



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA  
"TOR VERGATA"**

FACOLTA' DI INGEGNERIA  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA

DOTTORATO DI RICERCA IN  
INGEGNERIA DELL'ENERGIA E AMBIENTE

XXI CICLO

"Proprietà termofisiche dei mezzi porosi a temperatura ambiente e alta: conduttività termica di alimenti, resistenza termica di contatto ad alta temperatura e diffusività termica su componenti delle celle a combustibile".

Ing. Gianluigi Bovesecchi

A.A. 2008/2009

Tutor: Prof. Paolo Coppa

# Indice

---

Indice.....	I
Introduzione.....	IV
Capitolo 1: Trasmissione del calore per conduzione.....	1
Capitolo 2: Modelli analitici.....	9
2.1. Probe method.....	9
2.1.1. Line heat source method.....	9
2.1.2. Probe method.....	11
2.2. Hot strip method.....	14
2.2.1. Modello proposto da Gustafsson.....	14
2.2.2. Nuovo modello sviluppato.....	18
2.3. Flash method.....	24
2.3.1. Modello fisico e interpretazione matematica.....	24
2.3.2. Analisi del flash.....	27
2.3.2.1. Andamento a $\delta$ di Dirac.....	28
2.3.2.2. Andamento a onda quadra.....	28
Capitolo 3: Apparato sperimentale.....	32
3.1. Probe method.....	32
3.2. Hot strip method.....	38
3.3. Flash method.....	42

Capitolo 4: Conduttività termica degli alimenti durante il processo di congelamento.....	46
4.1. Scelta del materiale.....	47
4.2. Procedura di misura.....	48
4.3. Risultati.....	50
4.4. Analisi dell'incertezza.....	55
4.4.1. Incertezza di tipo A.....	55
4.4.2. Incertezza sul modello.....	60
Capitolo 5: Misure di conduttività termica e di diffusività termica ad alta temperatura.....	64
5.1. Procedura di misura.....	64
5.2. Risultati.....	65
5.3. Analisi dell'incertezza.....	69
Capitolo 6: Misure di di materiali per celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC).....	71
6.1. Procedura di misura.....	71
6.2. Risultati.....	72
6.3. Analisi dell'incertezza.....	75
6.3.1. Incertezza di misura.....	75
6.3.2. Incertezza sul modello.....	76
Conclusioni.....	79
Allegato 1: Pendenza della retta di regressione e analisi dei Residui.....	84
Allegato 2: Misure di dilatazione volumica.....	100
A2.1. Set-up sperimentale.....	100
A2.2. Risultati.....	106
Allegato 3: Taratura e test della sonda.....	110
A3.1. Teoria della taratura.....	111
A3.2. Set-up sperimentale.....	112
A3.3. Taratura della termocoppia.....	114
A3.4. Taratura della termoresistenza.....	117
A3.5. Test della sonda.....	121

Allegato 4: Progettazione e realizzazione riscaldatore per alta temperatura.....	123
A4.1. Progettazione del riscaldatore.....	123
A4.2. Progettazione del porta campione.....	131
Allegato 5: Correzione dei dati sperimentali del flah method.....	134
Allegato 6: Andamenti delle misure con flah method.....	137
Allegato 7: Misura con D.S.C.....	148
Bibliografia.....	153

# Introduzione

---

Lo studio della trasmissione del calore presenta un notevole interesse sia dal punto di vista scientifico che da quello tecnico-applicativo, in quanto consente di realizzare sia scambi termici efficienti, sia efficaci isolamenti.

Lo scambio di calore è governato, in tutti e tre i fenomeni attraverso cui esso può avvenire (conduzione, convezione ed irraggiamento), dalle proprietà termofisiche dei materiali coinvolti nello scambio stesso. La conoscenza di queste proprietà rappresenta, quindi, un elemento fondamentale sia per lo studio dei fenomeni termici, sia per la progettazione di dispositivi tecnici.

Le proprietà dei materiali più studiate, data la loro notevole influenza sulla trasmissione del calore per conduzione, sono la *conduttività termica*  $\lambda$ , la *diffusività termica*  $\alpha$  ed il *calore specifico*  $c_p$ . Di queste, la conduttività termica è fondamentale per descrivere il comportamento in regime stazionario mentre la diffusività termica è fondamentale per descrivere il comportamento in regime transitorio.

Nel presente lavoro verranno descritte le attività svolte durante il dottorato di ricerca in ingegneria dell'energia e ambiente nella misura delle proprietà termofisiche (principalmente  $\alpha$  e  $\lambda$ ) dei mezzi porosi ad alta e bassa temperatura. Tali attività possono essere suddivise nel modo seguente:

1. misura di conduttività termica e sua dipendenza dalla temperatura durante il processo di congelamento degli alimenti;
2. misura contemporanea di conduttività termica, diffusività termica e resistenza termica di contatto ad alta temperatura su mezzi porosi;
3. misura della diffusività termica di materiali per celle a combustibili a ossidi solidi (SOFC).

Il vantaggio derivante dallo studio del comportamento dei materiali in funzione della temperatura sta nella possibilità di effettuare un'analisi più accurata dei flussi termici così da migliorare i metodi di isolamento eventualmente necessari per raggiungere determinati obiettivi progettuali.

Ad esempio, nello studio del comportamento degli alimenti durante il riscaldamento (cottura) o raffreddamento (conservazione), la determinazione corretta di tali proprietà consente di valutare i parametri di trattamento ottimali, al fine di ottimizzare il consumo energetico durante i trattamenti stessi e, allo stesso tempo, di mantenere il più possibile inalterate le proprietà nutrizionali del prodotto.

Gli alimenti sono generalmente costituiti per la maggior parte da acqua, in percentuale variabile tra il 70% e il 95%. Quindi, durante il congelamento, la struttura microcristallina del ghiaccio (struttura a sua volta dipendente dalla velocità del processo di surgelamento), che si viene a formare all'interno del cibo stesso, influenza in maniera evidente da un lato la conduttività termica del cibo, e dall'altro i valori nutrizionali e di sicurezza alimentare dell'alimento.

Infatti, durante il congelamento lento si formano cristalli di ghiaccio di dimensioni superiori e forma più allungata che tendono a rompere facilmente le pareti cellulari e rilasciare così acqua, sali minerali e altri componenti nutrizionali durante il successivo scongelamento [1].

Tale depauperamento della natura dell'alimento produce anche una maggiore sensibilità agli attacchi di microrganismi (batteri e muffe), e quindi una maggiore deteriorabilità dell'alimento stesso.

Un'altra applicazione molto interessante dello studio delle proprietà termofisiche riguarda i materiali costituenti le celle a combustibile (*fuel cell*). Le *fuel cell* sono oggetto di uno studio attento in quanto presentano numerosi vantaggi nella conversione tra energia termica ed elettrica in termini di efficienza, semplicità di utilizzo, basse emissioni e silenziosità. Lo studio di questi sistemi di conversione

dell'energia centra l'attenzione in modo particolare sul rendimento, valore ovviamente legato alle perdite di calore.

È chiaro come, da questi esempi, lo studio delle proprietà termofisiche di un materiale risulti fondamentale nella sua caratterizzazione. Nel presente lavoro si è quindi, come detto in precedenza, dato spazio allo studio della conduttività termica, della diffusività termica e della resistenza di contatto, mettendo in evidenza l'influenza della variazione della temperatura sulla proprietà in esame. Per i materiali delle fuel cells invece si è proceduto nello studio ad una temperatura mirata cioè quella di esercizio del componente durante il suo funzionamento.

## Capitolo 1

# Trasmissione del calore per conduzione

---

L'esperienza diretta dimostra che, se due corpi vengono messi a contatto, essi tendono a raggiungere l'equilibrio termico. Ciò implica la variazione di una grandezza fisica macroscopica, la temperatura, che si porta al medesimo valore per entrambe i sistemi. Tale processo corrisponde ad uno scambio di calore tra i due sistemi (principio zero della termodinamica).

Il trasporto energetico viene solitamente trattato nell'ambito del continuo ed è pertanto descritto mediante equazioni di campo. Entro tale ipotesi, le modalità di trasmissione del calore sono tradizionalmente classificate in tre categorie: *conduzione*, *convezione* e *irraggiamento*.

Con il termine conduzione si denota il meccanismo di trasferimento di calore mediante l'interazione diretta delle particelle costituenti la materia senza trasferimento macroscopico della materia stessa.

Secondo la teoria cinetica, la temperatura di un elemento risulta essere proporzionale all'energia cinetica media posseduta da tali particelle; in particolare, maggiore è l'aliquota di energia cinetica media posseduta dalle stesse (ovvero la velocità con cui esse vibrano attorno alla loro posizione di equilibrio), maggiore è la temperatura. Quando, ad esempio, due corpi a temperatura diversa vengono posti a contatto, le molecole del corpo a temperatura maggiore, e quindi aventi maggiore energia cinetica, cedono parte di questa alle molecole del corpo a temperatura minore. Tale processo, che a livello microscopico avviene mediante urti elastici tra le particelle, a



livello macroscopico si manifesta con un livellamento della differenza di temperatura fino al raggiungimento di una situazione di equilibrio termico.

La conduzione è, in generale, un fenomeno che può essere descritto da una equazione differenziale alle derivate parziali, almeno sino a quando restano costanti i parametri che ne regolano il comportamento nello spazio e nel tempo (ad esempio la capacità termica, la conduttività termica, la densità, etc.).

Per studiare gli scambi termici si è fatto uso della teoria dei campi e degli operatori differenziali in quanto si osservano trasporti energetici se sussistono differenze di temperature tra punti distinti dello spazio per cui lo studio del trasferimento di calore implica una completa caratterizzazione della disposizione spaziale delle grandezze termocinetiche.

Si considera la temperatura come un campo scalare dipendente dal tempo:

$$T = T(x, y, z, t) \quad (1)$$

dove la terna  $x, y, z$  rappresenta le coordinate spaziali e  $t$  il tempo. Analogamente a quanto si verifica per campi elettrici, magnetici, gravitazionali e di velocità, il sistema può essere caratterizzato mediante delle linee di forza le quali forniscono le direzioni di variazione dell'intensità del campo considerato. Tali linee di forza sono perpendicolari alle cosiddette superfici equipotenziali che nel presente caso vengono dette superfici isoterme.

La direzione e l'intensità del flusso termico corrisponde alle linee di forza; quindi esso non solo è un vettore dotato di tre componenti, ma è proporzionale al gradiente della temperatura (legge di Fourier). Dalla teoria matematica dei campi è noto che tale vettore è perpendicolare alle superfici isoterme, parallelo alle linee di forza e che la sua lunghezza è tanto maggiore quanto più prossime tra loro sono le superfici equipotenziali del campo.

In definitiva si può esprimere la legge di Fourier nella seguente forma:

$$\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T \quad (2)$$

dove  $\vec{q}$  è il flusso termico,  $\lambda$  è la conduttività termica,  $\vec{\nabla}$  l'operatore gradiente, cioè il vettore avente come coordinate le derivate spaziali parziali del campo scalare:

$$\vec{\nabla} T = \left( \frac{\partial T}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial T}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial T}{\partial z} \vec{k} \right) \quad (3)$$

La presenza del segno meno nella (2) è dovuta al fatto che il vettore  $\vec{\nabla}T$  risulta essere orientato verso le temperature crescenti (essendo la derivata spaziale del campo termico), mentre il vettore  $\vec{q}$ , in accordo col secondo principio della termodinamica, deve essere orientato verso le temperature decrescenti.

Il termine di proporzionalità fra flusso termico e gradiente di temperatura è detto *conduttività termica* e si indica con la lettera  $\lambda$ . La conduttività termica è una misura della capacità di un materiale di condurre calore ed è in generale funzione della temperatura, della direzione di propagazione del flusso termico e di altre grandezze come la densità, la pressione, etc.

L'equazione (2), che esprime la legge di Fourier, viene normalmente utilizzata nei problemi di trasmissione del calore per trovare un'espressione che descriva il campo termico in un corpo.

Quando viene richiesta una soluzione generale delle temperature in funzione dello spazio e del tempo come nella (1), all'interno di corpi in cui il calore si propaga per conduzione, tale andamento è la soluzione di un'equazione differenziale del secondo ordine nello spazio e di primo ordine nel tempo che mette in relazione il flusso termico  $\dot{q}$  (dovuto alla generazione di calore) e l'andamento della temperatura  $T(x, y, z, t)$ .

L'equazione prende la forma:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\dot{q}}{\lambda} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial \vartheta} \quad (4)$$

Il termine  $\alpha$  che compare nell'equazione, è chiamato *diffusività termica* ed è definito dalla relazione:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (5)$$

dove  $\rho$  è la densità,  $\lambda$  la conduttività termica e  $c_p$  il calore specifico del mezzo in cui avviene la trasmissione del calore.

Poiché la conduttività termica  $\lambda$  rappresenta l'attitudine di un materiale a condurre calore e la *capacità termica volumetrica*, ovvero il prodotto  $\rho c_p$ , rappresenta la quantità di energia che un materiale è in grado di accumulare per unità di volume, la diffusività termica  $\alpha$  di un materiale può essere definita come il

*rapporto tra il calore trasmesso per conduzione ed il calore accumulato per unità di volume.*

Un materiale con elevata conduttività termica o con bassa capacità termica sarà ovviamente caratterizzato da una elevata diffusività termica. Un alto valore della diffusività termica è indice di una veloce risposta nei transitori, mentre un valore basso indica che, sempre nei transitori, il calore è prevalentemente accumulato nel mezzo.

I metodi per la misura della conduttività termica si possono dividere in due categorie principali: misure eseguite in *regime stazionario* e misure eseguite in *regime transitorio*; in queste ultime la distribuzione di temperatura dipende sia dalle coordinate spaziali che da quella temporale.

Le principali differenze tra le due tipologie sono rappresentate dall'intervallo di tempo necessario per effettuare la misurazione e dalle equazioni che descrivono l'andamento della temperatura.

I metodi di misura in regime stazionario si basano sul postulato di Fourier, fornito dall'equazione (2) che, a causa della difficoltà nel raggiungere condizioni stazionarie ben controllate, richiedono tempi molto lunghi; questo risulta essere uno svantaggio quando la determinazione delle proprietà termofisiche di un materiale sia necessaria nel controllo di processo.

I metodi di misura in regime transitorio si basano invece sull'equazione generale della conduzione, fornita dall'equazione (4) e richiedono tempi di misura molto brevi.

I metodi di misura in regime transitorio possono essere classificati in tre categorie:

1. *Metodi periodici*, nei quali la temperatura del riscaldatore viene fatta oscillare periodicamente. Da misure dell'attenuazione e dello sfasamento delle oscillazioni di temperatura lungo il campione è possibile dedurre la diffusività termica  $\alpha$ . La geometria può essere quella di un lungo campione cilindrico o di una sottile lamina piana. Il riscaldamento periodico viene realizzato con varie tecniche, ad esempio con un frigorifero/riscaldatore Peltier, la cui corrente è periodicamente invertita. Le misure di temperatura sono di solito ottenute con termocoppie o pirometri;
2. *Metodi impulsivi*, effettuati applicando ad un estremo del campione un brusco salto di temperatura (a gradino), che produce una perturbazione di temperatura

che si propaga lungo il campione. La diffusività termica  $\alpha$  è misurata dalla variazione temporale di temperatura che si produce lungo il campione;

3. *Metodi a impulso singolo*, differisce dal precedente solo perché il calore è somministrato in un singolo impulso, provocando ad un'estremità del campione una variazione di temperatura per un tempo limitato; la perturbazione di temperatura lungo il campione è misurata come nel caso precedente.

I metodi di misurazione elencati sono applicabili ai solidi; possono invece funzionare nei fluidi solo se si evitano fenomeni di convezione e moti turbolenti. Nei liquidi è possibile evitare la turbolenza adoperando campioni cilindrici, a condizione che la differenza di temperatura sia piccola e che il campione abbia l'asse disposto verticalmente, con l'estremità calda situata in alto, in modo da evitare instabilità gravitazionali. Nei gas la misurazione della conduttività presenta difficoltà a causa dei moti convettivi; in ogni caso, tutto il flusso di calore deve essere monoassiale, cioè esso deve attraversare il provino (e quelli di riferimento, nel caso comparativo). Le perdite o gli aumenti di calore devono comunque essere minimizzati nella direzione radiale.

A basse temperature, questo può essere compiuto con l'isolamento esterno del sistema contenente il provino; alle alte temperature, dove tali soluzioni semplici diventano inefficienti, si applica un anello di guardia (*guarded hot plate*). Tale anello è controllato in modo da avere lo stesso gradiente di temperatura del provino, allora il flusso di calore radiale sarà minimizzato.

I principali metodi impulsivi di misurazione della conduttività termica su provini solidi, in un range di temperature che va da quelle sub-ambientali fino a  $1500^{\circ}\text{C}$ , sono riassumibili nelle seguenti categorie:

1. metodo del flusso assiale;
2. metodo del flusso radiale;
3. *guarded hot plate (GHP)*;
4. *hot wire method (HWM)*;
5. *hot strip method (HSM)*.

Tra questi, il metodo *hot wire* è usato comunemente per misurare la conduttività termica dei materiali solidi e liquidi, ma anche materiali refrattari quali mattoni isolanti e materiali fibrosi. Il *line heat source method* fu proposto da Schleiermacher nel 1888 [2] e successivamente da Stalhane e Pyk nel 1931 [3]

Il primo uso pratico del metodo avvenne nel 1949 da parte di Van der Held e Van Drunen [4], per la misurazione della conduttività termica dei liquidi. Sebbene più semplice sperimentalmente rispetto al *probe method* (che ne rappresenta l'evoluzione), l'apparecchiatura per il *line heat source method* è relativamente fragile e non è utilizzabile in condizioni ambientali rigide o misurazioni sul campo ed è la più adatta per isolamenti, materiali a grana fine e liquidi.

La prima sonda che utilizzava il principio del *line heat source method* fu descritta nel 1950 da Hooper e Lepper [5], impiegata per la misurazione della conduttività termica dei terreni.

Un'importante caratteristica di entrambi i metodi (*line heat source* e *probe method*) è la capacità di misurare direttamente la conduttività termica nella maggior parte delle condizioni, sebbene i metodi siano "transitori". In alcune condizioni i due metodi possono essere usati per misurare indipendentemente la conduttività termica e la diffusività termica. Un'aspetto importante del *probe method* è la sua capacità di misurare la conduttività termica in sito dal momento che è sufficiente che il materiale sia accessibile da un solo lato.

Ulteriore evoluzione recente della tecnica dell'*hot wire* è stata introdotta nel 1967 da Gustafsson [6]; l'idea alla base del nuovo metodo sviluppato, denominato *transient hot strip method (THS)*, è quella di sostituire il sottile filo metallico dell'*hot wire* con una sottile lamina metallica. I vantaggi introdotti con questa nuova tecnica sono da un lato che la sottile lamina (*THS*) risulta essere più maneggevole del sottile filo metallico (*THW*), e quindi risulta più semplice predisporre l'apparecchiatura sperimentale per la misura, dall'altro che data la geometria del riscaldatore, il valore della resistenza di contatto tra esso e il campione e la densità del flusso di calore emesso per effetto Joule dal riscaldatore risultano essere minori rispetto al caso dell'*hot wire* [7]; ottenere condizioni simili nel caso del *THW* risulta essere molto difficoltoso se non addirittura impossibile.

L'*hot strip method* risulta quindi essere l'unico metodo adatto alla determinazione delle proprietà termofisiche dei solidi in regime transitorio, senza eseguire particolari lavorazioni al campione. L'utilizzo di questa metodologia ha reso possibile lo studio delle caratteristiche termofisiche di materiali molto diversi tra loro: sabbie, argille, graniti, glicerina, cemento [8], materiali ceramici in barre e PVC [9].

Naturalmente in base alla consistenza dei materiali da studiare varierà anche il setup sperimentale. Infatti per materiali disgregati sarà necessario predisporre delle celle di misura che contengano il riscaldatore circondato dal materiale stesso; in questo caso, al fine di stabilire un buon contatto termico tra campione e riscaldatore e ridurre quindi la resistenza termica di contatto, sarà necessario che il materiale sia accuratamente compresso [8].

Tra i metodi ad impulso singolo desta particolare interesse il *flash method*, sviluppato nel 1961 da Parker [10] che viene considerata al giorno d'oggi uno standard per la misura della diffusività termica [11]. Il metodo originale proposto da Parker è piuttosto limitato nell'applicabilità, poichè presuppone che vengano rispettate le condizioni ideali di riscaldamento impulsivo e di analisi di un campione isotropo ed adiabatico, le correzioni apportate a questo modello consentono di tenere conto delle perdite di calore, della durata limitata dell'impulso, del riscaldamento non uniforme del campione e delle strutture non omogenee dello stesso. Con queste modifiche il flash method risulta essere molto più versatile tanto da divenire, come già detto sopra, uno standard per la misura della diffusività termica sia di solidi (campioni sottili o spessi) che dei liquidi.

Tale tecnica di misura presenta il vantaggio di essere molto veloce e di fornire valori con ottima accuratezza. Per ottenere corrette risposte di temperatura però il sistema di misurazione dovrebbe essere sufficientemente veloce, infatti un ritardo nella risposta dei dispositivi può causare un errore significativo nel computo del valore della grandezza che si sta studiando [12]. Maglić e Taylor [13] hanno fornito una rassegna dettagliata sulla metodologia di misura.

*Probe method*, *hot strip* e *flash method* sono stati scelti come metodi di misura per le problematiche affrontate durante questo dottorato di ricerca. In particolare si è fatto uso del *probe method* per lo studio della conduttività termica degli alimenti durante il processo di congelamento. L'indagine condotta sui mezzi porosi ad alta temperatura non è stata eseguita tramite il metodo della sonda, per problemi strutturali della sonda stessa incapace di raggiungere temperature superiori ai 150°C (tale limite tecnologico è dovuto all'uso di una resina epossidica per l'isolamento dei fili costituenti la sonda stessa dal tubo di acciaio che li contiene). Il limite di 150°C può essere tranquillamente superato utilizzando materiali differenti, è allo studio una sonda per alta temperatura (fino a 1500°C) dove la resina verrà sostituita con un

ossido di magnesio con la funzione isolante e dove l'acciaio costituente il rivestimento sarà sostituito da un esafilare di allumina.

Per eseguire le misure di conduttività termica ad alta temperatura si è deciso di far ricorso all'*hot strip*, l'utilizzo di tale metodo ha consentito inoltre, con opportune modifiche al modello matematico, di valutare contemporaneamente conduttività termica, diffusività termica e resistenza di contatto, quest'ultima quantità risulta un'innovazione rispetto a quanto fatto da altri autori che hanno aggirato il problema della resistenza di contatto o applicando una pressione sui campioni in modo da ridurre l'effetto oppure hanno interposto un film di materiale a proprietà termofisiche note e conduttore studiando la trasmissione del calore in un sistema multistrato.

Infine per lo studio delle proprietà termofisiche dei materiali costituenti le *fuel cell* si è adottato il *flash method* che consente di eseguire una misura di conduttività termica e diffusività termica anche su materiali molto sottili, come sono proprio quelli costituenti l'elettrolita delle celle a combustibile.

# Modelli analitici

---

In questo capitolo verranno illustrate le soluzioni analitiche (o modelli) utilizzate nei metodi di misura scelti per le attività sperimentali.

### **2.1. *Probe Method***

#### *2.1.1. Line heat source method*

La produzione costante di calore da parte di una sorgente lineare in un volume di materiale omogeneo e infinito produce un campo di temperatura cilindrico; l'incremento di temperatura in un punto del materiale dipende dalla sua conduttività termica. Per una sorgente lineare di calore di sezione infinitesima e lunghezza infinita a cui viene fornita una potenza per unità di lunghezza  $\dot{q}$ , l'incremento di temperatura  $\mathcal{G}$  a distanza  $r$  dalla sorgente è data dall'equazione generale della conduzione in coordinate cilindriche:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial r} \right) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial t} \quad (6)$$

dove  $\mathcal{G} = T - T_0$  e  $T_0$  è la temperatura prima del riscaldamento.



Applicando le condizioni al contorno:

$$\begin{cases} t = 0, r \neq 0 \Rightarrow \mathcal{G} = 0 \\ t > 0, r \rightarrow \infty \Rightarrow \mathcal{G} = 0 \end{cases}$$

l'equazione (6) diventa:

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{L} = -2\pi a \lambda \left[ \frac{d\mathcal{G}}{dr} \right]_{r=a} \quad \text{per } t > 0, r \quad (7)$$

dove  $a$  è il raggio della sonda.

La soluzione dell'equazione (7), Jaeger e Carslaw [14], è la seguente:

$$\mathcal{G} = -\frac{\dot{q}}{4\pi\lambda} E_i \left( -\frac{r^2}{4\alpha t} \right) \quad (8)$$

dove:

$$-E_i(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du$$

dove  $\alpha$  è la diffusività termica del materiale [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ];  $\lambda$  è la conduttività termica [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ];  $t$  il tempo [ $s$ ];

Si tratta di un integrale esponenziale che si può sviluppare in serie per tempi lunghi nella forma:

$$-E(-x) = -\delta - \ln x - \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \frac{x^2}{3 \cdot 3!} - \frac{x^2}{4 \cdot 4!} + \dots$$

dove  $\delta$  è la costante di Eulero pari a 0.577216 .

Per valori del rapporto  $\frac{r^2}{4\alpha t}$  comparabili all'unità, corrispondenti con piccoli raggi e grandi valori del tempo, l'equazione di Jaeger e Carslaw si riduce a:

$$\mathcal{G} = \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda} \left( -\delta - \ln \frac{r^2}{4\alpha t} \right) \quad (9)$$

La conduttività termica si ricava dalla pendenza della curva che mostra l'incremento di temperatura in funzione del logaritmo del tempo; questo è possibile poichè si conosce la potenza per unità di lunghezza quando passa una corrente  $I$  nel riscaldatore di resistenza  $R$ . Osserviamo che non è necessaria la conoscenza del raggio del punto corrispondente al quale si misura la temperatura in quanto l'equazione (9) può essere scritta nella forma:

$$\vartheta = T - T_o = A + B \ln t \quad (10)$$

con:

$$A = \frac{\dot{Q}}{4\pi\lambda L} \left( -\delta - \frac{r^2}{4\alpha} \right) \quad B = \frac{\dot{Q}}{4\pi\lambda L}$$

### 2.2.1. "Probe method"

Alcuni dispositivi sperimentali che utilizzano i principi del *line heat source method* hanno dimensioni finite e sono di solito costruiti con materiali con proprietà differenti rispetto a quelle dei materiali che saranno testati.

La prima interpretazione teorica di una sonda per la misurazione della conduttività termica fu data da Jaeger e Carslaw [14], Blackwell [15], e de Vries [16]. Questi autori considerarono il comportamento di un riscaldatore infinitamente lungo, di sezione cilindrica piena e cava, di conduttività termica finita e infinita, di capacità termica finita o zero e resistenza di contatto tra cilindro e il mezzo circostante sempre tra zero e finita. L'analisi fatta da Jaeger mostra che la temperatura in una sonda cilindrica di infinita conduttività è funzione:

- del tempo;
- della capacità termica per unità di lunghezza ( $M_1 C_1$ );
- della resistenza di contatto  $\left( \frac{1}{H} \right)$ ;
- del raggio  $b$  della sonda secondo l'equazione:

$$\vartheta = \frac{q}{\lambda} G \left( \frac{\lambda}{bH}, \beta, \tau \right) \quad (11)$$

dove  $G\left(\frac{\lambda}{bH}, \beta, \tau\right)$  è una funzione integrale di tre parametri che dipendono dalla resistenza di contatto, dalla capacità termica e dalla massa secondo le seguenti relazioni:

$$\tau = \frac{\alpha t}{b^2} \qquad \beta = \frac{2\pi b^2 \rho C}{M_1 C_1}$$

dove:

- $b$  è una lunghezza caratteristica (raggio esterno della sonda [m]);
- $\frac{b^2}{\alpha}$  è un tempo caratteristico;
- $\tau$  è il tempo adimensionale (o numero di Fourier);
- $\rho$  è la densità del mezzo [ $kg \cdot m^{-3}$ ];
- $C$  è la capacità termica [ $J \cdot K^{-1}$ ];
- $\beta$  è un parametro adimensionale equivalente al rapporto tra il calore specifico del mezzo e quello della sonda.

Per larghi intervalli di tempo la temperatura della sonda cresce secondo l'equazione:

$$\mathcal{G} = \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda} \left( \frac{2\lambda}{bH} + (\ln 4\tau - \gamma) - \left( \frac{\frac{4\lambda}{bH} - \beta}{2\beta\tau} \right) + \left( \frac{\beta - 2}{2\beta\tau} \right) (\ln 4\tau - \gamma) \right) \quad (12)$$

Da questa si vede come la temperatura cresce proporzionalmente al logaritmo del tempo. L'equazione (11) si riduce alla (9), se al posto del raggio  $b$  della sonda si sostituisce  $r$  e si considera trascurabile la resistenza di contatto tra sonda e mezzo.

Blackwell [15] analizzò invece una sonda cilindrica cava di conduttività infinita, con il calore applicato sulla superficie della sonda, e alla fine derivò una formula per la temperatura uguale nella forma a quella di Jaeger [14]. Prese anche in considerazione un cilindro cavo ma con conduttività finita (una più ragionevole rappresentazione) e ottenne la seguente equazione per la temperatura:

$$\mathcal{G}_a = \frac{\dot{q}}{4\pi\lambda} \left( (\ln 4\tau - \gamma) + \frac{2\lambda}{bH} + \frac{1}{2\pi} \left( (\ln 4\tau - \gamma) + 1 - \frac{2}{\beta} \left( \ln 4\tau - \gamma + \frac{2\lambda}{bH} \right) \frac{2\alpha}{b^2} (\Delta_1 + \Delta_2) \right) \right) + O\left(\frac{1}{\tau^2}\right) \quad (13)$$

dove  $a$  è il raggio interno della sonda (in metri), mentre  $\Delta_1$  e  $\Delta_2$  sono funzioni della diffusività termica del mezzo misurato e dipendenti anche dai raggi interno  $a$  ed esterno  $b$  della sonda, secondo le relazioni:

$$\Delta_1 = \frac{1}{\alpha} \left[ \frac{b^2}{8} - \frac{3a^2}{8} + \frac{1}{2} \left( \frac{a^4}{b^2 - a^2} \right) \ln \left( \frac{b}{a} \right) \right] \quad (14)$$

$$\Delta_2 = \frac{1}{\alpha} \left[ \frac{b^2}{8} - \frac{a^2}{8} + \frac{1}{2} \left( \frac{a^2 b^2}{b^2 - a^2} \right) \ln \left( \frac{b}{a} \right) \right] \quad (15)$$

Il contributo all'incremento della temperatura di questi due parametri è spesso trascurabile a patto che la parete della sonda sia sottile e il tempo molto lungo.

Un'analisi simile, cioè con una sonda cava con all'interno un filo riscaldante, fu condotta da deVries e Peck [17]. I quali ottennero risultati del tutto analoghi a quanto mostrato in precedenza.

Esaminando le relazioni (12) e (13), si può vedere che alcuni contributi divengono trascurabili se il tempo considerato è sufficientemente grande. I contributi trascurabili sono quelli che dipendono dalla resistenza di contatto, dalle dimensioni finite della sonda, dalla sua conduttività e dalla sua capacità termica.

Quindi questo implica che l'equazione della temperatura si riduce all'espressione:

$$\vartheta = \frac{q}{4\pi\lambda} \left( \ln \frac{4\alpha t}{b^2} - \gamma + \frac{2\lambda}{bH} \right) \quad (16)$$

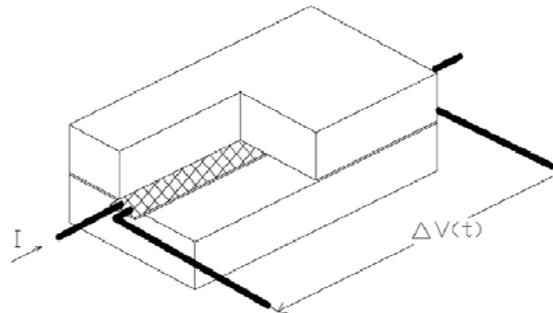
L'incremento di temperatura come si vede è proporzionale al logaritmo naturale del tempo, come accadeva per il metodo del *line heat source*, con un termine aggiuntivo (costante) dovuto alla resistenza di contatto tra superficie della sonda e mezzo da misurare.

Quindi nella maggior parte delle applicazioni pratiche del *probe method* o del *line heat source method*, può essere usato lo stesso metodo generale per determinare la conduttività termica purché siano selezionate le giuste dimensioni e gli appropriati materiali della sonda.

## 2.2. Hot strip method

### 2.2.1. Modello proposto da Gustafsson

Nel metodo sperimentale proposto da Gustafsson, il riscaldatore (*hot strip*), che consiste in un elemento rettangolare di larghezza  $2b$  e lunghezza  $2l$ , è posto tra i due campioni da studiare.



**Fig. 1** - Setup sperimentale proposto da Gustafsson

Nel riscaldatore viene fatta passare una corrente  $I$  (nota) generata da un'unità di potenza. Per effetto Joule si ha una generazione di calore, con flusso pari al prodotto ( $I \cdot \Delta V$ ), dove  $\Delta V$  rappresenta la caduta di tensione registrata ai capi del riscaldatore (figura 1).

Il modello analitico, proposto da Gustafsson, per descrivere l'andamento della temperatura registrato dal riscaldatore all'interno del campione, a seguito di un flusso di calore imposto sulla superficie dello stesso, si ricava dalla soluzione dell'equazione generale della conduzione del calore (4), sotto le seguenti ipotesi:

- il flusso di calore per unità di superficie, prodotto per effetto Joule in seguito al passaggio di corrente nel riscaldatore, è costante;
- la resistenza di contatto tra campione e riscaldatore è trascurabile;
- l'effetto dovuto ai contatti elettrici, che collegano il riscaldatore all'unità di potenza, è trascurabile;
- non vi è generazione di calore all'interno del mezzo;
- la capacità termica del riscaldatore è trascurabile;
- il campione è assimilabile ad un mezzo semi-infinito.

La soluzione per questo tipo di problema, riferita alla configurazione ideale riportata in figura 2, fornita dagli autori Carslaw e Jaeger [14] è la seguente:

$$T(x, y, z, t) - T_0 = \frac{Q}{8(\pi\lambda t)^{3/2}} \exp \left\{ - \frac{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2]}{4\lambda t} \right\} \quad (17)$$

In realtà questa equazione rappresenta l'andamento della temperatura in un mezzo semi-infinito in risposta ad un impulso di calore generato sulla superficie del mezzo (metodo delle funzioni di Green).

Supponendo che l'impulso agisca nel punto di coordinate  $(x, y, z)$ , rispetto al sistema di riferimento mostrato in figura 2, al tempo  $t$ , integrando la soluzione nello spazio e nel tempo si ottiene la relazione (18) [6]:

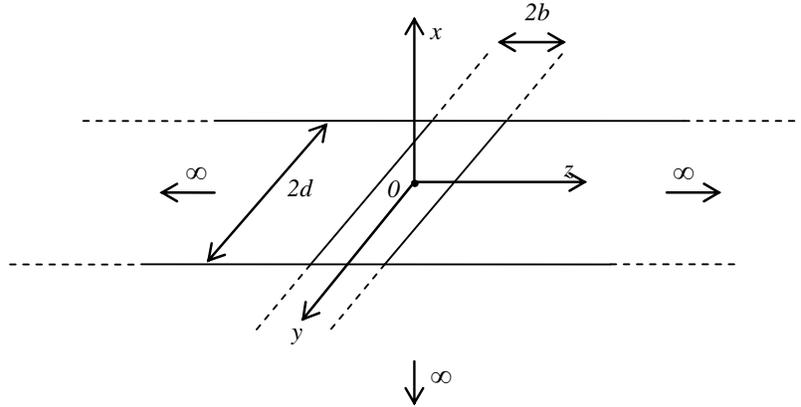


Fig. 2 - Mezzo semiinfinito e sorgente piana di calore

$$T(x, y, z, t) - T_0 = \frac{1}{(8\pi\lambda)^{3/2}} \int_0^t \dot{q} \exp \left[ - \frac{x^2}{4\lambda(t-t')5/2} \right] dt' \cdot \int_{-d}^d \exp \left[ - \frac{(y-y')^2}{4\lambda(t-t')} \right] dy' \cdot \int_{-b}^b \exp \left[ - \frac{(z-z')^2}{4\lambda(t-t')} \right] dz' \quad (18)$$

Dove  $T_0$  è la temperatura iniziale sulla superficie del campione all'istante  $t=0$  e  $\dot{q}$  è il flusso di calore generato dalla sorgente piana.

Sostituendo il termine  $\sigma^2 = 4 \cdot \lambda \cdot (t - t')$  nella (18) si ottiene:

$$T(x, y, z, t) - T_0 = \frac{1}{(8 \cdot \pi \cdot \lambda)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{2(\lambda t)^{\frac{1}{2}}} \left\{ \dot{q} \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right) \cdot \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{y-d}{\sigma}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{y+d}{\sigma}\right) \right] \cdot \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{z-b}{\sigma}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{z+b}{\sigma}\right) \right] \right\} \cdot d\sigma \quad (19)$$

dove:

$$\operatorname{erfc}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 1 - \operatorname{erf}(u)$$

Assumendo che la sorgente piana di calore (il riscaldatore) sia simmetrica rispetto alla terna di riferimento  $(x, y, z, 0)$ , la distribuzione della temperatura nelle immediate vicinanze di  $z = 0$  è data dalla relazione :

$$T(x, y, 0, t) - T_0 = \frac{1}{(4\pi\lambda)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{2(\lambda t)^{1/2}} \left\{ \dot{q} \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right) \cdot \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{y-d}{\sigma}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{y+d}{\sigma}\right) \right] \right\} d\sigma \quad (20)$$

Se si considera che lo spessore del riscaldatore sia trascurabile rispetto alle altre dimensioni (in quanto notevolmente più piccola), l'equazione dell'andamento della temperatura all'interno del riscaldatore (20) può essere scritta nella forma:

$$T(0, y, 0, t) - T_0 = \frac{1}{(4\pi\lambda)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{2(\lambda t)^{1/2}} \left\{ \dot{q} \cdot \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{y-d}{\sigma}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{y+d}{\sigma}\right) \right] \right\} d\sigma \quad (21)$$

La (21) rappresenta l'equazione di base del modello proposto da Gustafsson [6].

Questa trattazione risulta però essere estremamente semplificativa del problema reale, poiché basata su condizioni ideali difficilmente riproducibili in un setup sperimentale. In essa infatti si trascura la capacità termica del riscaldatore, la resistenza di contatto tra le superfici adiacenti del campione e riscaldatore stesso ed inoltre si considera il mezzo semi-infinito.

Il sistema, così ipotizzato da Gustafsson, risulta essere un *sistema termico isolato* costituito da una sorgente di calore ideale posta all'interno di un mezzo che risulta essere un perfetto pozzo di calore. Sotto queste ipotesi non sono presenti scambi di calore con l'ambiente esterno, quindi tutto il calore generato dal passaggio

di corrente viene istantaneamente e totalmente immagazzinato nel mezzo semi-infinito [18].

Se si indica con  $\Phi_0$  il flusso termico generato per effetto Joule nel riscaldatore, pari quindi al prodotto  $V \cdot I$ , e con  $\Phi_p$  il flusso termico nel mezzo infinito (la quantità di calore immagazzinata in esso risulta pari a  $\Delta Q = \int \Phi_p dt$ ), dal bilancio di energia si ha:

$$\Phi_p = \Phi_0$$

Tale bilancio energetico non è valido quando si analizza il sistema di misura reale. Infatti a causa del fatto che il riscaldatore ha una sua capacità termica (non trascurabile), dipendente dalla sua massa e dal suo calore specifico, il calore generato dallo stesso per effetto Joule non verrà totalmente trasferito al mezzo da studiare ma sarà in parte ( $\Phi_{11}$ ) immagazzinato nel riscaldatore stesso. Tale effetto si fa sentire in maniera preponderante nei primi istanti dell'esperimento, quando tutto il calore prodotto risulta totalmente immagazzinato nel riscaldatore ( $\frac{\Phi_{11}}{\Phi_0} = 1$ ), mentre già dopo un secondo dall'avvio dell'esperimento, a causa della bassa capacità termica dello stesso, tale quantità di calore decresce rapidamente ( $\frac{\Phi_{11}}{\Phi_0} \approx 1\%$ ) [18].

A causa della dimensione finita del campione, inoltre, parte del flusso di calore, che nel caso ideale sarebbe totalmente immagazzinato nello stesso, viene disperso attraverso la superficie opposta a quella riscaldata per convezione o conduzione con l'ambiente esterno.

La presenza di questi flussi termici e della resistenza termica di contatto, non trascurabile nel caso reale, provoca una variazione del gradiente termico registrato dal riscaldatore rispetto a quello che si avrebbe nel caso ideale, da ciò deriva un errore nella valutazione delle proprietà termofisiche da determinare.

Tale metodo inoltre impone tempi di misura molto brevi, avendo ipotizzato un mezzo semi-infinito (per tempi troppo lunghi l'onda termica raggiungerebbe le superfici estremali del campione si avrebbe dispersione di calore verso l'esterno); nei primi istanti dell'esperimento, come già detto, si ha una notevole influenza sul gradiente termico dovuta alla capacità termica del riscaldatore, alla quale si aggiunge l'effetto dovuto alla resistenza termica di contatto, noto come effetto di parete. Nei



primi istanti del riscaldamento l'andamento della temperatura è più influenzato dalla conduttività del fluido interstiziale che da quella del campione da analizzare.

Tenendo conto delle osservazioni fatte, si è studiato un modello analitico (descritto nel paragrafo successivo la cui validità verrà testata con prove sperimentali descritte nel capitolo 5) che cercherà di tener conto di tutti quegli aspetti di cui il modello proposto da Gustafsson risulta carente.

### 2.2.2. Nuovo modello sviluppato

In questo modello si analizza la propagazione del calore in una lastra piana di estensione infinita con un flusso di calore imposto su una superficie ed isolata dall'altra [19]. In particolare la superficie riscaldata è posta a contatto con un solido (nel caso reale rappresentato dal riscaldatore) di massa  $m_h$  e calore specifico  $c_{ph}$ .

L'andamento della temperatura all'interno della lastra è descritto dall'equazione generale della conduzione del calore con le seguenti assunzioni:

- il campione viene assimilato ad una lastra piana di estensione infinita; sotto questa ipotesi la soluzione è indipendente dalla lunghezza e dalla larghezza della lastra ma dipende solo dal suo spessore  $L$ ;
- il flusso di calore  $\dot{q}$  è costante;
- la superficie del campione opposta a quella riscaldata è considerata perfettamente isolata;
- non vi è generazione di calore all'interno del campione;
- tra mezzo e sorgente di calore vi è una resistenza di contatto costante pari a  $1/h_c$ , dove  $h_c$  è la conduttanza termica di contatto.

Sotto queste ipotesi l'equazione (4) si particolarizza nella forma:

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_s}{\partial t}$$

dove  $\alpha$  è la diffusività termica del materiale in esame e  $T_s$  è la temperatura del campione (*sample*).

La soluzione fornita per questo tipo di problema differenziale dagli autori Carslaw e Jaeger [14], caratterizzata per  $x=0$  (superficie del campione) è la seguente:

$$g_s(t) = \frac{\dot{q}L}{\lambda} \frac{k}{k+1} \left\{ \frac{\alpha t}{L^2} + \frac{1}{2} - \frac{3+6/Z+k}{6(1+k)} + 2Z(1+k) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z_n - kZ}{P_n \cos(z_n)} e^{-\frac{z_n^2 \alpha t}{L^2}} \cos(z_n) \right\} \quad (22)$$

dove:

- $g_s(t) = T_s - T_0$  con  $T_0$  che rappresenta la temperatura della lastra per  $t=0$  e  $x=0$ ;
- $\alpha$  e  $\lambda$  sono le caratteristiche termofisiche del campione da analizzare;
- $L$  è lo spessore del campione;
- $Z = \frac{h_c L}{\lambda}$
- $k = \frac{L\lambda}{\alpha c_h}$
- $P_n = z_n^6 + z_n^4 \cdot (Z^2 + Z - 2kZ) + kZ^2(1+k) \cdot z_n^2$

dove i coefficienti  $z_n$  rappresentano le infinite soluzioni dell'equazione implicita:

$$\cot(z) = \frac{z}{Z} - \frac{k}{Z}$$

L'equazione così ottenuta rappresenta l'andamento della temperatura sulla superficie del campione per  $x=0$  in funzione del tempo. Nel metodo di misura proposto, come già detto, il riscaldatore svolge la contemporanea funzione di sorgente di calore e sensore della variazione di calore subita da esso stesso, ed è posto tra due campioni dello stesso materiale come schematizzato in figura 3.

Si deve determinare quindi un'espressione analitica che fornisca l'andamento della temperatura del riscaldatore stesso.

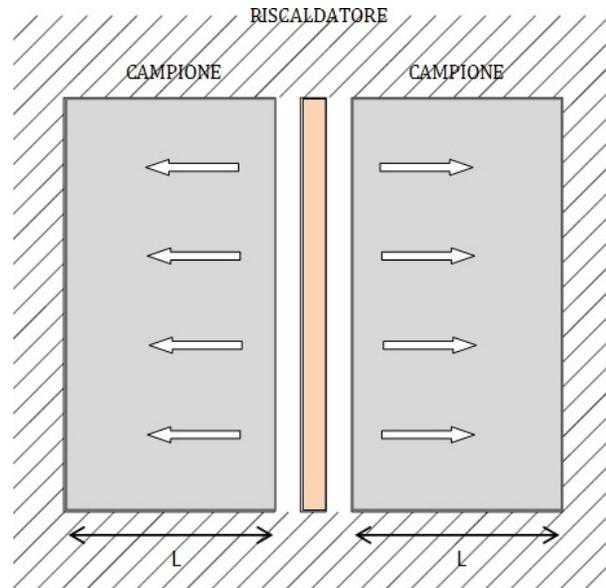


Fig. 3 - Configurazione geometrica del sistema di misura

Al fine di ottenere un modello analitico che descriva il gradiente di temperatura all'interno del riscaldatore, di capacità termica  $C_h = m_h \cdot c_{ph}$ , è necessario risolvere la seguente equazione:

$$C_h \frac{dT_h}{dt} + h_c (T_h - T_s) = \dot{q}_h \quad (23)$$

che rappresenta il bilancio di potenza per unità di superficie tra riscaldatore e campione, tenendo conto della resistenza di contatto che si ha all'interfaccia tra i due e dell'adiabaticità del sistema in esame; infatti le superfici dei campioni non a contatto con il riscaldatore sono isolate per garantire il rispetto dell'ipotesi di lastra piana di estensione infinita (la condizione di isolamento termico rappresenta idealmente un asse di simmetria).

Questa equazione è scritta nell'ipotesi in cui il riscaldatore sia un corpo a resistenza termica interna trascurabile, ovvero la sua temperatura  $T_h$  risulti uniforme in tutto il corpo stesso (*problema a parametri concentrati*); essa varia solo in funzione del tempo, ma non dello spazio.

Il termine  $\dot{q}_h$  rappresenta il calore generato dal riscaldatore e risulta pari a:

$$\dot{q}_h = \frac{RI^2}{2A}$$

dove  $R$  equivale alla resistenza elettrica del riscaldatore ed  $I$  è la corrente che scorre nello stesso. Il fattore 2 a denominatore è presente in quanto tiene conto del fatto che il calore generato si distribuisce in maniera simmetrica nei due campioni.

Ipotizzando una situazione iniziale in cui:

$$T_h = T_s - T_0$$

ed introducendo le variabili

$$\mathcal{G}_s = T_s - T_0 \quad \text{e} \quad \mathcal{G}_h = T_h - T_0$$

l'equazione differenziale (23) diventa:

$$\frac{d\mathcal{G}_h}{dt} + K\mathcal{G}_h = K\left(\frac{\dot{q}_h}{h_c} + \mathcal{G}_s(t)\right) = f(t) \quad (24)$$

Dove:

$$K = \frac{h_c}{c_h}$$

La soluzione generale della (24) sarà data dalla somma della soluzione dell'omogenea associata  $\mathcal{G}_h^{a.h.}$  e della soluzione particolare  $\mathcal{G}_h^{p.h.}$ . L'equazione omogenea associata all'equazione differenziale (24) è:

$$\frac{d\mathcal{G}_h^{a.h.}}{dt} + K\mathcal{G}_h^{a.h.} = 0 \quad (25)$$

e la soluzione è del tipo

$$\mathcal{G}_h^{a.h.} = C_1 e^{-Kt} \quad (26)$$

La soluzione particolare - ipotizzando che la funzione  $f(t)$  contenga un termine costante, un termine lineare in  $t$  e una somma di esponenziali analogamente alla  $T_s(0, t)$  - assume la forma:

$$\mathcal{G}_h^{p.s.}(t) = At + B + \sum_{n=1}^{\infty} C_n e^{-\beta_n t} \quad (27)$$

dove:

$$\beta_n = \frac{z_n \alpha}{L^2}$$

Se si indicano con  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_{n1}$  rispettivamente il termine costante, il termine lineare e il coefficiente dell'esponenziale che compaiono nell'espressione di  $f(t)$ , sostituendo nella (24) l'espressione di  $\mathcal{G}_s(t)$  fornita dalla (22), si ottiene:

$$A_1 = \left( \frac{\dot{q}L}{\lambda} \frac{k}{k+1} \frac{\alpha}{L^2} \right) \frac{h_c}{C_c}$$

$$B_1 = \left\{ \frac{\dot{q}L}{\lambda} \frac{k}{k+1} \left[ \frac{1}{2} - \frac{3+6/Z+k}{6(1+k)} \right] + \frac{\dot{q}}{h_c} \right\} \frac{h_c}{C_c}$$

$$C_{n1} = \frac{2Z(k+1)(z_n^2 - kZ)}{P_n} \frac{h_c}{C_c}$$

I coefficienti incogniti  $A$ ,  $B$ ,  $C_n$ , che compaiono nell'espressione della soluzione particolare possono essere calcolati sostituendo l'equazione (27) nella (24), per confronto si ottengono i seguenti risultati:

$$A = \frac{A_1}{K}$$

$$B = \frac{B_1}{K} - \frac{A_1}{K^2}$$

$$C_n = \frac{C_n^1}{K - \beta_n}$$

La soluzione generale associata all'equazione differenziale (24) è data dalla relazione:

$$\mathcal{G}_h(t) = C_1 e^{-Kt} + \frac{A_1}{K} t + \left( \frac{B_1}{K} - \frac{A_1}{K^2} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n^1}{K - \beta_n} e^{-\beta_n t} \quad (28)$$

La costante di integrazione si determina imponendo la condizione iniziale:

$$\mathcal{G}_h(t) = 0 \text{ e } t = 0$$

Da cui si ottiene

$$C_1 = \frac{A_1}{K^2} - \frac{B_1}{K} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n^1}{K - \beta_n} \quad (29)$$

La relazione finale risulta

$$\mathcal{G}_h(t) = \left( \frac{A_1}{K^2} - \frac{B_1}{K} \right) e^{-Kt} + \frac{A_1}{K} t + \left( \frac{B_1}{K} - \frac{A_1}{K^2} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n^1}{K - \beta_n} (e^{-\beta_n t} - e^{-Kt}) \quad (30)$$

che in forma estesa prende la forma qui di seguito inserita:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_h(t) = & \dot{q} \left[ \frac{C_h k \alpha}{\lambda h_c (k+1) L} - \frac{Lk}{\lambda (k+1)} \left( \frac{1}{2} - \frac{3+6/L+k}{6(1+k)} \right) + \frac{1}{h_c} \right] e^{-Kt} + \frac{\dot{q} k \alpha}{\lambda (k+1) L} t + \\ & + \left[ \frac{Lk}{\lambda (k+1)} \left( \frac{1}{2} - \frac{3+6/L+k}{6(1+k)} \right) - \frac{C_h k \alpha}{h_c (k+1) L} - \frac{1}{h_c} \right] + \\ & + 2Z(1+k) \frac{h_c}{C_h} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z_n^2 - kZ}{P_n (K - \beta_n)} (e^{-\beta_n t} - e^{-Kt}) \end{aligned} \quad (31)$$

La relazione (31) esprime la variazione di temperatura del riscaldatore  $\mathcal{G}_h(t)$  in funzione delle proprietà termofisiche del materiale in esame e della resistenza termica di contatto, noti che siano lo spessore dei campioni, la capacità termica del riscaldatore ed il flusso di calore da esso generato per effetto Joule.

Grazie ad un processo di regressione non lineare, una volta determinato l'andamento sperimentale dei dati, questo modello analitico permette di determinare le caratteristiche termofisiche del materiale da studiare ed il valore della resistenza di contatto presente all'interfaccia tra campioni e riscaldatore.

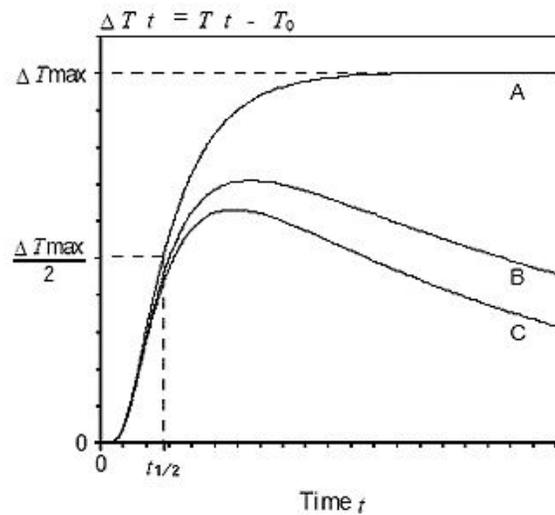
La determinazione di quest'ultimo parametro, non affrontata dai precedenti modelli analitici, permette innanzitutto di evitare complicazioni sperimentali come l'interposizione di un fluido di caratteristiche note tra le superfici a contatto (questa operazione non risulta essere però sempre possibile, come nel caso, ad esempio, delle misure ad alta temperatura) o la deposizione del riscaldatore sul campione, ed inoltre permette di determinare in maniera molto accurata i valori della diffusività e conduttività termica incogniti, poiché questi parametri sono molto influenzati dalla presenza della resistenza termica stessa.

La validità del modello analitico proposto è stata testata da prove sperimentali condotte a temperatura ambiente e descritte nel Capitolo 5.

## 2.3. Flash Method

### 2.3.1. Modello fisico e interpretazione matematica

Il flash method consiste nel fornire ad una delle due facce del campione un flusso termico di tipo impulsivo. L'assorbimento di energia radiante causerà un aumento di temperatura nel campione. Se non vi è alcuna perdita di calore, la temperatura della faccia posteriore aumenterà fino ad un massimo e rimarrà a quel livello indefinitamente come mostrato in figura 4 (curva A).



**Fig. 4** - Andamento della temperatura sul provino in condizioni ideali di adiabaticità (A) e in condizioni reali (B e C) in funzione del tempo

Nella realtà la lastra non è adiabatica, quindi il calore fornito ed immagazzinato nel campione viene ceduto all'esterno per conduzione, convezione o irraggiamento, di conseguenza la temperatura sulla faccia posteriore diminuisce dopo aver raggiunto un massimo (curve B e C di figura 4).

Come detto precedentemente il modello originariamente proposto è piuttosto limitato nell'applicabilità. Iniziamo con il descrivere il metodo proposto da Parker [10] valido sotto le seguenti ipotesi:

- sorgente impulsiva (descrivibile in prima approssimazione con una  $\delta$  di Dirac);
- superfici della lastra adiabatiche nell'intervallo di tempo considerato (assenza di propagazione del calore per convezione o irraggiamento)
- flusso termico unidirezionale lungo lo spessore del provino;

- materiale del provino considerato come un mezzo omogeneo ed isotropo;
- materiale opaco in modo da assorbire tutta l'energia raggiante che lo investe;
- proprietà fisiche del campione costanti nel range di temperatura
- uniformità spaziale della sorgente.

Quindi sotto le ipotesi fatte l'equazione della trasmissione del calore (4) si riduce all'espressione:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \quad (32)$$

Si tenga presente che la quantità  $\dot{q}$  vale zero in ogni punto tranne che sulla superficie irraggiata (in tale punto se ne tiene in conto nelle considerazioni al contorno).

Le condizioni al contorno sono espresse dalle seguenti relazioni:

- $\frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = \frac{\partial T(L,t)}{\partial x} = 0$  per  $t > 0$
- $-k \frac{\partial T}{\partial x} = \dot{q}_A \delta(t)$  per  $x = 0$

(flusso generato con un impulso a  $\delta$  di Dirac al tempo  $t = 0$  sul piano e per le condizioni iniziali in  $x = 0$  e  $\dot{q}_A$  calore per unità di area fornito alla superficie riscaldata)

- $T(x,0) = T_0$  per  $0 < x < l$  e per  $t = 0$

Applicandole alla (32) e risolvendo l'equazione differenziale del secondo ordine si ottiene l'espressione:

$$T(x,t) = \frac{1}{L} \int_0^L f(x) dx + \frac{2}{L} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 t \alpha}{L^2}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \int_0^L f(x) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

Dove la funzione  $f(x)$  rappresenta la distribuzione di temperatura prodotta dal calore generato dall'impulso del flash nel piano  $g$  della superficie irraggiata. Le condizioni iniziali che definiscono la distribuzione di temperatura sono:

- $f(x) = \frac{q}{\rho c_p g}$  per  $0 \leq x \leq g$
- $f(x) = 0$  per  $g < x \leq L$



Dalle condizioni iniziali si ottiene:

$$T(t) = T_0 + (T_\infty - T_0) \cdot \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \frac{\sin\left(\frac{n\pi g}{L}\right)}{\frac{n\pi g}{L}} \right] \quad (33)$$

Approssimando:

$$\sin\left(\frac{n\pi g}{L}\right) \approx \frac{n\pi g}{L}$$

La (33) diventa:

$$T(t) = T_0 + (T_\infty - T_0) \cdot \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(n\pi \frac{x}{L}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right] \quad (34)$$

Mentre sulla superficie opposta a quella irraggiata ( $x=L$ ) l'andamento temporale della temperatura assume l'espressione:

$$T(t) = T_0 + (T_\infty - T_0) \cdot \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right] \quad (35)$$

Dopo un tempo sufficientemente lungo la temperatura della faccia raggiunge il suo valore massimo (asintotico):

$$T_\infty = T_0 + \frac{\dot{Q}}{mc_p}$$

Con  $\dot{Q}$  calore fornito dal flash e  $m$  massa del campione. Per un provino alla temperatura iniziale  $T_0$ , il relativo incremento di temperatura adimensionale  $\mathcal{G}$  è dato da:

$$\mathcal{G} = \frac{T(t) - T_0}{T_\infty - T_0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \quad (36)$$

La (36) lega la diffusività termica con la variazione temporale della temperatura.

Altri autori per calcolare la diffusività termica considerano il tempo in cui la temperatura ha raggiunto il 50% del massimo o qualsiasi altra percentuale

( $\vartheta = 0,25$ ), l'inconveniente di questi metodi è che tali valori sono affetti da un'incertezza che dipende dalla posizione, difficilmente determinabile.

Si è deciso quindi di elaborare tutto l'andamento della temperatura rilevato nella sua completezza, ed effettuare una regressione con i minimi quadrati, utilizzando come modello della regressione la relazione (36) per  $x = L$ , e considerando parametri incogniti  $T_0$  e  $(T_\infty - T_0)$ , e la diffusività termica  $\alpha$  [20][21].

### 2.3.2. Analisi del flash

L'andamento del segnale diretto proveniente dal flash mostra facilmente che, al variare della sua potenza, il tempo di salita del segnale luminoso resta lo stesso. Tale andamento è chiaramente dato da quello dovuto al riscaldamento del filamento della lampada del flash sommato a quello rilevato per la successiva scarica del condensatore. Il tempo complessivo dell'andamento di temperatura misurato (0,3 s) è tanto breve da permettere di considerare trascurabile il raffreddamento per convezione e per irraggiamento del materiale in esame. Durante le prove si manterrà dunque valida la condizione di adiabaticità.

Nel caso in cui i tempi del segnale del flash (iniziale riscaldamento e successiva scarica del condensatore) risultino, contrariamente al caso esaminato, confrontabili con quelli del riscaldamento della faccia opposta all'irraggiamento, si dovrà tener conto che è stata violata l'ipotesi alla base del modello, cioè che la durata dell'impulso non può essere considerata infinitesima ( $\delta$  di Dirac). In ogni caso, per raggiungere una maggiore accuratezza nei risultati ottenuti, terremo in considerazione questa violazione.

L'andamento del flash può essere simulato con tre diversi andamenti teorici:

- andamento ad impulso ( $\delta$  di Dirac);
- onda quadra;
- andamento triangolare.

Quest'ultimo andamento non è stato preso in considerazione, in precedenti esperimenti [22] è stato dimostrato che i risultati conseguiti sono identici a quelli ottenibili con andamento ad onda quadra.

### 2.3.2.1. *Andamento a $\delta$ di Dirac*

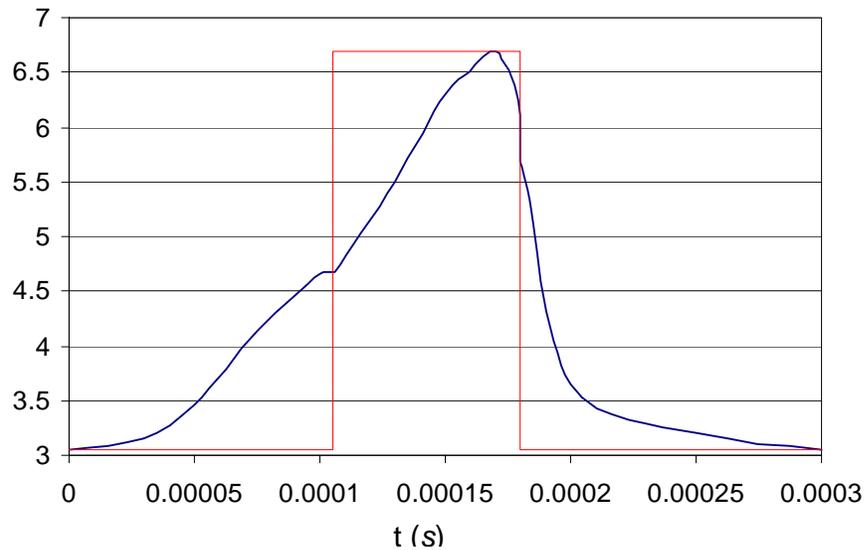
La soluzione è quella che si ottiene con il flash method, dalle funzioni di Green, ed è rappresentata nell'equazione (35). Il modello funziona abbastanza bene per quanto riguarda l'andamento della temperatura sulla faccia opposta. Non può ovviamente funzionare sulla stessa faccia riscaldata, dove la temperatura andrebbe ad infinito con la  $\delta$  di Dirac.

### 2.3.2.2. *Andamento a onda quadra*

In questo paragrafo è stato assunto un andamento ad onda quadra. Per descrivere tale andamento sono state effettuate le seguenti assunzioni (figura 5):

- l'andamento effettivo del flash è stato scomposto in due componenti, una fino al suo massimo e l'altra da tale punto in poi;
- per la prima parte si uguaglia l'area sottesa dall'andamento reale con un impulso ad onda quadra con un'altezza pari al massimo. Si considera l'inizio del riscaldamento l'inizio di tale onda quadra;
- il valore massimo del segnale del flash è uguale al valore massimo dell'onda quadra;
- per la seconda parte si è assunta la fine dell'onda quadra in modo che l'area sotto l'onda quadra sia uguale a quella sotto la curva reale fino alla fine

La figura seguente rappresenta l'andamento con tempo iniziale  $t_{in} = 0,10488ms$  e durata del segnale  $\Delta t = 0,0751ms$ .



**Fig. 5** - Andamento del segnale reale del flash e relativa approssimazione attraverso onda quadra

Nell'analisi con il flash method si tiene conto che i valori dell'ampiezza del flash non sono rilevanti quanto i tempi di inizio e la durata del riscaldamento.

È stato quindi deciso di sostituire il modello dell'equazione (36) con quello dell'andamento della temperatura nel provino causata dall'irraggiamento ad onda quadra con durata finita.

Il flusso termico sarà quindi:

$$\dot{q} = \frac{s(\Delta t - t) - s(t)}{\Delta t}$$

in modo che l'area sottesa sia unitaria, dove  $s(t)$  è chiaramente la funzione a gradino e  $\Delta t$  la durata finita dell'impulso ad onda quadra. Quindi, essendo:

$$s(t) = 0 \quad \text{per} \quad t < 0$$

$$s(t) = 1 \quad \text{per} \quad t > 0$$

avremo che:

$$\dot{q}(t) = 0 \quad \text{per} \quad t < 0$$

$$\dot{q}(t) = \frac{1}{\Delta t} \quad \text{per} \quad 0 < t < \Delta t$$

$$\dot{q}(t) = 0 \quad \text{per} \quad t > \Delta t$$

Scrivendo poi l'equazione in coordinate adimensionali e ponendo:

$$\tau = \frac{at}{L^2} \quad \text{e} \quad \Delta\tau = \frac{a\Delta t}{L^2}$$

Per risolvere l'equazione della conduzione con una sorgente ad onda quadra si approssima il gradino con la somma di  $\delta(t')$  di *Dirac* contenuti tra 0 e  $\Delta t$ . Ogni  $\delta$  produce un riscaldamento analogo a quello della soluzione (35) solo ritardato della quantità  $(\tau - \tau')$ , per cui la soluzione risulta essere la sovrapposizione di tutti questi effetti, cioè:

$$\mathcal{G} = \int_0^{\tau} q(\tau') \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 (\tau - \tau')) \right] d\tau'$$

Da cui:

$$\mathcal{G} = \int_0^{\tau} \frac{S(\Delta\tau - \tau_0)}{\Delta\tau} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 (\tau - \tau')) \right] d\tau'$$

La soluzione di tale integrale risulta per  $0 < t < \Delta t$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= \frac{1}{\Delta\tau} \int_0^{\tau} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 (\tau - \tau')) \right] d\tau' = \\ &= \frac{\tau}{\Delta\tau} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \left( \frac{\exp(n^2 \pi^2 \tau) - 1}{n^2 \pi^2 \alpha \tau} \right) \right] = \end{aligned} \quad (37)$$

$$= \frac{t}{\Delta t} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \left( \frac{\exp\left(\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) - 1}{\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}} \right) \right]$$

Per  $t > \Delta t$

$$\begin{aligned}
 g &= \frac{1}{\Delta \tau} \int_0^{\Delta \tau} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 (\tau - \tau')) \right] d\tau' = \\
 &= \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \left( \frac{\exp(n^2 \pi^2 \tau) - 1}{n^2 \pi^2 \alpha \tau} \right) \right] = \quad (38) \\
 &= \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \left( \frac{\exp\left(\frac{n^2 \pi^2 \alpha \Delta t}{L^2}\right) - 1}{\frac{n^2 \pi^2 \alpha \Delta t}{L^2}} \right) \right]
 \end{aligned}$$

La (37) e la (38) sono le equazioni che dovranno essere utilizzati come modello per la regressione non lineare.

## Apparato sperimentale

---

In questo capitolo verrà messa in rilievo la strumentazione utilizzata durante le sessioni di misura, la trattazione ricalcherà la divisione accennata in introduzione e qui di seguito riassunta:

1. *probe method* per la misura della conduttività termica degli alimenti durante il congelamento;
2. *hot strip method* per la misura contemporanea della conduttività termica, della diffusività termica e della resistenza termica di contatto ad alta;
3. *flah method* per la misura della diffusività termica di materiali per celle a combustibili a ossidi solidi (SOFC).

### **3.1. *Probe Method***

Il layout del sistema utilizzato per le misure, schematizzato in figura 6, si compone sostanzialmente di due parti: una per il controllo e la regolazione della temperatura della cella contenente i provini (camera di test), l'altra per la misura e l'acquisizione dei dati.

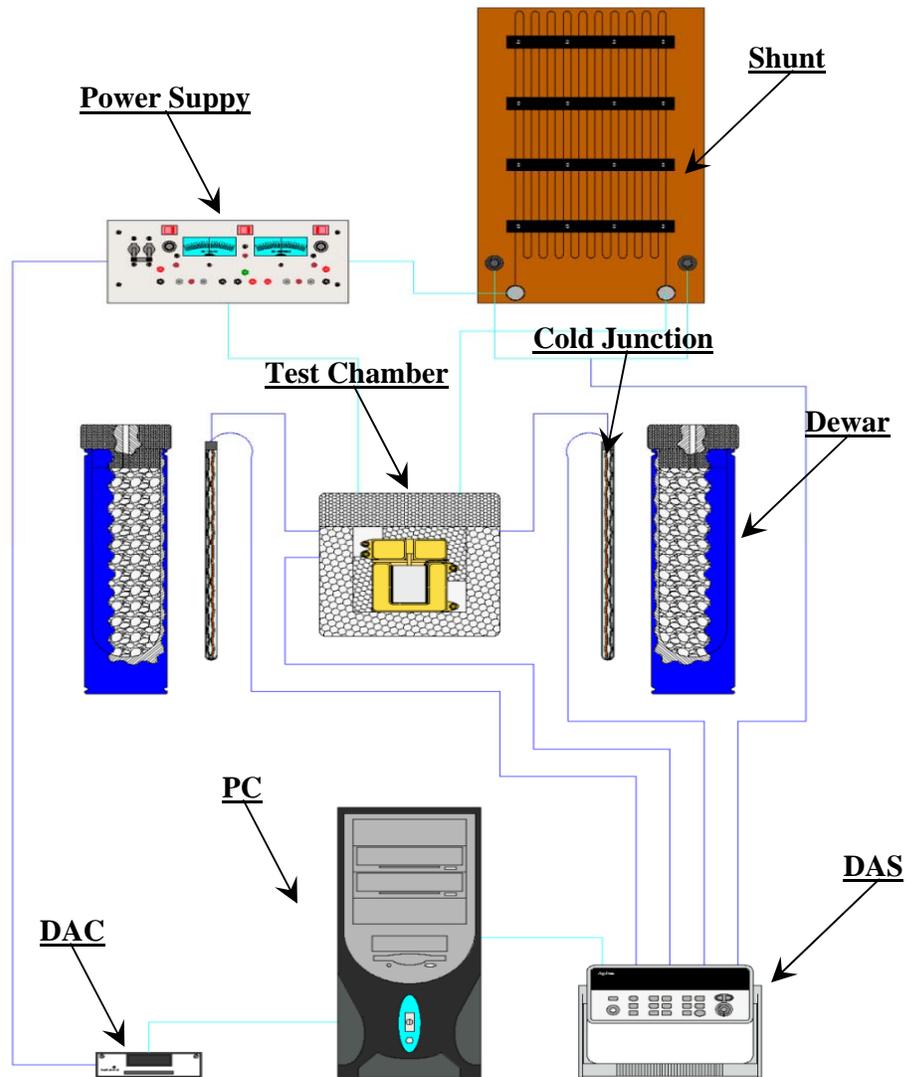


Fig. 6 – Set-up sperimentale per misure di conduttività termica a bassa temperatura con *probe method*.

Di seguito viene riportato l'elenco dei componenti con le rispettive funzioni:

#### *Data Acquisition System (DAS)*

Il sistema di acquisizione dati è costituito da un multimetro KEITHLEY 2700 ad elevata risoluzione (6,5 digits), in grado di acquisire segnali analogici derivanti da sensori come termocoppie (cadute di tensione) PRT (resistenze a 4 terminali) etc.

#### *Digital to Analogic Converter (DAC)*

Consiste in una scheda DAQPad-MIO-16XE-50 della National Instruments, comandata da PC. Serve a fornire al generatore di corrente, che fa parte del circuito, un segnale variabile tra  $-10V$  e  $+10V$ , in modo che quest'ultimo generi una



corrente costante, variabile tra  $-1A$  e  $+1A$ .

### *Shunt*

È un resistore elettrico con la proprietà più importante di non variare considerevolmente il valore della sua resistenza di ( $0.1\Omega$ ) al passaggio della corrente, grazie ad una resistenza realizzata in manganina che presenta una resistività indipendente dalla temperatura. La resistenza è dimensionata in modo da sopportare anche correnti molto elevate ( $60A$ ).

Lo shunt viene collegato in serie con il riscaldatore della sonda. Lo scopo è quello di determinare il valore preciso della corrente che circola nel circuito, attraverso la misura della caduta di tensione sullo shunt. La conoscenza della corrente con la maggior accuratezza possibile è un fattore molto importante nella misura della conduttività termica tramite probe method. Infatti  $\lambda$  è direttamente proporzionale al flusso termico generato dal riscaldatore, quindi minime variazioni della corrente e quindi del flusso termico (proporzionale al quadrato della corrente), porterebbero ad un'errata valutazione della conduttività termica.

### *Generatore di corrente*

È un alimentatore stabilizzato "KEPKO BOP", in grado di fornire una d.d.p. di  $\pm 100V$  ed una intensità di corrente di  $\pm 1A$ . Lo strumento è comandato in remoto dal DAC: riceve la d.d.p. del DAC e converte tale segnale in una intensità di corrente da inviare allo shunt.

### *Termostato*

È un termostato a circolazione "HAAKE C41P" con risoluzione di  $0.01^{\circ}C$  e un sistema di regolazione *P.I.D.* in grado di gestire contemporaneamente l'impianto frigorifero, dotato di parzializzatore, e il riscaldamento. Lo strumento in questione è costituito da un bagno termico della capacità di 15 litri di una miscela di acqua distillata al 33% e glicole etilenico al 67%. Una pompa regolabile consente la circolazione forzata del fluido dal bagno al circuito esterno (nella camera di prova) attraverso due tubi (mandata e aspirazione) dotati di doppia coibentazione, al fine di limitare il più possibile la dispersione termica, in quanto a temperature sotto  $0^{\circ}C$  è stata notata la formazione di ghiaccio sul rivestimento del tubo, ciò creava un ponte termico tra il fluido circolante nei tubi e l'ambiente limitando fortemente le

prestazioni del sistema. Successiva evoluzione è stata quella di modificare il vano di accesso al pozzo freddo del termocriostato in modo da poter alloggiare all'interno dello stesso il campione di materiale e la sonda. In questo modo sono stati guadagnati ulteriori  $5^{\circ}\text{C}$  (rispetto alla circolazione esterna) nelle prestazioni sotto zero potendo raggiungere agevolmente la temperatura di  $-40^{\circ}\text{C}$ .

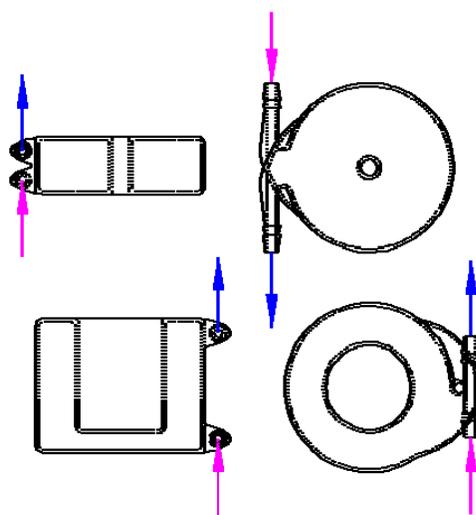
### *Camera di prova*

È un contenitore cilindrico in vetro (diametro  $50\text{mm}$  ed altezza  $60\text{mm}$ ) in cui vengono inseriti il materiale da esaminare, la sonda e la termocoppia di parete (nel caso in questione è una termocoppia di tipo J). È costituito da due parti separate: un contenitore ed un coperchio, che insieme costituiscono la cella.

L'elemento può essere pensato come un vero e proprio barattolo di vetro munito di un'intercapedine e completato con un coperchio forato al centro, anch'esso integralmente in vetro, e cavo all'interno.

Ciascuna delle due parti presenta, su uno stesso lato della superficie esterna, due terminali porta-tubi sagomati per permettere l'allaccio dei tubi per il trasporto del fluido refrigerante. Quindi nel reattore, appositamente progettato e costruito, il fluido non circola solo sulla superficie cilindrica esterna del "bicchiere" contenente il materiale da analizzare, ma anche nella zona superiore ed inferiore, allo scopo di ottenere una maggiore uniformità di temperatura durante le prove.

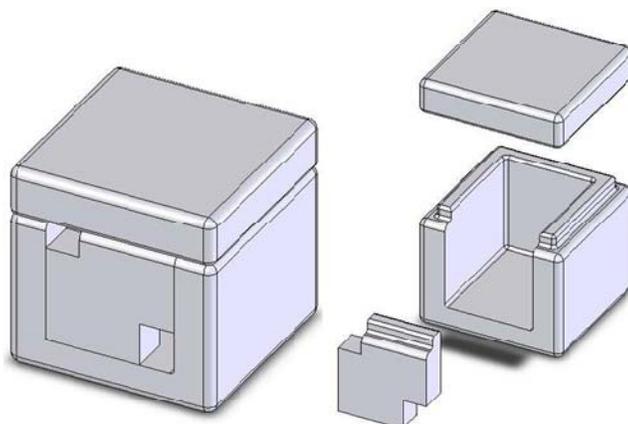
In figura 7 è possibile vedere il disegno del reattore (vista frontale e dall'alto).



**Fig. 7** – Schema della camera di prova

La camera di prova viene poi inserita a sua volta all'interno di una scatola di polistirolo (figura 8) al fine di garantire un buon grado di isolamento termico

dall'esterno, i vuoti lasciati tra la cella di vetro e la scatola di polistirolo vengono riempiti con ovatta pressata: in questo modo si impedisce che l'aria instauri moti convettivi all'interno della camera di coibentazione.



**Fig. 8** – Sistema di coibentazione della camera di prova.

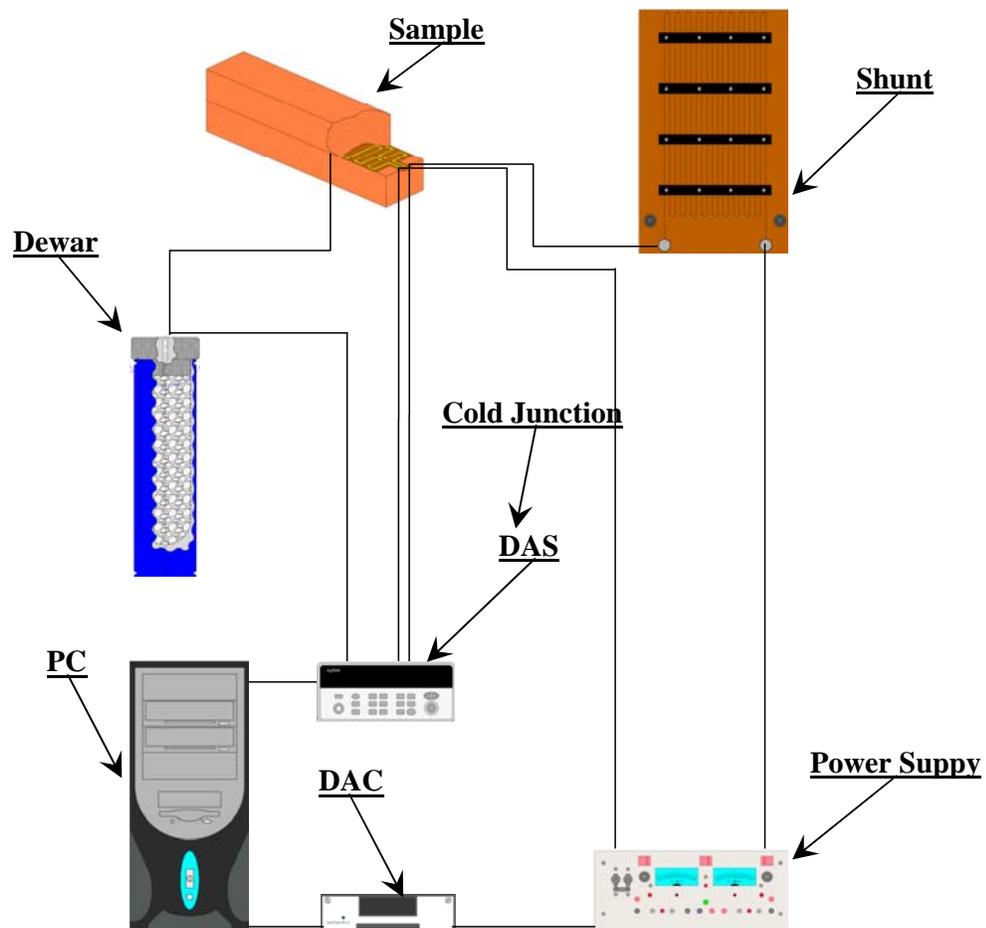
Questo sistema cella di misura e contenitore di coibentazione è stato abbandonato nella successiva evoluzione del sistema di misura, il campione e la sonda sono stati inseriti in un semplice cilindro graduato all'interno del quale insieme al campione di carne e alla camicia di contenimento è stato inserito un olio siliconico (Julabo Thermal HY) a bassa viscosità, in grado di mantenere sufficientemente costanti le sue proprietà fisiche in un intervallo di temperature compreso tra  $-80^{\circ}\text{C}$  e  $-55^{\circ}\text{C}$ . Si è verificato inoltre che il sangue e l'acqua presenti nel provino non diffondessero nell'olio.

#### *Dewar*

E' un recipiente isolato dall'ambiente contenente ghiaccio fondente in cui viene inserito il giunto freddo delle termocoppie di tipo T della sonda e della termocoppia di parete tipo J;

### 3.2. Hot Strip

Il layout del sistema utilizzato per le misure, schematizzato in figura 9, si compone sostanzialmente di due parti: una per il controllo e la regolazione della temperatura della forno contenente il provino, l'altra per la misura e l'acquisizione dei dati. Il set-up sperimentale in figura 9 è quello utilizzato in fase di test eseguiti a temperatura ambiente. Nelle misure ad alta temperatura l'unica differenza è costituita dal forno tubolare che accoglie il campione e il riscaldatore e il sistema di controllo del forno stesso.



**Fig. 9** – Set-up sperimentale per misure di conduttività termica a temperatura ambiente con *Hot Strip*

La descrizione dei componenti è limitata soltanto a quelli non descritti nel precedente paragrafo. In questa configurazione la camera di prova non è più presente, il materiale per i test sono dei mattoni di refrattario di identica

dimensione al cui interno viene posizionato un riscaldatore Minco HK15342 (figura 10).



**Fig. 10** – Riscaldatore Minco HK15342

Al riscaldatore sono stati aggiunti due terminali, saldati sui due già presenti mediante brasatura a stagno. La zona di saldatura è stata successivamente rivestita con un sottile strato di resina poliuretanica “M-COAT A” al fine di isolarla sia elettricamente che da eventuali ossidazioni.

Questa operazione si è resa necessaria al fine di poter effettuare misure di resistenza cosiddette “4 wire”, ovvero a quattro terminali, questo metodo è noto anche come “metodo di Kelvin” e permette di stimare la resistenza del componente in modo che il valore della stessa non risulti influenzato dalla presenza dei terminali, ad esempio i cavi di collegamento in rame di lunghezza di circa 1.5m .

Nelle figure seguenti (11, 12 e 13) vengono mostrati alcuni dettagli del riscaldatore e dei campioni, in particolare nella figura 11 si nota come i due campioni di materiale refrattario siano stati tagliati in modo che la superficie riscaldata coincida esattamente con quella del riscaldatore stesso, lo spessore dei campioni è di circa 55 mm.



**Fig. 11** - Riscaldatore e campioni in materiale refrattario

In figura 12 viene mostrata l'apposita sede ricavata sulla superficie interna di uno dei due campioni nella quale è stata posizionata una termocoppia di tipo J, per il monitoraggio dell'andamento della temperatura del riscaldatore in seguito al flusso di calore generato dallo stesso per effetto Joule. Un analogo sede è stata ricavata sulla superficie esterna di uno dei due campioni la cui funzione è quella di ospitare un'altra termocoppia che ha lo scopo di determinare l'istante in cui l'onda termica arriva al bordo del campione.



**Fig. 12** - Vista e particolare della sede per l'alloggiamento della termocoppia

L'insieme di campioni e riscaldatore (figura 13), è stato avvolto con uno strato di lana di vetro in modo da isolarlo dall'ambiente esterno, evitando così flussi di calore indesiderati (figura 14)



**Fig. 13** - Sistema di misura



**Fig. 14** - Isolamento termico del sistema

### *Forno*

Il forno utilizzato che è della Leeds & Northup di lunghezza  $600\text{mm}$  e diametro interno  $50\text{mm}$ , con avvolgimento differenziato in tre zone (quella centrale e le due laterali) e temperatura massima raggiungibile pari a  $1250^{\circ}\text{C}$  con una potenza nominale di  $1.2\text{kW}$ .

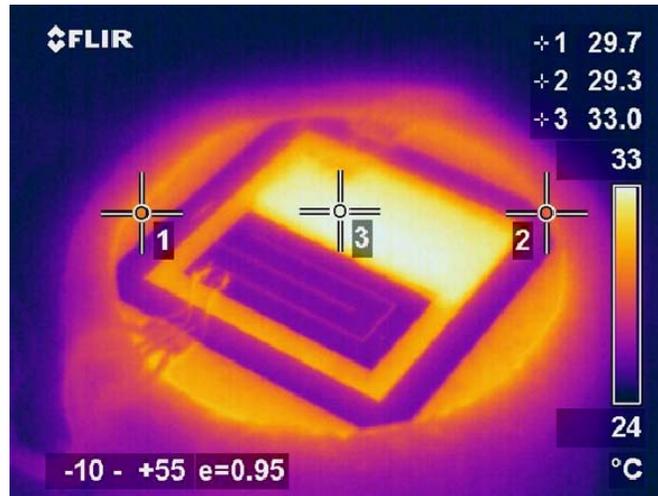


**Fig. 15** – Forno tubolare

### *Riscaldatore*

Data la particolarità del forno utilizzato si è deciso di realizzare un riscaldatore custom da utilizzare come una termoresistenza. La prima caratteristica che deve avere il riscaldatore è quella di ricoprire la maggior parte della superficie del campione con cui è a contatto, in questo modo si ottiene un riscaldamento omogeneo ed una temperatura media calcolata uniforme così da ottenere una vasta zona

sensibile. Il materiale scelto deve resistere alle alte temperature che si intende raggiungere (fino a  $1500^{\circ}\text{C}$ ) e contemporaneamente deve avere una buona variabilità della propria resistività con la temperatura. La scelta è ricaduta sul Platino (figura 16).



**Fig. 16** – Termografia di un prototipo di riscaldatore.

### *Supporto porta campione*

La presenza del supporto si rende necessaria per l'alloggiamento rispettivamente di campioni e riscaldatore all'interno del forno. Fissate le geometrie e le dimensioni di questi ultimi rimangono determinate anche le caratteristiche dimensionali del supporto. È stata prevista anche la presenza di un tappo filettato, la cui funzione è quella di garantire un buon contatto tra i campioni ed il riscaldatore inserito tra gli stessi, oltre che di impedirne il moto relativo. La possibilità di variare la pressione di contatto tra i campioni e il riscaldatore consentirà di verificare l'influenza della pressione stessa sulla resistenza di contatto (figura 17). Il materiale scelto è un ceramico lavorabile "AREMCOLOX 502-1100 Unfired", composto da silicati di Alluminio.





Fig. 17 – Supporto porta campioni per le misure ad alta temperatura

### 3.3. *Flash Method*

In figura 18 è mostrata immagine del lay-out sperimentale per le misure di diffusività termica con *flash method*. Il sistema si compone sostanzialmente di tre parti: una per il controllo e la regolazione della temperatura del forno contenente il provino, la seconda per il controllo del flash fotografico e l'ultima per la misura e l'acquisizione dei dati.

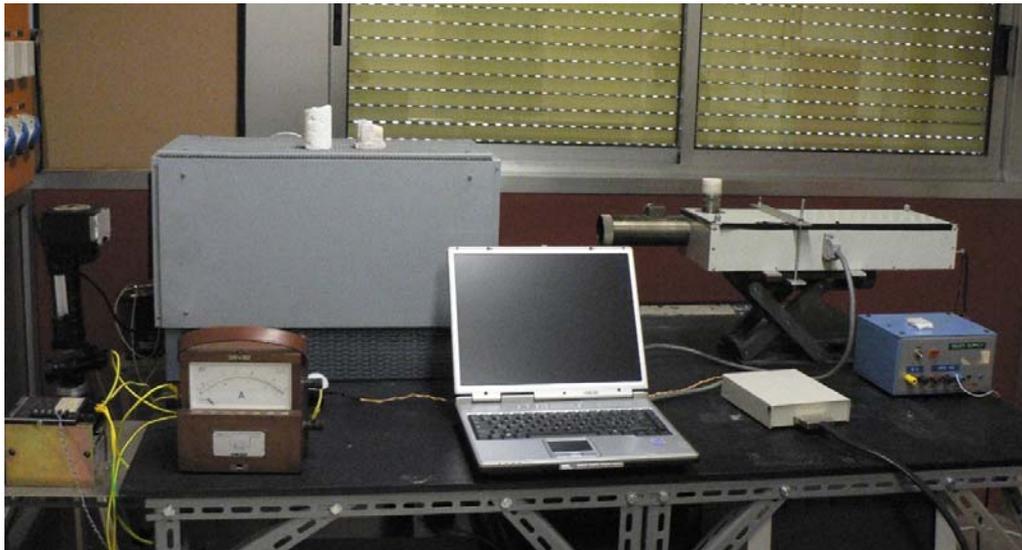


Fig. 18 - Set-up sperimentale per misure di diffusività termica ad alta temperatura con *flash method*.

Di seguito viene riportato l'elenco dei principali componenti, laddove non precedentemente descritti, con le rispettive funzioni:

#### *Data Acquisition System (DAS)*

Sistema di acquisizione dati costituito da un National Instrument DAQ-Card 6036E con risoluzione di 4,5digits, in grado di acquisire i segnali analogici provenienti da 16 canali. Tale sistema è stato utilizzato per le misure veloci ad alta temperatura. In una seconda fase sono state condotte misure a temperatura ambiente utilizzando un Keithley 2700 descritto sopra.

#### *Flash*

La sorgente di energia scelta per queste misure è un flash fotografico Mecabliz 60CT-4, la scelta di questa sorgente, sebbene sia di potenza termica ridotta rispetto ad un comune laser, è però in grado di fornire una maggiore uniformità nella distribuzione spaziale dell'irraggiamento[23].

#### *Pirometro*

Il pirometro utilizzato per il rilevamento della radiazione proveniente dal provino è stato studiato e realizzato dall'università di Roma "Tor Vergata" in collaborazione con l'Harbin Institute of Technology di Harbin (Cina) [24]. Questo pirometro è in grado di rilevare il segnale a 20 differenti lunghezze d'onda, grazie ad un array di fotodiodi al silicio che permettono di avere una velocità di risposta limitata soltanto dalla velocità di acquisizione del *D.A.S.*

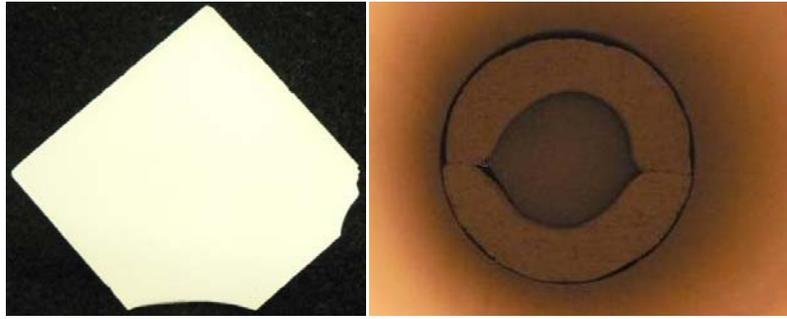
#### *Termocoppie*

Sono state utilizzate due tipi di termocoppie, una per il controllo del forno (tipo K) rivestita con una guaina di allumina, la seconda (tipo J) è stata utilizzata per le misure a temperatura ambiente appoggiata al campione sulla faccia opposta a quella illuminata dal flash.

#### *Provino*

Il materiale preso in considerazione in queste misure, come detto in precedenza, viene utilizzato nelle fuel cell come elettrolita. Si tratta di un ceramico 8YSZ (zirconia stabilizzata yttria all'8% molare), il materiale è stato lavorato (figura 19)

per ottenere delle lamine di dimensioni  $30 \times 30 \text{mm}^2$  con uno spessore di  $0.5085 \text{mm}$ .



**Fig. 19** – campione ceramic 8YSZ

## Conduttività termica degli alimenti durante il processo di congelamento.

---

La conduttività termica degli alimenti è una proprietà fondamentale per determinare il comportamento degli stessi durante i processi termici a cui vengono sottoposti. La misura di tale proprietà termodinamica consente di valutare i parametri di trattamento ottimali al fine di ottimizzare il consumo energetico durante i trattamenti stessi e, allo stesso tempo, di mantenere inalterate le proprietà nutrizionali del prodotto sottoposto a tali processi.

Gli alimenti sono generalmente costituiti per la maggior parte da acqua, in percentuale variabile tra il 70% e il 95%. Quindi, durante il congelamento, la struttura cristallina del ghiaccio (struttura a sua volta dipendente dalla velocità del processo di surgelamento), che si viene a formare all'interno del cibo, influenza in maniera evidente da un lato la conduttività termica del cibo, e dall'altro i valori nutrizionali e di sicurezza alimentare. Infatti durante il congelamento lento si formano cristalli di ghiaccio di dimensioni superiori e forma più allungata rispetto a quelli che si formano nei processi rapidi di congelamento, che tendono a rompere facilmente le pareti cellulari e rilasciare così acqua, sali minerali e altri componenti nutrizionali durante il successivo scongelamento [1].

Lo scopo di queste misure è quello di evidenziare l'influenza della temperatura e di ciclici processi di congelamento e scongelamento sul valore della conduttività termica.

#### 4.1. Scelta del materiale

La scelta dell'alimento oggetto delle misure è stata effettuata sulla base dei seguenti fattori:

- facile reperibilità del prodotto;
- alimento di consumo usuale;
- l'alimento raffinato dall'industria deve risultare sufficientemente grande da permettere la realizzazione di un provino in un solo pezzo;
- il prodotto deve presentare una struttura interna il più possibile omogenea così da permettere la realizzazione di provini omogenei e sempre uguali tra loro.

Sulla base di tali esigenze si è scelto di effettuare uno studio su tagli di carne. Il valore della conduttività termica risulta influenzato fortemente dalla composizione e dalla struttura della carne, in particolar modo dal contenuto percentuale di acqua. Essa a sua volta varia fortemente con la ripartizione di tessuto magro e parte grassa. Per focalizzare lo studio su un alimento specifico, si è scelto di effettuare una analisi su carne magra di suino, il lombo (arista). Questa risulta una delle parti più magre tra i diversi tagli suini come si può osservare dalla tabella 1 che riporta parte della composizione chimica dei diversi tagli di carne.

TAGLI DI CARNE SUINA				
ALIMENTI	Parte edibile	Acqua	Proteine	Lipidi
Maiale, grasso separato	100	-	-	-
Maiale, leggero, bistecca cruda	74	69,6	21,3	8,0
Maiale, leggero, bistecca, cotta	75	53,6	30,1	14,1
Maiale, leggero, coscio	87	75,2	20,2	3,2
<b>Maiale, leggero, lombo</b>	<b>79</b>	<b>70,7</b>	<b>20,7</b>	<b>7,0</b>
Maiale, leggero, spalla	79	73,1	19,0	6,3
Maiale, pesante, coscio	90	72,9	20,4	5,1
Maiale, pesante, lombo	78	68,0	20,8	9,9
Maiale, pesante, spalla	94	70,6	19,0	8,9

Tab. 1 – Tagli di carne suina, composizione

## 4.2. *Procedura di misura*

L'apparato sperimentale è quello descritto nel capitolo 3 (§3.1), il campione di carne ha subito un processo di rifilatura in modo da renderlo delle dimensioni opportune per poter essere inserito nella cella di misura. I campioni sono stati realizzati ogni volta da un pezzo fresco di carne con dimensioni cilindriche approssimative di 50mm di diametro e 60mm di altezza.

Come detto nel capitolo precedente, per evitare che la dilatazione termica della carne, dovuta al suo alto contenuto di acqua (~80%), durante il congelamento producesse la rottura della cella in vetro, è stata realizzata una "camicia" di contenimento, consistente in un tubo di alluminio di circa 2mm di spessore da inserire all'interno della cella per contenere il campione di carne, all'esterno di questa camicia è stato inoltre previsto l'alloggiamento per una termocoppia per valutare il raggiungimento del bordo del campione da parte dell'onda termica, condizione che invaliderebbe la misura.

Le misure di conduttività termica sono state indirizzate verso due direzioni principali, scelta legata all'orientazione delle fibre del campione. In un campione di carne possono essere individuate due direzioni fondamentali:

1. fibre dirette parallelamente all'ago della sonda (flusso termico ortogonale alla direzione delle fibre).
2. fibre dirette ortogonalmente all'ago della sonda (in questa caso si ottiene una configurazione in cui il flusso termico non è ne parallelo ne ortogonale).

Le misure sono state eseguite su entrambe le configurazioni, sebbene i dati relativamente alla seconda configurazione non verranno presentati in quanto in corso di validazione.

Una volta inserito il campione e la camicia nella cella di misura si è inserita la sonda lungo l'asse del campione, per fare ciò è stato utilizzato un setto di centraggio in pvc. L'uso della camicia non ha alterato la misura di conduttività termica, ma ha comportato un allungamento dei tempi di raggiungimento delle condizioni stazionarie precedenti alla misura, a causa della resistenza termica introdotta dall'intercapedine di aria che si crea tra la cella e la camicia.

Le misure di conduttività termica sono state eseguite per i seguenti valori di temperatura:

{+5; +2,5; 0; -1; -2; -3; -4; -5; -7,5; -10; -15; -20; -25; -30; -35}

La temperatura di partenza è quella di  $5^{\circ}\text{C}$  che rappresenta la temperatura di conservazione degli alimenti in frigorifero. Il campione è stato quindi raffreddato e misurato seguendo i passi indicati sopra. Una volta completato il processo di congelamento ( $-35^{\circ}\text{C}$ ) si è proceduto con il successivo scongelamento ripetendo gli step percorsi nel congelamento e misurandone di nuovo la conduttività termica. Arrivati a  $5^{\circ}\text{C}$  si è ripercorso il processo appena fatto.

L'esigenza di eseguire misure con step di  $1^{\circ}\text{C}$  tra  $0^{\circ}\text{C}$  e  $-5^{\circ}\text{C}$  deriva dalla necessità di individuare la temperatura esatta in cui si verifica l'aumento di conduttività, ovvero determinare il punto di congelamento della maggior parte di acqua presente nella carne. Ciò serve a rendere più precisa la curva della conduttività termica in funzione della temperatura. Infatti l'acqua presenta un valore di conduttività che aumenta di ben quattro volte nel passaggio a stato solido (ghiaccio) [25].

La prova è stata eseguita su un provino di carne fresca (con il termine fresca si intende quei campioni disponibili ai banchi macelleria che a causa dei tempi di lavorazione della carne arrivano sul mercato non prima di due giorni dalla macellazione). Ogni misura è stata ripetuta tre volte su campioni differenti per ognuna delle temperature sopra elencate.

Prima di eseguire una misura il campione è stato stabilizzato in temperatura (quella a cui si vuole conoscere la conduttività termica), una volta che si è verificata l'assenza di gradienti termici all'interno del campione si è dato inizio alla misura che consiste di tre parti:

1. 3 minuti in cui si lascia circolare una corrente di riferimento di  $5\text{mA}$ , tale corrente ha la funzione di coprire i rumori elettrici, quindi deve essere sufficientemente grande, ma allo stesso tempo sufficientemente piccola per non alterare le condizioni di equilibrio termico del provino;
2. 15 minuti in cui si fa circolare una corrente compresa tra  $75\text{mA}$  e  $150\text{mA}$ , provocando così un aumento di temperatura nel mezzo;
3. 2 minuti in cui si riporta la corrente al valore di base ( $5\text{mA}$ ), cessando quindi il riscaldamento.

I dati vengono poi elaborati mediante excel e una routine in visual basic.

### 4.3. Risultati

In questo paragrafo vengono riassunti i risultati delle misure effettuate, a titolo di esempio riportiamo gli andamenti della variazione della temperatura ( $\Delta T$ ) in funzione del tempo e di  $\ln t$  ottenuti nella prova a  $+5^\circ\text{C}$  per il primo congelamento (figure 20, 21, 22 e 23). Gli andamenti relativi ad ogni singola prova sono riportati in Allegato 1.

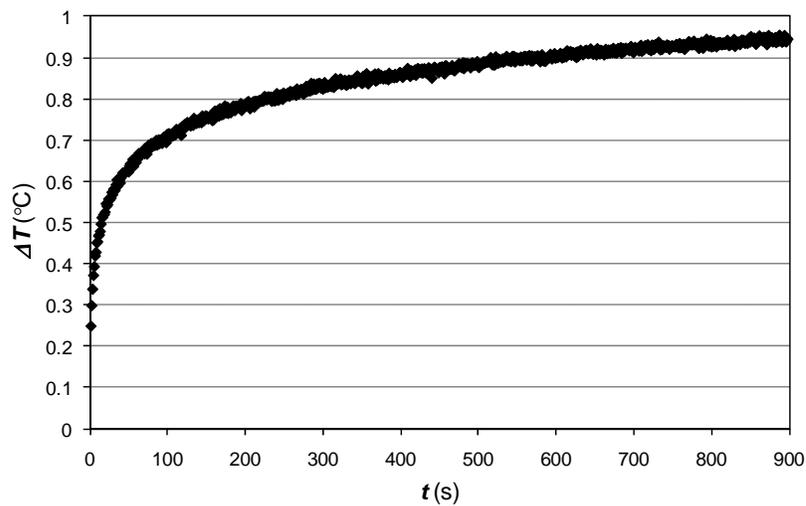


Fig. 20 - Andamento temperatura in funzione del tempo mis#1 ( $5^\circ\text{C}$ )

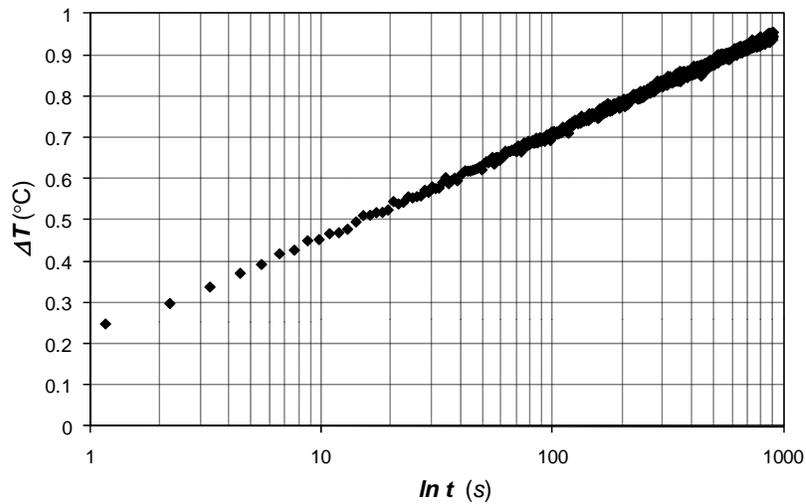
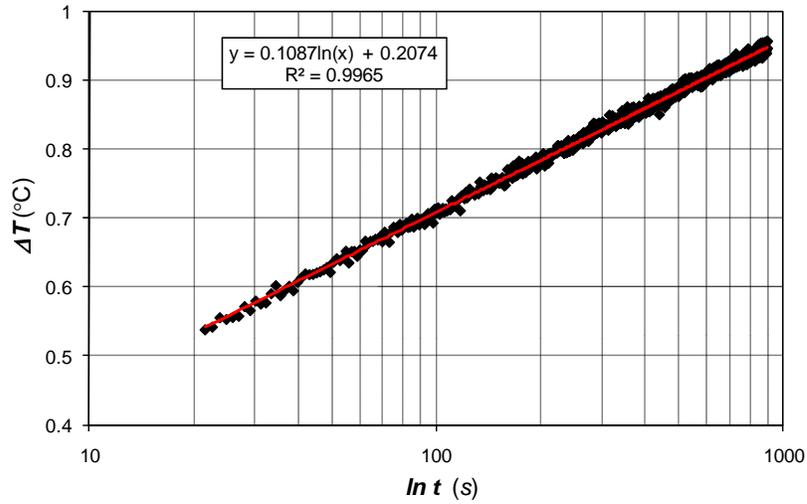
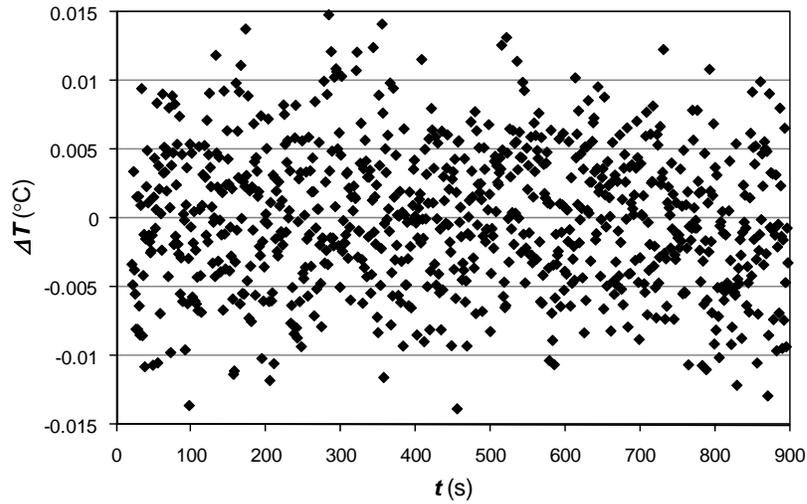


Fig. 21 - Andamento temperatura in funzione del logaritmo del tempo mis#1 ( $5^\circ\text{C}$ )





**Fig. 22** - Andamento in scala semilogaritmica con dati iniziali scartati e linea di tendenza mis#1 (5°C)



**Fig. 23** - Andamento dei residui in funzione del tempo mis#1 (5°C)

Nella tabella 2 sono riportati i risultati ottenuti nella campagna di misure condotta.

	CONG.	SCONG.	RI_CONG.	RI_SCONG.
T (°C)	$\lambda$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
5	0.483	0.476	0.489	0.477
2.5	-	0.485	0.488	0.473
0	0.474	0.475	0.463	0.463
-1	0.455	0.751	0.464	0.995
-2	0.460	0.962	0.996	1.090
-3	0.463	1.116	1.174	1.135
-4	1.138	1.152	1.216	1.296
-5	1.216	1.184	1.243	1.335
-7.5	1.236	1.211	1.275	1.304
-10	1.298	1.219	1.294	1.331
-15	1.241	1.282	1.341	1.360
-20	1.351	1.388	1.271	1.400
-25	1.357	1.375	1.355	1.379
-30	1.403	1.386	1.351	1.326
-35	1.467	1.419	1.428	1.440

Tab. 2 – Valori medi di conduttività termica in funzione della temperatura e del trattamento termico.

Nelle figure 24, 25, 26 e 27 sono rappresentati gli andamenti della conduttività termica della carne in funzione della temperatura e in funzione del processo termico subito dal campione.

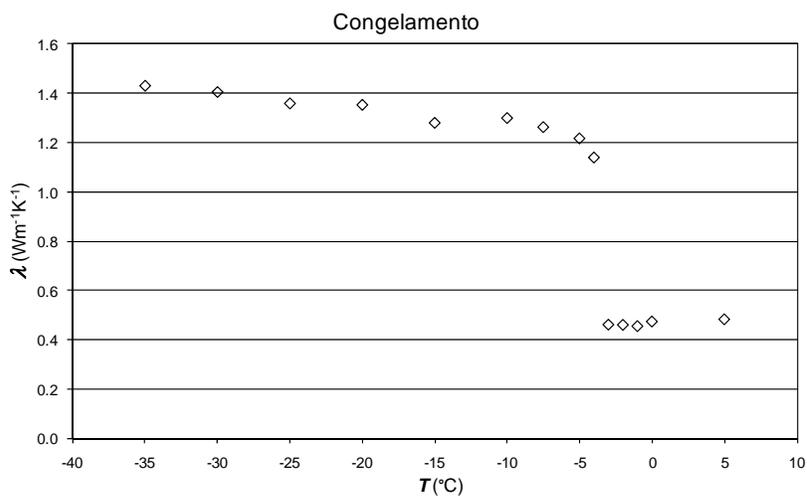


Fig. 24 – Andamento della conduttività termica del campione in funzione della temperatura durante il processo di congelamento.

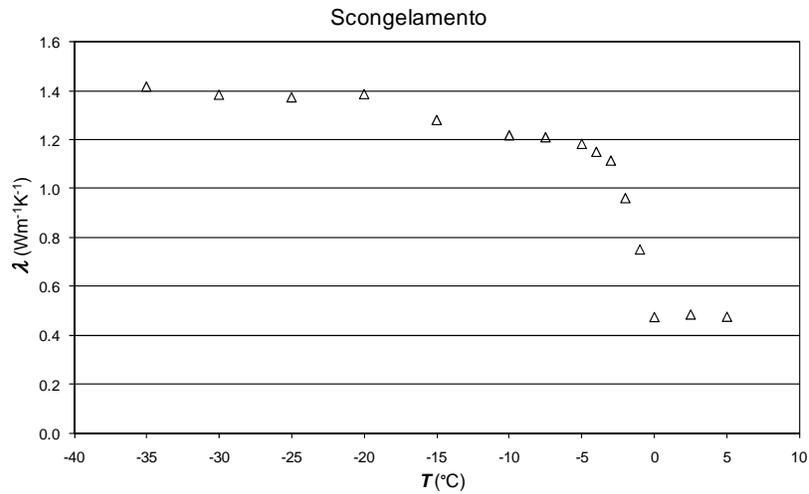


Fig. 25 – Andamento della conduttività termica del campione in funzione della temperatura durante il processo di scongelamento.

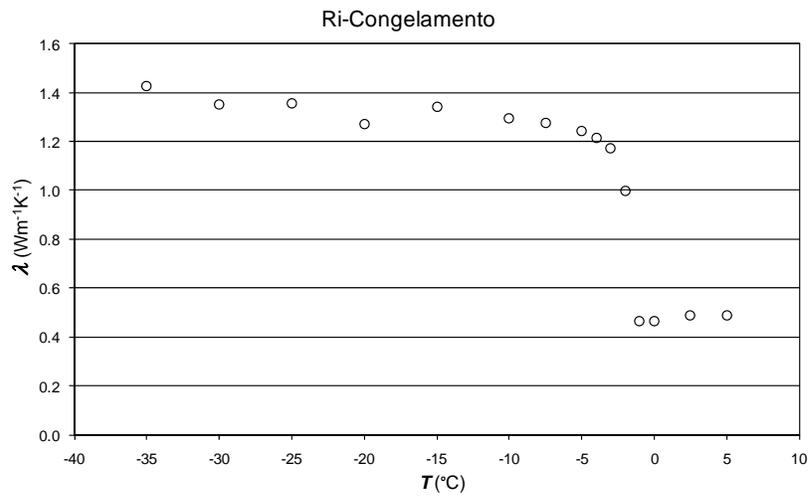


Fig. 26 – Andamento della conduttività termica del campione in funzione della temperatura durante il processo di ri-congelamento.

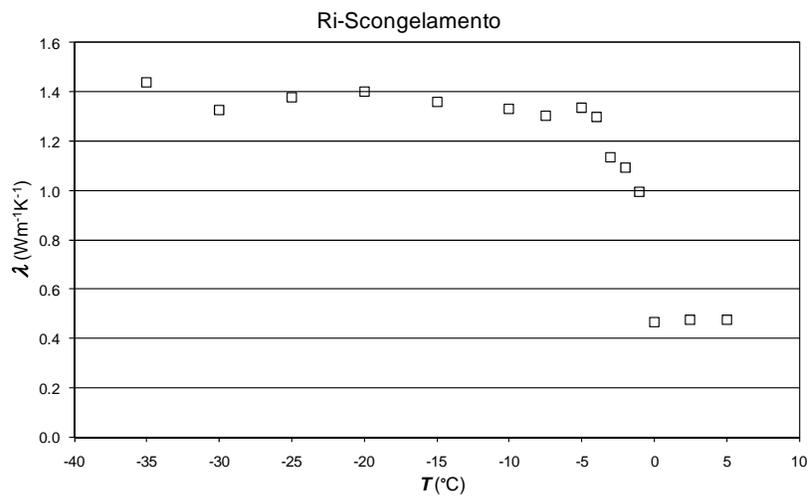


Fig. 27 – Andamento della conduttività termica del campione in funzione della temperatura durante il processo di ri-scongelamento.

Durante il processo di congelamento (figura 24) si nota un andamento piuttosto stabile della conduttività termica per temperature fino a  $-3^{\circ}\text{C}$ . Tra  $-3^{\circ}\text{C}$  e  $-4^{\circ}\text{C}$  si ha il salto della conduttività termica dovuto al congelamento della maggior parte dell'acqua presente nella carne. La conduttività termica continua ad aumentare nell'intervallo compreso tra  $-4^{\circ}\text{C}$  e  $-10^{\circ}\text{C}$ , da questo punto in poi la pendenza rimane costante fino a  $-35^{\circ}\text{C}$ . L'andamento crescente della curva per valori di temperatura al di sotto del punto di congelamento denota la presenza di acqua ancora allo stato liquido.

Ciò viene confermato anche dal continuo aumento di volume registrato per valori al di sotto della temperatura di congelamento: per la trattazione di questo aspetto si rimanda all'allegato 2.

Il successivo scongelamento del campione (figura 25) ha come effetto quello di una diminuzione della pendenza della conduttività termica tra  $-15^{\circ}\text{C}$  e  $-5^{\circ}\text{C}$ . L'aspetto più importante si ha nel tratto compreso tra  $-5^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$  dove si vede un fenomeno di "isteresi" del campione che comporta un ritardo nel inizio dello scongelamento e un ritardo nei valori di conduttività termica.

Il processo di ri-congelamento (figura 26) ha un andamento del tutto simile a quello del primo congelamento, la differenza sostanziale è da ricercare nell'anticipo del congelamento che in questo caso inizia a  $-2^{\circ}\text{C}$ . I successivi andamenti di conduttività termica sono pressochè analoghi a quelli di figura 24.

In figura 27 è possibile vedere come l'andamento della conduttività termica risulti pressochè costante fino all'inizio dello scongelamento che risulta più prolungato rispetto ai trattamenti precedenti.

I fenomeni sopra discussi indicano come durante i trattamenti termici che il campione subisce si ha una variazione nella struttura dell'alimento. Modifica riconducibile alla maggior presenza di acqua libera. Come detto in precedenza, e le misure sperimentali ne danno conferma, il congelamento lento provoca la formazione di cristalli di ghiaccio di grandi dimensioni e forma allungata che tendono a rompere le pareti cellulari, consentendo durante il successivo scongelamento il rilascio da parte della cellula di una parte dell'acqua all'interno della cellula che va a modificare l'andamento della conduttività termica.

#### 4.4. *Analisi dell'incertezza*

La misura di conduttività termica è affetta fundamentalmente da due principali tipi di incertezza. La prima di tipo (A) è quella di tipo statistico imputabile ad incertezza di misura, legata cioè alle misure delle grandezze da cui dipende la grandezza valutata (conduttività  $\lambda$ ): la corrente erogata dal generatore e circolante nel circuito, la potenza per unità di lunghezza fornita al riscaldatore, la lunghezza del filo in platino e il valore misurato della temperatura. La seconda di tipo (B), detta di modello, è legata allo scostamento del modello matematico dal fenomeno fisico. I risultati devono quindi essere discussi in relazione alle principali assunzioni fatte e alle caratteristiche dell'apparato sperimentale usato, al fine di individuare le possibili cause di incertezza di tipo B. [26]

##### 4.4.1. *Incetezza di tipo A*

La conduttività termica viene ricavata tramite la regressione con il metodo dei minimi quadrati dell'equazione di trasmissione del calore per una sorgente lineare. In particolare il calcolo della conduttività termica è dedotto dalla relazione:

$$\lambda = \frac{R_s \cdot I^2}{4 \cdot \pi \cdot L \cdot b_2}$$

dove:

- il prodotto  $R_s \cdot I^2$  è la potenza termica fornita al riscaldatore  $[W]$ , con  $R_s$  la resistenza del filo di platino  $[\Omega]$  alla temperatura a cui si effettua la prova mentre  $I$  è la corrente erogata dal generatore  $[A]$ ;
- $L$  è la lunghezza della sonda  $[m]$ ;
- $b_2$  è la pendenza della retta di regressione.

L'incertezza totale quindi, dovuta alla misura è data dalla legge di propagazione dell'incertezza cioè dall'equazione che assume come indipendenti le cause di incertezza della misura delle diverse grandezze:

$$\sigma_\lambda = \sqrt{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial R_s}\right)^2 \cdot \sigma_{R_s}^2 + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial I}\right)^2 \cdot \sigma_I^2 + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial L}\right)^2 \cdot \sigma_L^2 + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial b_2}\right)^2 \cdot \sigma_{b_2}^2} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

dove:

- $\sigma_{R_s}^2$  è l'incertezza sul valore della resistenza del filo di platino  $[\Omega]$ ;
- $\sigma_I^2$  è l'incertezza sul valore della corrente  $[A]$ ;
- $\sigma_L^2$  è l'incertezza sul valore della lunghezza della sonda  $[m]$ ;
- $\sigma_{b_2}^2$  è l'incertezza sul valore della pendenza della retta.

*i. Incertezza sul valore della resistenza del filo di platino*

Questa incertezza è dovuta principalmente al fatto che la resistenza della sonda non è costante durante la misura, ma varia a causa della variazione della temperatura del filo di platino. Il valore di questa incertezza si può ricavare dalla seguente formula:

$$\sigma_{R_s} = \sqrt{\frac{\sum R_i^2 - (\sum R_i)^2 / N}{N - 1}}$$

dove:

- $R_i$  sono i valori della resistenza del filo di platino misurati durante la misura;
- $N$  il numero dei dati

Poiché tale tipo di incertezza rimane pressoché costante al variare della temperatura, sono stati analizzati i dati relativi al valore della resistenza del filo durante la taratura solo per il caso a  $0.01^\circ\text{C}$ , relativamente alla sonda utilizzata si è ottenuto un'incertezza sul valore della resistenza:

$$\sigma_{R_s} = 0.0022 \Omega$$

ii. *Incertezza sul valore della corrente erogata dal generatore*

La corrente si ricava dalla legge di Ohm ( $V = R \cdot I$ ), dove  $V$  è la caduta di tensione [V] sulla resistenza campione ( $R_{camp}$ ) e  $R$  [ $\Omega$ ] il valore della resistenza campione. Essendo la caduta di tensione  $V_{R_{camp}}$  non costante (a causa dell'incertezza di misura), la corrente viene valutata dalla relazione:

$$I = \frac{\bar{V}_{R_{camp}}}{R_{camp}}$$

L'incertezza sul valore della corrente si ricaverà tramite la seguente formula:

$$\sigma_I = \sqrt{\frac{\sigma_V^2}{R_{camp}^2} + \left(\frac{V}{R_{camp}^2}\right)^2 \cdot \sigma_{R_{camp}}^2}$$

dove l'incertezza sul valore della tensione media è valutata dalla serie di dati rilevati dall'accuratezza dello strumento di misura ( $\pm 1 \mu V$ ) e il Keithley 2700, mentre l'accuratezza della resistenza campione  $e_{\%}$  è dato dal certificato di taratura della resistenza campione:

$$\sigma_{R_{camp}} = R_{camp} \cdot e_{\%} = 10 \cdot 10^{-5} = 10^{-4}$$

$$\sigma_V = \frac{\sigma_v}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{\sum V_i^2 - (\sum V_i)^2 / N}{N \cdot (N-1)}}$$

In tabella 3 sono riportati, a titolo di esempio, alcuni dei valori dell'incertezza sul valore della corrente, i calcoli sono stati però eseguiti per ogni misura effettuata (quindi per ogni temperatura).

T [°C]	$\sigma$ [A]
5	1.72E-05
0	1.68E-05
-3	1.66E-05
-4	1.66E-05
-10	1.60 E-05

**Tab. 3** - Incertezza sul valore della corrente

Questo tipo di incertezza dipende, come si vede, dal tipo di resistenza campione usata e dal sistema d'acquisizione dati. Risulta in genere trascurabile rispetto alle altre cause di incertezza.

iii. *Incetezza sulla lunghezza della sonda*

E' la causa maggiore di incertezza. Per quanto riguarda la sua determinazione si riconduce a quella del filo di platino; infatti, il filo è inserito in modo bifilare nel microtubo. Si è preferito valutare tale lunghezza dalla resistenza elettrica, invece di una misura diretta che in pratica risulterebbe troppo difficile da effettuare:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{S}$$

dove:

- $R$  è la resistenza del filo di platino a  $0.01^{\circ}C$  ( $R$  campione);
- $\rho$  è la resistività del filo di platino (da letteratura) a  $0.01^{\circ}C$  uguale a  $9.59 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ ;
- $S$  è la sezione del filo di platino, uguale a  $2.026 \cdot 10^{-9} m^2$

L'equazione per il calcolo dell'incertezza è in questo caso pari a:

$$\sigma_L = \sqrt{\left(\frac{S}{\rho}\right)^2 \cdot \sigma_{R_s}^2 + \left(\frac{R_s}{\rho}\right)^2 \cdot \sigma_s^2}$$

dove l'incertezza sul valore della sezione è valutabile come:

$$\sigma_s = \frac{\partial S}{\partial d} = \frac{\partial \left(\frac{\pi}{4} \cdot d^2\right)}{\partial d} = \frac{\pi}{2} \cdot d \cdot \sigma_d$$

$$\sigma_d = d \cdot e_{\%} = 50.8 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-3} = 50.8 \cdot 10^{-9}$$

supponendo un'incertezza relativa sul diametro del filo di  $10^{-3}$  (relativa al sistema con cui è stato misurato il filo), si ottiene quindi un valore dell'incertezza

$$\sigma_L = 0.24mm.$$



Anche questo tipo di incertezza è costante una volta realizzata la sonda, infatti dipende solo da caratteristiche fisiche del materiale con cui è realizzata.

iv. *Incertezza sul valore della pendenza della retta di regressione (tipo A)*

Il valore  $\sigma_{b_2}$ , valore dell'incertezza di previsione dei parametri, ricavato direttamente dall'esecuzione dell'applicazione in Visual Basic per il calcolo della regressione lineare, è dato dalla radice quadrata dell'elemento sulla diagonale della matrice di covarianza dei parametri, in tabella 4 sono riportati alcuni dei valori a titolo di esempio.

T [°C]	$\sigma_{pen}$
5	3.58E-04
0	4.01E-04
-3	3.52E-04
-4	3.87E-04
-10	3.73E-04

Tab. 4 - Incertezza sul valore della pendenza della retta di regressione

L'incertezza totale  $\sigma_\lambda$  è ora valutabile dalla propagazione dell'incertezza:

T	$\sigma_\lambda$ [W·m <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [W·m <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ]	S %
5	0.0017	0.4517	0.386
0	0.0019	0.4634	0.407
-3	0.0018	0.4671	0.391
-4	0.0019	0.4655	0.404

Tab. 5 - Incertezza totale di misura

v. *Incertezza sulla determinazione della temperatura*

La determinazione dell'andamento della temperatura dipende dalla risoluzione e dalla sensibilità del termometro usato, che nel nostro caso è una termocoppia, quindi a seconda del tipo utilizzato (tipo T, K, E, etc.) si ha un diverso valore dell'incertezza. Il calcolo dell'incertezza sul valore della temperatura è stato effettuato durante la taratura della sonda stessa.

#### 4.4.2. Incertezza sul modello

L'incertezza sul modello include gli errori causati da uno scostamento del modello matematico dal fenomeno fisico, in particolare nelle condizioni al contorno del problema. Questi tipi di errori possono essere riassunti in:

##### *i. Dimensione finita del mezzo*

Una delle ipotesi da rispettare per l'utilizzo di questo metodo è l'approssimazione del mezzo come "mezzo infinito". Non essendo possibile avere un mezzo infinito, si limita il tempo ad un valore massimo oltre cui non vengono più esaminati i dati. Il tempo massimo di misura è limitato secondo Prelovsek e Uran [27] a:

$$t_{\max} < 0.1 \cdot \frac{R_s^2}{\alpha}$$

dove:

- $R_s$  è il raggio del mezzo che nel nostro caso corrisponde al raggio del contenitore in vetro [m];
- $\alpha$  è la diffusività del mezzo [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]

Il valore della diffusività viene calcolato a partire dal valore di conduttività misurato tramite la relazione (5).

Questo tempo si può anche ottenere ponendo una termocoppia sulla parete del reattore in vetro che contiene il mezzo da analizzare. Durante il riscaldamento si fornisce calore fino a quando la temperatura della parete, misurata tramite questa termocoppia non varia. Nel momento in cui inizia a variare si interrompe il riscaldamento e l'acquisizione dei dati.

Come detto in precedenza (capitolo 3), per semplicità è stata posta una termocoppia di parete al bordo interno della cella, al fine di monitorare istantaneamente la variazione di temperatura durante la fase di riscaldamento.

### ii. Presenza di convezione

Anche prima dell'aumento della temperatura del bordo, l'andamento rettilineo può curvarsi se si instaura convezione naturale nel mezzo (se, fluido o poroso). La presenza della convezione si valuta dalla curvatura dell'andamento della temperatura in funzione del logaritmo del tempo, e si elaborano i dati nel solo tratto in cui l'andamento è assimilabile ad una retta. Un modo corretto di effettuare questa valutazione è quella di utilizzare l'analisi dei residui (figura 28). Si dice cioè che i dati sperimentali seguono il modello teorico ipotizzato se i residui (scarti tra misure e valori calcolati dal modello) risultano dispersi in modo completamente casuale. Andamenti significativi dei residui costituiscono indice di non rispondenza del modello al fenomeno investigato.

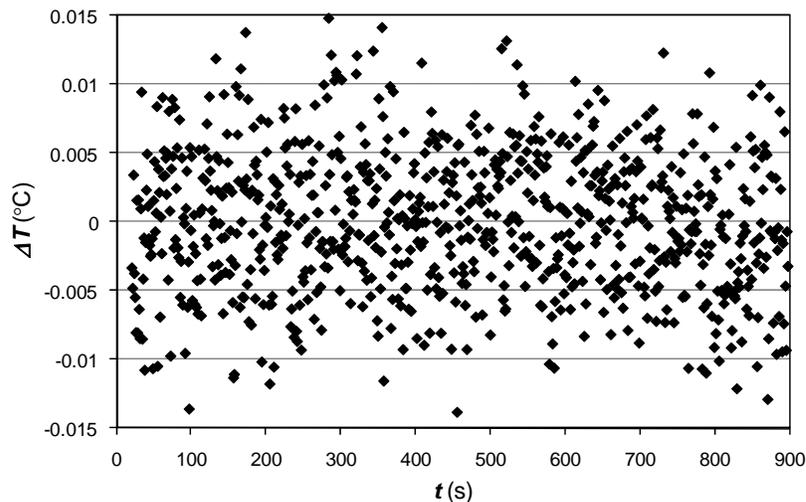


Fig. 28 - Andamento dei Residui dispersi in modo casuale misura #1 ( $5^{\circ}\text{C}$ )

### iii. Dimensione finita della sonda

Un'altra ipotesi da rispettare è sulla lunghezza della sonda. Secondo la teoria il riscaldatore dovrebbe essere infinito. Non essendo possibile, si rispettano alcune condizioni sulle dimensioni della sonda. In particolare, la lunghezza deve essere minimo 13 volte il raggio della sonda, mentre il raggio del contenitore deve esserlo almeno 50 volte.

L'errore causato da questa approssimazione è stato studiato da molti ricercatori, in particolare Thomas e Ewen [28] che, sfruttando la soluzione di Blackwell [29] per l'andamento della temperatura, hanno trovato che l'errore dipende da più fattori, come dalla diffusività termica del mezzo da misurare, dal raggio della sonda, dal

rapporto dei raggi (esterno e interno) della sonda, dalla resistenza di contatto e dal rapporto tra il calore specifico del mezzo e quello della sonda.

In particolare, l'equazione per il calcolo di questo errore è la seguente:

$$e = \frac{b^2}{2 \cdot \alpha \cdot t} \left[ (1 - \varphi) \cdot \left( \delta - \ln \frac{4 \cdot \alpha \cdot t}{b^2} \right) - \varphi + \frac{2 \cdot \varphi \cdot \lambda}{b \cdot H} \right]$$

dove:

$$\varphi = \frac{\rho \cdot c_p}{\rho_1 \cdot c_{p1}} \left[ 1 - \left( \frac{a}{b} \right)^2 \right]$$

- $\rho$  e  $\rho_1$  sono rispettivamente la densità del mezzo e quella della sonda  $[kg \cdot m^{-3}]$
- $c_p$  e  $c_{p1}$  sono i calori specifici del mezzo e della sonda  $[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$ ;
- $a$  e  $b$  sono il raggio interno e quello esterno della sonda  $[m]$ .

Per diminuire l'errore è consigliabile diminuire lo spessore della sonda o aumentare il valore del diametro del campione. Questo errore è praticamente nullo, come mostrato dai test sulla glicerina effettuati in fase di taratura della sonda (tabella 6).

T [°C]	errore
0 °C	-6.56E-09
20 °C	-6.84E-09
40 °C	-6.91E-09
50 °C	-7.05E-09

**Tab. 6** - errore di dimensione finita della sonda

#### iv. Flusso di calore assiale nella sonda

L'errore relativo nel calcolo della conduttività termica della sonda è stato studiato da Blackwell [29] che analizzò una sonda cilindrica infinitamente lunga ma riscaldata solo in una piccola zona.

L'equazione finale per il calcolo di questo errore è una funzione complessa del tempo, dei parametri della sonda e di quelli del mezzo secondo la relazione:

$$e_r = \pi^{1/2} \exp\left(\frac{-Z^2}{4\tau}\right) \left[ \frac{(4\tau)^{1/2}}{Z} + \frac{2 \cdot \sigma \cdot Z \cdot (\varepsilon - \eta) \cdot S}{(4\tau)^{3/2}} \right] \quad (39)$$

dove:

- $\sigma = 1$ ;
- $Z = \frac{L}{b}$  con L lunghezza della sonda e b raggio della sonda;
- $\varepsilon$  è il rapporto tra la conduttività termica del materiale della sonda e quello del mezzo;
- $\eta$  è il rapporto tra il calore specifico a volumeo costante della sonda e quello del mezzo;
- $S = \ln(4 \cdot \lambda) - \delta + \frac{2 \cdot \lambda}{b \cdot H}$ ;
- $\tau = \frac{\alpha \cdot t}{b^2}$  è il tempo adimensionale della misura.

Come si può vedere dall'equazione (39), l'errore aumenta con il tempo, rientrando sui rapporti ipotizzati tra le dimensioni della sonda, l'errore secondo Asher dovrebbe essere minore del 2%. Nel nostro caso l'errore è minore dell'2%, eccetto per la misura a 50°C (cfr allegato 3).

#### v. Resistenza di contatto con il mezzo

Gli effetti della resistenza di contatto studiati da Bruijn [30] e Inaba [31] hanno ampliato il modello originario di Jaeger di una sonda con la resistenza di contatto. Il valore della resistenza di contatto è di solito costante durante la misura ed è in generale minore della resistenza termica tra la sorgente di calore e la sonda. In conclusione la resistenza di contatto è sufficientemente piccola appena vengano rispettate le ipotesi tra le dimensioni della sonda. Inoltre la resistenza di contatto tende a far apparire la sonda di dimensioni maggiori, ma l'andamento della temperatura in funzione del logaritmo del tempo continua a rimanere valutabile.

#### vi. Anisotropia e non omogeneità del mezzo

L'errore associato all'anisotropia e non omogeneità è stato studiato da Prelovsek e Uran [27]. Questo errore può essere minimizzato controllando le caratteristiche del mezzo. Nelle misure presentate non si può parlare di anisotropia in quanto si è scelto di creare campioni di carne tutti dello stesso tipo, ovvero con la direzione delle fibre parallela all'ago della sonda (quindi ortogonali al flusso termico generato). Inoltre è stato scelto un taglio di carne (arista) che presenta un tessuto piuttosto omogeneo.

## Misure di conduttività termica e di diffusività termica ad alta temperatura

---

In questo capitolo verranno presentati i risultati delle misure condotte per testare l'affidabilità del modello analitico proposto tramite il confronto degli andamenti teorici della temperatura del riscaldatore con gli andamenti reali, ricavati da prove sperimentali condotte cercando di rispettare in maniera più fedele possibile le ipotesi sulle quali tale modello è basato. Si è deciso di eseguire le misure di test a temperatura ambiente e con un riscaldatore della Minko (cfr capitolo 3 §3.2), più semplice e meno costoso del riscaldatore allo studio realizzato in platino su supporto in materiale ceramico.

### **5.1. Procedura di misura**

L'apparato sperimentale è quello descritto nel capitolo 3 (§3.2), il campione utilizzato per i test a temperatura ambiente è un mattone refrattario di spessore di circa  $55\text{mm}$ . I mattoni dalla loro forma originale sono stati rifilati in modo da ottenere una superficie di contatto con il riscaldatore di dimensioni pari a quelle del riscaldatore, si ha così la certezza che tutto il flusso prodotto dal riscaldatore si propaghi ortogonalmente al riscaldatore stesso.

Il riscaldatore è quindi alloggiato tra i due campioni di uguale materiale e dimensione, interponendo una termocoppia sotto una delle due superfici del riscaldatore, il tutto viene poi isolato dall'esterno mediante rivestimento con lana di roccia.

Prima di eseguire la misura si è dovuto attendere la stabilizzazione termica del sistema, in modo che si esaurissero i gradienti termici eventualmente presenti. Non avendo usato un sistema di termostatazione si è stato necessario attendere un tempo sufficientemente lungo perchè le due termocoppie usate (quella esterna al "sandwich" e quella posta sotto il riscaldatore) rilevassero la stessa temperatura.

Raggiunto l'equilibrio termico si è dato inizio alla misura che consiste di 3 tempi:

1. 3 minuti in cui si lascia circolare una corrente di riferimento di  $5mA$ , tale corrente ha la funzione di coprire i rumori elettrici, quindi deve essere abbastanza grande, ma allo stesso tempo sufficientemente piccola per non alterare le condizioni di equilibrio termico del provino;
2. 15 minuti in cui si fa circolare una corrente di  $150mA$ , provocando così un aumento di temperatura nel mezzo;
3. 2 minuti in cui si riporta la corrente al valore di base ( $5mA$ ), cessando quindi il riscaldamento.

I dati sono stati poi elaborati mediante excel e una routine in visual basic.

## **5.2. Risultati**

In questo paragrafo vengono riassunti i risultati delle misure effettuate, a titolo di esempio riportiamo gli andamenti della variazione della temperatura  $T$  in funzione del tempo (figura 29).

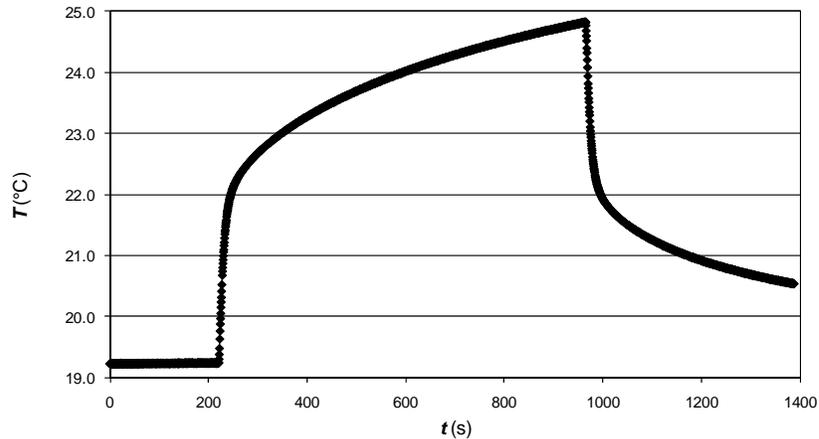


Fig. 29- andamenti della variazione della temperatura in funzione del tempo

Dall'andamento della temperatura sono stati isolati i punti relativi al riscaldamento (figura 30); è necessario fare ben attenzione nella determinazione dei primi punti in cui esso avviene poiché questi sono di estrema importanza nella valutazione, come già detto, della diffusività termica e della resistenza termica di contatto.

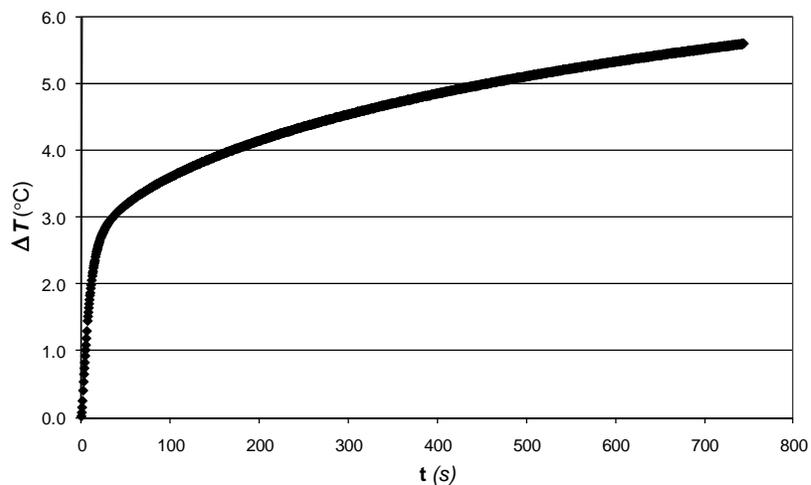


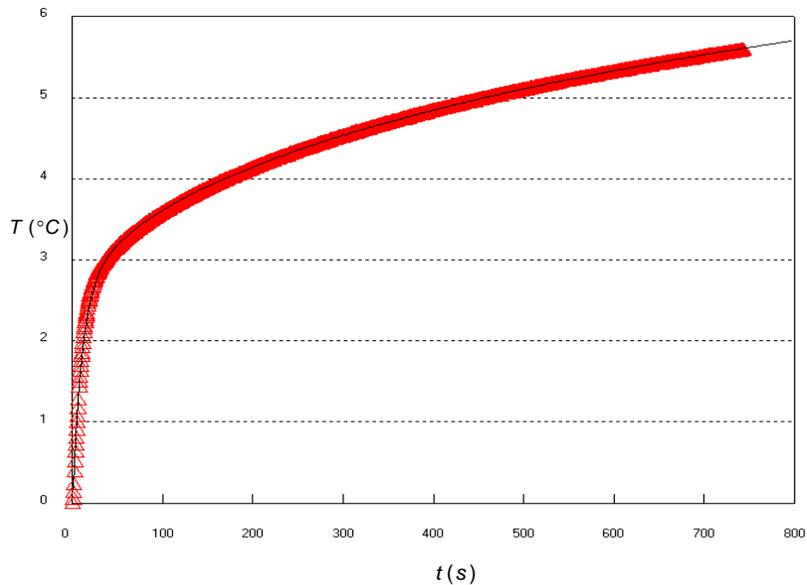
Fig. 30 – andamento della variazione della temperatura nel provino

Questi punti rappresentano i dati di input del programma di regressione non lineare ai minimi quadrati nel quale è stato implementato il modello analitico descritto in precedenza.

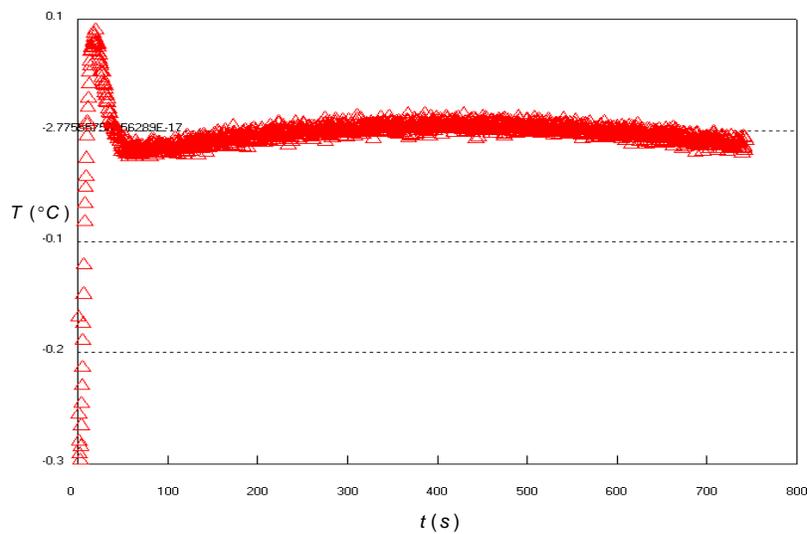
Come dati di output, il programma, in codice Visual Basic, restituisce la miglior stima della conduttività termica, della diffusività termica e della resistenza termica di contatto con le relative incertezze di misura. Vengono inoltre restituite due schermate nelle quali è rappresentato rispettivamente l'andamento della temperatura determinato dal modello analitico e l'andamento dei residui, ovvero la differenza tra i valori calcolati dal modello e quelli sperimentali.



Di seguito vengono riportati i grafici (figure 31, 32, 33 e 34) relativi a due distinte prove ed i valori dei parametri con le relative incertezze.



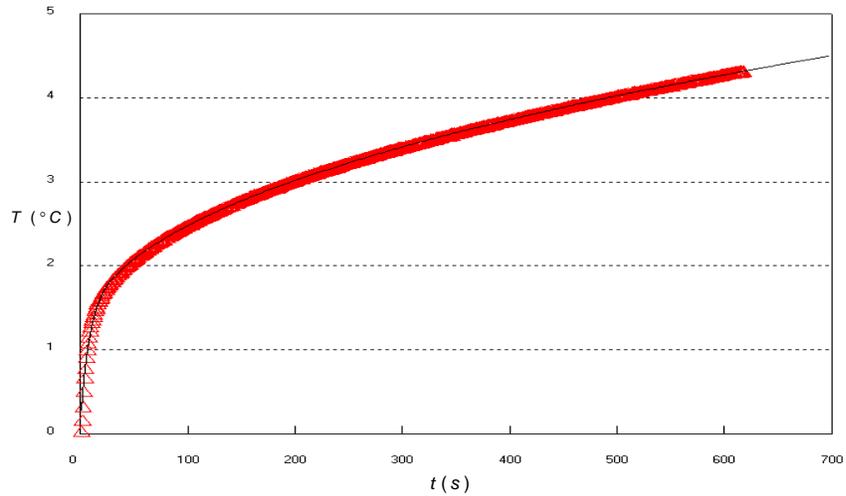
**Fig. 31** - Andamento della temperatura nella fase di riscaldamento (in rosso l'andamento sperimentale; in nero l'andamento determinato dal modello analitico) prova #1



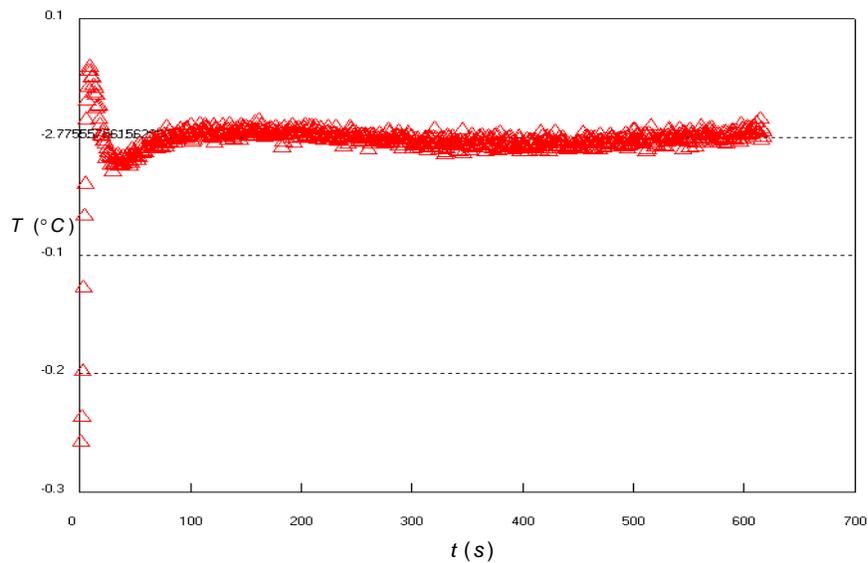
**Fig. 32** – Andamento dei residui prova #1

$\lambda$ [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	$\alpha$ [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$h_c$ [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	$S_{T/t}$ [ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$1.048\pm 0.001$	$(6.76\pm 0.02)\cdot 10^{-7}$	$90.97.7\pm 0.57$	$3.61\cdot 10^{-2}$

**Tab. 7** – Risultati prova #1



**Fig. 33** - Andamento della temperatura nella fase di riscaldamento (in rosso l'andamento sperimentale; in nero l'andamento determinato dal modello analitico) prova #2



**Fig. 34** – Andamento dei residui prova #2

$\lambda$ [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	$\alpha$ [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$h_c$ [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	$S_{T/t}$ [ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
1.0492±0.0003	$(7.71\pm 0.02)\cdot 10^{-7}$	123.7±1.1	$1.74\cdot 10^{-2}$

**Tab. 8** – Risultati prova #1

Dall'analisi dei residui si vede come la maggiore discordanza tra dati teorici e dati sperimentali si abbia nei primi istanti della generazione di calore, caratterizzati da un'elevata pendenza dell'andamento della temperatura; questa è dovuta alla presenza della resistenza termica di contatto che non permette al calore generato di diffondersi istantaneamente nei campioni, provocando così un repentino aumento della temperatura del riscaldatore.

In figura 27 e 29 sono riportati gli andamenti dei dati sperimentali, in rosso, e l'andamento dei dati calcolati, in nero; in figura 28 e 30 sono riportati, come già detto, lo scarto o residui.

### **5.3. *Analisi dell'incertezza***

In questo paragrafo verranno illustrati i fattori che possono essere causa di incertezza nelle misure, essendo questo ancora allo stadio di test non sono stati calcolati valori esatti dell'incertezza, se ne fornirà quindi una stima di massima (per eccesso).

Mediante la regressione non lineare ai minimi quadrati è stato possibile determinare la propagazione dell'incertezza di previsione sui dati, rappresentata dal parametro  $s_{T/t}$ . Poiché questo valore è stato determinato dall'analisi statistica dei dati, per quanto definito dalla ISO GUM [26], esso rappresenta il termine di incertezza di tipo A.

Altro tipo di incertezza, che deve essere aggiunto al contributo di tipo A, è quello di tipo B. Nel caso in esame questo contributo può essere ritenuto imputabile a diversi fattori, quali:

- il non perfetto isolamento termico dei campioni da studiare rispetto l'ambiente esterno;
- la valutazione della capacità termica del riscaldatore: per le prove a temperatura ambiente ci si è basati su dati di letteratura e assunzioni, ma un'accurata determinazione di tale parametro sarà necessaria nell'applicazione di tale metodo di misura alle alte temperature;
- una mutua dipendenza tra i parametri (diffusività termica e conduttività termica cfr (5)) che influisce sull'applicabilità del metodo di regressione ai minimi quadrati, infatti in caso di dipendenza tra i parametri di regressione il metodo dei minimi quadrati potrebbe divenire inaffidabile.

Al contrario vengono ritenuti trascurabili i contributi all'incertezza dovuti al valore della corrente  $I$  erogata dall'alimentatore, alla variazione della resistenza del riscaldatore durante le prove sperimentale ed alla valutazione dello spessore dei

campioni. In definitiva, nel caso delle prove a temperatura ambiente, può essere approssimativamente stimata un'incertezza dell'ordine di  $\pm 5\%$  ( $\pm 1\sigma$ ).

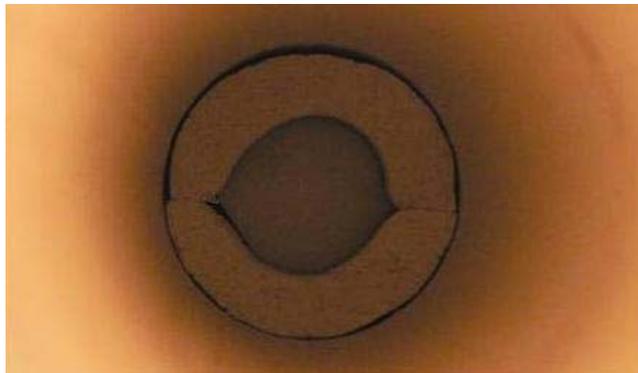
Per quanto riguarda l'applicazione del modello analitico alle alte temperature sarà necessario un'analisi accurata di tutte le possibili cause di incertezza al fine di individuare i contributi dovuti ad errori sistematici e casuali della misura.

## Misure di di materiali per celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC)

---

### 6.1. *Procedura di misura*

L'apparato sperimentale è quello descritto nel capitolo 3 (§3.3), il campione utilizzato per i test è come detto un materiale ceramico (zirconia stabilizzata con yttria, all'8% molare), che viene alloggiato su un supporto di materiale refrattario e inserito al centro del forno (figura 35), che viene poi portato alla temperatura di misura ( $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ).



**Fig. 35** – campione di 8YSZ con porta campione alloggiati nel forno a  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$

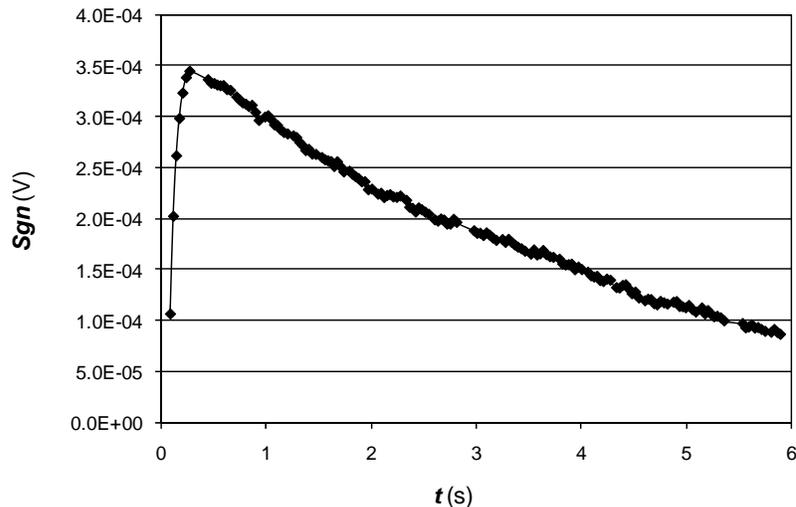
Quando il sistema è divenuto stabile viene fatta partire la misura azionando il flash. In questo tipo di misure è molto importante la sincronizzazione tra sorgente termica e

D.A.S., infatti valutando in modo errato il tempo in cui inizia la propagazione del calore nel provino si valuta in modo errato anche il valore della diffusività termica.

Si è quindi deciso di utilizzare un sistema di sincronizzazione, utilizzando un semplice sensore fotografico per flash, collegandolo al segnale di trigger del D.A.S. In questo modo comandando il flash si comanda simultaneamente anche l'inizio dell'acquisizione dati.

## 6.2. Risultati

In questo paragrafo vengono riassunti i risultati delle misure effettuate, a titolo di esempio riportiamo gli andamenti della variazione del segnale rilevato dal pirometro in funzione del tempo (figura 36).



**Fig. 36** - Segnale rilevato dal DAS per il canale 1 ( $T = 940^{\circ}\text{C}$ )

Dal grafico di figura 36 si possono distinguere due fasi, nella prima si vede l'effetto del flash, quindi il riscaldamento del provino (fino a circa  $0.5s$ ), nella seconda invece il raffreddamento dovuto ai moti convettivi radiativi presenti nel forno. In allegato 5 viene riportata la procedura correttiva per riportare il problema al caso di campione adiabatico. Il segnale dopo la correzione avrà un andamento come quello rappresentato in figura 37.

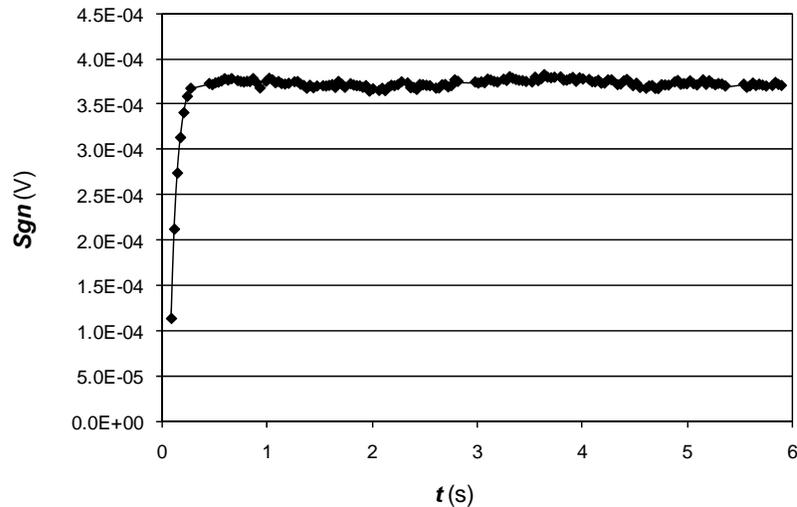


Fig. 37 - Segnale corretto per il canale 1 ( $T = 940^{\circ}\text{C}$ )

I dati corretti sono stati utilizzati come input del programma di regressione non lineare ai minimi quadrati che restituisce la miglior stima della temperatura iniziale  $T_0$ ,  $T_{\infty}$  della diffusività termica  $\alpha$ . Il programma restituisce inoltre due schermate (figura 38) nelle quali è rappresentato l'andamento della temperatura determinato dal modello analitico (grafico a sinistra) e l'andamento dei residui (grafico a destra), tutte le misure sono riportate in allegato 6.

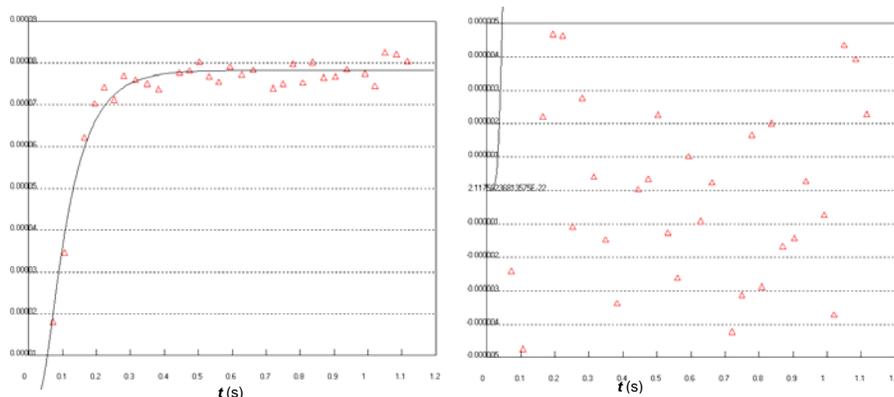


Fig. 38 – Andamento della temperatura calcolato dal modello analitico e residui

In tabella 9 vengono riassunti i risultati di tutte le prove, si noti come a causa del rilevante rumore del segnale misurato, l'incertezza di misura risulti piuttosto elevata (circa il 14% e oltre alle lunghezze d'onda inferiori), anche se i differenti valori siano meno dispersi di quanto dicano i valori calcolati delle incertezze. Chiaramente i canali a lunghezza d'onda più breve non forniscono risultati in quanto il rumore del segnale risulta preponderante rispetto all'aumento di temperatura, e pertanto non è possibile riconoscere alcun andamento nei dati rilevati. Anche dai dati ottenuti con la termocoppia è possibile ricavare dei valori di diffusività termica, che risultano

differenti da quelli del pirometro, a causa del ritardo dovuto al tempo di risposta proprio del sensore, che, pur essendo di ridotte dimensioni (circa 0,2 mm di diametro del giunto caldo) influenza certamente la misura.

$\alpha$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$\sigma_\alpha$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	Strumento	DAS	$\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]	$T_{\text{media}}$ [ $^\circ\text{C}$ ]
4.07E-07	$\pm 5.0\text{E-}8$	pyr. ch. 1	Keithley	1.033	1005
3.50E-07	$\pm 3.6\text{E-}8$	pyr. ch. 1	Keithley	1.033	1005
2.64E-07	$\pm 5.5\text{E-}9$	pyr. ch. 1	Keithley	1.033	1005
3.75E-07	$\pm 6.8\text{E-}8$	pyr. ch. 1	Keithley	1.033	940
2.80E-07	$\pm 2.7\text{E-}8$	pyr. ch. 1	Keithley	1.033	940
3.90E-07	$\pm 5.4\text{E-}8$	pyr. ch. 1	NI	1.033	1000
3.86E-07	$\pm 5.4\text{E-}8$	pyr. ch. 1	Keithley	1.033	940
5.30E-07	$\pm 8.9\text{E-}8$	pyr. ch. 1	NI	1.033	1000
3.28E-07	$\pm 1.7\text{E-}8$	pyr. ch. 2	Keithley	0.987	1005
5.10E-07	$\pm 1.2\text{E-}7$	pyr. ch. 2	NI	0.987	1000
5.25E-07	$\pm 4.7\text{E-}8$	pyr. ch. 2	Keithley	0.987	940
3.80E-07	$\pm 7.8\text{E-}8$	pyr. ch. 3	NI	0.945	1000
5.44E-07	$\pm 1.7\text{E-}7$	pyr. ch. 3	NI	0.945	1000
2.35E-07	$\pm 1.1\text{E-}7$	pyr. ch. 3	NI	0.945	1000
4.26E-07	$\pm 7.5\text{E-}9$	pyr. ch. 3	Keithley	0.945	1005
4.15E-07	$\pm 6.0\text{E-}8$	pyr. ch. 3	Keithley	0.945	940
3.72E-07	$\pm 8.5\text{E-}8$	pyr. ch. 5	NI	0.876	1000
1.49E-07	$\pm 6.8\text{E-}8$	pyr. ch. 5	NI	0.876	1000
4.26E-07	$\pm 7.5\text{E-}9$	pyr. ch. 5	Keithley	0.876	1005
2.90E-07	$\pm 1.7\text{E-}8$	pyr. ch. 5	Keithley	0.876	940
5.67E-07	$\pm 1.9\text{E-}7$	pyr. ch. 6	NI	0.847	1000
2.02E-07	$\pm 1.8\text{E-}7$	pyr. ch. 6	NI	0.847	1005
1.90E-07	$\pm 1.4\text{E-}8$	pyr. ch. 6	Keithley	0.847	1005
4.05E-07	$\pm 1.4\text{E-}8$	pyr. ch. 6	Keithley	0.847	940
2.26E-07	$\pm 1.6\text{E-}8$	pyr. ch. 7	Keithley	0.821	1005
3.55E-07	$\pm 2.4\text{E-}8$	pyr. ch. 7	Keithley	0.821	940
3.68E-07	$\pm 1.0\text{E-}7$	pyr. ch. 8	Keithley	0.798	1000
3.77E-07	$\pm 1.2\text{E-}8$	pyr. ch. 8	NI	0.798	1000
3.48E-07	$\pm 2.0\text{E-}8$	pyr. ch. 9	Keithley	0.777	940
5.82E-07	$\pm 3.7\text{E-}7$	pyr. ch. 10	NI	0.758	1000
3.55E-07	$\pm 1.8\text{E-}8$	pyr. ch. 10	Keithley	0.758	940
4.49E-07	$\pm 1.2\text{E-}7$	pyr. ch. 11	NI	0.74	1000
5.76E-07	$\pm 2.7\text{E-}7$	pyr. ch. 11	NI	0.74	1000
4.02E-07	$\pm 1.7\text{E-}8$	pyr. ch. 11	Keithley	0.74	940
2.42E-07	$\pm 1.5\text{E-}7$	pyr. ch. 12	NI	0.724	1000
5.38E-07	$\pm 6.3\text{E-}8$	pyr. ch. 12	Keithley	0.724	940
4.32E-07	$\pm 3.5\text{E-}7$	pyr. ch. 13	NI	0.709	1000
1.72E-07	$\pm 9.4\text{E-}8$	pyr. ch. 15	NI	0.677	1000
3.58E-07	$\pm 2.0\text{E-}7$	pyr. ch. 15	NI	0.677	1000
3.94E-07	$\pm 1.0\text{E-}6$	pyr. ch. 17	NI	0.62	1000
2.56E-08	$\pm 9.2\text{E-}10$	TC-J	Keithley		$T_{\text{amb}}$
1.92E-08	$\pm 4.2\text{E-}10$	TC-J	Keithley		$T_{\text{amb}}$

Tab. 9 – Risultati sperimentali



Analizzando dettagliatamente i singoli risultati riportati nella tabella 9 e ritenendo validi soltanto quelli provenienti da canali ad alta lunghezza d'onda, ci si accorge come il valore medio di diffusività termica si attesti intorno al  $4.2 \cdot 10^{-7} m^2 s^{-1}$  con una incertezza significativa del 4%. Grazie all'ausilio di un laboratorio esterno è stata eseguita una misura di calorimetria differenziale (*D.S.C.*) (cfr allegato 7) per determinare il calore specifico dei campioni. Così in base alla (5) è stato possibile ricavare il valore della conduttività termica  $\lambda$  il cui valore a  $1000^\circ C$  è pari a  $1.87 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  con un'accuratezza del 5% circa.

### **6.3. *Analisi dell'incertezza***

Il flash method costituisce un metodo ormai consolidato, ciò nonostante spesso è necessario tener conto di alcuni fattori che potrebbero invalidare le assunzioni poste alla base della metodologia, in altre parole potrebbero invalidare l'attendibilità dei risultati. Nel determinare la diffusività termica si va incontro a due tipi di incertezza: una dovuta al grado di precisione della misura, e l'altra al modello adottato. La prima è imputabile alla misura dello spessore del provino e dell'andamento della temperatura. La seconda è invece causata dallo scostamento tra il modello matematico utilizzato e il fenomeno fisico effettivo.

In base alla (5) si può ricavare il valore della conduttività termica nota la diffusività termica. Quindi tale valore sarà affetto dall'incertezza sulla diffusività termica, quella sulla misura della densità, e quella sul calore specifico. Per individuare le diverse possibili cause di incertezze, sarà necessario discutere i risultati in base alle assunzioni poste alla base del modello e alle caratteristiche dell'apparato sperimentale di cui ci si è serviti.

#### **6.3.1. *Incetenza di misura***

Per il calcolo della diffusività termica si è utilizzata una regressione con il metodo dei minimi quadrati utilizzando come modelli la (37) e la (38), nei quali compare il termine  $L$  che rappresenta lo spessore del provino esaminato. Lo spessore

del provino *SOFC* è stato misurato accuratamente con un micrometro con risoluzione di  $0.005\text{mm}$ .

L'uso del pirometro permette di evitare errori dovuti alla misura di temperatura a contatto (errore di inserzione). Infatti la risoluzione sembra sufficiente a garantire i livelli di accuratezza richiesti. Al fine di determinare il valore della diffusività termica non è necessaria la conoscenza dei valori della temperatura assoluta del provino in esame poiché si è imposto come parametro della regressione, oltre alla diffusività termica, anche le due temperature che compaiono nei modelli.

### ***6.3.2. Incertezza sul modello***

#### *i. Uniformità spaziale della sorgente*

La scelta di servirsi di un flash fotografico, che garantisce un irraggiamento piuttosto uniforme, anziché di una sorgente laser, ci ha permesso di non introdurre un significativo errore. L'uniformità spaziale del riscaldamento permette di evitare la trasmissione del calore in direzione laterale, cioè parallelamente alla superficie del provino riscaldato. La natura del provino ha fatto sì che il flusso termico si propagasse sempre perpendicolarmente alla superficie.

#### *ii. Approssimazione del segnale fornito dal flash*

L'onda quadra che approssima l'andamento del segnale prodotto dal flash chiaramente non risponde perfettamente all'andamento sperimentale, quindi l'equazione di trasmissione di calore di cui ci si è serviti può non rispondere esattamente al modello utilizzato, anche se si può affermare con certezza che è stata eseguita un'ottima approssimazione di tale segnale vista la sua breve durata se confrontata con quella del segnale descrivente l'aumento di temperatura del provino.

*iii. Isolamento termico del sistema*

Il modello utilizzato è basato sull'ipotesi semplificativa di una trasmissione del calore che avviene unicamente per conduzione e in direzione normale alle superfici del provino considerato, con condizioni di adiabaticità al contorno e sulla faccia non illuminata. Le facce del provino possono essere considerate adiabatiche solo in prima approssimazione, in quanto, successivamente al riscaldamento, si verificano convezione ed irraggiamento dalle stesse superfici. Per questi fenomeni la temperatura interna tende a diminuire una volta raggiunto il massimo, anziché rimanere costante come previsto dal modello. Il fenomeno considerato non è perfettamente adiabatico, ma si può approssimare come tale con un margine di incertezza trascurabile, grazie alla breve durata della trasmissione di calore. Infatti i tempi del riscaldamento durante il transitorio risultano molto più brevi del successivo raffreddamento, per i fenomeni di trasmissione del calore sopra citati. Sarebbe possibile tenere conto dei fenomeni di scambio termico per convezione e per irraggiamento e di quello in direzione parallela alle due facce, sostituendo al modello utilizzato delle soluzioni numeriche ad elementi finiti. Tali metodi consentirebbero di utilizzare il metodo con provini di qualunque forma geometrica, dimensioni del forno permettendo, e con flussi termici irraggianti non solo impulsivi[20]. Un'altra soluzione al problema, che è poi la strada intrapresa, vedi allegato 5, è quella di ricostruire il segnale originale, isolando il raffreddamento dal segnale di riscaldamento. In questo modo si può trascurare il termine dell'incertezza relativo alla non adiabaticità del sistema.

*iv. Spessore del provino*

Il ridotto spessore del provino esaminato in questo lavoro ci permette di poter ben approssimare la trasmissione del calore in maniera monoassiale in direzione normale alle facce del campione.

*v. Definizione della temperatura iniziale*

Risulta particolarmente difficile determinare la temperatura iniziale del riscaldamento, poiché tale valore può essere affetto da incertezze rilevanti. Si è

dunque deciso di servirsi della regressione dei dati considerando tale valore incognito. Occorre tuttavia prestare attenzione ai casi in cui la linea di base da cui parte il riscaldamento viene mal interpretata dall'algoritmo della regressione.

*vi. Alterazione delle proprietà fisiche in funzione della temperatura*

In tutta l'analisi proposta si sono considerate costanti, durante la sperimentazione, tutte le proprietà fisiche del materiale. Questa ipotesi tuttavia risulterà valida solo se si verifica un basso aumento della temperatura durante la sperimentazione come effettivamente è stato.

# Conclusioni

---

Il lavoro svolto durante questo dottorato di ricerca ha consentito il raggiungimento di alcuni goals. Da un lato è stato possibile mettere a punto nuove metodologie di misura come nel caso dell'hot strip per alta temperatura, dall'altro di realizzare la caratterizzazione del comportamento termico di alcuni materiali, come ad esempio gli alimenti o i materiali di interesse tecnologico (ossidi solidi per fuels cell).

Nel seguito verranno presentati, per ogni argomento affrontato, i traguardi raggiunti e i possibili sviluppi futuri dell'applicazioni di tali metodologie.

## ***Influenza della temperatura sulla conduttività termica dei cibi durante il processo di congelamento***

Lo studio dell'influenza della temperatura sulla conduttività termica nei cibi mediante probe method ha consentito di mettere a punto una metodologia di misura piuttosto affidabile e in grado di fornire risultati ripetibili. Dall'analisi dei risultati è stato possibile giungere alle seguenti considerazioni:

- la conduttività termica della carne risulta notevolmente influenzata dal contenuto di acqua ( $\sim 80\%$ ): per temperature inferiori a  $0^{\circ}\text{C}$  si nota un aumento drastico del valore di  $\lambda$ , dovuto al cambiamento di fase tra acqua e ghiaccio, a causa della conduttività termica di quest'ultimo, circa 4 volte superiore a quella dell'acqua.
- L'andamento crescente della curva per valori di temperatura al di sotto del punto di congelamento denota la presenza di acqua ancora allo stato liquido, che continua a congelare man mano che la temperatura diminuisce.
- L'analisi dello stesso provino a seguito di differenti processi di scongelamento e ricongelamento ha messo in evidenza un'alterazione del comportamento termico del materiale, provocando sensibili variazioni nei valori di conduttività termica, situazione che consente di verificarne la qualità.
- I processi consecutivi di congelamento e scongelamento del campione hanno evidenziato inoltre un fenomeno di isteresi nel campione. Infatti nell'intervallo di temperatura compreso tra  $-1^{\circ}\text{C}$  e  $-10^{\circ}\text{C}$  sono emerse differenze di comportamento tra un ciclo e l'altro, confermando quindi l'alterazione della struttura molecolare del campione in esame.
- Le prove di variazione volumica del provino, sebbene siano affette da diversi problemi, hanno confermato quanto appena detto: dopo la fase di congelamento tra  $-3^{\circ}\text{C}$  e  $-4^{\circ}\text{C}$  in cui si rileva il maggior aumento di volume del campione, per valori di temperatura inferiori fino a  $-30^{\circ}\text{C}$ , i dati sperimentali hanno dimostrato un ulteriore aumento di volume dovuto, probabilmente, al congelamento di ulteriore acqua (molecolare e chimicamente legata) che è ancora presente nella carne.

I risultati ottenuti vanno confermati e integrati da ulteriori indagini. Ad esempio si potrebbero esaminare gli stessi campioni di carne con la sonda montata ortogonalmente alla direzione delle fibre. Un'indagine preliminare ha mostrato una netta differenza nei valori della conduttività termica rispetto al caso di parallelismo tra sonda e fibre. La conoscenza di queste informazioni consentirebbe la costruzione di un modello di calcolo per la simulazione del comportamento dell'alimento sottoposto a flussi termici differenti senza dover necessariamente intraprendere lunghe campagne di misura.

Un'altro aspetto interessante è quello riguardante la valutazione degli effetti del congelamento rapido sulla conduttività termica, ad esempio raffreddando i campioni con azoto liquido. In questo modo si potranno osservare le diverse microstrutture del ghiaccio, in particolare le diverse dimensioni dei grani ottenibili e dei loro effetti sulla conduttività termica.

Le misure fin qui condotte riguardano un mezzo che in prima approssimazione è stato considerato omogeneo, non a caso l'arista ha un contenuto di grasso molto basso e concentrato all'esterno del taglio di carne. La presenza di un tessuto grasso all'interno della carne necessariamente ne varierà la conduttività termica dell'alimento in quanto il contenuto di acqua presente è trascurabile.

Tuttavia è inverosimile supporre che uno stesso taglio di carne abbia quantità note di grasso e quindi per ovviare a tale problema si è ipotizzato l'utilizzo di carne macinata con al suo interno quantità note di grasso (percentuali variabili da 0 a 100%).

### ***Misure di conduttività termica e diffusività termica ad alta temperatura.***

La caratterizzazione del comportamento termico dei materiali alle alte temperature (fino a  $1500^{\circ}\text{C}$ ) è stato affrontato mediante una metodologia sperimentale basata sul principio della sorgente piana (*hot strip method*). Trattandosi di un metodo sperimentale non è possibile fornire un resoconto dei vantaggi e svantaggi in termini assoluti, tuttavia si possono presentare in prima battuta quelli che sono gli elementi innovativi e commentare i primi risultati sperimentali ottenuti.

Altri autori hanno utilizzato il metodo, proposto e sviluppato da Gustafsson, per la determinazione delle proprietà termofisiche dei materiali, ma i risultati ottenuti presentano incertezze di misura rilevanti (nei casi meno fortunati si arriva ad incertezze di circa il 20%). Ciò è dovuto dalla poca accuratezza del modello analitico utilizzato, basato su ipotesi poco riproducibili in un setup sperimentale.

Il modello analitico proposto in questo lavoro è stato testato con prove sperimentali condotte a temperatura ambiente su materiali le cui proprietà

termofisiche sono note e ha fornito una stima dei parametri incogniti con un'incertezza di misura totale dell'ordine del 5% , molto minore di quella ottenibile dai precedenti modelli sviluppati. A differenza poi di questi ultimi il modello proposto permette tempi di misura più lunghi ed evita inutili complicanze sperimentali.

Il passo successivo per la validazione del modello è stato quello della progettazione del riscaldatore per alta temperatura e di tutti i componenti necessari per le prove sperimentali. In questa fase sono emerse alcune problematiche di carattere pratico che necessitano di ulteriore indagine.

In particolare si sono riscontrati problemi nella fase realizzativa del riscaldatore e nel collegamento dello stesso al circuito di misura. Un'altro problema emerso è la notevole fragilità del materiale ceramico usato come supporto per le piste in platino, che ne limita, almeno per il momento, i campi di applicazione.

Risolti questi problemi, con l'ausilio di analisi termografiche sarà poi studiato il comportamento del riscaldatore realizzato, al momento valutato mediante una simulazione ad elementi finiti che ha restituito risultati promettenti. In particolare si dovrà verificare l'uniformità della distribuzione di temperatura sulla superficie del riscaldatore stesso, condizione necessaria affinché venga rispettata l'ipotesi di base da cui è stato ricavato il modello analitico utilizzato (sorgente piana di calore uniforme). Seguiranno poi la fase di taratura dello strumento e prove sperimentali al fine di mettere a punto una metodologia di misura affidabile ed in grado di fornire risultati ripetibili. A questo scopo non si esclude la possibilità di dover apportare alcune modifiche, anche sostanziali, agli elementi del sistema di misura, quali il riscaldatore ed il supporto dei campioni.

### ***Caratterizzazione dei materiali per fuel cells ad ossidi solidi***

Dalle prove condotte, accanto ai valori delle proprietà termofisiche del materiale studiato, sono emersi diversi vantaggi dall'utilizzo del flash method e del modello analitico sviluppato nello studio dei materiali di spessore ridotto. Infatti l'elevata velocità del sistema di misura consente di misurare campioni in un ampio range di



valori ( $10^{-7} \div 10^{-3} m^2 \cdot s^{-1}$ ). Con opportuni accorgimenti si possono misurare anche conduttività termica e calore specifico ad alta temperatura, modificando il sistema di sostegno del campione, anche fino al punto di fusione del materiale stesso. L'utilizzo del pirometro come sensore di misura consente da un lato tempi di risposta praticamente nulli, trattandosi di una misura non invasiva, consente di poter trascurare gli errori di inserzione.

Nello sviluppo del modello analitico e nell'elaborazione dei dati sperimentali si è prestato poi particolare attenzione ai fenomeni di scambio convettivi radiativi, fenomeni inevitabili in un forno con entrambe le estremità aperte che però se trascurati avrebbero pregiudicato la correttezza del risultato finale.

In ultimo il problema che affligge questa catena di misura è legata sostanzialmente al rumore del segnale, causato dal basso salto di temperatura ( $\sim 0.3^\circ C$ ) che subisce il campione. Utilizzando una sorgente di maggiore intensità luminosa o un sistema di focalizzazione (o entrambe) il rumore sul segnale risulterà sicuramente inferiore.

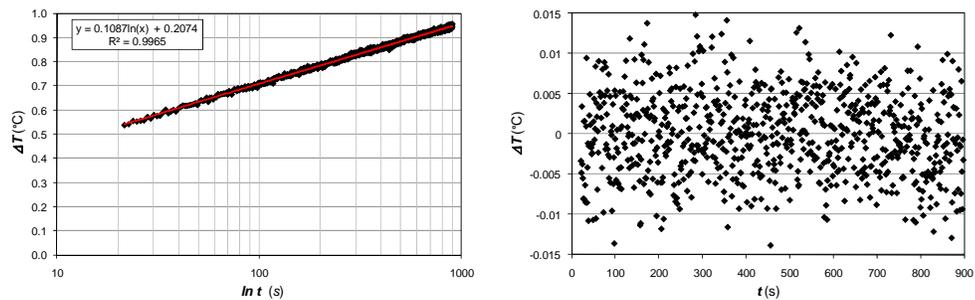
Gli sviluppi futuri sono incentrati principalmente nel miglioramento del sistema di misura, come ad esempio l'aumento del gradiente di temperatura, la riduzione della trasparenza dei campioni e una migliore sincronizzazione tra flash e das.

Risolti i problemi legati a questa procedura il passo successivo alle misure presentate in questo lavoro è lo studio dei materiali compositi come ad esempio l'elettrolita con depositato l'anodo e il catodo.

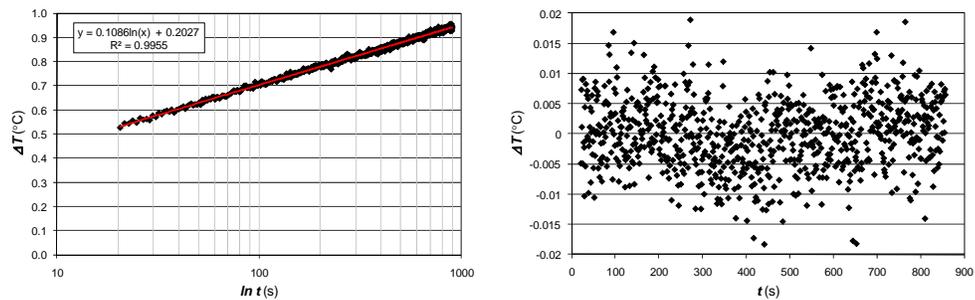
## Allegato 1

# Pendenza della retta di regressione e analisi dei Residui

---



**Fig. 39** – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #1 5°C



**Fig. 40** – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #2 0°C

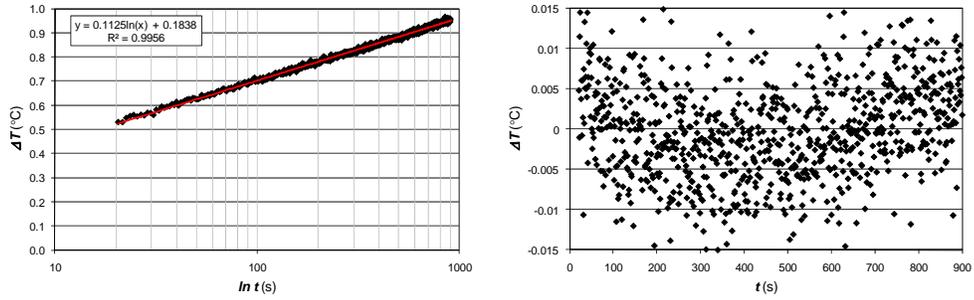


Fig. 41 – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #3 -1°C

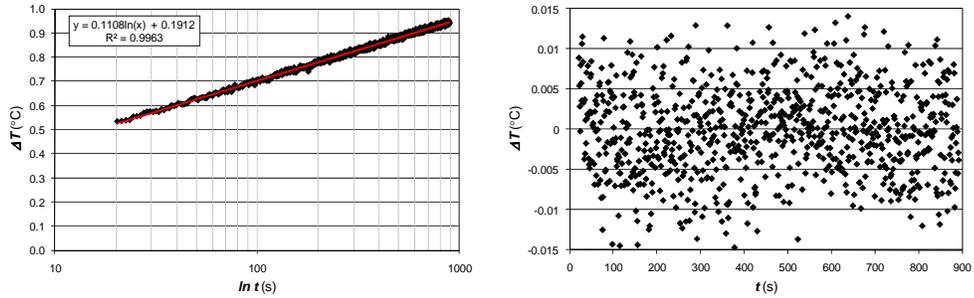


Fig. 42 – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #4 -2°C

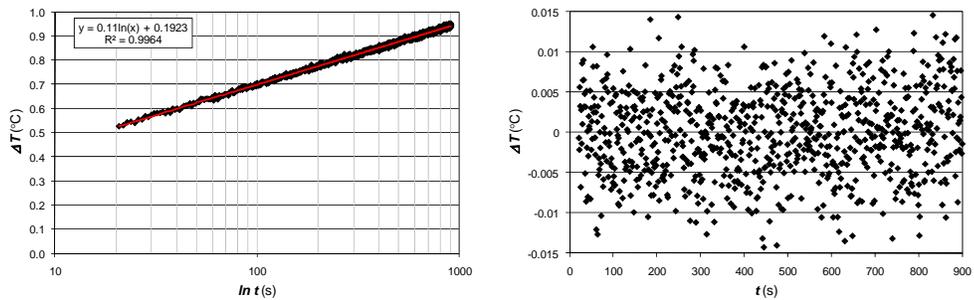


Fig. 43 – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #5 -3°C

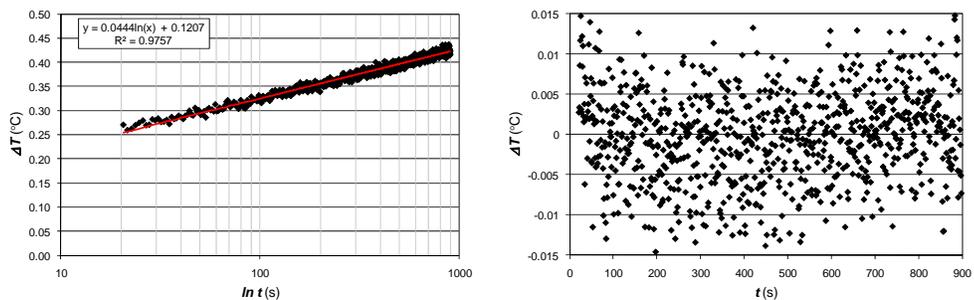
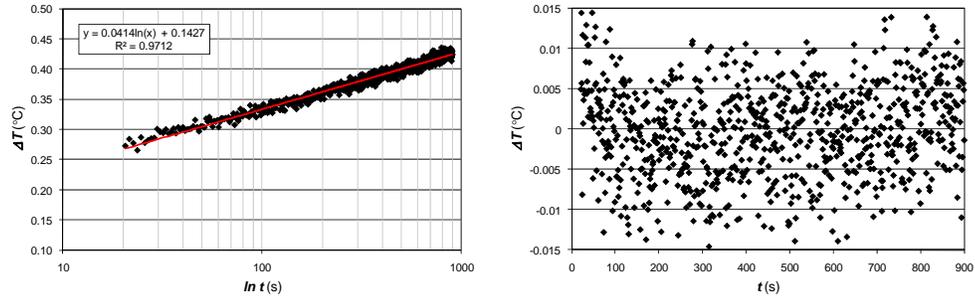
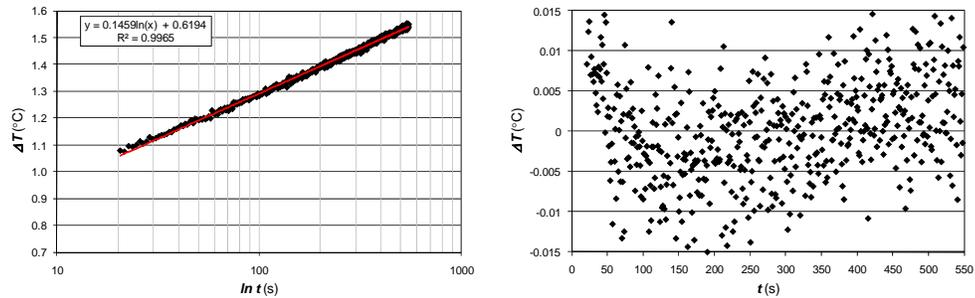


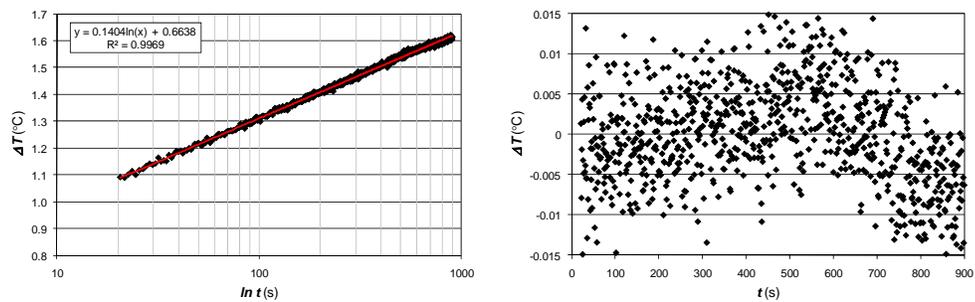
Fig. 44 – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #6 -4°C



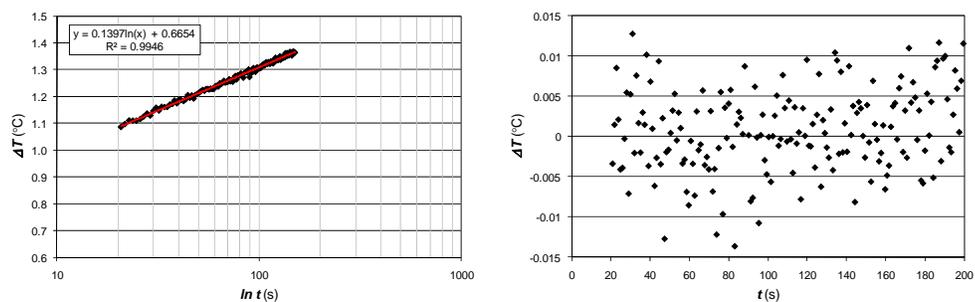
**Fig. 45** – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #7 -5°C



**Fig. 46** – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #8 -7.5°C



**Fig. 47** – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #9 -10°C



**Fig. 48** – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #10 -15°C

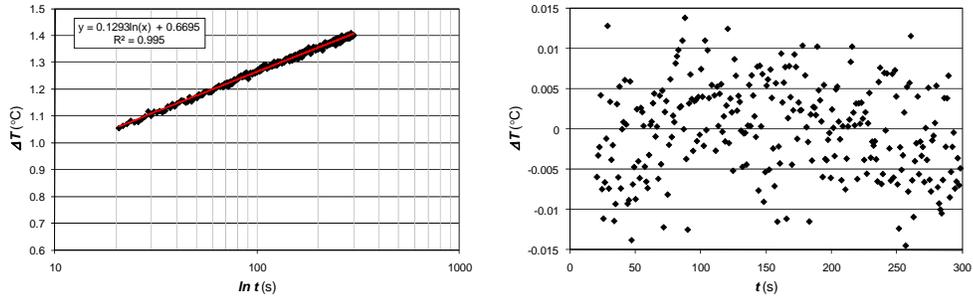


Fig. 49 – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #11 -20°C

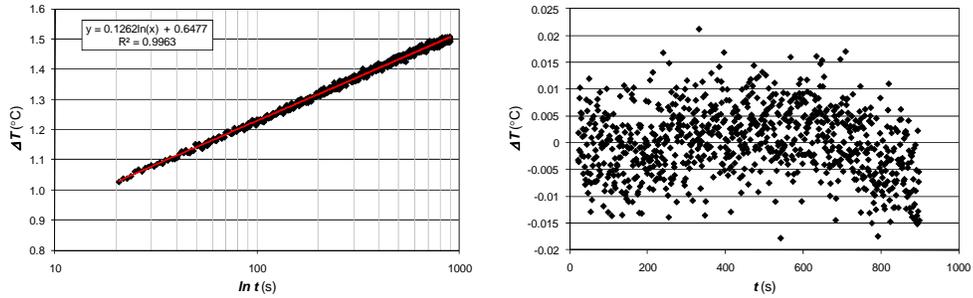


Fig. 50 – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #12 -25°C

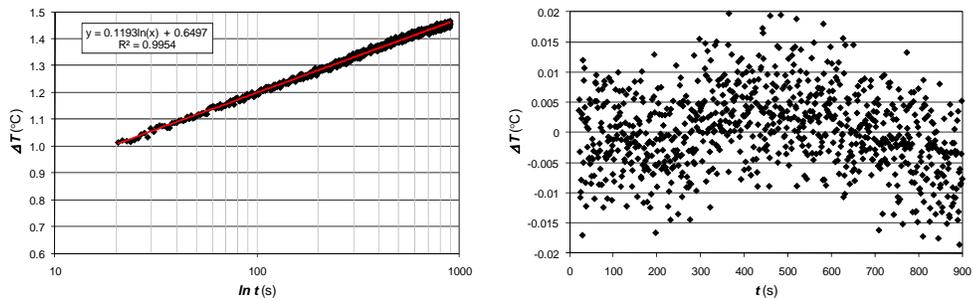


Fig. 51 – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #13 -30°C

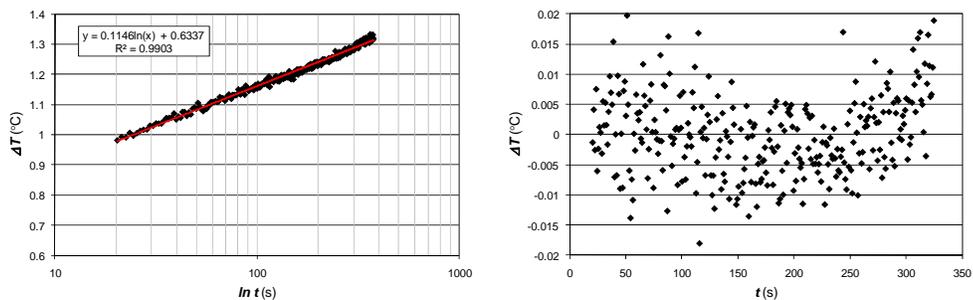
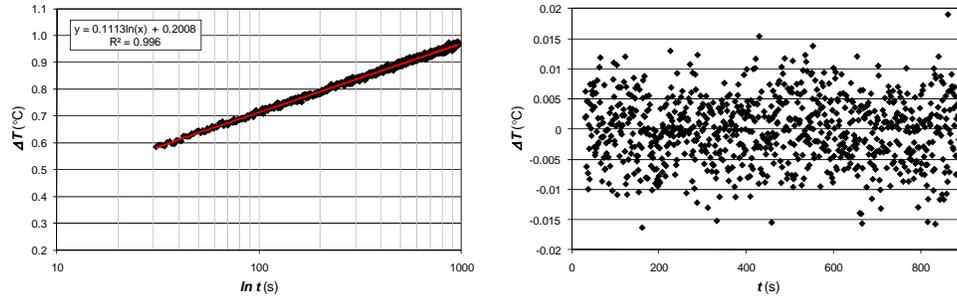
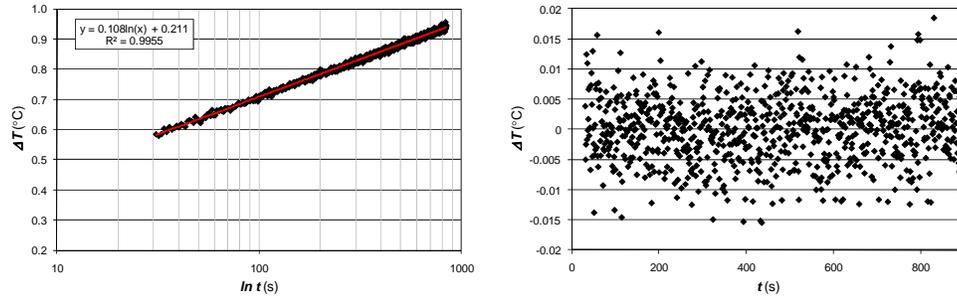


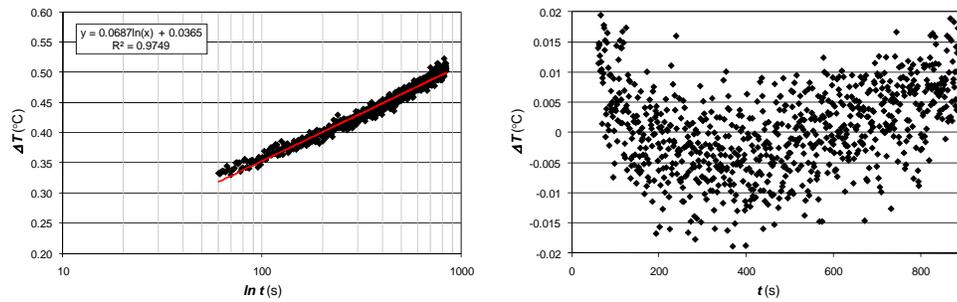
Fig. 52 – Congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #14 -35°C



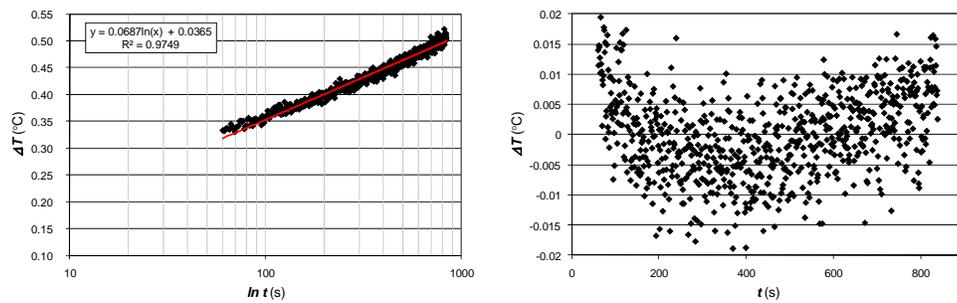
**Fig. 53** – Scongellamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #15 5°C



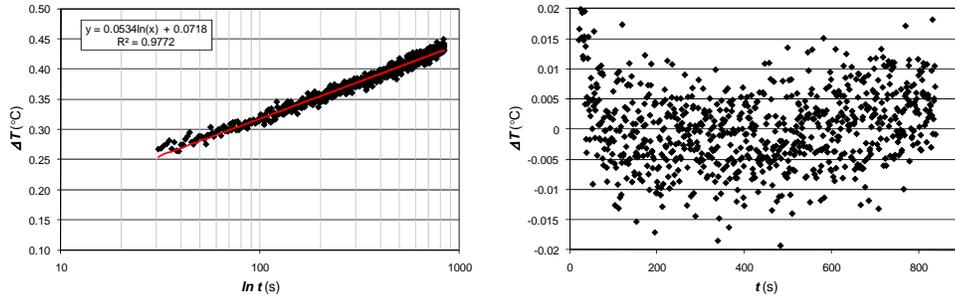
**Fig. 54** – Scongellamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #16 2.5°C



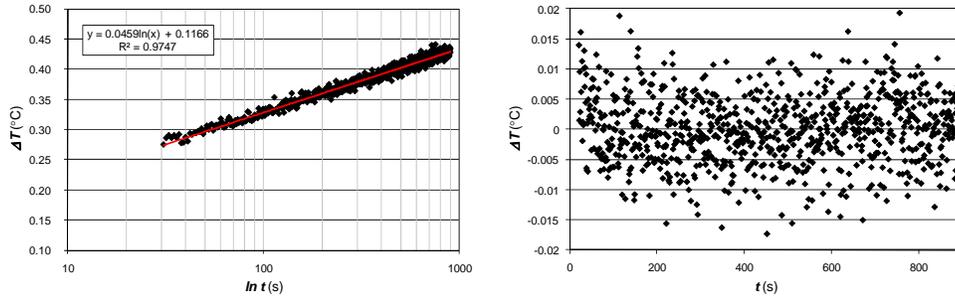
**Fig. 55** – Scongellamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #17 0°C



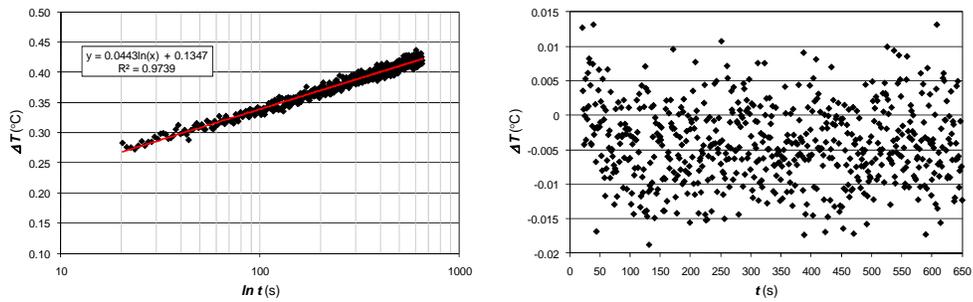
**Fig. 56** – Scongellamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #17 -1°C



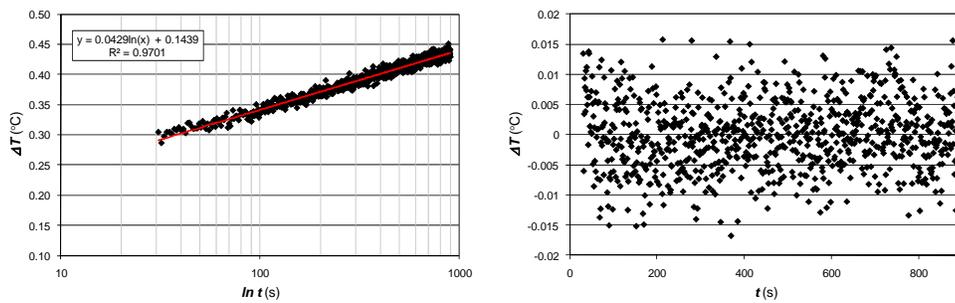
**Fig. 57** – Scoglimento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #18 -2°C



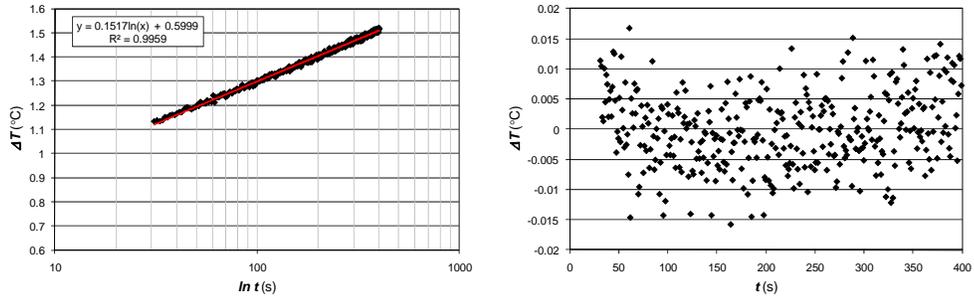
**Fig. 58** – Scoglimento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #19 -3°C



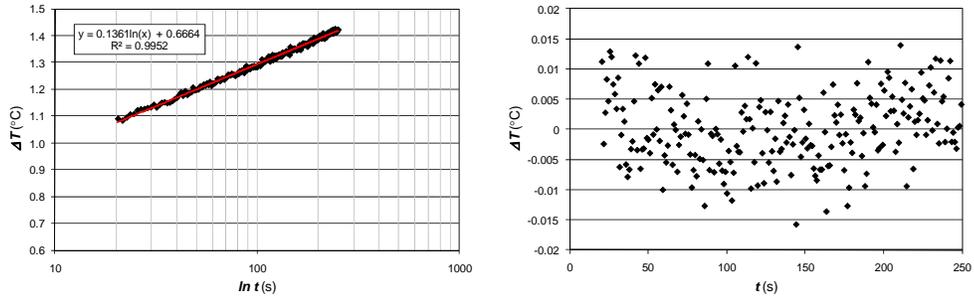
**Fig. 59** – Scoglimento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #20 -4°C



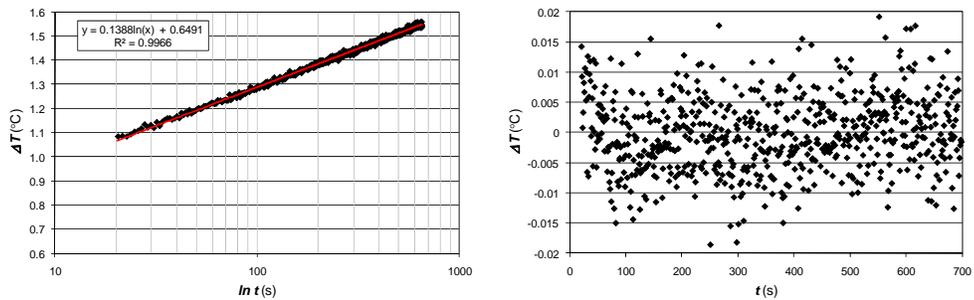
**Fig. 60** – Scoglimento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #21 -5°C



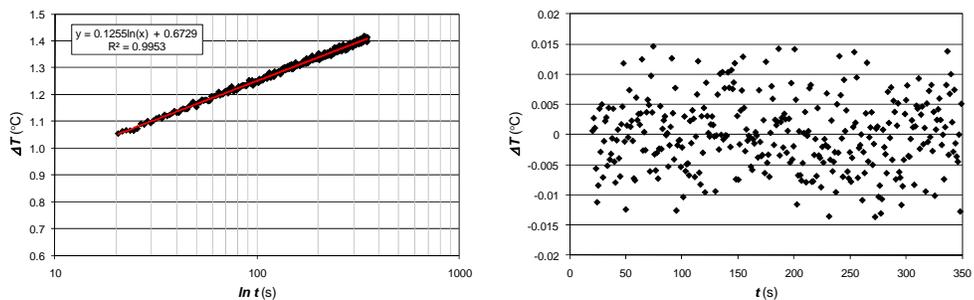
**Fig. 61** – Scongellamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #22 -7.5°C



**Fig. 62** – Scongellamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #23 -10°C

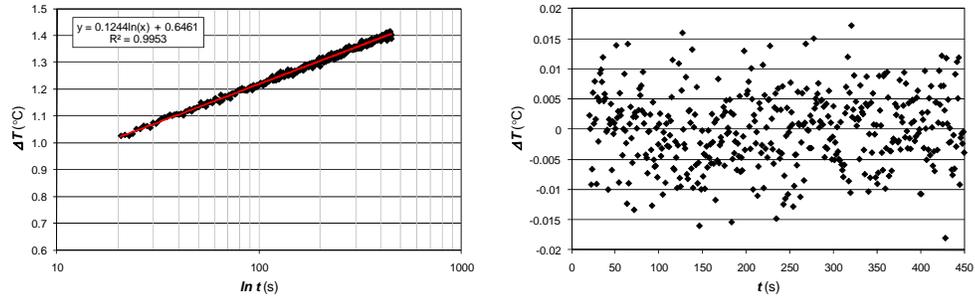


**Fig. 63** – Scongellamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #24 -15°C

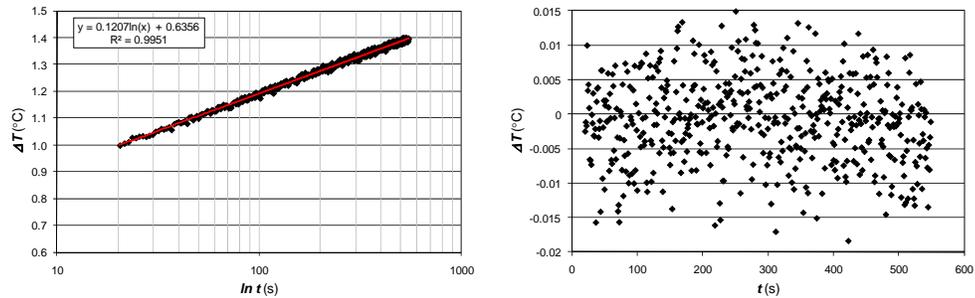


**Fig. 64** – Scongellamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #25 -20°C

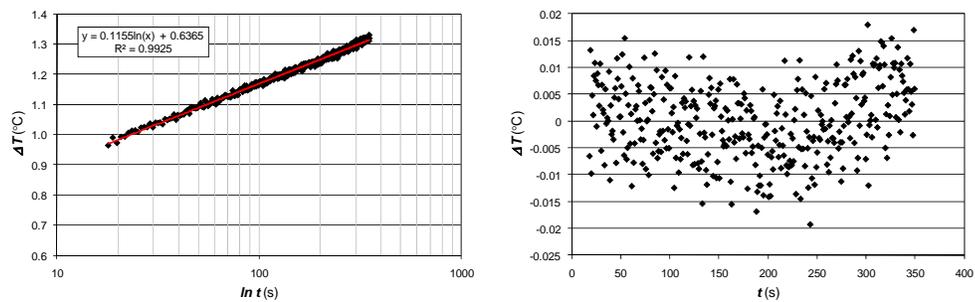




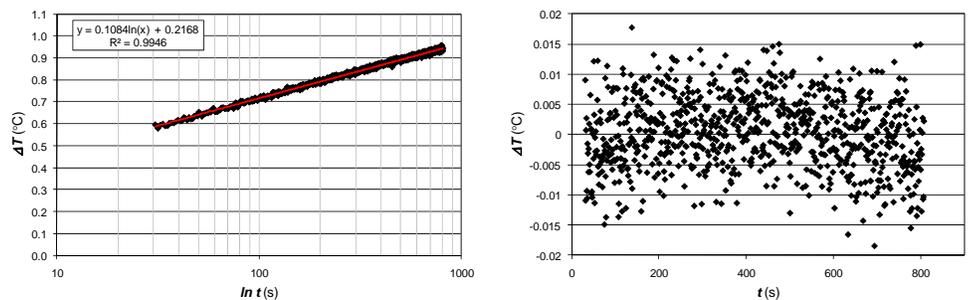
**Fig. 65** – Scongellamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #26 -25°C



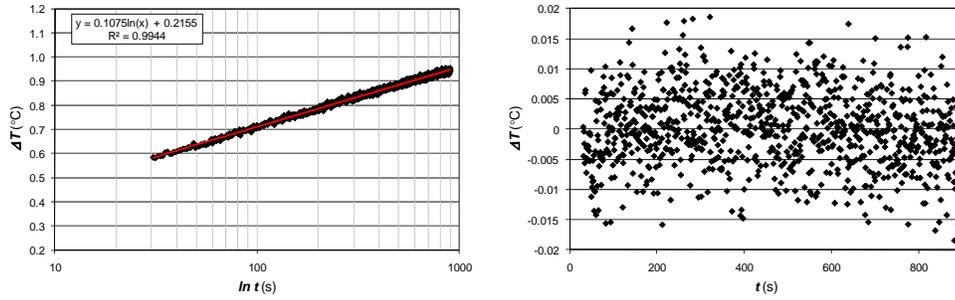
**Fig. 66** – Scongellamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #27 -30°C



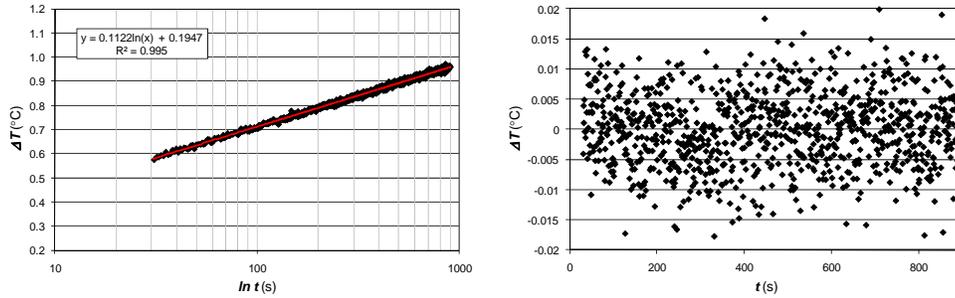
**Fig. 67** – Scongellamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #28 -35°C



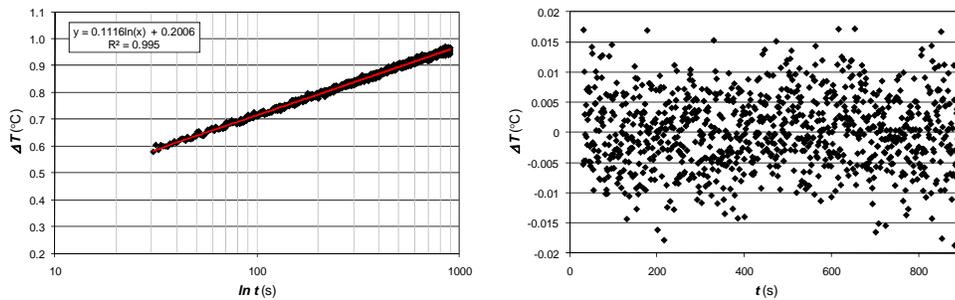
**Fig. 68** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #29 5°C



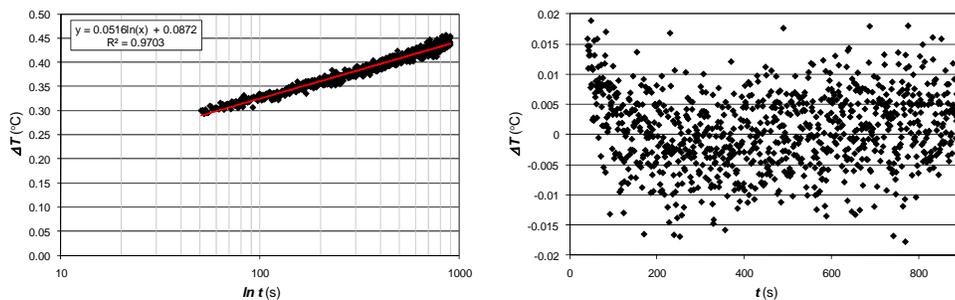
**Fig. 69** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #30 2.5°C



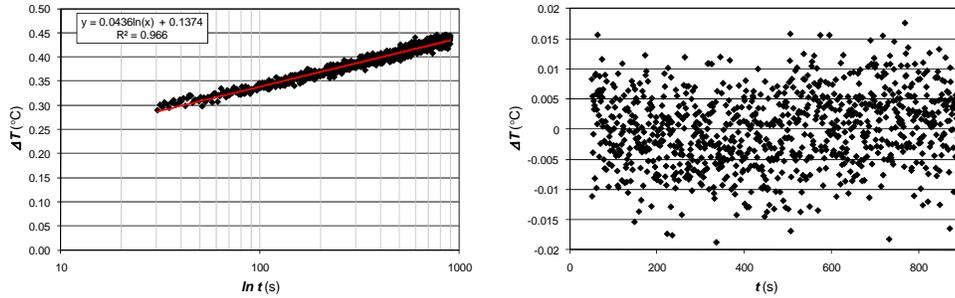
**Fig. 70** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #31 0°C



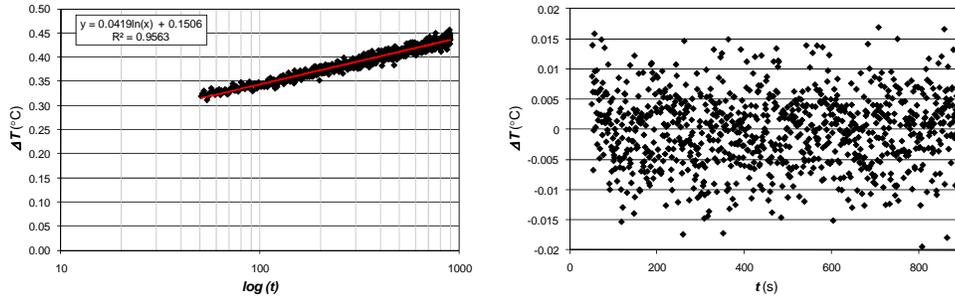
**Fig. 71** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #32 -1°C



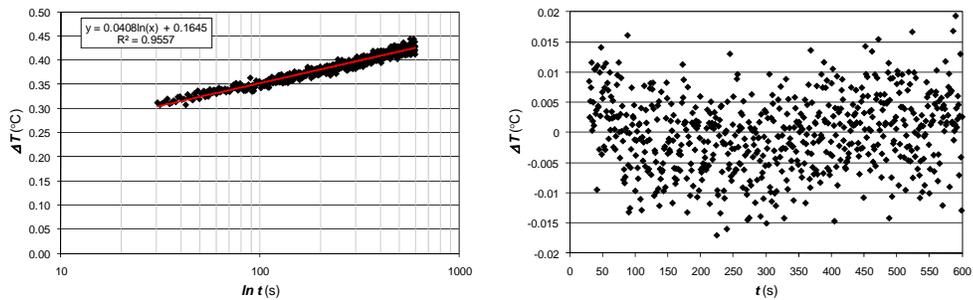
**Fig. 72** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #33 -2°C



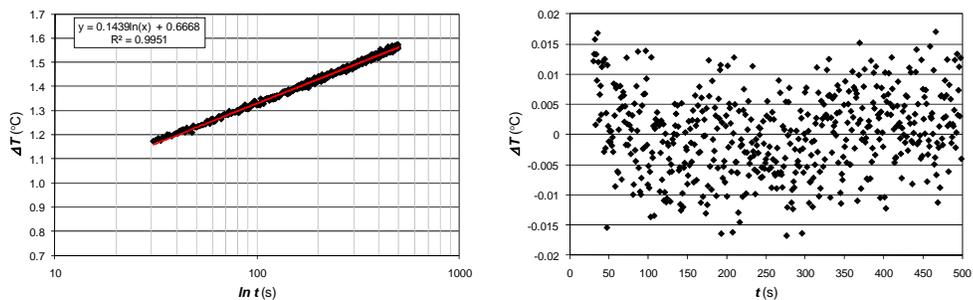
**Fig. 73** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #34 -3°C



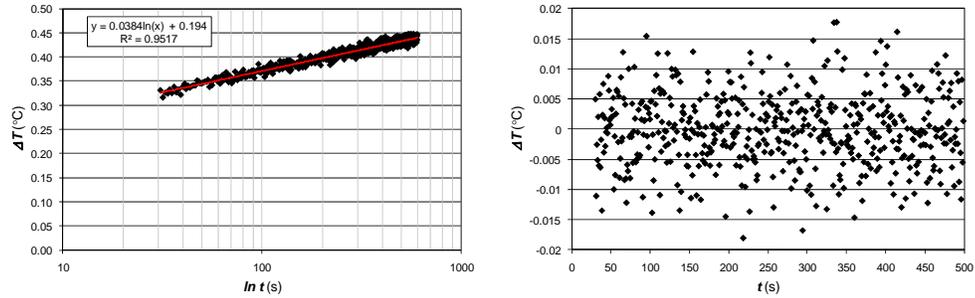
**Fig. 74** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #35 -4°C



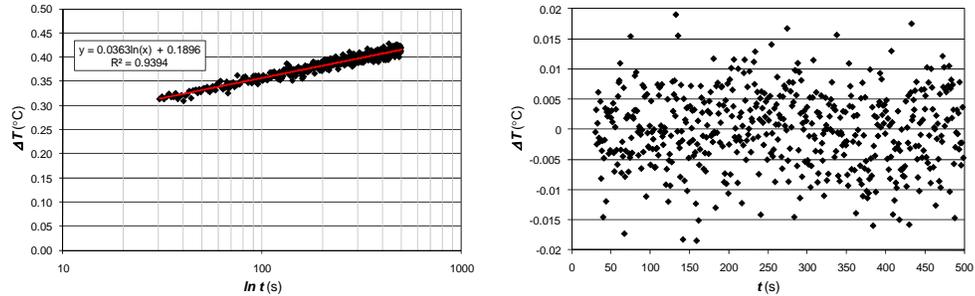
**Fig. 75** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #36 -5°C



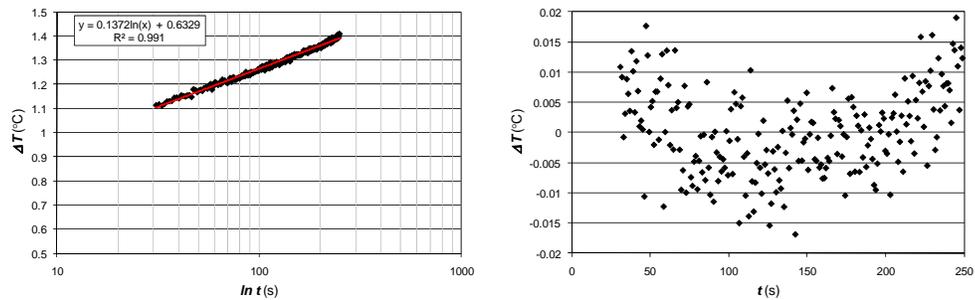
**Fig. 76** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #37 -7.5°C



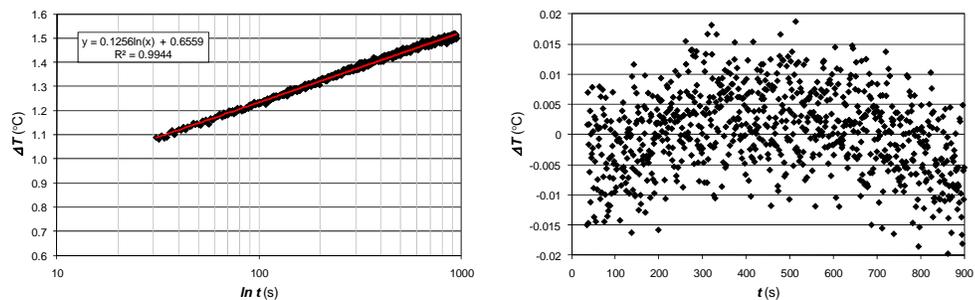
**Fig. 77** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #38 -10°C



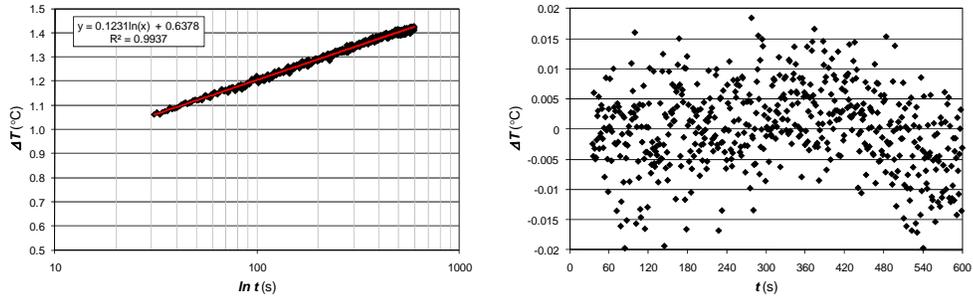
**Fig. 78** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #39 -15°C



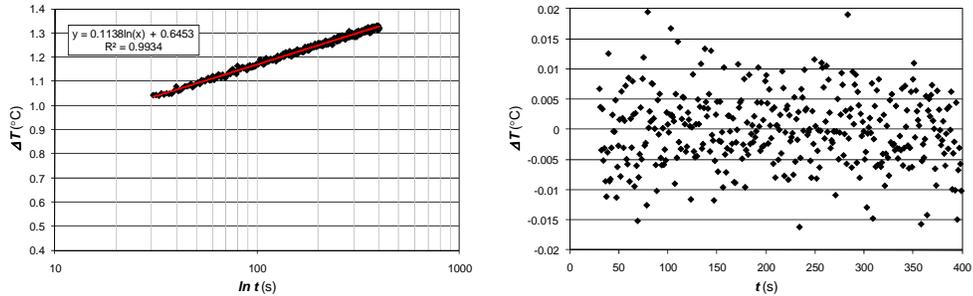
**Fig. 79** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #40 -20°C



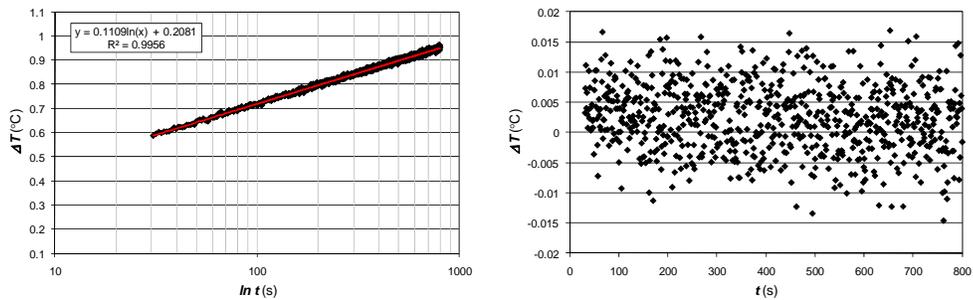
**Fig. 80** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #41 -25°C



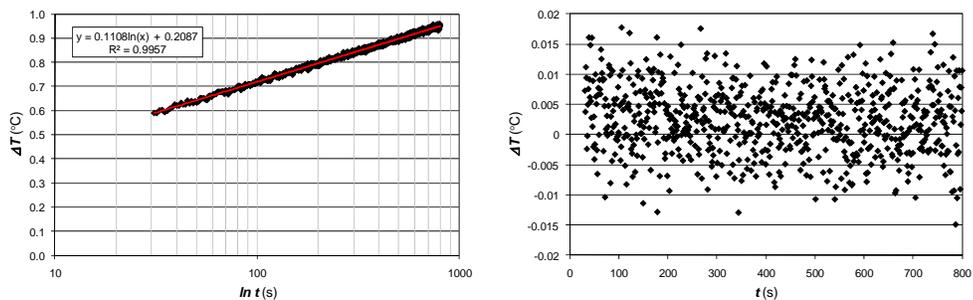
**Fig. 81** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #42 -30°C



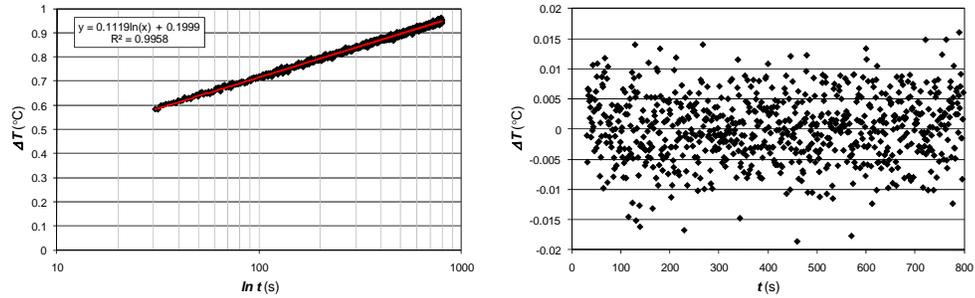
**Fig. 82** – Ri-congelamento, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #43 -35°C



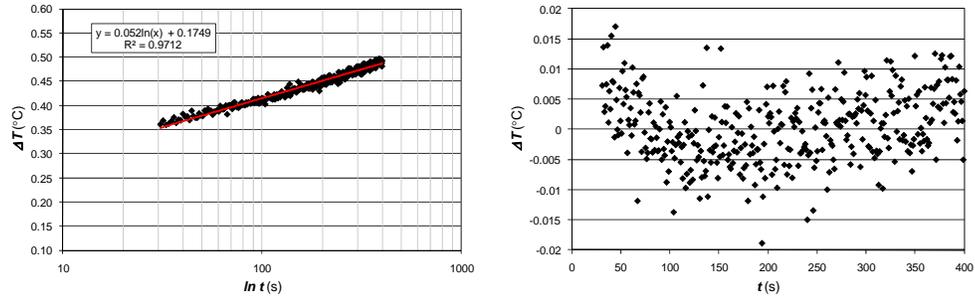
**Fig. 83** – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #44 5°C



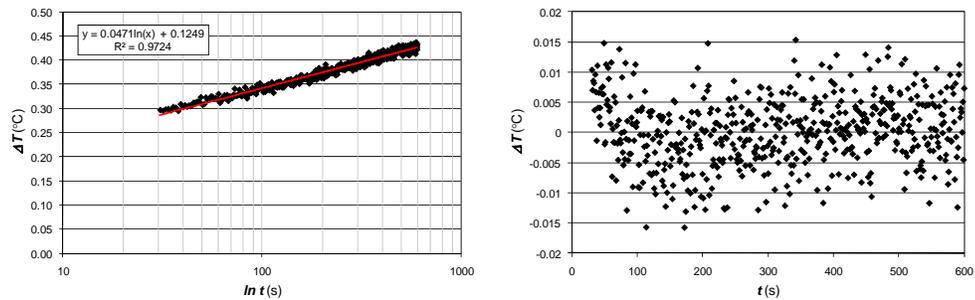
**Fig. 84** – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #45 2.5°C



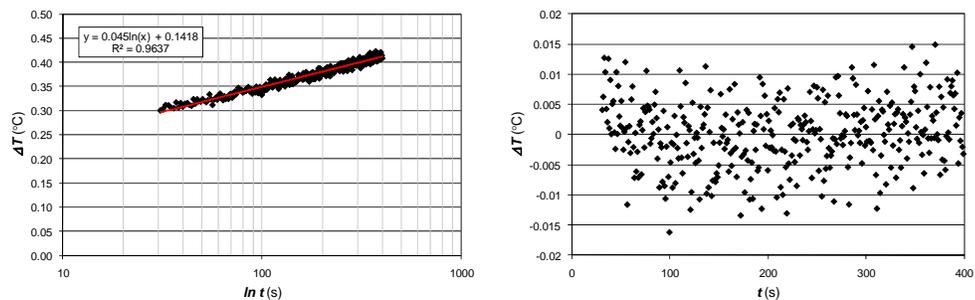
**Fig. 85** – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #46 0°C



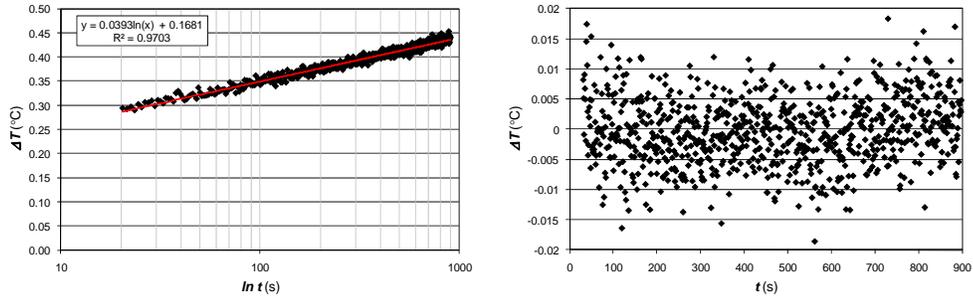
**Fig. 86** – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #47 -1°C



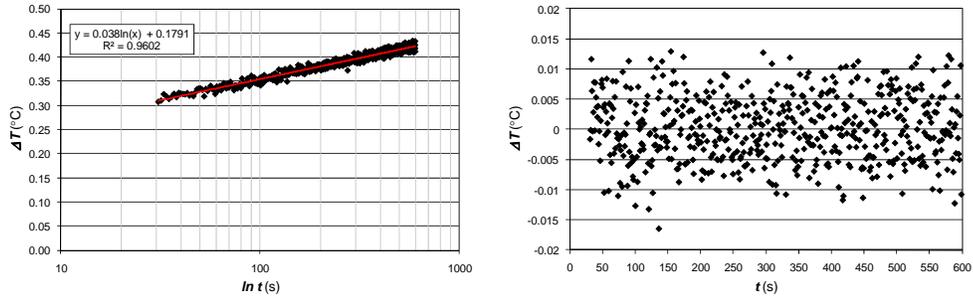
**Fig. 87** – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #48 -2°C



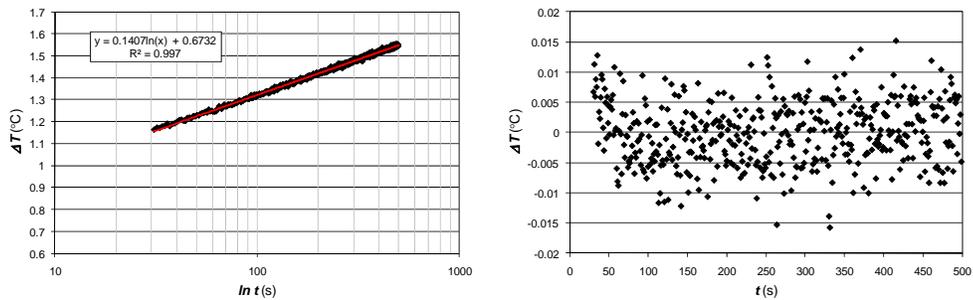
**Fig. 88** – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #49 -3°C



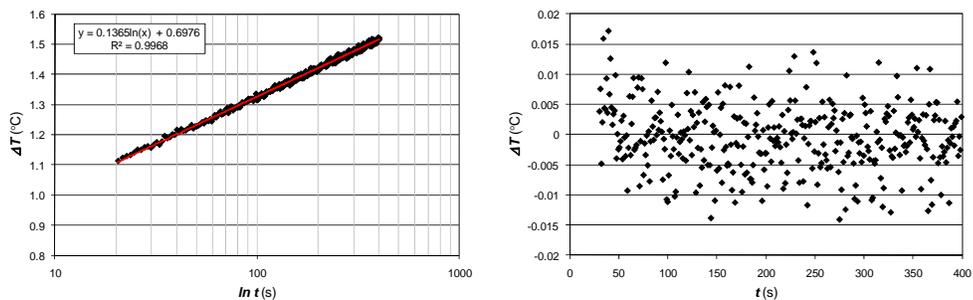
**Fig. 89** – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #50 -4°C



**Fig. 90** – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #51 -5°C



**Fig. 91** – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #52 -7.5°C



**Fig. 92** – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #52 -10°C

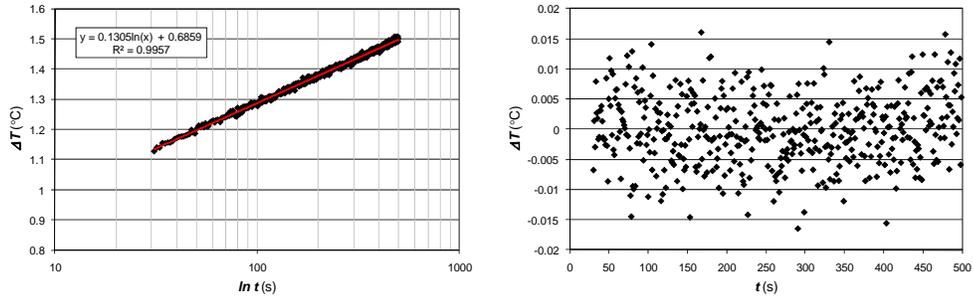


Fig. 93 – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #53 -15°C

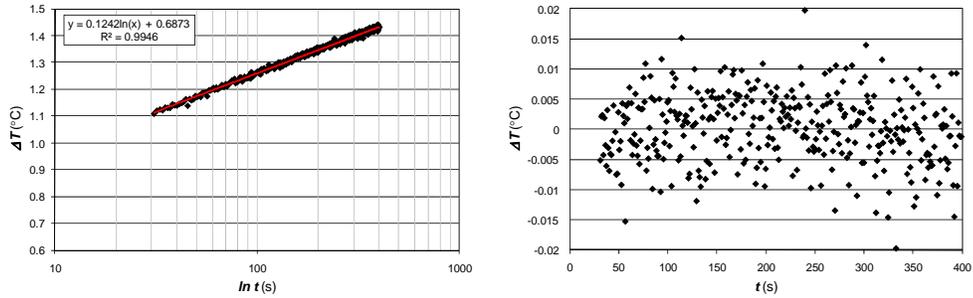


Fig. 94 – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #54 -20°C

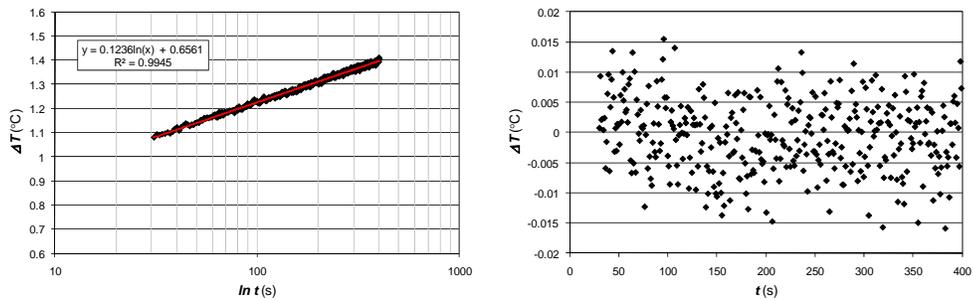


Fig. 95 – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #55 -25°C

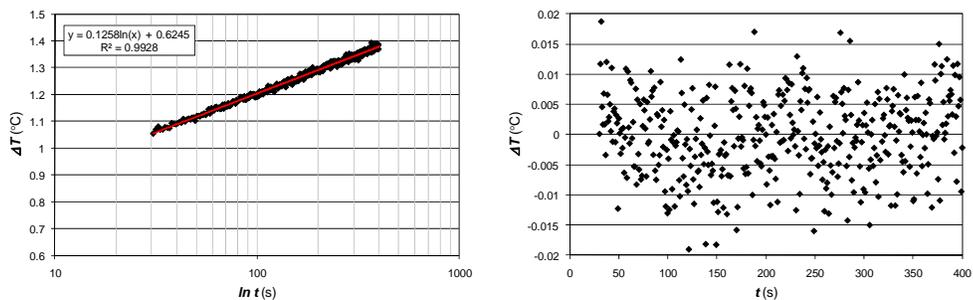
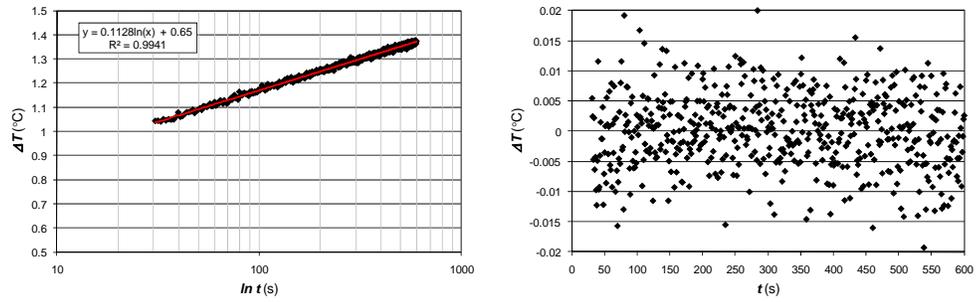


Fig. 96 – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #56 -30°C





**Fig. 97** – Ri-scongelo, Pendenza della retta di regressione e analisi dei residui misura #57 -35°C

## Misure di dilatazione volumica

---

In questo approfondimento verrà descritto l'esperimento che è stato eseguito al fine di determinare l'espansione volumica che subisce un provino di carne (lo stesso provino utilizzato durante le prove di misura di conduttività termica) durante i cicli di raffreddamento.

Le ragioni che hanno portato alla realizzazione di tale prova nascono dall'esigenza di voler determinare l'eventuale presenza di acqua che continua a ghiacciare anche al di sotto del punto di congelamento della carne (si tratta di acqua adsorbita e chimicamente legata presente in percentuale minore rispetto alla quantità di acqua disciolta).

### ***A2.1. Set-Up sperimentale***

La variazione volumica del provino è stata valutata in un range di temperature da  $20^{\circ}\text{C}$  a  $-50^{\circ}\text{C}$ . Al fine di ottenere dei dati accettabili in questo intervallo di temperature, si è scelto di eseguire l'esperimento in due prove distinte, utilizzando due diversi sistemi di regolazione della temperatura.

La prima prova è stata eseguita utilizzando come termostato il termocriostato JULABO FT-902 "Immersion Cooler" (figura 98), costituito da un flessibile di acciaio ("dito freddo") in cui circola il fluido refrigerante dell'impianto frigorifero dello strumento stesso.



Fig. 98 - "Immersion Cooler" JULABO FT-902

La prova realizzata con questo strumento è stata eseguita in un intervallo di temperature da  $-5^{\circ}\text{C}$  a  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Lo strumento ha permesso di raggiungere temperature piuttosto basse in tempi ridotti, sebbene il sistema di regolazione del dispositivo abbia prodotto oscillazioni di temperatura intorno al valore impostato tutt'altro che trascurabili.

Il set-up sperimentale è del tutto analogo a quello mostrato nel capitolo 3 §3.1. La differenza sostanziale è nel sistema di termostazione, al posto del termocriostato *Haake C41P* è stato utilizzato lo *Julabo FT-902*, e nella cella di misura, sostituita da un cilindro graduato, con relativo sistema di coibentazione (figura 99).



Fig. 99 – Cella di misura e sistema di coibentazione

I componenti utilizzati nelle misure sono:

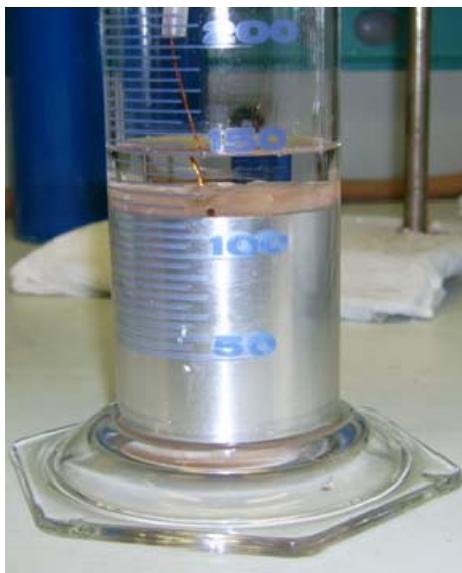
- termocriostato JULABO FT-902 per la regolazione della temperatura nel bagno;
- cristallizzatore all'interno del quale viene realizzato un bagno termostatico in olio siliconico JULABO Thermal HY;
- cilindro graduato di vetro DURAN di capacità  $500ml$ , risoluzione  $5ml$  e incertezza  $\pm 3.75ml$ ;
- campione di carne di maiale fresca (arista) inserito all'interno di una camicia di alluminio;
- due termocoppie tipo J per la misura della temperatura poste all'interno e sul bordo del campione;
- dewar contenente ghiaccio fondente per il giunto freddo delle termocoppie
- sistema di acquisizione dati Keithley 2700;
- personal computer.

Lo scopo di questo esperimento, come già detto, è quello di determinare la variazione volumica di un provino di carne magra di maiale sottoposto a congelamento. La misura viene effettuata in modo diretto, cioè misurando la variazione di livello di liquido su un cilindro di vetro graduato in cui è immersa la carne.

La carne, inoltre, viene inserita all'interno di una camicia di alluminio, al fine di contenere l'espansione volumica del provino ed evitare la rottura del cilindro.

In seguito si inseriscono due termocoppie tipo J per la misura della temperatura: una al centro del provino cilindrico e l'altra posta sul bordo della camicia di alluminio.

La carne viene inserita all'interno del cilindro dove è stato aggiunto olio in quantità sufficiente a ricoprire il provino e permettere la lettura del volume (figura 100).

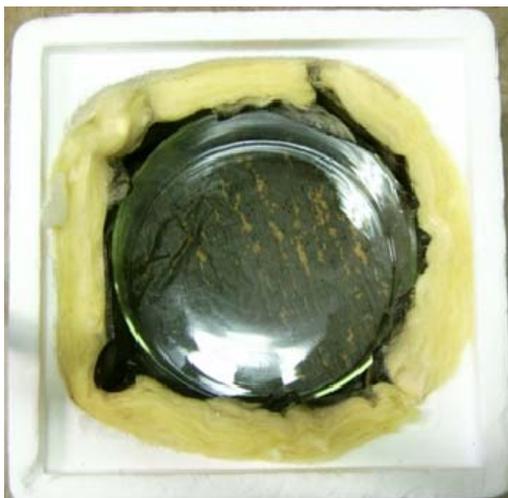


**Fig. 100** - Cilindro graduato con provino di carne

L'olio utilizzato (JULABO Thermal HY) è un olio silconico a bassa viscosità, fornito dalla Julabo come fluido vettore per termostati a circolazione, in grado di mantenere sufficientemente costanti le sue proprietà fisiche in un intervallo di temperature da  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $+55^{\circ}\text{C}$ .

Sono state eseguite delle prove preliminari per verificare che il sangue e l'acqua contenuti nella carne non diffondessero nell'olio.

Quindi si è realizzato il bagno termico costituito da un cristallizzatore (figura 101) in cui è stato versato lo stesso olio utilizzato all'interno del cilindro di vetro; poi viene immerso il dito freddo per tutta la sua lunghezza e per ultimo viene posto il cilindro graduato al centro del cristallizzatore.



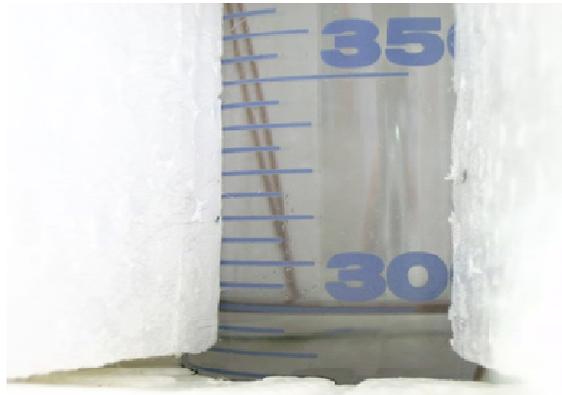
**Fig. 101** – Vista del cristallizzatore

Tutto il sistema è inserito all'interno di una scatola di polistirolo, sigillando ogni apertura con ovatta, al fine di garantire un buon grado di isolamento termico dall'esterno.



**Fig. 102** - Sistema di misura

La parte sporgente all'esterno del cilindro dalla scatola viene opportunamente isolata con dischi di polistirolo; inoltre, su uno dei dischi è stato tolto uno spicchio per permettere la lettura del livello di olio, come mostrato in (figura 103).



**Fig. 103** - Lettura del livello di olio

Infine, un agitatore magnetico è posto all'interno del cristallizzatore per eliminare, o quanto meno minimizzare, la presenza di gradienti termici nel bagno termostato.

Dopo aver predisposto tutta la strumentazione necessaria per l'acquisizione dei dati rilevati dalle termocoppie, vale a dire il D.A.S. e PC, il termocriostato è stato

messo in funzione impostando il primo valore di temperatura (  $-5^{\circ}\text{C}$  ) e successivamente riducendo il valore della temperatura a step di  $10^{\circ}\text{C}$  fino a  $-50^{\circ}\text{C}$  .

Per determinare la dilatazione volumica della carne è stata eseguita una prima prova a vuoto con solo la camicia di alluminio, le termocoppie e l'olio, al fine di determinare la variazione di volume dei suddetti elementi; successivamente si è svolta una seconda prova con il campione di carne, oggetto della misurazione. Dalla differenza dei dati ottenuti nelle due prove si è risaliti all'aumento di volume del campione di carne.

Ad ogni valore di temperatura impostato viene correlato il rispettivo livello di olio letto sulla scala graduata del cilindro, a partire da un livello iniziale di  $300\text{ml}$  .

Tra un intervallo di temperatura e l'altro è stato necessario attendere il raggiungimento dell'equilibrio termico, caratterizzato da un andamento costante della temperatura interna del campione.

Dalla valutazione dei coefficienti di dilazione volumica degli elementi presenti nel sistema (nella prima prova a vuoto), si è riscontrato un contributo trascurabile dovuto alla contrazione dell'alluminio e del vetro rispetto al contributo dovuto all'olio.

La seconda prova, con il provino di carne, è stata eseguita allo stesso modo della precedente, rispettando gli stessi intervalli di temperatura.

Alla fine, dalla differenza dei valori di livello misurati nelle due prove e conoscendo il volume iniziale del campione, è stato possibile determinare la variazione volumica della carne.

Come già detto all'inizio di questo capitolo, il dispositivo di regolazione del termocriostato ha presentato problemi per temperature prossime allo zero, presentando forti oscillazioni intorno ai valori impostati.

Per tale ragione, si è ritenuto necessario eseguire una seconda prova, per l'intervallo di temperature da  $+20^{\circ}\text{C}$  a  $-5^{\circ}\text{C}$  , con un termostato a circolazione "HAAKE C41P".

Tale dispositivo ha una risoluzione di  $0.01^{\circ}\text{C}$  e un sistema di regolazione *P.I.D.* in grado di gestire contemporaneamente l'impianto frigorifero, dotato di parzializzatore, e il riscaldamento; ciò ha consentito di raggiungere temperature prossime allo zero con una regolazione estremamente fine.

Lo schema del circuito sperimentale di misura è identico al caso precedente con la sola differenza che questa volta il cilindro graduato è stato inserito direttamente nel bagno termostato dello strumento, come si vede in figura 104



**Fig. 104** - Termostato “HAAKE C41P”

## A2.2. Risultati

Dopo aver eseguito diverse prove, sono stati raccolti i dati relative ai due esperimenti eseguiti con i due termostati.

T [°C]	T <sub>int</sub> [°C]	V <sub>letto</sub> [ml]	$\Delta V_{\text{olio}}$	$\Delta V/V$ (olio)
20	19,7	300	0	0
10	9,7	298	-2	-0,006666667
5	4,7	296	-4	-0,013333333
0	-0,3	295	-5	-0,016666667
-1	-1,4	295	-5	-0,016666667
-2	-2,4	295	-5	-0,016666667
-3	-3,4	294,8	-5,2	-0,017194733
-4	-4,4	294,7	-5,3	-0,0177324
-5	-5,5	294,5	-5,5	-0,018333333
-6	-6,4	294,3	-5,7	-0,018954133
-10	-10,4	293,5	-6,5	-0,021666667
-20	-20,4	290	-10	-0,033333333
-30	-29,9	289	-11	-0,036666667

**Tab. 10** - Misure volumiche a vuoto



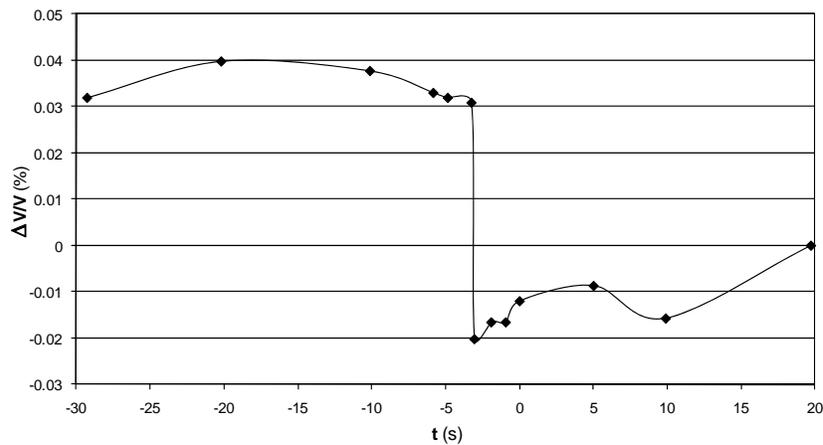
T [°C]	TC <sub>int</sub> [°C]	V <sub>letto</sub> [ml]	V <sub>olio</sub> [ml]	V <sub>carne</sub> [ml]
20	19,7	301	191	110
10	9,88	298	189.72667	108.27333
5	5	297,5	188.45333	109.04667
0	0	296,5	187.81667	108.68333
-1	-0,94	296	187.81667	108.18333
-2	-1,92	296	187.81667	108.18333
-3	-3,06	295,5	187.71581	107.78419
-4	-3,26	301	187.61311	113.38689
-5	-4,88	301	187.49833	113.50167
-6	-5,84	301	187.37976	113.62024
-10	-10,12	301	186.86167	114.13833
-20	-20,18	299	184.63333	114.36667
-30	-29,25	297,5	183.99667	113.50333

**Tab. 11** - Misure volumiche carne

Dai dati sperimentali si ottiene il seguente andamento in temperatura della variazione volumica relativa della carne (tabella 11)

T [°C]	$\Delta V/V$
20	0
10	-0.01570
5	-0.00867
0	-0.01197
-1	-0.01652
-2	-0.01652
-3	-0.02014
-5	0.03183
-6	0.03291
-10	0.03762
-20	0.03970
-30	0.03185

**Tab. 11** – Variazione volumica relativa della carne

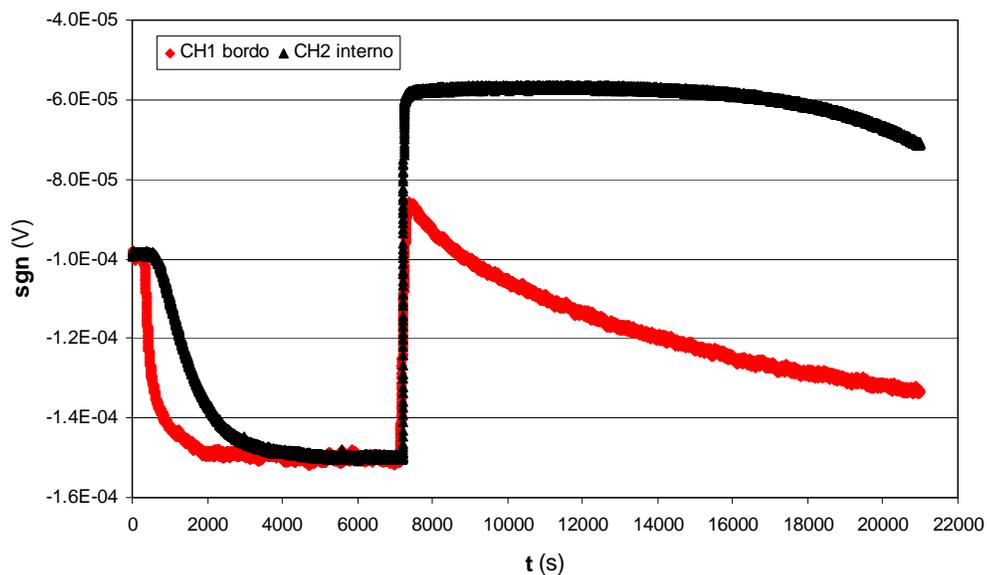


**Fig. 105** - Variazione volumica carne

Si osserva che dalla temperatura ambiente fino a  $-3^{\circ}\text{C}$  il campione subisce una prima contrazione di volume; poi si verifica il congelamento istantaneo di tutto il provino dovuto al passaggio a stato solido dell'acqua libera presente nella carne.

Per valori di temperatura inferiori a  $-4^{\circ}\text{C}$  i dati sperimentali hanno dimostrato un ulteriore aumento di volume dovuto, al congelamento di ulteriore acqua, molecolare e chimicamente legata, che è ancora presente.

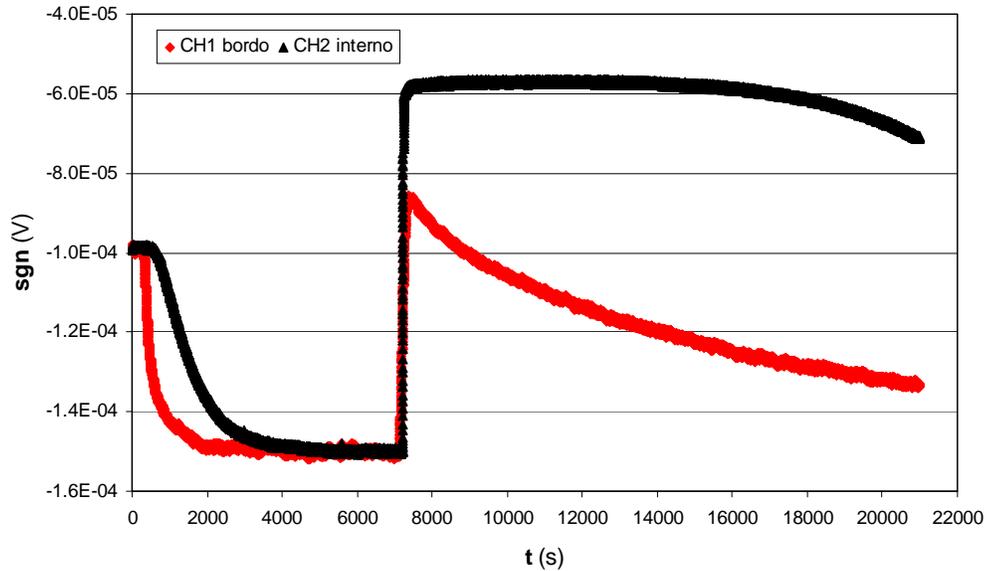
La fase di congelamento tra  $-3^{\circ}\text{C}$  e  $-4^{\circ}\text{C}$  è iniziata improvvisamente, ed è poi proseguita molto lentamente in tutto il provino. Questo è dimostrato dai segnali ricevuti dalla termocoppia della sonda e da quella di parete posta sul bordo del provino. I segnali delle termocoppie (cadute di tensione) in funzione del tempo dimostrano quanto appena detto figura 106:



**Fig. 106** – Andamento dei segnali delle termocoppie in funzione del tempo

Si osserva come in corrispondenza del punto di congelamento, sia per la termocoppia di parete che per la sonda, un aumento di temperatura di circa  $3^{\circ}\text{C}$ . Questo è dovuto all'acqua che nel passaggio di stato da liquido a solido cede energia sotto forma di calore latente. Successivamente, per quanto riguarda la termocoppia della sonda, si osserva un andamento costante della temperatura intorno ai  $0^{\circ}\text{C}$  (fase isoterma in cui l'acqua sta congelando) per un tempo abbastanza lungo (circa 5000s).

Superato il congelamento dell'acqua la temperatura torna a diminuire per stabilizzarsi intorno al valore impostato. In figura 107 viene mostrato in dettaglio quanto detto.



**Fig. 107** - Andamento dei segnali delle termocoppie in funzione del tempo

Analizzando i risultati ottenuti si osserva che dal diagramma della dilatazione volumica l'aumento di volume risulta del 5.1% in totale fino a  $-20^{\circ}\text{C}$  (punto in cui si verifica il massimo aumento).

Di questi aumenti l'82% avviene tra  $-3^{\circ}\text{C}$  e  $-4^{\circ}\text{C}$ ; il restante 18% si verifica dopo il punto di congelamento maggiore della carne.

Tra  $-20^{\circ}\text{C}$  e  $-30^{\circ}\text{C}$  si nota un'ulteriore diminuzione del volume, dovuta in parte all'incertezza di misura e in parte alla contrazione termica del ghiaccio e delle altre componenti della carne .

## Taratura e test della sonda

---

La taratura statica di uno strumento è l'elemento principale che descrive la "bontà" dello stesso, cioè è l'operazione che rende lo strumento capace di misurare correttamente le grandezze. La taratura si esegue o attraverso misure di confronto diretto con gli strumenti campione delle grandezze in gioco [UNI EN 30012/1:1993], o mediante punti fissi della scala della grandezza che si vuole misurare. Tale procedimento determina come i segnali di uscita degli strumenti sono legati alle misure dei misurandi, e come i valori nominali dei campioni materiali sono legati alle misure delle grandezze da essi riprodotte [UNI 4546:1984].

Il *Servizio Italiano di Taratura (S.I.T.)* ha il compito di supportare l'attività di taratura e calibrazione degli strumenti di misura, impiegando riferimenti campione certificati e sotto la supervisione degli Istituti Metrologici Primari.

Non sempre la taratura degli strumenti viene effettuata direttamente dall'utente finale o direttamente sul campo. Spesso si richiede l'intervento di un ente preposto al rilascio di tutti i documenti che attestano la bontà della calibrazione e la conseguente correttezza del rilevamento effettuato dal sensore o dallo strumento di misura.

La normativa ISO-9000 prevede una verifica periodica ed una eventuale calibrazione di tutti gli strumenti coinvolti nel processo produttivo.

### A3.1. Teoria della taratura

La sonda, come già detto, contiene all'interno una termocoppia e una termoresistenza. La termocoppia, dopo la realizzazione costruttiva, ha un'accuratezza dell'ordine di alcuni decimi di grado, mentre con la taratura può raggiungere l'accuratezza del decimo di grado o meno. Per la termoresistenza, l'accuratezza passa da 0.1°C non tarata, al centesimo di grado dopo la taratura.

L'accuratezza della termoresistenza nella sonda è dello stesso ordine di grandezza della termocoppia: questo è dovuto al fatto che il manico influisce sulla misura di resistenza per un 10% circa. Nelle sonde di questo tipo si preferisce utilizzare la termocoppia per la misura di temperatura.

Per effettuare la taratura è stato utilizzato come strumento campione (o di riferimento) un termometro a resistenza in platino (*PRT-25*), di cui si conosce la curva di taratura determinata dalla A.S.I.T, ditta accreditata presso il Servizio Italiano di Taratura (S.I.T.).

Applicando le procedure TT/MT/05, la taratura del *PRT-25* modello 109-882 ha prodotto i seguenti polinomi che descrivono le curva di taratura dello strumento (figura 108).

$$\frac{R(t)}{R(0)} = 1 + A \cdot t + B \cdot t^2 + C \cdot t^3 \cdot (t - 100) \quad \text{per } T < 0^\circ\text{C} \quad (40)$$

$$\frac{R(t)}{R(0)} = 1 + A \cdot t + B \cdot t^2 \quad \text{per } T > 0^\circ\text{C} \quad (41)$$

Secondo il certificato di taratura, le costanti sono:

$$R_0 = 25.48803\Omega$$

$$A = 3.9803 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

$$B = -5.7635 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$$

$$C = 0.0000 \text{ }^\circ\text{C}^{-4}$$



Fig. 108 – *PRT-25*

### A3.2. *Set-up sperimentale*

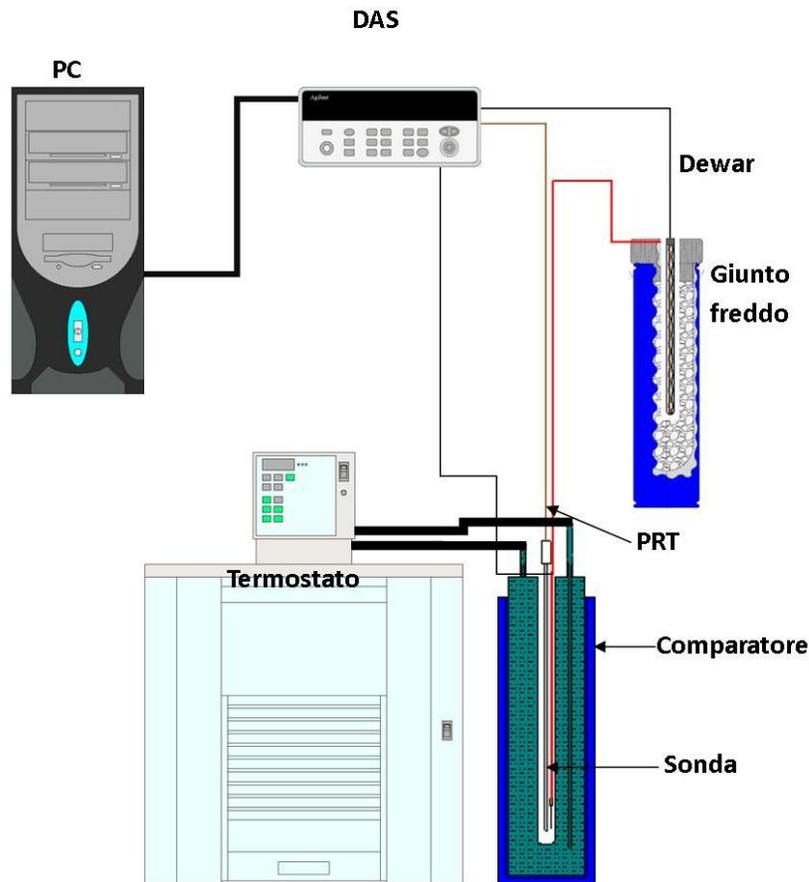


Fig. 109 – Set-up sperimentale per la taratura

Come si vede dalla figura 109, i principali componenti di cui abbiamo bisogno per effettuare la taratura sono:

- bagno termostatico di taratura, dove sono immersi gli strumenti da tarare, caratterizzato da un circuito chiuso di acqua e glicole;
- *Termostato* JULABO modello MW-F33 per la regolazione della temperatura nel bagno, costituito da una miscela di acqua e glicole etilenico;
- sistema di acquisizione dati Keithley 2700;
- termometro campione in platino *PRT-25*;
- dewar;

Il sistema di taratura così realizzato può consentire la taratura contemporanea di più sonde. Le sonde vengono disposte intorno al *PRT* in prossimità della zona sensibile dello strumento (cfr. figura 110).



**Fig. 110** – Alloggiamento delle sonde sul *PRT-25*

Quindi si avvolge il *PRT* con dell'ovatta, al fine di minimizzare gradienti termici verticali tra la sonda e il bagno termico, e si inserisce il tutto in un comparatore di forma cilindrica. Quest'ultimo si articola in due scomparti concentrici: in quello esterno scorre il fluido del bagno termico; in quello interno sono posti il termometro campione e la sonda (figura 111 e 112).



**Fig. 111** – Isolamento del *PRT-25* e delle sonde



**Fig. 112** – Inserimento del complesso nel comparatore

Sopra il comparatore viene posta una camicia di lana di vetro al fine di minimizzare i flussi termici dispersi. I terminali delle sonde vengono collegati al

sistema di acquisizione dati (DAS), attraverso cui si rilevano per ciascuna sonda i valori di resistenza (“four wire” a quattro terminali) della termoresistenza al platino e delle differenze di potenziale delle termocoppie al variare della temperatura del bagno termico.

Il bagno termico (soluzione al 33% di acqua distillata e 67% di glicole etilenico) viene regolato dal termostato nel range di temperature da  $-20^{\circ}\text{C}$  fino a  $100^{\circ}\text{C}$ , in step di  $10^{\circ}\text{C}$ , per avere un numero di dati sufficienti ad ottenere una buona taratura.

Dopo che il sistema (fluido vettore-*PRT*-sonde) ha raggiunto l’equilibrio termico si può procedere all’acquisizione di una quantità di dati sufficienti come campione per una stima del valore medio e della deviazione standard, e per verificare l’assenza di derive termiche.

Dai dati ricavati in Volt e in Ohm, utilizzando i polinomi di conversione riportati nell’ I.T.S.-90, relativamente al tipo di termocoppia della sonda (tipo *T*), si possono ricavare le temperature effettive d’acquisizione per realizzare la taratura vera e propria.

### **A3.3. Taratura della termocoppia**

La taratura si esegue secondo le modalità previste dall’I.T.S.-90 [32]. In alternativa alla solita tecnica (confronto diretto tra dati di temperatura e di segnale), si preferisce effettuare il confronto dello scarto tra i segnali misurati e quelli di riferimento (dati da opportune tabelle o polinomi) con i segnali misurati.

Dalle misurazioni si ottengono una serie di dati di valori medi di resistenza del *PRT-25* ( $R_{PRT-25}$ ) e di tensione delle termocoppie ( $V_{TC}$ ) riportati nella tabella 12. Nella medesima tabella sono inoltre riportati i valori di temperatura impostata sul termostato e i valori di temperatura effettiva misurata dal *PRT-25* ottenuti dal polinomio caratteristico della curva di taratura dello strumento che lega la resistenza alla temperatura. Da tale dato si calcola la tensione di riferimento ( $V_{rif}$ ) della termocoppia attraverso il polinomio dato dall’I.T.S.-90:

$$V_{rif} = \sum_{i=0}^n c_i T^i \quad (42)$$



le cui costanti  $c_i$  sono variabili in funzione del tipo di termocoppia (nel caso specifico per le sonde sono state utilizzate termocoppie di tipo T).

Termocoppia tipo T SONDA5										
T [°C]	R <sub>PRT</sub> [Ω]	T <sub>PRT</sub> [°C]	V <sub>TC</sub> [mV]	V <sub>rif</sub> [mV]	(V <sub>rif</sub> - V <sub>TC</sub> ) [mV]	(V <sub>rif</sub> - V <sub>TC</sub> )* [mV]	V <sub>rif</sub> * [mV]	Δ <sup>2</sup>	T [°C]	S <sub>y/x</sub> *(dT/dV <sub>rif</sub> )
-20	23.23929	-22.095	-0.81238	-0.83393	-0.02155	-0.02305	-835.42507	2.23860E-06	-20.910	0.07088
-10	23.81276	-16.474	-0.60960	-0.62614	-0.01653	-0.01477	-624.37824	3.08886E-06	-15.874	0.07457
0	25.22463	-2.595	-0.09138	-0.10027	-0.00889	-0.00142	-92.80684	5.57100E-05	-2.406	0.07901
10	26.04609	5.505	0.21069	0.21436	0.00367	0.00246	213.15360	1.45204E-06	5.493	0.07816
20										
30	27.96503	24.503	0.96825	0.97177	0.00352	0.00482	973.06705	1.69168E-06	24.551	0.07499
40	29.06836	35.474	1.41851	1.42274	0.00423	0.00377	1422.27865	2.09276E-07	35.464	0.07331
50	30.00226	44.788	1.81124	1.81368	0.00244	0.00251	1813.74983	4.65601E-09	44.780	0.07196
60	30.83878	53.152	2.17027	2.17110	0.00083	0.00145	2171.72403	3.84202E-07	53.152	0.07080
70	31.66519	61.435	2.52996	2.53090	0.00094	0.00061	2530.56675	1.11055E-07	61.413	0.06971
80	33.08312	75.695	3.16384	3.16353	-0.00032	-0.00079	3163.05633	2.20895E-07	75.674	0.06795
90	33.96317	84.576	3.56842	3.56571	-0.00271	-0.00242	3566.00313	8.53803E-08	84.577	0.06692
100	34.93431	94.403	4.01892	4.01781	-0.00111	-0.00622	4012.69694	0.00003	94.294	0.06586

**Tab. 12** - Valori medi della termocoppia della sonda

La curva di taratura si ottiene correlando il valore dello scarto tra tensione di riferimento e tensione misurata sulla termocoppia ( $V_{rif} - V_{TC}$ ) al valore fornito dalla termocoppia stessa ( $V_{TC}$ ). L'approssimazione della distribuzione di dati, tramite un polinomio di grado  $n$  passante per l'origine, rappresenta la curva di taratura cercata.

Il polinomio trovato sarà del tipo:

$$(V_{rif} - V)^* = \sum_{i=1}^n c_i V^i \quad (43)$$

Quindi si calcolano i nuovi valori  $(V_{rif} - V_{TC})^*$  con il polinomio in funzione delle tensioni  $V$  fornite dalla termocoppia al variare delle temperature impostate.

La nuova  $V_{rif}$  che si ottiene sarà il valore corretto da inserire nel polinomio dato dall'I.T.S.-90 per la determinazione della temperatura effettiva.

Nella figura 113 viene riportato il grafico dei dati sperimentali e della curva interpolante che meglio approssima la distribuzione di dati per la sonda.

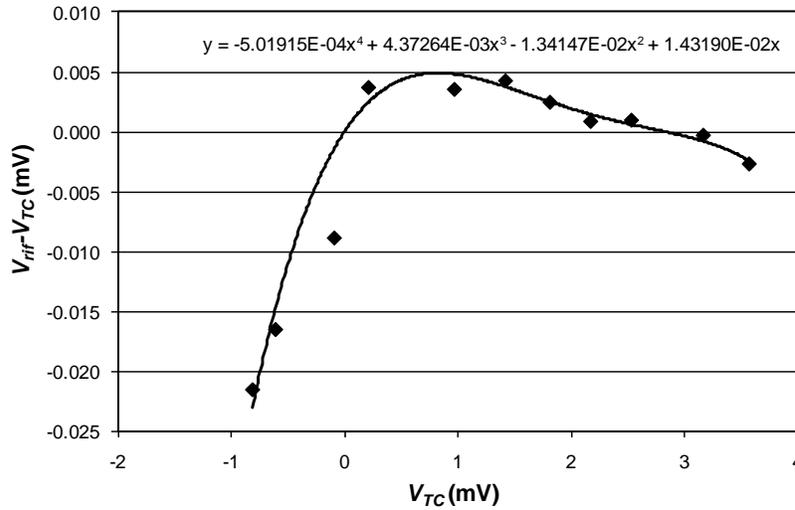


Fig. 113 – Curva di taratura della termocoppia della sonda

Dato importante in una taratura è l'incertezza che questa fornisce, l'incertezza di regressione si valuta tramite la formula:

$$\sigma_{(V_{rif}-V)/V} = \sqrt{\frac{\sum [(V_{rif} - V)^* - (V_{rif} - V)]^2}{n - m}} = \sigma_{V_{rif}} \quad (44)$$

Dove  $m$  è il numero di parametri di regressione, mentre  $n$  è il numero di dati (coppie di valori  $(V_{irif} - V_i)$  e  $V_i$ ).

Dal valore ottenuto dalla (44) e dalla legge che lega la tensione di riferimento ( $V_{rif}$ ) alla temperatura ( $T$ ) si può calcolare l'incertezza sulla temperatura con la legge di propagazione dell'incertezza secondo l'equazione:

$$\sigma_T(V_{rif}) = \left| \frac{\partial T}{\partial V_{rif}} \right| \cdot \sigma_{V_{rif}} \quad (45)$$

$$\frac{\partial T}{\partial V_{rif}} = 3 \cdot a_1 \cdot V_{rif}^2 + 2 \cdot a_2 \cdot V_{rif} + a_3 \quad (46)$$

$\frac{\partial T}{\partial V_{rif}}$  è la derivata della temperatura rispetto la tensione di riferimento nel polinomio

che lega queste due funzioni insieme.

T[°C]	S <sub>y/x</sub> * (dT/dV <sub>rif</sub> )
-20	0.07088
-10	0.07457
0	0.07901
10	0.07816
20	-
30	0.07499
40	0.07331
50	0.07196
60	0.07080
70	0.06971
80	0.06795
90	0.06692
100	0.06586

Tab. 13 – Incertezza della regressione

Dalla Tabella 13 si può vedere come l'incertezza risultante è di circa 2 centesimi di grado.

T<0		T>0	
V	-0.00107	V	0.00114
V <sub>rif</sub> * [μV]	-1.08417	V <sub>rif</sub> * [μV]	1.15338
T	-0.03	T	0.03
S <sub>y/x</sub> * (dT/dV <sub>rif</sub> )	0.07919	S <sub>y/x</sub> * (dT/ dV <sub>rif</sub> )	0.07912

Tab. 14 - Esempi di misure con termocoppia

### A3.4. Taratura della termoresistenza

Per la taratura della termoresistenza si procede analogamente al caso di taratura di una termocoppia. La taratura si esegue secondo le modalità previste dall'I.T.S.-90. Dalle misure si ottengono i valori medi di resistenza della termoresistenza relativa alla sonda riportati in tabella 15. Nella medesima tabella sono inoltre riportati i valori di temperatura impostata sul termostato e i valori di temperatura effettiva misurata dal PRT-25.

Termoresistenza										
T [°C]	R <sub>RRT</sub> [Ω]	T <sub>RRT</sub> [°C]	R <sub>TCR</sub> [Ω]	R <sub>TCR</sub> (0.01°C) [Ω]	W (R <sub>TCR</sub> /R(0.01°C))	W <sub>rif</sub>	(W <sub>rif</sub> - W)	W - 1	(W <sub>rif</sub> - W)*	T [°C]
-20	23.23929265	-22.10	6.269586003	6.879490609	0.911344511	0.911534978	0.000190468	-0.088655489	0.000276108	-22.07
-10	23.81276049	-16.47	6.423907101		0.933776564	0.934088013	0.00031145	-0.066223436	0.000266294	-16.49
0	25.22462677	-2.60	6.80783815		0.989584627	0.989604106	1.94791E-05	-0.010415373	6.38824E-05	-2.58
10	26.04609017	5.51	7.03061719		1.021967699	1.021899374	-6.8325E-05	0.021967699	-0.000159601	5.48
20	-	-	-		-	-	-	-	-	-
30	27.96503429	24.50	7.556265297		1.098375698	1.097314818	-0.00106088	0.098375698	-0.000950552	24.53
40	29.06836295	35.47	7.858133544		1.142255145	1.140641549	-0.001613596	0.142255145	-0.001545688	35.48
50	30.0022587	44.79	8.114191556		1.179475635	1.177275852	-0.002199784	0.179475635	-0.002115464	44.78
60	30.83877882	53.15	8.342771694		1.212701953	1.210042676	-0.002659276	0.212701953	-0.002665667	53.10
70	31.66518622	61.44	8.568712114		1.245544562	1.24234921	-0.003195352	0.245544562	-0.003240684	61.33
80	33.08311603	75.69	8.954083427		1.301561981	1.297557171	-0.004004811	0.301561981	-0.004272973	75.41
90	33.96316623	84.58	9.196175111		1.336752332	1.331618372	-0.00513396	0.336752332	-0.004941591	84.28
100	34.93430634	94.40	9.461133846		1.375266627	1.368949059	-0.006317568	0.375266627	-0.005679061	94.01

Tab. 15 - Valori medi della termoresistenza della sonda

Secondo le specifiche date dall'I.T.S.-90 [32], le relazioni di conversione che permettono di ricavare la resistenza di riferimento  $W_{rif}$  in funzione della temperatura (e viceversa) sono:

$$\ln[W_r(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \cdot \left[ \frac{\ln(T_{90}) / 273.16K + 1.5}{1.5} \right]^i \quad (47)$$

$$T_{90} / 273.16K = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \cdot \left[ \frac{W_r(T_{90})^{1/6} - 0.65}{0.35} \right]^i \quad (48)$$

valide per un range di temperatura da  $-254.347^\circ\text{C}$  fino a  $0.01^\circ\text{C}$  e

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \cdot \left[ \frac{T_{90} / K - 754.15}{481} \right]^i \quad (49)$$

$$T_{90} / K - 273.15 = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \cdot \left[ \frac{W_r(T_{90}) - 2.64}{1.64} \right]^i \quad (50)$$

valide per un range di temperatura da  $0^\circ\text{C}$  fino a  $961.78^\circ\text{C}$ .

$W_r$  è la resistenza adimensionale che si ricava dividendo il valore della resistenza letto con quello della resistenza a  $0.01^\circ\text{C}$  (punto triplo dell'acqua).

Tale valore di resistenza si ricava per interpolazione dei dati precedentemente acquisiti:

$$W_r = \frac{R(T_{90})}{R(273.16K)} \quad (51)$$

$T$  è la temperatura in gradi Celsius e  $A_i, B_i, C_i$  e  $D_i$  sono delle costanti fornite dall'I.T.S.-90.

Dalle prove si ottengono una serie di dati dei valori di resistenza del platino  $R_{PRT-25}$  e di resistenza della termoresistenza  $R_i$  medi, che sono riportati in colonna nella tabella tabella 15, nella medesima tabella sono inoltre riportati i valori di temperatura impostati sul termostato, i valori di temperatura effettiva misurata dal termometro campione ( $PRT$ ) ottenuti dalle relazioni (40) e (41). E' possibile così ottenere la resistenza adimensionale di riferimento  $W_{rif}$  della termoresistenza tramite le relazioni (47) per  $T < 0^\circ\text{C}$  e (49) per  $T > 0^\circ\text{C}$ . Infine in tabella 15 è riportato il valore di resistenza adimensionale ricavata dalla relazione (51).

La curva di taratura si ottiene correlando il valore della scarto tra la resistenza di riferimento  $W_{rif}$  e la resistenza misurata dalla termoresistenza  $W_i$  al valore  $W - 1$  tramite un polinomio passante per l'origine pari a:

$$(W_{rif} - W)^* = \sum_{i=1}^n a_i (W - 1)^i \quad (52)$$

In figura 114 sono riportati i dati sperimentali e la curva interpolante che danno vita alla curva di taratura. Conoscendo la resistenza  $R_i$ , ci occorre la curva di taratura per calcolare la temperatura.

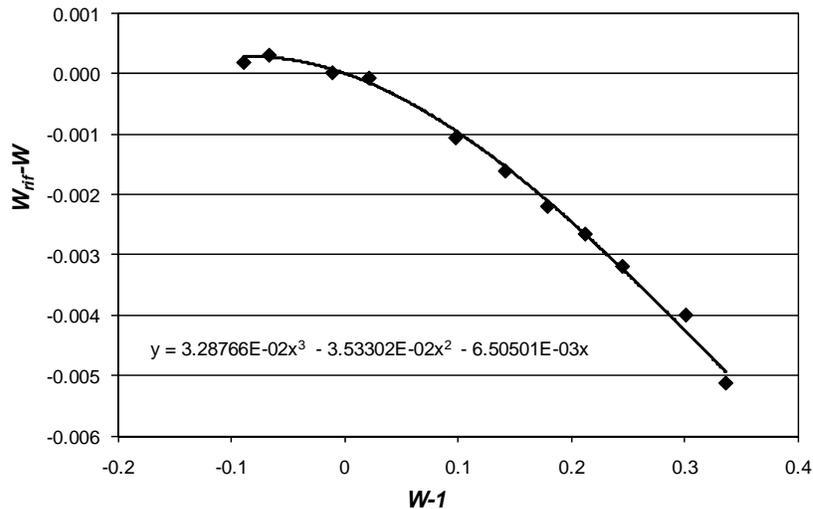


Fig. 114- – Curva di taratura della termoresistenza della sonda

Quindi si procede allo stesso modo del caso della taratura della termocoppia:

- si ricava il valore della resistenza adimensionale  $W_i$ ;
- dalla (52) si ricava la quantità  $(W_{rif} - W)^*$ ;
- dalla precedente sommando  $W$  si ricava  $W_{rif}$ ;
- dalla (48) e/o (50) si ricava la temperatura.

L' *I.T.S.-90* consiglia di approssimare i risultati ottenuti con un polinomio di primo grado. In questo caso, si è scelto un polinomio di terzo grado che meglio segue l'andamento dei dati.

L'incertezza di regressione si ricava tramite la:

$$\frac{\sigma(W_{rif} - W)}{W} = \sqrt{\frac{\sum [(W_{rif} - W) - f(W_i)]^2}{n - m}} = \sigma_{W_{rif}} \quad (53)$$

Dove  $m$  è il numero di parametri di regressione e  $n$  è il numero di dati acquisiti.

Dal valore ottenuto dalla (53) e dalla legge che lega  $W_{rif}$  a  $W - 1$  si può calcolare l'incertezza sulla temperatura con la legge di propagazione dell'incertezza secondo le equazioni:

$$\sigma_T(W_{rif}) = \left| \frac{\partial T}{\partial W_{rif}} \right| \cdot \sigma_{W_{rif}} \quad (54)$$

dove:

$$\frac{\partial T}{\partial W_{rif}} = \frac{\partial \left( B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \cdot \left[ \frac{W_r(T_{90})^{\frac{1}{6}} - 0.65}{0.35} \right]^i \right)}{\partial W_{rif}} = \frac{1}{6} \cdot \frac{W_r^{-\frac{5}{6}}}{0.35} \cdot \sum_{i=1}^{15} i \cdot B_i \cdot \left[ \frac{W_r(T_{90})^{\frac{1}{6}} - 0.65}{0.35} \right]^{i-1} \quad (55)$$

$$\frac{\partial T}{\partial W_{rif}} = \frac{\partial \left( D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \cdot \left[ \frac{W_r(T_{90}) - 2.64}{1.64} \right]^i \right)}{\partial W_{rif}} = \frac{i}{1.64} \cdot \sum_{i=1}^9 D_i \cdot \left[ \frac{W_r(T_{90}) - 2.64}{1.64} \right]^{i-1} \quad (56)$$

Dalla tabella si osserva il grado di incertezza della termoresistenza al variare della temperatura impostata:

T [°C]	S <sub>y/x</sub> * (dT/dW <sub>rif</sub> )
-20	0.0346173
-10	0.0346769
0	0.0348242
10	0.0349101
20	-
30	0.0351138
40	0.0352315
50	0.0353319
60	0.0354220
70	0.0355115
80	0.0356652
90	0.0357625
100	0.0358698

Tab. 16 – Incertezza della regressione

Per riassumere in tabella 17 viene riportato un esempio di misura effettuato con la termoresistenza della prima sonda per una temperatura minore di 0°C e per una temperatura maggiore di 0°C :

T<0		T>0	
R	6.26959	R	9.19618
W - 1	-0.08866	W - 1	0.33675
W <sub>rif</sub> *	0.91162	W <sub>rif</sub> *	1.33181
(W <sub>rif</sub> <sup>1/6</sup> -0.65)/0.35	0.95628	(W <sub>rif</sub> -2.64)/1.64	-0.79768
T	-22.07	T	84.28
S <sub>y/x</sub> * (dT/dW <sub>rif</sub> )	0.03462	S <sub>y/x</sub> * (dT/dW <sub>rif</sub> )	0.03576

Tab. 17 – Esempi di misure con termoresistenza

### A3.5. Test della sonda

Le sostanze di cui si possono valutare le proprietà termiche con una sonda sono innumerevoli. La teoria della taratura permette di rendere più precisa la misura fornita dalla termocoppia interna alla sonda, ma ciò non fornisce in alcun modo informazioni circa l'attendibilità dello strumento per la misura di conduttività. Quindi risulta necessario valutare se, e quanto, le informazioni fornite da una sonda siano attendibili.

La tecnica utilizzata consiste nel misurare la proprietà termica di interesse (conduttività termica) di una sostanza presa come campione, cioè un materiale le cui proprietà termiche sono ben note in letteratura, poiché valutate con altre metodologie più che attendibili. La sostanza campione scelta è la glicerina, la quale presenta delle caratteristiche che la rendono particolarmente idonea ad essere utilizzata come sostanza di riferimento per stabilire la capacità di una sonda di restituire risultati affidabili.

Tali peculiarità sono:

- *materiale isotropo*: non presenta discontinuità nella direzione di trasmissione del calore;
- *materiale omogeneo*: non presenta discontinuità nel materiale;
- *sostanza liquida*: grado di compattazione elevato, mancanza di resistenza di contatto tra materiale e sonda;
- *fluido viscoso*: il manifestarsi di fenomeni convettivi risulta ritardato.

In letteratura esistono diversi riferimenti per i valori di conduttività della glicerina.

La tabella 18 tratta da [35] riporta i valori di conduttività per alcune temperature.

T [°C]	$\lambda$ [Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
0	0.282
20	0.286
40	0.286
50	0.287

**Tab. 18:** Valori di conduttività tratti da [35]

La misurazione della conduttività è stata quindi effettuata per i quattro valori di temperatura riportati in [35].

Per ciascuna temperatura sono state effettuate tre prove, intervallate da un tempo sufficiente al ripristino delle condizioni di equilibrio termico che c'erano prima del riscaldamento.

In tabella 19 vengono riportati i valori di conduttività termica misurati per le tre prove e per le quattro temperature.

<b>Conduttività Glicerina Misurata</b>			
<b>T [°C]</b>	<b><math>\lambda_1</math> [W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>]</b>	<b><math>\lambda_2</math> [W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>]</b>	<b><math>\lambda_3</math> [W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>]</b>
0	0.28854	0.28826	0.29158
20	0.2715	0.27967	0.29076
40	0.2793	0.28615	0.27951
50	0.27944	0.27606	0.27617

**Tab. 19:** Valori di conduttività misurati

Dalle tre prove è stata determinata la conduttività media per ciascuna temperatura, e i valori sono poi stati confrontati con quelli in letteratura per dare una stima dell'errore di misura dello strumento (tabella 20).

<b>Conduttività Glicerina Misurata</b>			
<b>T [°C]</b>	<b><math>\lambda_{\text{mis}}</math> [W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>]</b>	<b><math>\lambda_{\text{lett}}</math> [W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>]</b>	<b>e%</b>
0	0.28946202	0.282	-2.65
20	0.28064633	0.286	1.87
40	0.28165948	0.286	1.52
50	0.27722942	0.287	3.4

**Tab. 20:** Valori di conduttività misurati e di letteratura

Dall'analisi dei risultati si può affermare che la sonda offre dei buoni risultati, perché l'errore commesso rispetto ai valori riportati in letteratura è contenuto entro il 5%. Bisogna notare inoltre che tra differenti riferimenti di letteratura [35] [36] esiste una differenza di  $\lambda$  di circa il (3÷4)%.



## Progettazione e realizzazione riscaldatore per alta temperatura

---

### **A4.1. *Progettazione del riscaldatore***

L'idea alla base del metodo di misura sviluppato è l'utilizzo del riscaldatore come termoresistenza, cioè sia come sensore di temperatura che come sorgente piana di calore.

Per ottenere un perfetto funzionamento della termoresistenza come sensore di temperatura e riscaldatore, è opportuno che esso ricopra la maggior parte della superficie del campione con cui è a contatto: in questo modo si ottiene un riscaldamento omogeneo ed una temperatura media calcolata uniforme, così da ottenere una vasta zona sensibile.

Per quanto riguarda la scelta del materiale da adottare si ha la necessità primaria che questo resista alle temperature che si intendono raggiungere, ovvero fino ai  $1500^{\circ}\text{C}$ ; inoltre, poiché il riscaldatore deve svolgere la funzione di sensore, si ha la necessità che il materiale di cui esso è costituito presenti una certa variabilità della resistività elettrica con la temperatura.

Infatti la grandezza in uscita dal sensore, come già detto, è rappresentata dalla resistenza dello stesso, legata alla resistività dalla seguente relazione:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{S} \quad [\Omega]$$

Dove:

- $\rho$  è la resistività del materiale  $[\Omega \cdot m]$ ;
- $L$  è la lunghezza dell'elemento  $[m]$ ;
- $S$  è la sezione attraversata dalla corrente  $[m^2]$ .

in prima approssimazione possiamo scrivere:

$$\rho(T) = \rho_0 (1 + \alpha \cdot \Delta T)$$

Dove:

- $\rho(T)$  è il valore della resistività elettrica alla temperatura  $T$   $[^{\circ}C]$ ;
- $\rho_0$  il valore della resistività elettrica alla temperatura  $T = 0^{\circ}C$  ;
- $\alpha$  è il coefficiente di temperatura  $[^{\circ}C^{-1}]$ .

In particolare il legame tra temperatura e la grandezza di uscita del sensore è preferibile sia lineare ed inoltre tale da garantire una buona sensibilità dello strumento da realizzare. Per introdurre la definizione di *sensibilità* è utile introdurre alcune grandezze:

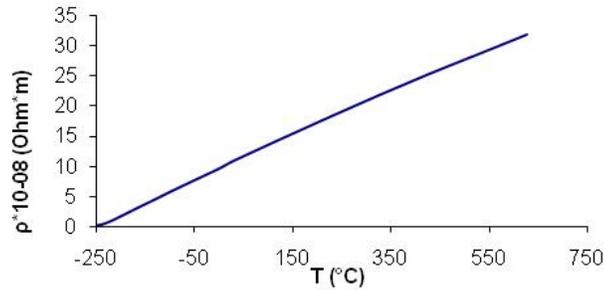
- $G$  la *grandezza* che ci si accinge a misurare;
- $R(G)$  la *risposta* dello strumento
- $E(G)$  il *valore effettivo* della grandezza in questione.

A questo punto si definisce la *sensibilità* come il rapporto tra la variazione di  $R(G)$  e la corrispondente variazione di  $E(G)$  quando questa sia molto piccola. Tali variazioni sono espresse dai differenziali di tali grandezze:

$$S = \frac{dR(G)}{dE(G)}$$

Il materiale scelto per la realizzazione del riscaldatore in questo caso è il  $Pt$  puro, che bene risponde alle esigenze espresse in precedenza ed è utilizzato comunemente come elemento sensibile nei termometri a resistenza in  $Pt$  ; in particolare esso

presenta una caratteristica quasi lineare di variazione della resistività in funzione della temperatura, il punto di fusione è inoltre a  $1768.2^{\circ}\text{C}$ .



**Fig. 115** - Andamento della resistività del Pt in funzione della temperatura

Scelto il materiale si è passati poi alla definizione della geometria dell'elemento da realizzare, come già detto notevolmente influenzata dalle caratteristiche del forno utilizzato. Fissata la geometria dei campioni oggetto di studio, rimane determinata, per quanto detto in precedenza, la forma del riscaldatore; dovendo occupare la maggior parte della superficie a contatto con esso, questo dovrà ricoprire un'area circolare di diametro 30mm.

Affinché le ipotesi su cui è basato il modello analitico proposto vengano rispettate è necessario che il riscaldatore sia assimilabile ad una sorgente piana di calore di estensione infinita ed inoltre che non vi siano gradienti di temperatura al suo interno (in accordo con l'ipotesi di parametri concentrati necessaria alla risoluzione dell'equazione differenziale che descrive il problema).

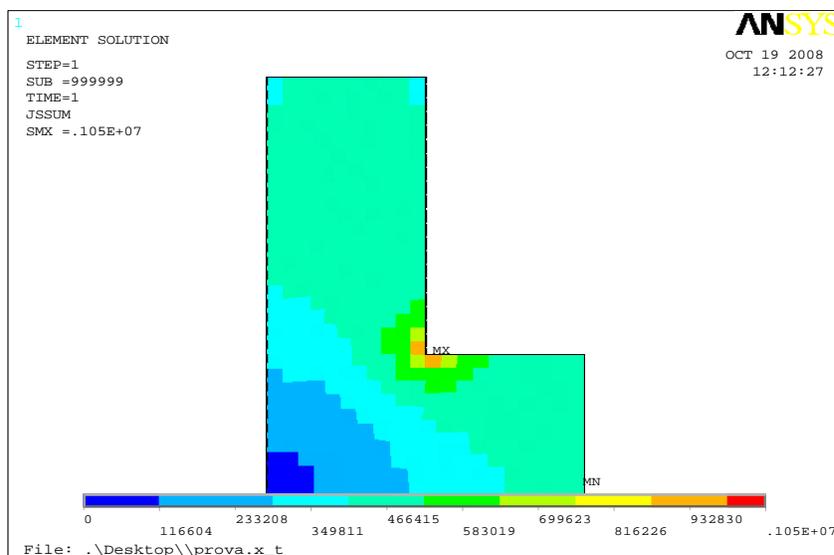
Sotto tali ipotesi il riscaldatore dovrà avere spessore trascurabile rispetto alle altre dimensioni; in particolare si è deciso di realizzare un circuito bifilare in Pt ottenuto mediante un deposito metallico di spessore di  $1\mu\text{m}$  sopra un substrato di allumina di spessore  $100\mu\text{m}$ .

Poiché la configurazione del sistema di misura risulta essere simmetrica, è opportuno che il deposito metallico si trovi su entrambe le facce del substrato ceramico a formare un unico circuito elettrico; è necessario quindi che tra le due facce vi sia una zona di cortocircuito. Inoltre, affinché il calore generato sia il più possibile uniforme su tutta la superficie del riscaldatore, il circuito bifilare dovrà presentare piste di spessore pressoché costante, e la sua configurazione dovrà essere tale da evitare il più possibile zone in cui possano svilupparsi elevate densità di

corrente con conseguenti riscaldamenti localizzati o, nel caso contrario, basse densità di corrente con riscaldamenti quasi nulli.

Il circuito bifilare presenta, d'altra parte, due vantaggi: da un lato permette di avere i collegamenti elettrici dalla stessa parte su entrambe le superfici del substrato; dall'altro minimizza l'area racchiusa dal percorso della corrente, e quindi il rumore prodotto dal sensore stesso per "effetto antenna".

Il fenomeno viene qualitativamente mostrato in figura 46, nella quale viene riportato l'andamento della densità di corrente in una barretta a forma di "L", risultato di una simulazione numerica svolta con l'ausilio del programma ANSYS per l'analisi agli elementi finiti.



**Fig. 116** - Densità di corrente in una barretta a forma di "L"

Come si può vedere, in corrispondenza dello spigolo interno si ha un addensamento della corrente che nel caso mostrato è di un ordine di grandezza più elevato rispetto ai valori ottenuti nel resto dell'elemento, mentre in corrispondenza dello spigolo esterno non vi è addirittura passaggio di corrente.

Ai risultati della simulazione svolta non è da attribuire però alcuna validità in termini di valori numerici ottenuti, poiché questi risultano molto variabili in funzione del numero di elementi in cui viene diviso il dominio oggetto di studio; tale esempio, come le restanti analisi che verranno commentate di seguito, assume solamente carattere qualitativo e dimostrativo del fenomeno fisico studiato.

Grazie all'elevata conduttività termica del Pt ( $\lambda = 71.6W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ) gli effetti della disuniforme distribuzione della densità di corrente, data la larghezza ridotta

delle piste metalliche, non comportano una disuniforme distribuzione del calore generato per effetto Joule.

Vi è una sorta di compensazione, evidenziata sperimentalmente mediante l'ausilio di una termocamera. È stato preso in esame il comportamento di un sensore, precedentemente realizzato sulla base di tutt'altre esigenze progettuali, costituito anch'esso da un deposito in Pt; in questo caso la superficie da ricoprire è di forma rettangolare ed il circuito presenta diversi punti di discontinuità.

L'analisi termografica (figura 117) mostra una distribuzione della temperatura superficiale piuttosto uniforme (entro  $0.1^{\circ}\text{C}$ ), senza evidenziare zone caratterizzate da elevati gradienti termici, quali quelli presenti dal calcolo ad elementi finiti.

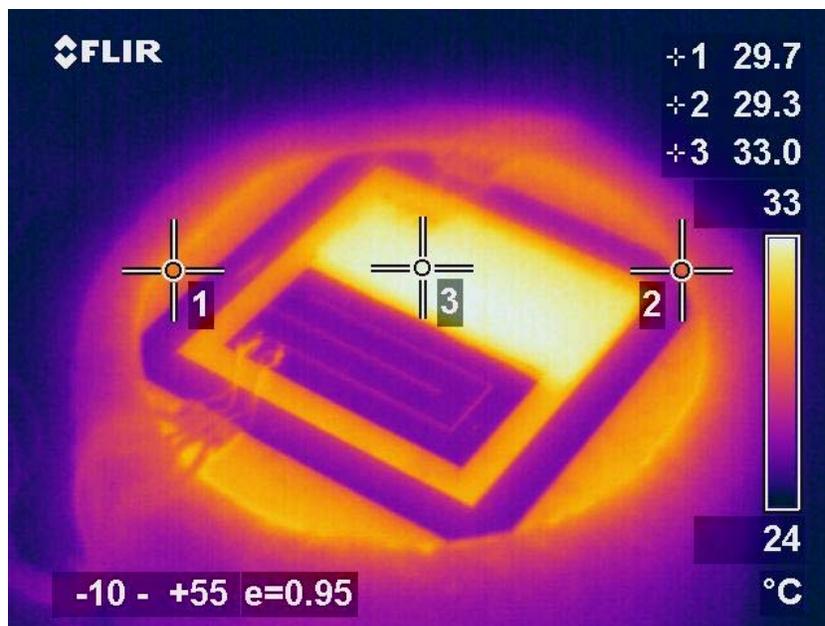


Fig. 117 - Immagine termografica di un riscaldatore in Pt

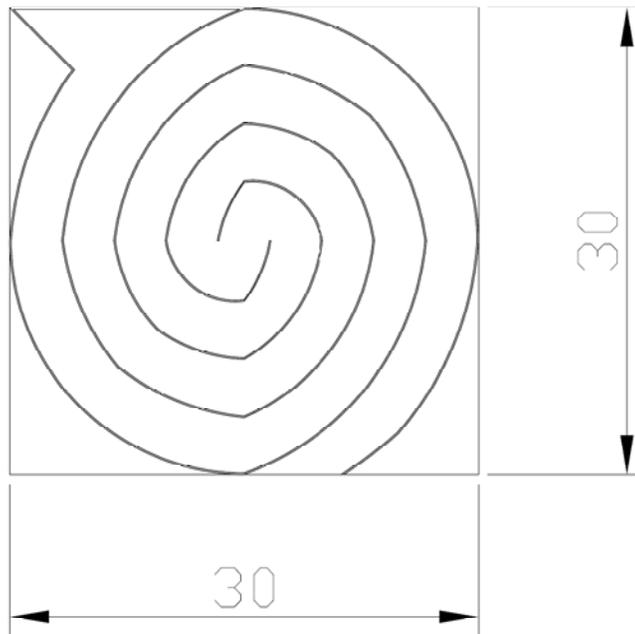
Il riscaldatore in questione è composto da due circuiti speculari collegati in serie. Uno dei due è stato ricoperto di vernice colloidale nera al fine di poter effettuare le riprese in termografia; l'altra parte del circuito si presenta scura alla visione in termografia poiché possiede assorbanza molto piccola (riflette quasi completamente la radiazione incidente).

Altra caratteristica del riscaldatore, da tenere in considerazione nella fase di progetto, è il valore della sua resistenza elettrica; per le caratteristiche del sistema di acquisizione dati, inserito nel circuito di misura, essa non può assumere valori troppo elevati.

I sistemi di acquisizione dati, infatti, possono registrare, in genere, valori della caduta di tensione  $\Delta V$  al massimo di  $10V$  (in modulo); le correnti di solito utilizzate per la generazione di calore mediante termoresistenze assumono valori variabili dai  $5mA$  fino ai  $500mA$  ed oltre in casi particolari. Quindi il massimo valore della resistenza rimane fissato una volta determinato il valore della corrente da utilizzare per la generazione di calore.

Il sistema di acquisizione dati utilizzato nel nostro caso (Keithley 2700) permette di registrare cadute di tensioni fino a  $20V$  (in modulo); ipotizzando di utilizzare, per il riscaldatore che si intende realizzare, una corrente al massimo di  $500mA$ , il valore massimo della resistenza risulta pari a  $40 \Omega$ . La resistenza elettrica risulta funzione dello spessore del deposito, della larghezza della pista e della lunghezza complessiva del circuito (queste due ultime grandezze risultano legate tra loro).

La geometria che si è deciso di adottare per il riscaldatore, tenuto conto delle diverse esigenze progettuali, è quella mostrata in figura 118 (non in scala):



**Fig. 118** - Disegno CAD del riscaldatore progettato

Un buon compromesso tra i vari parametri si è ottenuto con una larghezza delle piste, pressoché costante, pari a  $3mm$ , con una separazione tra di esse pari ad  $100\mu m$ . La lunghezza totale di una singola spira risulta pari  $L = 200mm$ .

La determinazione delle dimensioni geometriche deriva da considerazioni fatte in base al valore della resistenza elettrica del riscaldatore che si desiderava ottenere.

Per il calcolo è stato considerato un valore della resistività del *Pt* pari a  $\rho = 28.8 \cdot 10^{-8} \Omega m$ , che risulta essere maggiorato di circa tre volte rispetto la resistività del Pt “bulk”, dalla letteratura pari a  $\rho = 10.5 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ .

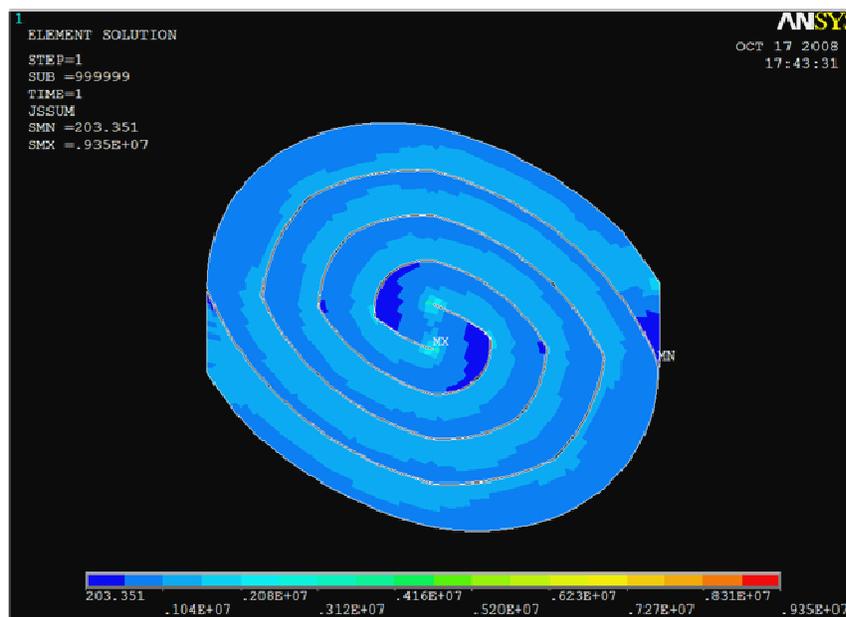
Il precedente valore è stato ricavato dalla misura della resistenza elettrica del sensore di temperatura, mostrato in figura 117 ,costituito da un deposito di *Pt*, avente però caratteristiche funzionali diversi rispetto a quello che si intende realizzare.

In base alle dimensioni di progetto il valore teorico della resistenza elettrica del riscaldatore che si intende realizzare risulta pari a:

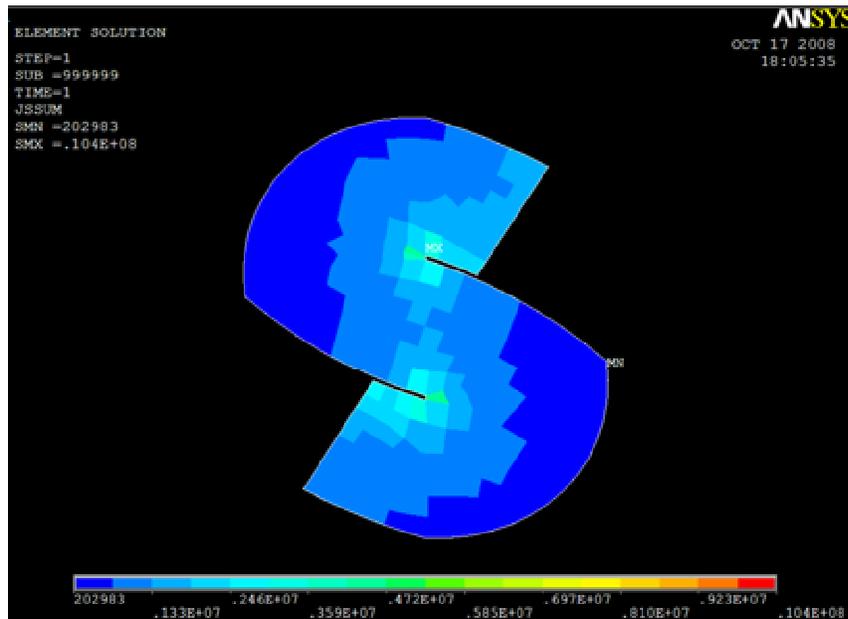
$$R = \frac{\rho \cdot 2 \cdot L}{S} = \frac{(28.8 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m) \cdot 2 \cdot 200 \cdot 10^{-3} m}{1 \cdot 10^{-6} m \cdot 3 \cdot 10^{-3} m} = 38.4 \Omega$$

Le dimensioni e la forma particolare del riscaldatore permettono di ottenere la completa copertura della superficie richiesta mantenendo una larghezza costante delle piste, ed inoltre di avere cambi di direzione non troppo bruschi; questa circostanza non si verifica nella zona centrale dove però la presenza di punti di discontinuità risulta inevitabile.

Sulla geometria sopra definita è stata condotta una simulazione numerica ed i risultati ottenuti, riguardo la distribuzione della densità di corrente sono mostrati in figura 119 e 120.



**Fig. 119** - Densità di corrente nel riscaldatore progettato



**Fig. 120** - Particolare della zona centrale del riscaldatore

Si può notare un addensamento di corrente in prossimità dei due bruschi cambi di direzione delle piste metalliche, che risultano però inevitabili. Per quanto detto e mostrato in precedenza si può concludere però che il calore generato dal riscaldatore a causa del passaggio di corrente risulterà pressoché costante su tutta la sua superficie.

Terminata la fase progettuale si è passati alla realizzazione di alcuni prototipi, i quali hanno messo in evidenza alcuni problemi costruttivi che andranno affrontati. Per la realizzazione del circuito in *Pt* si è deciso di utilizzare la tecnica di deposizione sotto vuoto dello sputtering (mediante cui è stato possibile depositare sul substrato ceramico, da entrambe le superfici, un film di *Pt* di spessore di  $1\mu m$ ). Il riscaldatore è stato realizzato presso i laboratori del Dipartimento di Acustica "O.M. Corbino" del CNR di Roma.

Prima di procedere con la deposizione vera e propria è necessario riprodurre sul substrato, tramite un processo litografico, la geometria che si vuole ottenere.

In questo allegato verranno tralasciate le descrizioni dei processi di sputtering e di quelli litografici, poichè esulano dal contesto del lavoro. Il risultato ottenuto è osservabile in figura 121.





**Fig. 121** – Prototipo del riscaldatore al termine del processo di sputtering.

Per evitare che ci fosse contatto elettrico in zone sui bordi diverse da quella voluta è stata infine compiuta una operazione manuale di levigatura dei bordi stessi mediante una punta diamantata, così da asportare eventuali depositi di *Pt* non voluti. I campioni così realizzati rispondono in maniera soddisfacente a quelle che erano le specifiche di progetto: presentano continuità nella zona di cortocircuito e un valore della resistenza totale di circa 40 Ohm.

Quindi si è verificato che, anche in questo caso, come ipotizzato sulla base dei calcoli eseguiti su altri dispositivi costituiti da depositi di *Pt*, la resistività del metallo depositato risulta essere circa tre volte quella del platino “bulk”

#### ***A4.2. Progettazione del porta campioni***

La presenza del supporto si rende necessaria per l'alloggiamento rispettivamente di campioni e riscaldatore all'interno del forno. Fissate le geometrie e le dimensioni di questi ultimi rimangono determinate anche le caratteristiche dimensionali del supporto. È stata prevista anche la presenza di un tappo filettato, la cui funzione è quella di garantire un buon contatto tra i campioni ed il riscaldatore inserito tra gli stessi, oltre che di impedirne il moto relativo.

La scelta del materiale per la realizzazione del supporto è legata a motivi tecnologici: è necessario infatti che questo sia in grado di resistere alle temperature che si intendono raggiungere e che sia facilmente lavorabile alle macchine utensili. Allo stesso tempo però questo deve garantire un isolamento del sistema rispetto l'ambiente esterno, così da poter applicare l'ipotesi di lastra piana indefinita.

Il materiale che risulta offrire un buon compromesso (e quindi non risulta la scelta ottimale) è il ceramico lavorabile “AREMCOLOX 502-1100 Unfired”, composto da silicati di Alluminio.

Questo materiale offre una buona lavorabilità alle macchine utensili (il comportamento si è rivelato simile a quello dei metalli) ma risulta avere una conduttività termica che, per le applicazioni in esame, risulta abbastanza elevata ( $\lambda = 1.59 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

Esistono altri materiale che dal punto di vista dell'isolamento termico risultano essere molto più efficaci di quello scelto (in genere materiali porosi con  $\lambda = 0.5 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ), ma presentano il grande svantaggio di non poter essere lavorati in maniera agevole.

Il supporto è stato realizzato presso l'officina meccanica OMP è mostrato in Fig. 122.



**Fig. 122** - Supporto porta campioni per le misure ad alta temperatura.

L'influenza del coefficiente di conducibilità termica del materiale impiegato per la realizzazione andrà valutato quando verranno effettuate le prove sperimentali ad alta temperatura; nel caso si verificasse (che il modello non funziona) si è pensato di ridurre la superficie di contatto tra campioni e supporto sottoponendo quest'ultime ad una lavorazione di filettatura.

In questo modo si garantisce ancora il centraggio dei campioni, necessario in modo che le superfici degli stessi – a contatto con il riscaldatore - siano sottoposte ad un riscaldamento uniforme, ed un maggior isolamento del sistema a causa della presenza di aria tra i filetti, allo scopo di assimilare i bordi dei campioni alla condizione di adiabaticità.

## Correzione dei dati sperimentali del flash method

---

Le misure di diffusività termica sui materiali per fuel cell, come detto nei capitoli precedenti sono state condotte in un forno tubolare, il cui impiego è stato necessario per il raggiungimento delle temperature desiderate ( $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ). La caratteristica di questo forno come accennato è quella di avere la zona riscaldata costituita da un tubo cilindrico di allumina, le cui estremità possono essere chiuse con tappi di materiale refrattario. Nel caso in esame non si è potuto chiudere le estremità del forno sia per dare accesso al flash che al pirometro. Si è quindi notato come dopo il riscaldamento iniziale si presentasse una diminuzione di temperatura che contrastava con l'ipotesi di adiabaticità fatta. Tale diminuzione di temperatura è dovuta all'istaurarsi, dopo i primi istanti, di moti convettivi radiativi che tendono a raffreddare il campione.

Il campione, infatti, non raggiunge la massima temperatura poiché fenomeni di convezione sovrappongono alla curva di riscaldamento una curva di raffreddamento. Considerando la durata totale del fenomeno (riscaldamento + raffreddamento), che è nell'ordine delle decine di secondi, si può tranquillamente approssimare il comportamento del flash con una  $\delta$  di *Dirac*. Per estrapolare dagli andamenti ottenuti quello che sarebbe stato il comportamento senza scambi convettivi, si registra l'andamento della temperatura durante il raffreddamento, si determina poi

quale sarebbe la curva di raffreddamento senza riscaldamento, cioè si suppone la curva complessiva composta da 2 andamenti sovrapposti: il primo prodotto dal flash ed il secondo causato dal raffreddamento per convezione ed irraggiamento.

La valutazione della curva di raffreddamento viene stilata sulla base dell'ipotesi che tale curva abbia un andamento teorico tipico del raffreddamento a parametri concentrati:

$$(T - T_{\infty}) = (T_0 - T_{\infty}) e^{-\frac{h \cdot A \cdot t}{m \cdot c_p}} \quad (57)$$

dove  $T_{\infty}$  è la temperatura al termine del raffreddamento,  $T_0$  quella iniziale,  $A$ ,  $m$  e  $c_p$  rispettivamente la superficie, la massa e il calore specifico del provino.

Il coefficiente di scambio termico convettivo  $h$  si suppone costante nell'intervallo di temperatura di interesse, anche se tale supposizione risulta solamente una approssimazione, in quanto  $h$  risulta la somma dei due componenti, dovute all'irraggiamento e alla convezione. Delle due la prima risulta all'incirca costante, mentre la seconda dipende dalla differenza di temperatura tra la superficie e l'aria elevata a 0.25 (trattandosi di convezione naturale). Dai dati relativi al raffreddamento pertanto si ricavano tramite regressione i parametri caratteristici della curva  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  utilizzando i dati a partire da un determinato punto corrispondente a circa 1,5 volte il tempo a cui viene raggiunto il massimo di temperatura.

In letteratura è riportato anche un altro metodo altrettanto valido: la troncatura dei dati al valore massimo e di conseguenza trascurare il raffreddamento. Questo comporta però un errore maggiore rispetto al metodo fin qui proposto, mediamente intorno al 3% [33]. Infatti trascurare la presenza del raffreddamento significherebbe generare un errore nel modello poiché non si rispettano le condizioni imposte dal modello fisico scelto.

Il modello utilizzato per la regressione è:

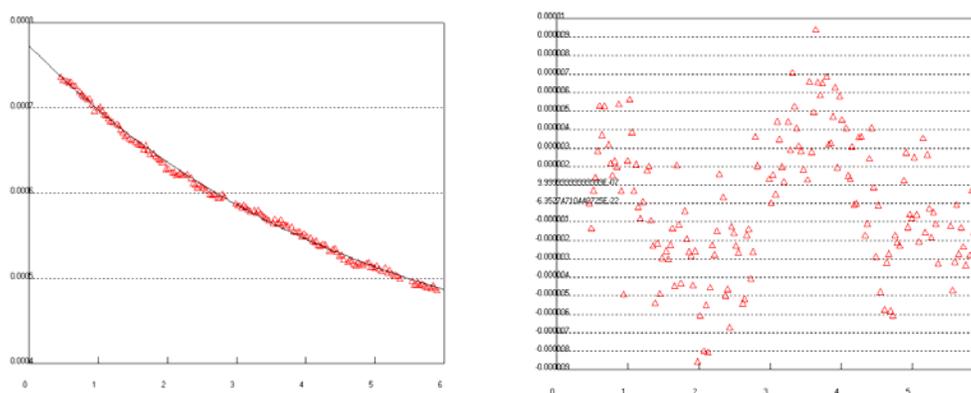
$$y = b_1 + b_2 e^{-b_3 t} \quad (58)$$

Dal confronto con la (57) si possono ricavare i parametri della regressione, in particolare il termine  $b_3$  che assume l'espressione:

$$b_3 = \frac{hA}{mc_p}$$

Utilizzando una regressione ai minimi quadrati, il cui modello sia la (58) e con dati di input i dati rilevati dal DAS, si ottiene la miglior stima dei parametri incogniti.

Di seguito verrà mostrato come quanto detto sopra riconduca il problema all'ipotesi di adiabaticità. Con riferimento al grafico di figura 32 (cfr. cap. 6), sono stati isolati i dati relativi al solo raffreddamento, questi sono stati poi inseriti nel programma di regressione che ha fornito i seguenti risultati: miglior stima dei parametri (tabella 21) e andamento della curva di raffreddamento, analitico e reale, e l'andamento dei residui (figura 123).



**Fig. 123** – Andamento del raffreddamento (dati sperimentali e modello analiti) e andamento dei residui

	valore	errore
<b>b<sub>1</sub></b>	$3.7334 \cdot 10^{-4}$	$\pm 6.098 \cdot 10^{-6}$
<b>b<sub>2</sub></b>	$3.9959 \cdot 10^{-4}$	$\pm 5.072 \cdot 10^{-6}$
<b>b<sub>3</sub></b>	$2.0987 \cdot 10^{-1}$	$\pm 5.925 \cdot 10^{-3}$
<b>dati</b>		$\pm 3.5886 \cdot 10^{-6}$

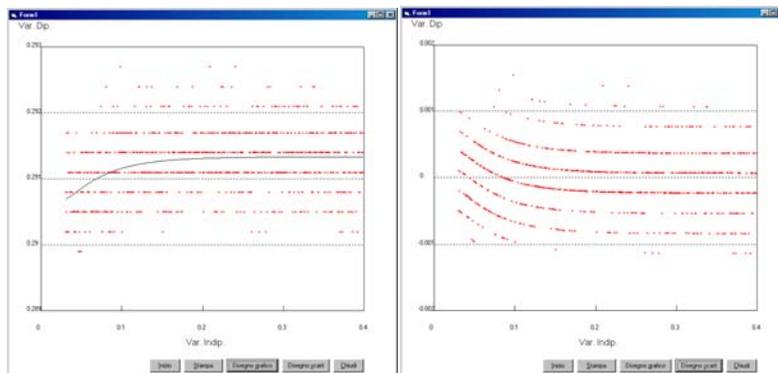
**Tab. 21**– Parametri della regressione

Il segnale risultante, dopo la correzione, rispetterà l'ipotesi di riscaldamento adiabatico. L'andamento è quello dato dall'espressione (59) il cui andamento è quello già riportato in figura 37 (cfr. capitolo 6).

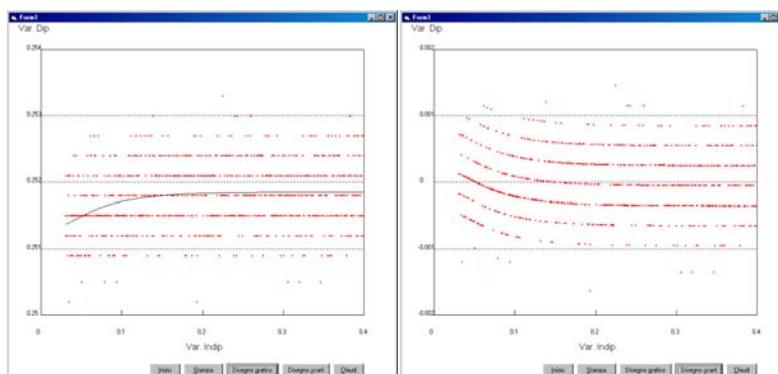
$$S_{corr.}(V) = S_{orig.}(V) + b_2[1 - e^{-b_3 t}] \quad (59)$$

## Andamenti delle misure con “flah method”

---



**Fig.124** - Prova con potenza massima del flash per il canale 1; (N.I.);  $T_{media}=1000^{\circ}\text{C}$



**Fig.125** - Prova con potenza massima del flash per il canale 2; (N.I.);  $T_{media}=1000^{\circ}\text{C}$

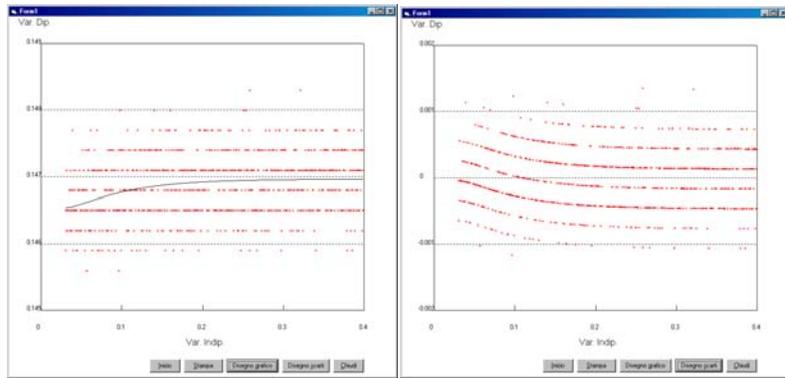


Fig.126 - Prova con potenza massima del flash per il canale 3; (N.I.);  $T_{media}=1000^{\circ}\text{C}$

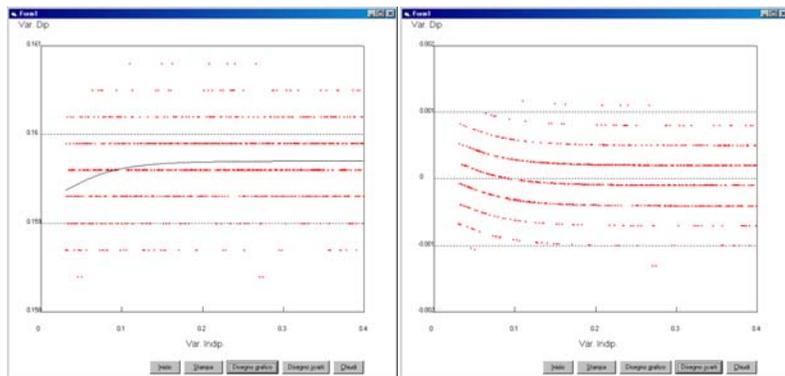


Fig.127 - Prova con potenza massima del flash per il canale 3; (N.I.)  $T_{media}=1000^{\circ}\text{C}$

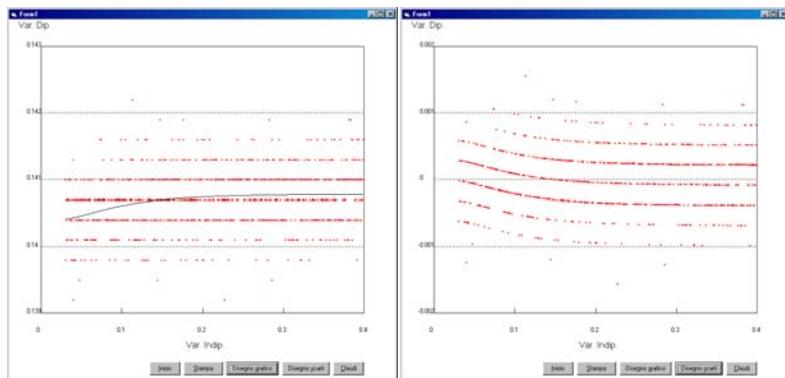


Fig.128 - Prova con potenza massima del flash per il canale 5; (N.I.)  $T_{media}=1000^{\circ}\text{C}$

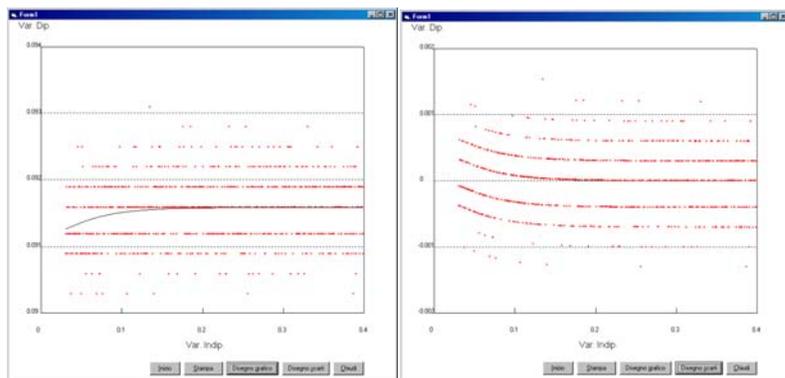


Fig.129 - Prova con potenza massima del flash per il canale 6; (N.I.);  $T_{media}=1005^{\circ}\text{C}$



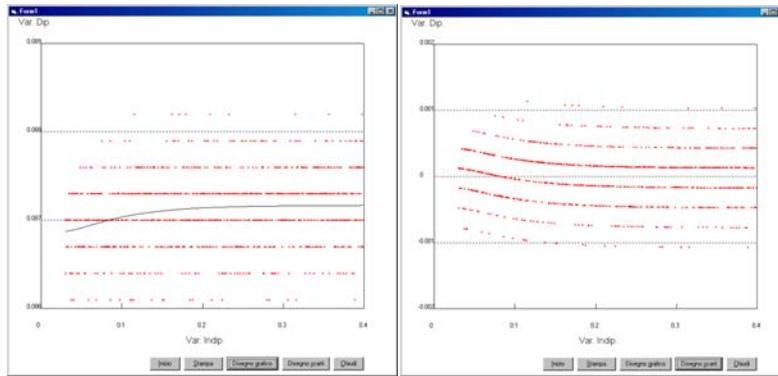


Fig.130 - Prova con potenza massima del flash per il canale 8; (N.I.);  $T_{media}=1000^{\circ}C$

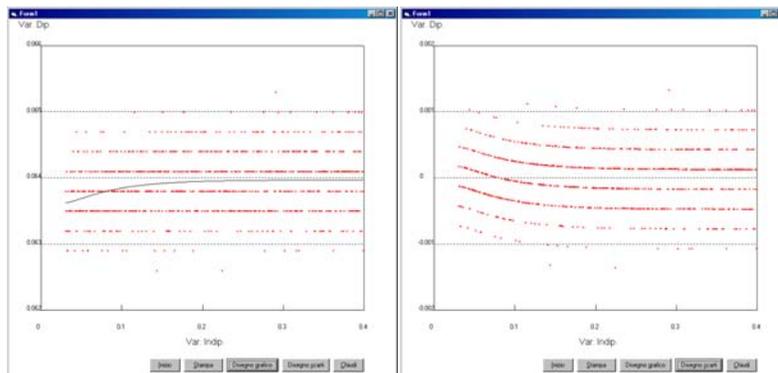


Fig.131 - Prova con potenza massima del flash per il canale 11; (N.I.);  $T_{media}=1000^{\circ}C$

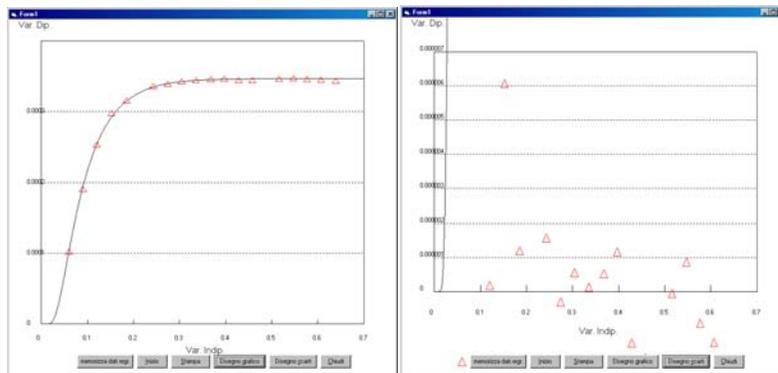


Fig.132 - Prova con potenza massima del flash per il canale 1; Keithley;  $T_{media}=1005^{\circ}C$

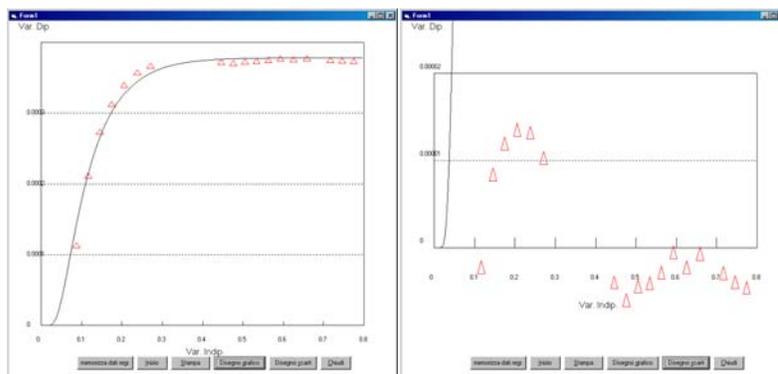


Fig.133 - Prova con potenza massima del flash per il canale 1; Keithley;  $T_{media}=1005^{\circ}C$

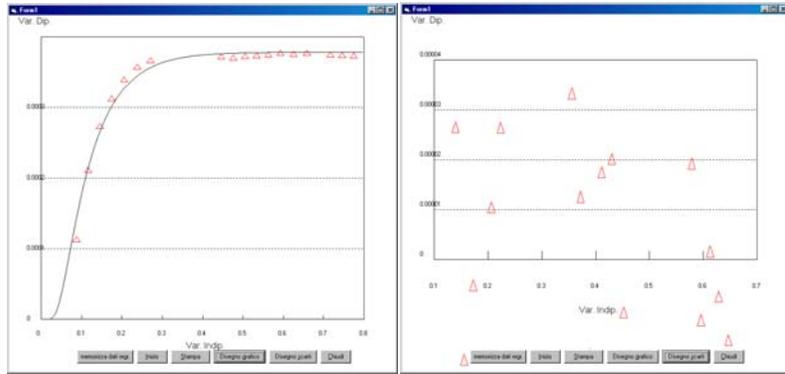


Fig.134 - Prova con potenza massima del flash per il canale 1; Keithley;  $T_{media}=1005^{\circ}\text{C}$

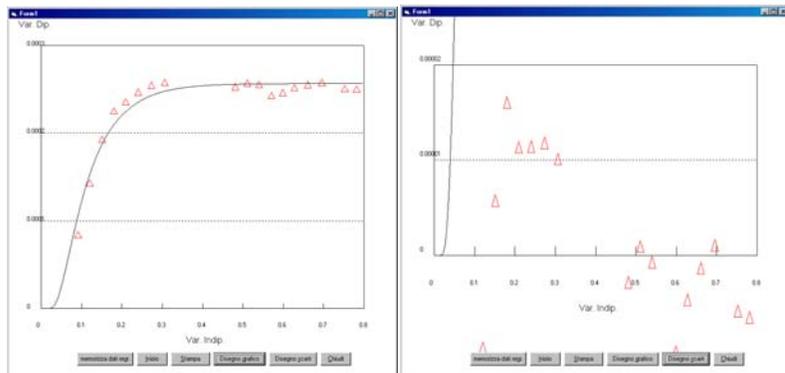


Fig.135 - Prova con potenza massima del flash per il canale 7; Keithley;  $T_{media}=1005^{\circ}\text{C}$

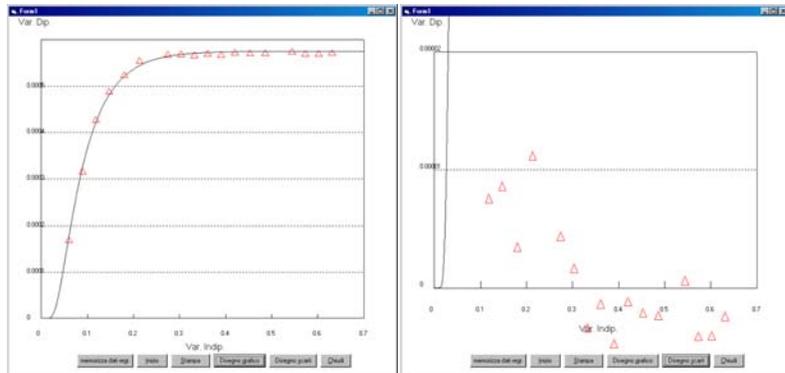


Fig.136 - Prova con potenza massima del flash per il canale 1; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}\text{C}$

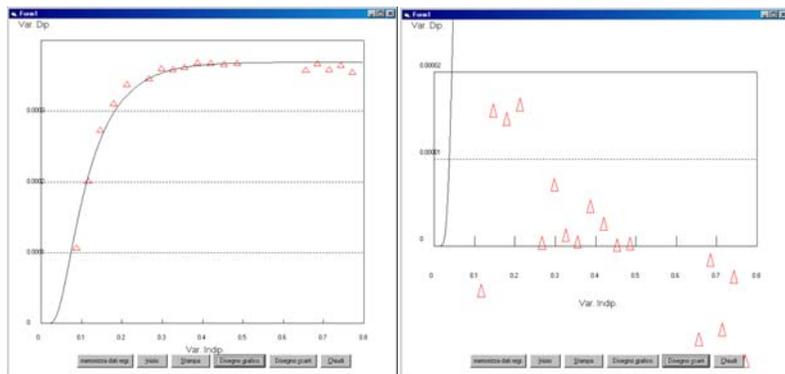


Fig.137 - Prova con potenza massima del flash per il canale 8; Keithley;  $T_{media}=1000^{\circ}\text{C}$

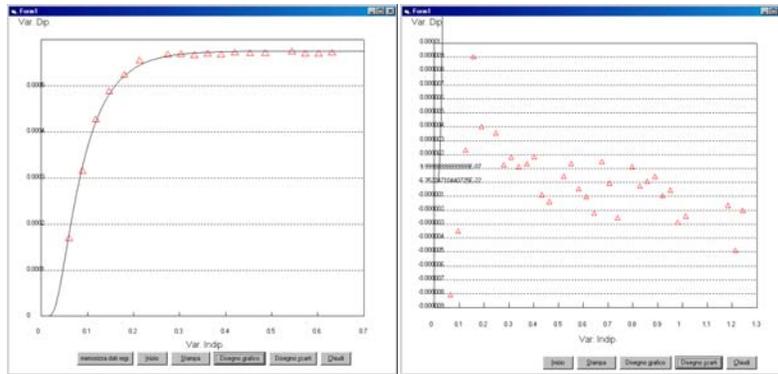


Fig.138 - Prova con potenza massima del flash per il canale 2; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

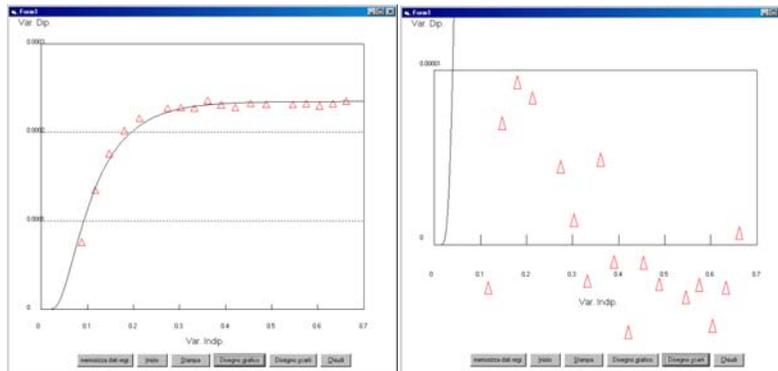


Fig.139 - Prova con potenza massima del flash per il canale 3; Keithley;  $T_{media}=1005^{\circ}C$

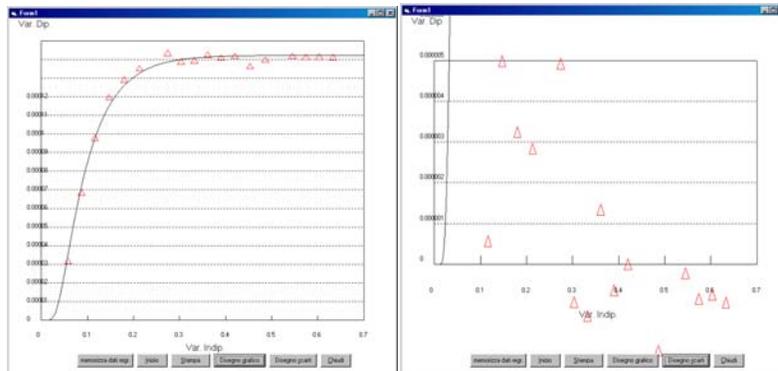


Fig.140 - Prova con potenza massima del flash per il canale 6; Keithley;  $T_{media}=1005^{\circ}C$

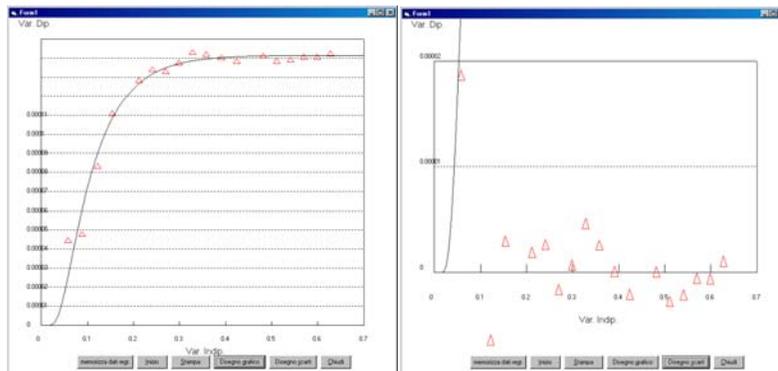


Fig.141 - Prova con potenza massima del flash per il canale 7; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

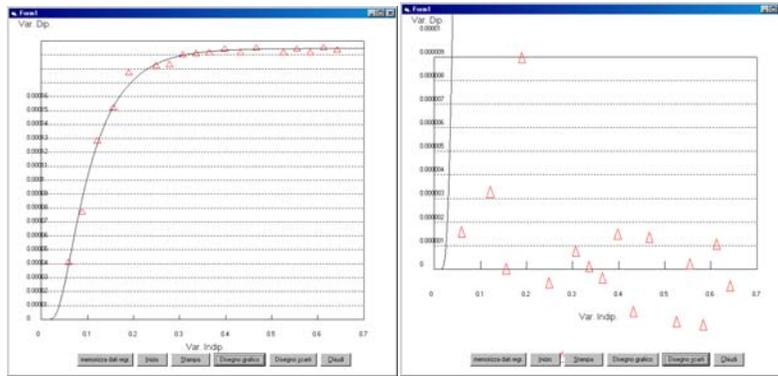


Fig.142 - Prova con potenza massima del flash per il canale 8; Keithley;  $T_{media}=1000^{\circ}C$

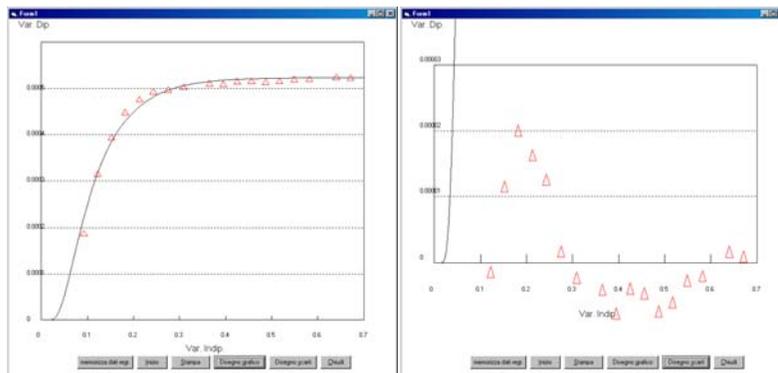


Fig.143 - Prova con potenza massima del flash per il canale 2; Keithley;  $T_{media}=1005^{\circ}C$

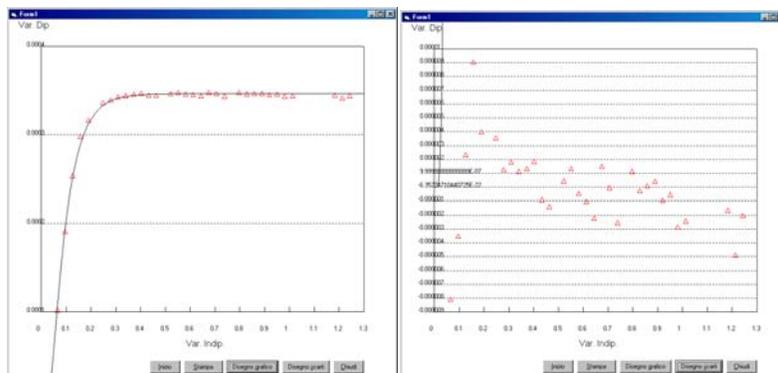


Fig.144 - Prova con potenza massima del flash per il canale 3; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

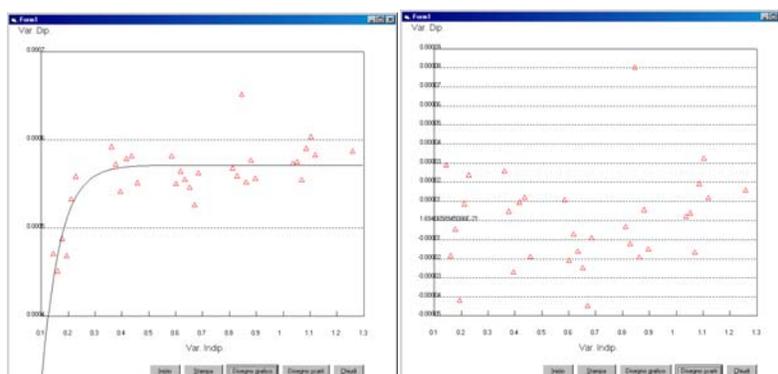


Fig.145 - Prova con potenza massima del flash per il canale 1; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

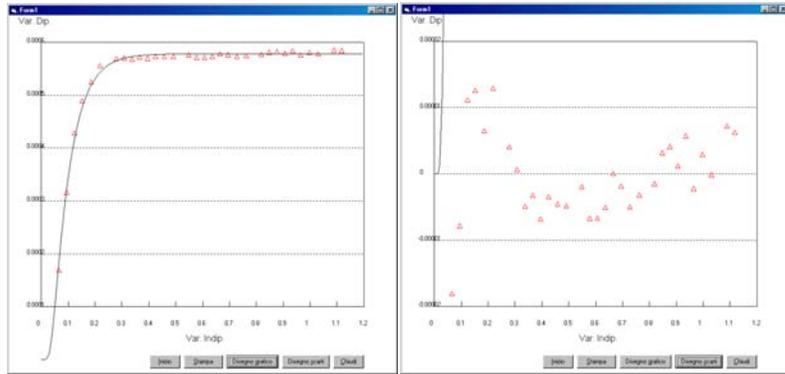


Fig.146 - Prova con potenza massima del flash per il canale 1; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

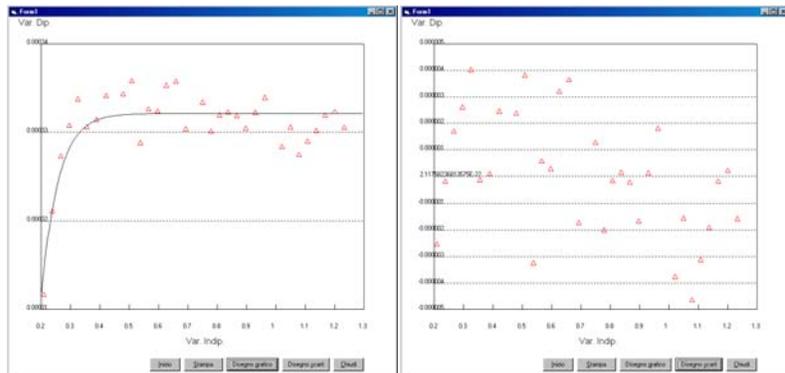


Fig.147 - Prova con potenza massima del flash per il canale 2; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

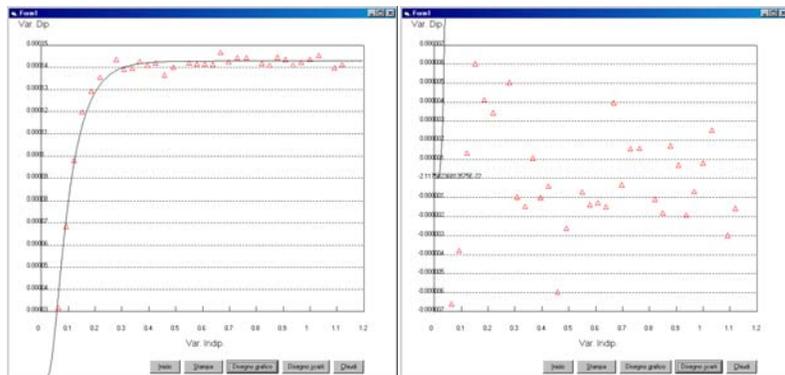


Fig.148 - Prova con potenza massima del flash per il canale 6; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

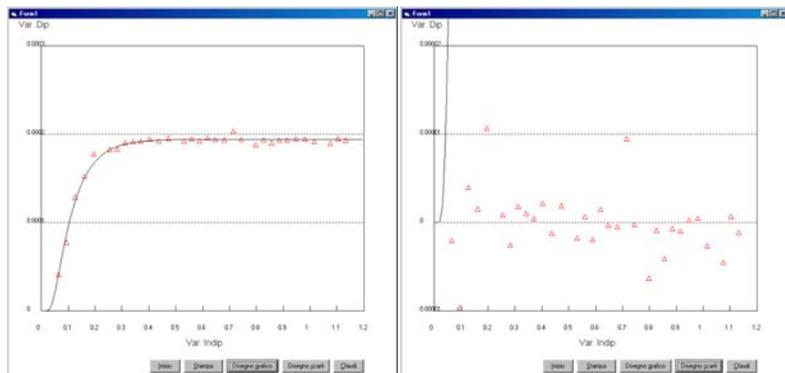


Fig.149- Prova con potenza massima del flash per il canale 8; Keithley;  $T_{media}=1000^{\circ}C$

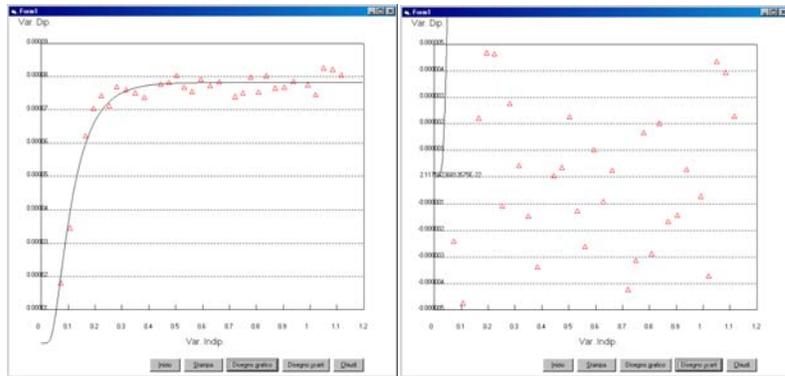


Fig.150 - Prova con potenza massima del flash per il canale 10; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

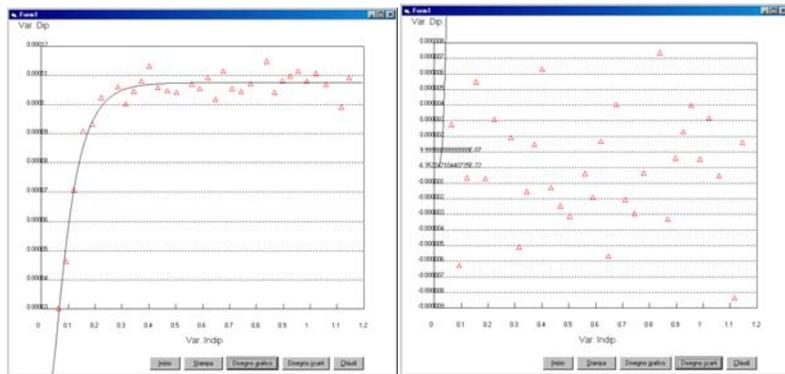


Fig.151 - Prova con potenza massima del flash per il canale 11; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

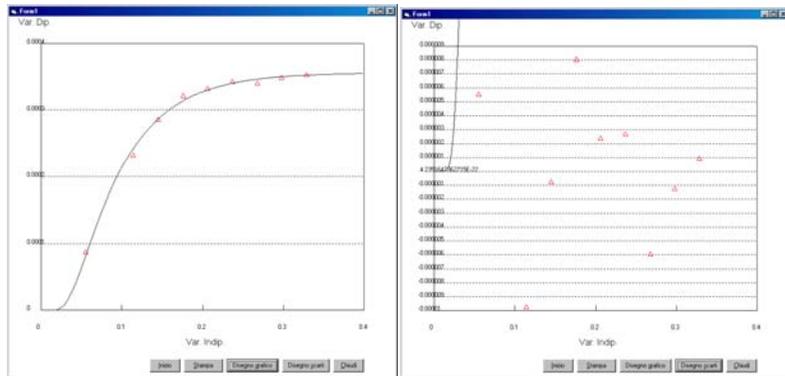


Fig.152 - Prova con potenza massima del flash per il canale 5; Keithley;  $T_{media}=1005^{\circ}C$

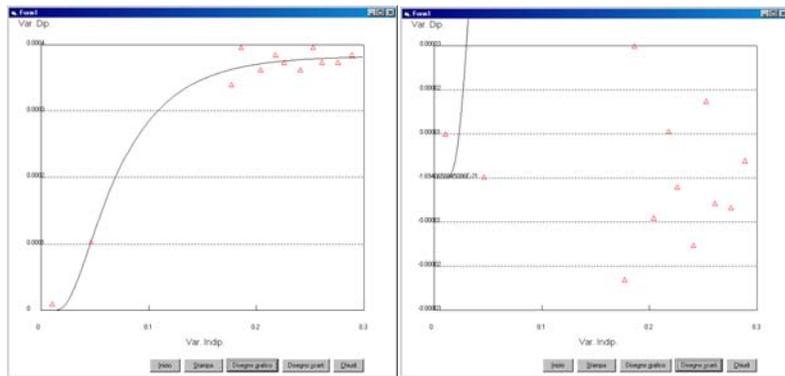


Fig.153 - Prova con potenza massima del flash per il canale 1; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

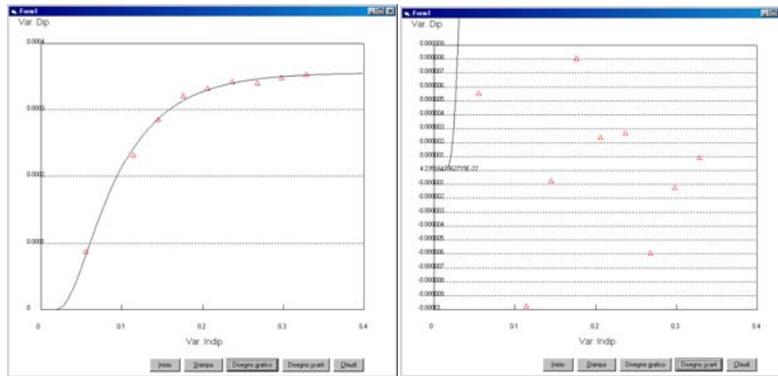


Fig.154 - Prova con potenza massima del flash per il canale 1; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

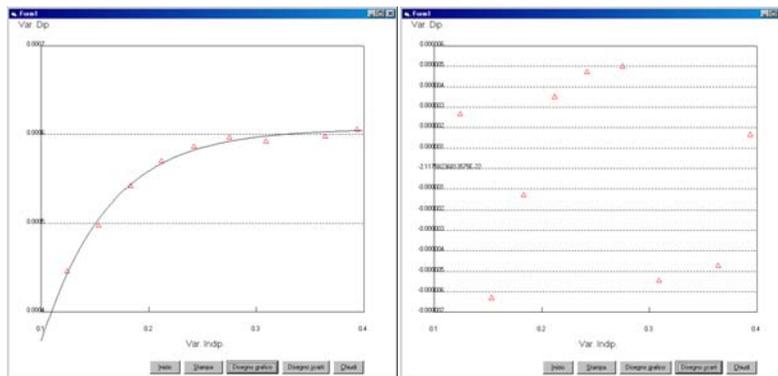


Fig.155 - Prova con potenza massima del flash per il canale 5; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

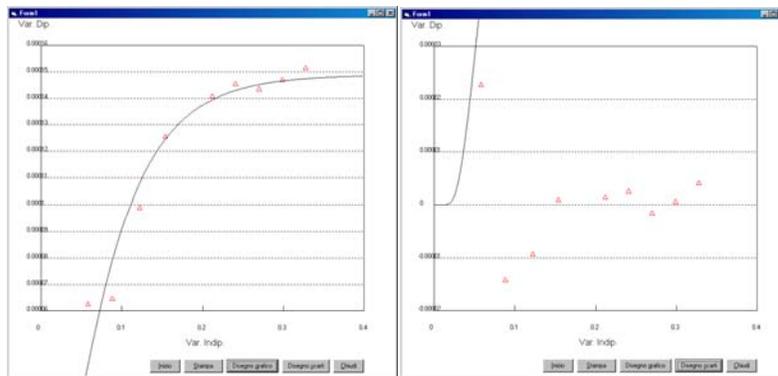


Fig.156 - Prova con potenza massima del flash per il canale 7; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}C$

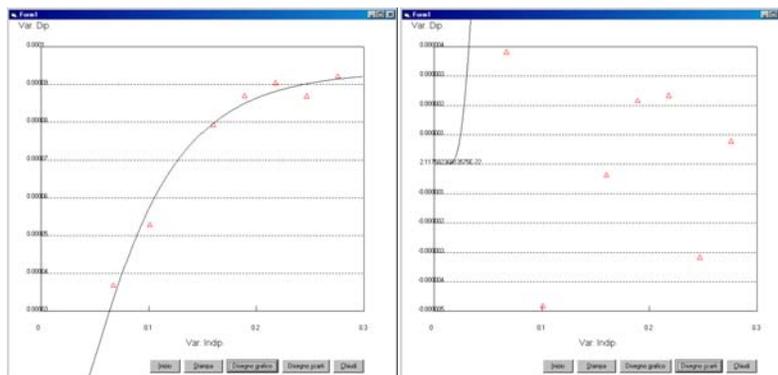


Fig.157 - Prova con potenza massima del flash per il canale 12; Keithley;  $T_{media}= 940^{\circ}C$

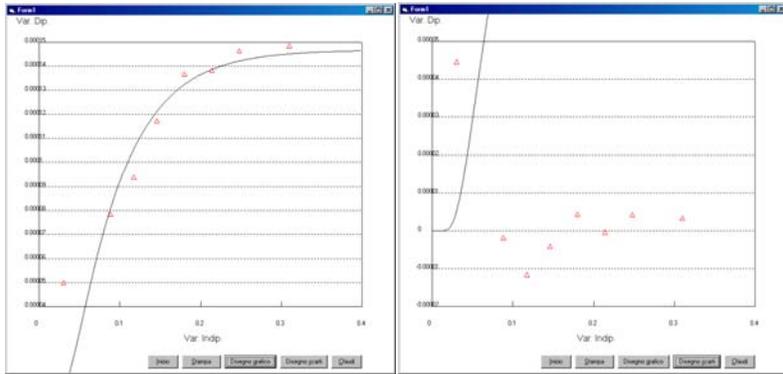


Fig.158 - Prova con potenza massima del flash per il canale 11; Keithley;  $T_{media}=1005^{\circ}\text{C}$

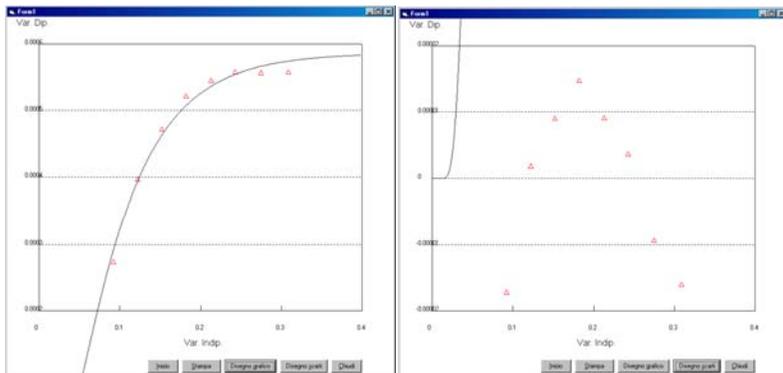


Fig.159 - Prova con potenza massima del flash per il canale 7; Keithley;  $T_{media}=1005^{\circ}\text{C}$

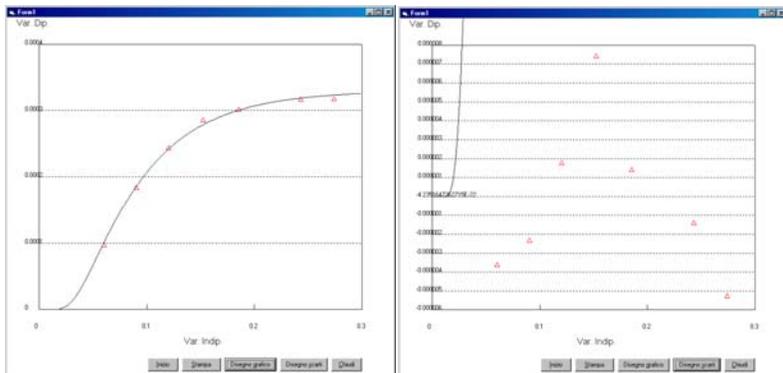


Fig.160 - Prova con potenza massima del flash per il canale 3; Keithley;  $T_{media}=940^{\circ}\text{C}$

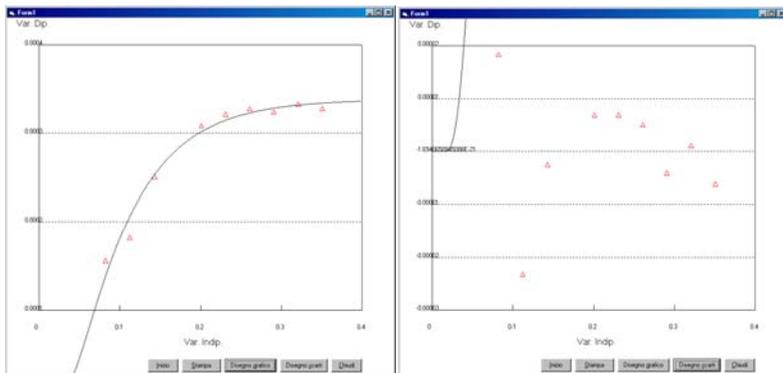
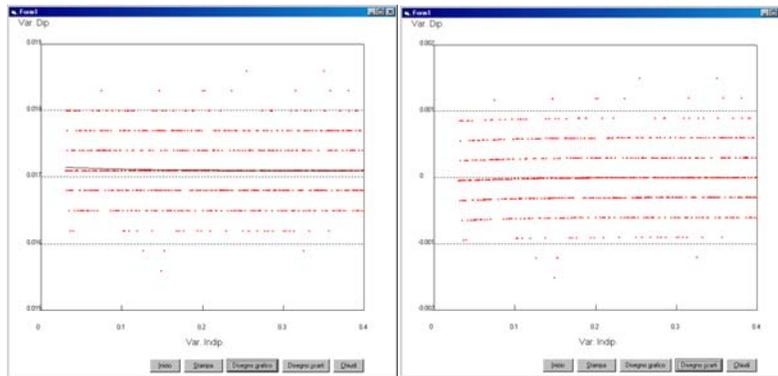


Fig.161 - Prova con potenza massima del flash per il canale 6; Keithley;  $T_{media}=1005^{\circ}\text{C}$



Finora sono stati riportati andamenti più o meno validi mentre a volte l'analisi dei residui mostra come il modello non risulti adeguato agli andamenti sperimentali, in quanto si può individuare un andamento non casuale dei residui stessi.

Di seguito si riporta un esempio in cui uno dei canali a lunghezza d'onda più breve non fornisce risultati attendibili in quanto il rumore del segnale risulta preponderante rispetto all'aumento di temperatura, e pertanto non è possibile riconoscere pressoché alcun andamento nei dati rilevati.



**Fig.162** - Prova con potenza massima del flash per il canale 17; N.I.;  $T_{\text{media}}=1000^{\circ}\text{C}$

## Misura con *D.S.C.*

---

Per completare la caratterizzazione del materiale costituente le celle a combustibile si doveva misurare il calore specifico ( $c_p$ ). Si è deciso di ricorrere ad un laboratorio esterno che ha eseguito un'analisi termica con *D.S.C.* (Differential Scanning Calorimetry) [34], in cui il campione viene confrontato con un materiale di riferimento a  $c_p$  noto, mentre entrambi sono sottoposti allo stesso riscaldamento con andamento di temperatura controllato.

Il metodo quindi sottopone un materiale ad un riscaldamento lineare programmato, a cui si sovrappone un'oscillazione sinusoidale della temperatura. Il profilo del flusso di calore risultante, permette di separare la componente legata al calore specifico, (sperimentalmente reversibile) dalla componente cinetica (sperimentalmente non reversibile). Ogni transizione nel campione produce la cessione o l'assorbimento d'energia con la conseguente variazione della sua temperatura rispetto a quella del riferimento.

La *D.S.C.* misura la differenza di calore assorbito o ceduto dal campione rispetto a quella del materiale inerte di riferimento sottoposto allo stesso trattamento termico, quindi dispone informazioni sui bilanci energetici delle transizioni di fase. Può essere utilizzata in due modi: a *compensazione d'energia* e a *flusso di calore*. Nella *D.S.C.* a compensazione d'energia, utilizzata in questo lavoro, si aggiunge o si sottrae calore

al materiale di riferimento in quantità tale da mantenere le due sostanze alla stessa temperatura nel corso del programma di temperatura. Si registra il calore aggiunto che compensa la perdita o il guadagno di energia risultante dalle modificazioni esotermiche o endotermiche nel campione.

Questo tipo di calorimetro opera attraverso il controllo elettronico e la misura diretta dell'energia fornita attivamente al riscaldatore per ciascuna cella per mantenerne pari la temperatura. Ciò è vantaggioso per il breve tempo di risposta al programma di temperatura, ed è reso possibile grazie al fatto che il punto di controllo termico è posto sul fondo delle celle. Questo permette la *D.S.C.* dinamica (*D.D.S.C.*), cioè l'applicazione di programmi di riscaldamento/raffreddamento in serie, o programmi isoterma/scansione ripetuti, che consentono di ricavare le componenti, in fase e fuori fase, del calore specifico del prodotto. Il modello a compensazione di energia monta un blocco di riscaldamento/raffreddamento contenente le due celle di misura, che sono due microcalorimetri costituiti da coppette dentro un coperchio termicamente conduttore, che accoglie e circonda completamente la capsula di riferimento vuota e la capsula con il campione controllato da un sensore e da un elemento riscaldante in Pt, posti al fondo delle due celle. La differenza di energia richiesta per mantenere i due calorimetri alla stessa temperatura, amplificata e misurata, è direttamente proporzionale alla transizione esotermica o endotermica del campione. Il blocco riscaldante/raffreddante, accoppiato termicamente alle celle di misura, viene mantenuto a temperatura costante, ed è isolato con una combinazione di controlli termici attivi e passivi; questi provvedono a mantenere l'esterno dello strumento ad una temperatura tale da evitare la condensazione dell'umidità atmosferica quando si lavora al di sotto di  $0^{\circ}\text{C}$ . Per evitare la condensazione di vapore acqueo sulle celle, all'apertura del coperchio entra automaticamente in funzione un flusso laminare di aria secca o di azoto, che isola "dinamicamente" le fornaci dall'atmosfera esterna. L'isolamento termico è un aspetto essenziale per la precisione dei risultati.

In genere i *D.S.C.* sono utilizzati in un campo di temperatura compreso tra i  $-170^{\circ}\text{C}$  ( $\text{N}_2$  liquido) e circa  $700^{\circ}\text{C}$ . Ciò che differenzia i tipi di strumenti per *D.S.C.* è la dimensione del campione: essa determina la velocità di scansione, la sensibilità, la precisione, e spesso anche il modo di misura.

In relazione alla grandezza del campione da misurare gli strumenti DSC possono essere divisi in due classi: per piccolo volume e per grande volume. Il motivo principale è quello di rendere il più possibile efficienti i trasferimenti di calore e di disporre di una camera che riscaldi o raffreddi nel modo più uniforme possibile. Il piccolo volume è applicato prevalentemente negli strumenti a compensazione di energia, mentre il grande è applicato soprattutto agli strumenti a flusso di calore.

I tempi operativi dipendono dalla dimensione del campione: gli strumenti per piccoli volumi consentono scansioni dell'ordine di  $10 \div 20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , mentre quelli per grandi volumi richiedono scansioni a  $10 \div 20^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ . La maggiore velocità di scansione con i piccoli campioni è dovuta al fatto che con questi è più facile avere omogeneità di temperatura; tuttavia si ha una perdita di sensibilità e di risoluzione della linea di base rispetto a quelli di grandi volume.

I controlli della temperatura delle fornaci/refrigeratori sono di diversi tipi: computerizzati, a *PID* (proportional integrated derivative), a termocoppia, ad array termoelettrico e la misura della temperatura a termocoppia, termopila, sensori al *Pt-100*.

Le velocità di riscaldamento/raffreddamento sono comprese per i *D.S.C.* a grande volume tra  $0.01 \div 2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , mentre per i piccoli volumi vanno da  $0.01 \div 500^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

I portacampioni (crogioli o ampolle) per i piccoli volumi (da *10ml* a *150ml*) sono in generale monouso in *Al*, in leghe inerti o in oro, e in vetro per le basse temperature. Quelli per grandi volumi possono essere asportabili o fisse in leghe di Nichel (Hastelloy) o in acciaio inox. Quelle fisse sono a flusso caricabili mediante siringa.

Il valore del calore specifico si ottiene dalla:

$$c_{p,T}(s) = \frac{m_{std}}{m_s} \frac{[DSC_s(T) - DSC_{bl}(T)]}{[DSC_{std}(T) - DSC_{bl}(T)]} c_{p,T}(std) \quad (60)$$

Dove:

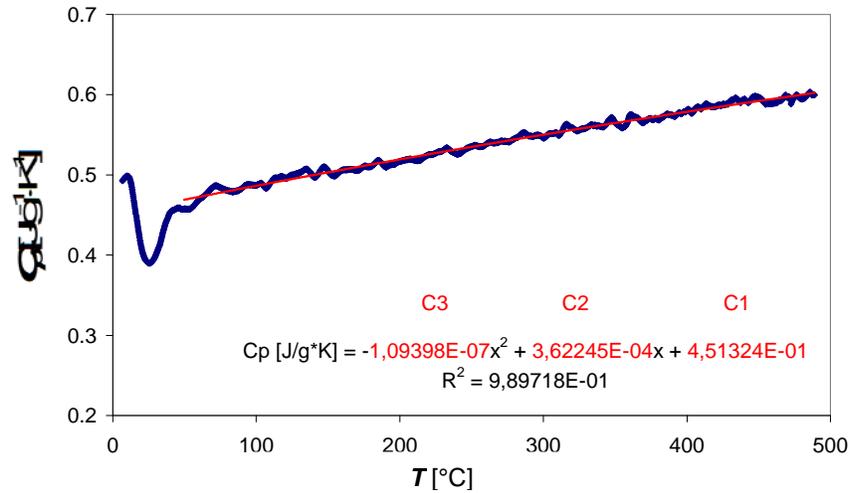
- $c_{p,T}(s)$  è il calore specifico del provino alla temperatura  $T$  [ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ];

- $c_{p,T}(std)$  è il calore specifico dell'allumina  $Al_2O_3$ , alla temperatura  $T$   
 $[J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}]$ ;
- $m_{std}$  è la massa dell'allumina di riferimento  $[mg]$ ;
- $m_s$  la massa del provino  $[mg]$ ;
- $DSC_s(T)$  è il valore del segnale DSC dato dalla curva del provino alla temperatura  $T$   $[\mu V]$ ;
- $DSC_{std}(T)$  è il valore del segnale DSC dato dalla curva dell'allumina alla temperatura  $T$   $[\mu V]$ ;
- $DSC_{bl}(T)$  valore del segnale DSC dato dalla curva del crogiolo vuoto alla temperatura  $T$   $[\mu V]$ ;

Lo strumento utilizzato per le prove è un *D.S.C. FoxTHOX200 PC Netzsch* con allumina in polvere di dimensioni  $10\mu m$  e massa di  $37.32mg$ . Il campione di 8YSZ, messo all'interno di uno dei due fornetti, ha invece dimensioni inferiori ai  $5mm$ .

La differenza di calore specifico (o una reazione chimica, o un cambiamento di fase) produce una differenza di temperatura tra i due campioni, che rilevata dalla termocoppia differenziale viene compensata in retroazione dalla potenza data ad uno (o all'altro) dei due fornetti. La potenza fornita risulta proprio la grandezza di uscita del sistema.

Quindi dai dati delle due misure (con l'allumina e con il materiale da esaminare), e dai valori di letteratura dell'allumina, si è ottenuto l'andamento del calore specifico alle differenti temperature, come mostrato in figura 91.



**Fig.163** - Andamento del calore specifico (J/g·K) del provino 8YSZ in funzione della temperatura

Le oscillazioni sono dovute all'inerzia termica del controllo di temperatura e, come ci si poteva aspettare, sono più rilevanti a bassa temperatura.

Il grande numero di valori acquisito, e la buona interpolabilità dei dati ottenuti con una curva del 2° ordine permette agevolmente di estrapolare l'andamento sino ai valori di funzionamento delle SOFC con incertezza trascurabile.

Alle temperature desiderate il calore specifico del campione 8YSZ si attesta intorno al valore di  $0.704 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

## Bibliografia

---

- [1] P. Coppa, G. Bovesecchi, “Conduktivität Termica di Alimenti e sua variazione in conseguenza del processo di surgelamento” Atti XIII Convegno A.I.P.T., Trento, 3-11, 2007.
- [2] A.L.E.F. Schleiermacher, “Über die Wärmeleitung der Gase”, Ann. Phys. Chem. 34, 623, 1888.
- [3] B. Stalhane and S. Pyk, “New method for determining the coefficients of thermal conductivity”, Tek. Tidskr, 61, 389, 1931.
- [4] E.M.F. Van der Held and F.G. Van Drunen, “A method for measuring of thermal conductivity of liquids”, Physics 15, 865, 1949
- [5] F.C. Hopper and F.R. Lepper, “Transient heat flow apparatus for determination of thermal conductivities”, ASHVE Trans. 56, 309, 1950
- [6] Silas E Gustafsson, Ernest Karawacki and M Nazim Khan , “Transient hot-strip method for simultaneously measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of solids and fluids”, J. Phys. D: Appl. Phys., 12, 1411-1421, 1979.
- [7] U. Hammerschmidt and W. Sabuga “Transient Hot Wire (THW) Method: Uncertainty Assessment” , Int. J. Thermophys.,21, 1255-1278, 2000.
- [8] Ramvir Singh, N S Saxena and D R Chaudhary, “Simultaneous measurement of thermal conductivity and thermal diffusivity of some building materials using the transient hot strip method”, J. Phys. D: Appl. Phys. 18, 1-8, 1985.
- [9] M. Gustavsson, H. Wang, R. M. Trejo, E. Lara-Curzio, R. B. Dinwiddie, and S. E. Gustafsson, “On the Use of the Transient Hot-Strip Method for Measuring the Thermal Conductivity of High-Conducting Thin Bars”, Int. J. Thermophys., 27, 1816-1815, 2006.
- [10] W.J. Parker, R.J. Jenkis, C.P. Buttler, G.L. Abbot, “Flash method of determining thermal diffusivity heat capacity and thermal conductivity”, J. Appl. Physics, 32, 1679-1684, 1961.

- [11] ASTM 1461-01 “Standard test method for thermal diffusivity of solids by the flash method”, 37.05.
- [12] N. Araki, D. W. Tang, M. Suzuki, A. Makino, “Effect of the response delay of the measuring system on thermal diffusivity measurement using the flash method” *International Journal of Thermophysics*, 21, 2, 2000.
- [13] K.D. Maglič, R.E. Taylor, “The apparatus for thermal diffusivity measurement by the laser pulse method” in *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*, vol.2 “Recommended measurement techniques and practices”, ed. K.D. Maglič, A. Cezairliyan, V.E. Peletsky, Plenum Press, New York, 1992.
- [14] H. W. Carslaw, J.C. Jeager, “Conduction of heat in solids”, Oxford Univ. Press, London, 1959
- [15] J.H. Blackwell, “A Transiet-flow method for determination of thermal constants of insulating materials in bulk”, *J. Appl. Phys.* 25, 137, 1954.
- [16] D.A. de Vries, “A non-stationary method for determining thermal conductivity of soil in situ”, *Soil Sci.* 73, 83, 1952.
- [17] D.A. de Vries, A.J. Peck “On the cylindrical probe method of measuring thermal conductivity with special reference to soils”, *Aust. J. Phys.* 11, 255, 1958.
- [18] U. Hammerschmidt, W. Sabuga “Transient Hot Strip (THS) Method: Uncertainty Assessment” ,*Int. J. Thermophys.*,21, 217-248, 2000.
- [19] G. Bovesecchi, P. Coppa “High temperature (till 1500°C) contemporary thermal conductivity and thermal diffusivity measurements with the step flat heat source”, *ISIST 2008 Shenyang University of Technology,China*,2, 848-857, 2008.
- [20] P. Coppa, “Misura della diffusività termica mediante termografia e flash method”, *Atti del VII Congresso Nazionale sulla Trasmissione del Calore UIT.* 485-496, Ancona.
- [21] Z. Fang, R. Taylor, “Determination of thermal diffusivity of liquids by laser flash method”, *High Temp.-High Press.*, 19, 29-36, 1987.
- [22] L.Urciuoli, “Flash method per la misura della diffusività termica di membrane polimeriche utilizzate nelle Fuel Cells”, *Tesi di laurea in ingegneria energetica A.A.2003-2004.*
- [23] T.Baba, J.Hong, A.Ono, “Application of optical fiber to improvement of laser beam profile for flash thermal diffusivity measurements”, *proc. of The Second Asian Thermophysical Properties Conference*, Sappore (Japan), 127-132, 1989
- [24] Ruffino G., Chu Zaixiang, Kang Soggao, Dai Jingmin, “Multiwavelength Pyrometer with Photodiode Araay”, *memoria presentata al congresso “Temperature”.* Toronto (Canada).



- [25] Choi, Y., Okos, M.R., Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. In: Le Maguer, M., Jelen, P. (Eds.), 1986. Food Engineering and Processes Applications, 1. Elsevier Applied Science, Amsterdam, pp. 93-101
- [26] ISO/IEC Guide 98: "Guide to Expression of Uncertainty in Measurements" (1995)
- [27] P. Prelovsek and B. Uran, "Generalised Hot Wire Method for Thermal Conductivity Measurements", *The Institute of Physics*, 0022-3735/84/080674, pp. 674, 1984.
- [28] H.R. Thomas and J. Ewen, "A Reappraisal of Measurement Errors Rising From the Use of a Thermal Conductivity Probe", *J. Heat Transfer* 108, 705, 1986
- [29] J.H. Blackwell, "The axial-flow error in the thermal conductivity probe", *Can. J. Phys.* 34, 412, 1956
- [30] P.J. Bruin, I.A. Van Haneghem and J. Schenk, "An improved nonsteady-state probe method for measurements in granular materials", Part I: Theory: "*High temp. high pressure*", 15, 359-366, 1983
- [31] H. Ibaba, "Measurements of the effective thermal conductivity of agricultural products", *Int. J. Thermophysical*, 7(4), 773-787, 1986
- [32] ITS-90 (<http://www.omega.com/techref/intltemp.html>)
- [33] P.Coppa, F.Giamberrardini, "Pirometria a bassa temperatura (20-200°C) per il flash method: accorgimenti sperimentali e nell'elaborazione dati", *Atti del VII Convegno dell'A.I.P.T*, Pisa, 21 Settembre 2001, pp 35-49
- [34] R.Pepi, "Analisi DSC di polimeri", *Laboratorio* 2000 11(1997) **n.4**, 26
- [35] J.P. Holman, *Heat Transfer*, Mc-Graw Hill
- [36] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC