 40%, con un diametro medio di 12mm (v. Fig. 40).

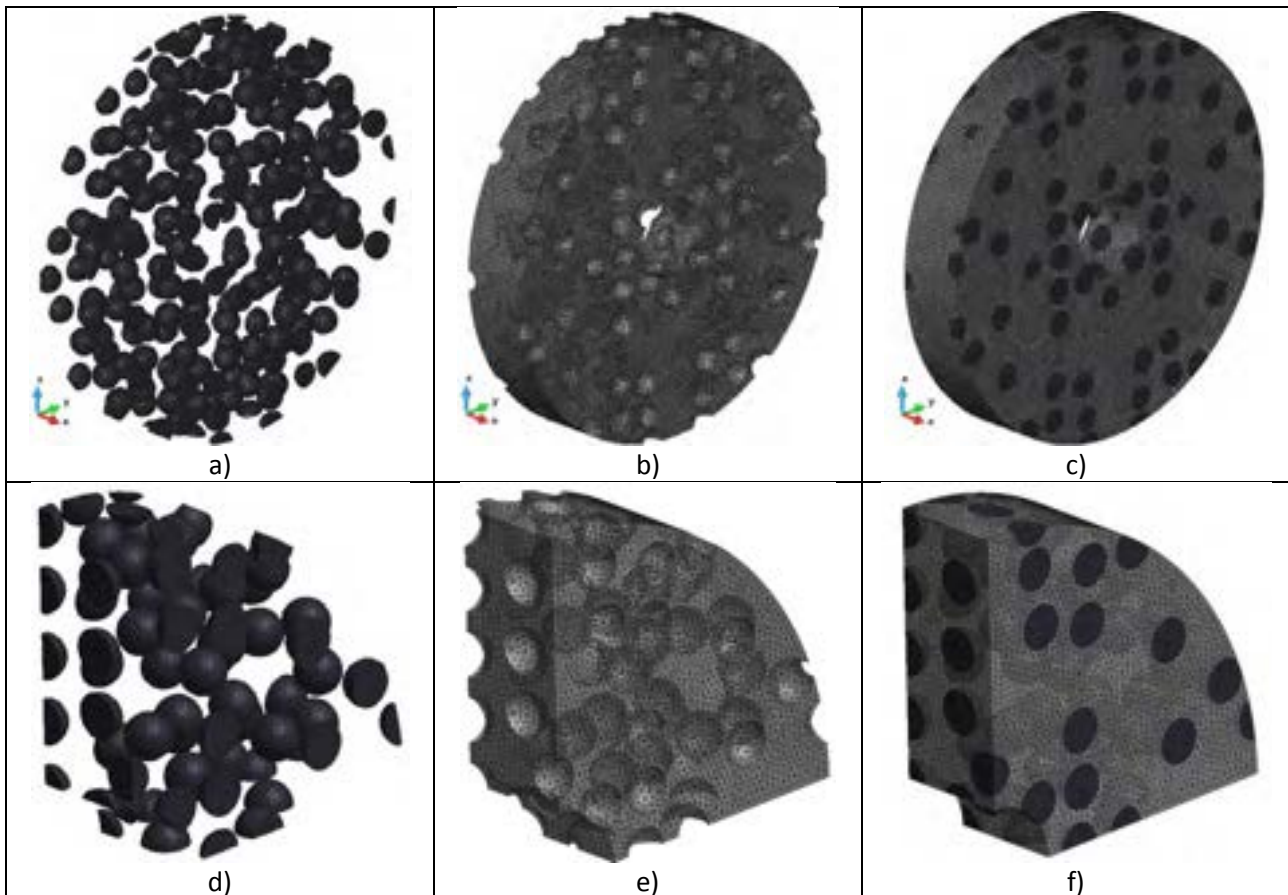


Fig. 40 distribuzione degli aggregati a, d); pasta cementizia b, e); modello in mesoscala completo c, f).

Modelli di queste dimensioni, che esplicitano i singoli componenti del calcestruzzo, hanno lo scopo di capire le interferenze globali degli aggregati in termini termo-igro-meccanici durante il funzionamento del TES. È stato realizzato un modello con 48402 nodi, 269949 elementi tetraedrici con funzioni di forma lineari a quattro punti di integrazione. Una temperatura costante di 300°C è stata applicata a tutto il volume, ipotizzando la condizione di massimo riscaldamento dell'elemento di accumulo.

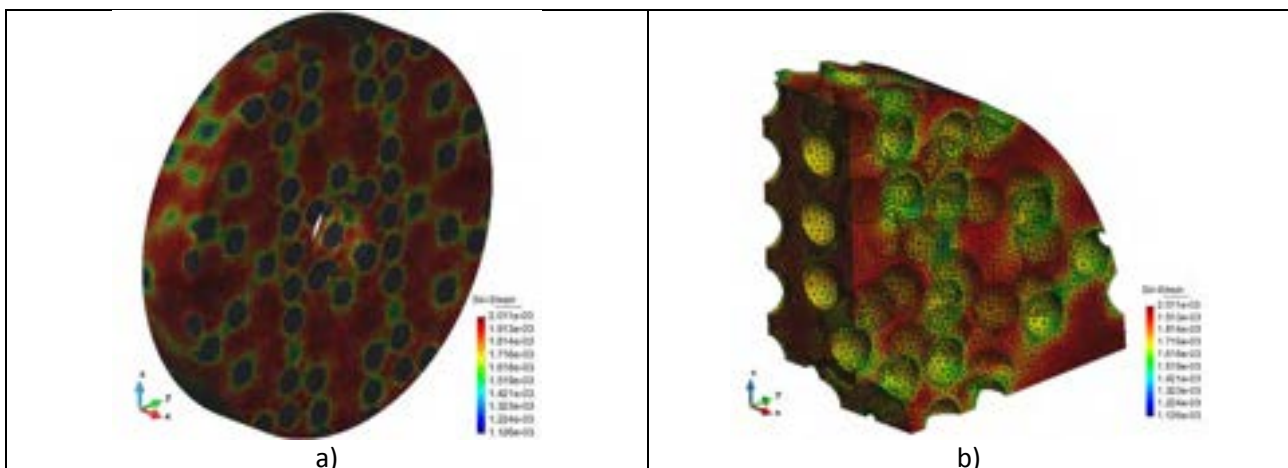


Fig. 41 Contour delle deformazioni principali ϵ_{33} nel modello globale a); andamento delle ϵ_{33} nella sola pasta cementizia b).

In Fig. 41 è possibile notare come la presenza degli inerti comporti deformazioni (deformazioni principali ϵ_{33}) non uniformi, con concentrazioni attorno agli aggregati che generano accumuli di tensioni dovuti ad effetti di iperstaticità interni causati dai diversi moduli elastici dei componenti e dalle diverse caratteristiche termiche degli aggregati rispetto alla pasta cementizia.

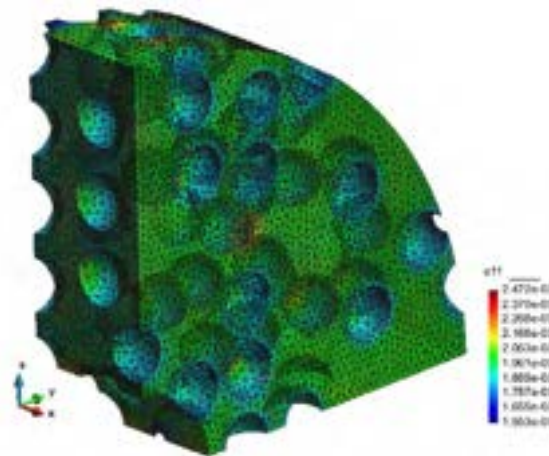


Fig. 42 Deformazione assiale.

Analogamente alle deformazioni principali, è possibile notare in Fig. 42 che, anche se assialmente il TES è stato pensato libero di espandersi per effetti termici, la presenza di aggregati comporta deformazioni non uniformi nella pasta cementizia con stati tensionali non nulli.

7 Conclusioni

Il presente report ha avuto lo scopo di investigare in via preliminare il comportamento di materiali compositi alternativi ad alta capacità termica, da impiegare nei sistemi TES nelle centrali solari. Nello specifico sono stati considerati storage termici solidi a matrice cementizia con inclusioni di materiali a cambiamento di fase atti ad incrementare l'accumulo termico durante il funzionamento dell'impianto.

In letteratura sono presenti diversi materiali a cambiamento di fase impiegabili per tali scopi; in particolare in questo studio, è stato indagato un PCM di tipo inorganico, quali sali fusi, già impiegati come fluido termovettore nell'impianto test sviluppato da ENEA. Questa tipologia di sali hanno il vantaggio di avere un'elevata capacità termica, durante il cambiamento di fase, ma per contro presentano elevate deformazioni volumetriche non compatibili con la matrice solida. Per questo motivo si è ipotizzato di inserire questa tipologia di materiali nel mix design del calcestruzzo attraverso dei rivestimenti (capsule) in acciaio, realizzati preventivamente ed inseriti durante la miscelazione del calcestruzzo fresco. Questa soluzione permette di ridurre e/o eliminare l'effetto della deformazione termica del sale, riempiendo parzialmente le capsule; essendo l'espansione termica dell'acciaio di pari entità con l'espansione del calcestruzzo. Le capsule sono state assunte sufficientemente sottili da non avere effetti strutturali; meccanicamente quindi queste inclusioni sono state trattate come vuoti all'interno della pasta cementizia riducendo il rapporto aggregato/cemento e di fatto il costipamento degli inerti della matrice solida. Per questo motivo sono state eseguite analisi a freddo (temperatura ambiente) e a caldo mediante modelli ad elementi finiti per valutare la variazione di prestazione del TES al variare della percentuale di PCM presente. Da queste valutazioni preliminari si è potuto vedere come la presenza di inclusioni comporti una riduzione di resistenza meccanica crescente al variare della % di PCM, fino ad un massimo di circa il 14%, considerando un 10% di materiale a cambiamento di fase. Lo stesso materiale soggetto alla sola azione termica presenta un'ulteriore variazione di resistenza dovuta agli effetti iperstatici dati dall'eterogeneità del materiale. Considerando che i sistemi TES generalmente non hanno funzioni strutturali, se non quelli atti a sostenere il proprio peso, riduzioni di resistenza di questa entità dovrebbero garantirne comunque la

funzionalità. Eventuali macro fessurazioni che potrebbero ridurre l'efficacia di accumulo del sistema non sono state valutate.

La variazione della capacità termica del materiale composito è stata esaminata grazie allo sviluppo di un codice ad elementi finiti HT, in grado di risolvere le problematiche non lineari che questa tipologia di materiali presenta, durante il processo di riscaldamento. Il codice considera una matrice costitutiva omogeneizzata, ipotizzando una distribuzione uniforme delle inclusioni all'interno della matrice cementizia, mediandone tutte le caratteristiche igrotermiche.

Una storia termica compatibile con le fasi di riscaldamento adottate nell'impianto test è stata applicata, raggiungendo una temperatura massima di esercizio pari a 300°C in 1000 secondi. È stata inoltre proposta una curva di interpolazione che permette di determinare il quantitativo di sali associato ad un tempo ottimale di riscaldamento richiesto.

Concludendo, la presente attività di ricerca ha dimostrato la possibilità di poter impiegare PCM inorganici per incrementare l'accumulo termico nei sistemi TES, oppure di ridurre il volume dello storage solido a parità di capacità termica (impiegando un calcestruzzo ordinario).

Questa attività di ricerca dovrebbe quindi proseguire affrontando i seguenti temi:

- una migliore caratterizzazione delle capsule andando a valutarne la fattibilità realizzativa;
- valutare gli effetti di questi materiali compositi per temperature di esercizio superiori ai 300°C;
- indagare il comportamento termico del TES se fessurato;
- investigare la riduzione di prestazione a causa degli effetti di fatica prodotti durante i cicli termici dell'impianto;
- problematiche di contatto tra TES e il tubo ricevitore, immerso nella matrice.

8 Riferimenti bibliografici

1. E. John, M. Hale, P. Selvam, "Concrete as a thermal energy storage medium for thermocline solar energy storage systems", *Solar Energy*, 96, (2013), pp. 194-204.
2. D. Laing, W. Steinmann, R. Tamme, C. Richter, "Solid media thermal storage for parabolic trough power plants", *Solar Energy*, 80, (2006), pp. 1283-1289.
3. Tung-Chai Ling, Chi-Sun Poon, "Use of phase change materials for thermal energy storage in concrete", *An overview Construction and Building Materials*, 46, (2013), pp. 55-62.
4. M. Hungera, A.G. Entropa, I. Mandilarasb, H.J.H. Brouwersa, M. Fountib, "The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated Phase Change Materials", *Cement and Concrete Composites*, 31(10), (2009), pp. 731-743.
5. Sharma A, Tyagi VV, Chen CR, Buddhi D. "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications", *Renew Sust Energy Rev*, 13(2), (2009), pp. 318-45.
6. G. Mazzucco, V. A. Salomoni, C. Majorana, "Mesoscale modelling of concrete material with polypropylene fibres inclusion under high temperature", *WCCM XI 11th World Congress on Computational Mechanics*, 20-25 July, Barcelona, Spain, (2014).
7. Z. P. Bazant, L. J. Najjar, "Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete", *Materiaux at construction*, vol. 5(25), (1972), pp 3-20.
8. R.W. Lewis, B.A. Schrefler, "The finite element method in the static and dynamic deformation and consolidation of porous media", *John Wiley*, (1998).
9. Z. P. Bazant, M. F. Kaplan, "Concrete at High Temperature", (1996), *Burnt Mill, Longman*.
10. A.M. Neville, "Properties of concrete", (1963), *London, Pitman*.
11. UNI EN 1992-1-2, "Eurocodice 2 - Progettazione delle strutture di calcestruzzo - Parte 1-2: Regole generali- Progettazione strutturale contro l'incendio", (2005).

12. Z. Grdić, G. Topličić-Ćurčić, N. Stojić, "Concrete aggregate and cement mass content effects on compressive strength", *Facta universitatis-series: Architecture and Civil Engineering*, 8(4), pp. 413-423, (2010).
13. G. Xotta, V.A. Salomoni, C.E. Majorana, "Thermo-hygro-mechanical meso-scale analysis of concrete as a viscoelastic-damaged material", *Engineering Computations*, 30(5), pp. 728-750, (2013).
14. V.A. Salomoni, C.E. Majorana, G. Mazzucco, G. Xotta, G.A. Khoury, "*Multiscale modelling of concrete as a fully coupled porous medium*", in Sentowski, J.T. (Ed.), *Concrete Materials: Properties, Performance and Applications*, Chapter 3, NOVA Science Publishers, New York, NY, pp. 171-231, (2009).
15. G. Mazzucco, C. Majorana, V. Salomoni, G. Xotta, "Aggregate Behaviour in Concrete Materials Under High Temperature Conditions", 3rd International Workshop on Concrete Spalling due to Fire Exposure, 25-27 September, Paris, France, 2013.
16. Z.P. Bažant, S. Baweja, "Creep and shrinkage prediction model for analysis and design of concrete structures: Model B3", in Adam Neville Symposium: Creep and Shrinkage – Structural Design Effects, ACI SP – 194, pp. 1-83, (2000).
17. J. Mazars, G. Pijaudier-Cabot, "Continuum damage theory – application to concrete", *Journal of Engineering Mechanics*, Vol. 115, No. 2, pp. 345-365, (1989).
18. G. Pijaudier-Cabot, Z.P. Bazant, "Nonlocal damage theory", *J. Engrg. Mech. ASCE*, Vol. 113, pp. 1512-1533, (1987).

9 Abbreviazioni ed acronimi

CSP	Concentrated Solar Power
FEM	Finite element model
ITZ	Interfacial transition zone
LCOE	Levelized Cost Of Energy
HT	Hygrothermic
PCM	Phase Change Material
TES	Thermal Energy Storage

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

The Department Civil, Environmental and Architectural Engineering (DICEA, ex-DCT) of the University of Padova, born in 1996 from three institutes, Structural Mechanics and Engineering, Roads and Transportation Engineering, Topography, carries on the tradition of the ancient Royal School of Application for Engineers, founded in 1876 and has its origins from the technical-scientific investigations of the Paduan scientists of the eighteenth century.

The general objectives of the research of the DCT involve different sectors of the Solid and Material Mechanics, Structural Mechanics, Biomechanics and the disciplines of the transport and road sectors. However, the Department of Structural and Transportation Engineering is distinguished in the national and international context in view of the research developed in the Computational Mechanics field, with particular reference to the field of Mechanics of saturated and partially saturated porous materials.

The following Laboratories are annexed to the Department: the Scientific Computing Laboratory, the Transportation Laboratory, the Laboratory for Structural Material Testing and the Road Materials Laboratory. Particularly, the scientific computing laboratory is devoted to the High Performance Scientific Computing and Computer Simulation of structures and materials.

The Department is involved in the Doctorate School of Engineering Faculty at Padua University, named Doctorate of Civil and Environmental Engineering Science, as well as in the Doctorate of Biomechanics. It has been also involved in research doctorates, in consortium with other Universities, such as the University of Trento and the University of Trieste.

More than 40 courses are offered at the Department, among which Solid Mechanics, Structural Mechanics, Structural Dynamics, Theory and Design of Bridges.

The Research Unit of Padua has acquired in the last years a wide experience concentrated on the elaboration of the following activities:

- a) Definition of innovative mathematical-numerical models to simulate, in two- and three-dimensions, normal/high strength/performance concretes as well as cemented materials subjected to a variety of actions. Among these, mechanical actions in static and dynamic fields, including thermal loads, with specific reference to fire.
- b) Formulation of constitutive models and computational algorithms in plasticity, damage, viscosity and fracture of normal as well as HPC and HS concretes. The formulations are general and are based on the thermodynamics of irreversible processes, in order to describe the behaviour of materials which undergo plastic deformations and degradation of the constitutive properties up to the fracture - description of the nucleation, coalescence and fracture propagation – development. The behaviour in compression and tension, shear band localization of the deformation and transition to from plastic/damage behaviour to fracture are taken into account.
- c) Development of new three-dimensional numerical models (by extension and enrichment of the already available two- and three- dimensional ones), able to describe the phenomena occurring in normal and high performance concretes and in cemented materials subjected to different aggressions. Setting of the phenomenological and mechanistic versions of the adopted models.
- d) Validation and calibration of the FE models. The models validation and calibration is carried out by means of experiments carried out both in well known European laboratories, whose results are known to the proponents from reports and published papers, and through international collaborations developed within previous projects.