



## Ricerca di Sistema elettrico

Selezione e caratterizzazione di una miscela di materiali a cambiamento di fase e nanoparticelle per lo sviluppo di un sistema di accumulo termico nell'intervallo di temperatura 200-250°C

*A. Miliozzi, E. Veca*

SELEZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI UNA MISCELA DI MATERIALI A CAMBIAMENTO DI FASE E NANOPARTICELLE PER LO SVILUPPO DI UN SISTEMA DI ACCUMULO TERMICO NELL'INTERVALLO DI TEMPERATURA 200-250°C.

A. Miliozzi, E. Veca (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare

Obiettivo: Studio di configurazioni impiantistiche alternative

Responsabile del Progetto: Domenico Mazzei, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	5
1 INTRODUZIONE.....	7
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	9
2.1 SELEZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL MEZZO DI ACCUMULO A CAMBIAMENTO DI FASE.....	11
2.2 COMPATIBILITÀ CON I MATERIALI DI CONTENIMENTO.....	13
2.2.1 <i>Scopo</i> .....	13
2.2.2 <i>Metodo</i> .....	13
2.2.3 <i>AISI 430</i> .....	14
2.2.4 <i>AISI 316 Ti</i> .....	15
2.2.5 <i>Confronto</i> .....	17
3 DISCUSSIONE E CONCLUSIONI.....	18
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	19
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	20



## Sommario

Nell'ambito dei sistemi di produzione di energia elettrica da fonte rinnovabile, il solare termodinamico può dare, in una prospettiva di medio termine, un contributo significativo allo sviluppo di un sistema di produzione dell'energia elettrica sostenibile, sia attraverso l'impiego di impianti di diversa taglia nel sistema elettrico nazionale. L'attività di ricerca sul solare termodinamico si pone come obiettivo primario la riduzione i costi, rendendo gli impianti CSP, sia di grande che di piccola taglia, sempre più competitivi rispetto quelli tradizionali a combustibili fossili. In questa ottica, un ruolo determinante lo gioca la presenza di un sistema di accumulo con una elevata densità di energia termica ed alta efficienza di scambio termico. Una soluzione che presenta buone prospettive in termini di riduzione dei costi è quella basata su sistemi di accumulo a calore latente utilizzando materiali a cambiamento di fase (PCM). Questa soluzione, a basso costo ed alta densità di energia, è però condizionata dalla ridotta capacità di trasporto del calore (diffusività termica) di questi materiali. Sulla base di recenti studi, miscele di PCM ed opportune nanoparticelle, detti nanoPCM, sembrano essere in grado di incrementare sia la capacità termica che la diffusività del mezzo di accumulo. Durante il Piano Annuale di Ricerca del 2012, si sono sviluppati e caratterizzati nuovi mezzi di accumulo termico con PCM e nanoparticelle e dimostrata la loro capacità di incremento della capacità e della diffusività termica. Le attività del PAR 2013 sono, invece, finalizzate alla selezione di un nanoPCM con temperatura di fusione prossima ai 200-250°C, allo studio e progettazione di un sistema di accumulo elementare e della relativa sezione di prova e, quindi, alla studio sperimentale dello scambio termico, confrontando i risultati con quelli ottenuti con un sistema di accumulo a calore sensibile utilizzando cementi appositamente sviluppati. Nel presente lavoro, si riportano le attività Enea relative alla selezione e caratterizzazione ed alla compatibilità chimica con i materiali di contenimento di una miscela di materiali a cambiamento di fase e nanoparticelle per lo sviluppo di un sistema di accumulo termico nell'intervallo di temperature 200-250°C. Le attività connesse alla sintesi, ai protocolli di miscelamento, alla metodologia di produzione e alla sua effettiva produzione saranno svolte dall'Università di Perugia e documentate in un apposito rapporto. Tale attività ha permesso di identificare una miscela adeguata ( $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  con nanoparticelle di  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e di stabilirne alcune proprietà di riferimento, necessarie alla fase di progettazione, e verificare la compatibilità chimica con gli acciai di tipo AISI 316, da utilizzare nella sezione di prova.



## 1 Introduzione

Nell'ambito dei sistemi di produzione di energia elettrica da fonte rinnovabile, il solare termodinamico può dare, in una prospettiva di medio termine, un contributo significativo allo sviluppo di un sistema di produzione dell'energia elettrica sostenibile, sia attraverso l'impiego di impianti di diversa taglia nel sistema elettrico nazionale, sia per gli sviluppi previsti per questa tipologia di impianti in aree più favorevoli dal punto di vista della radiazione solare diretta, come il Nord Africa, con trasmissione in Europa dell'energia elettrica prodotta.

Gli impianti solari termodinamici o **CSP** (Concentrated Solar Power) sfruttano l'energia solare come unica o principale fonte di calore per la produzione di energia elettrica. Essi utilizzano opportuni sistemi ottici (concentratori) per raccogliere e concentrare la radiazione solare diretta e inviarla su un ricevitore, dove viene assorbita e trasformata in calore ad alta temperatura, che, trasferito ad un fluido termovettore, può essere impiegato in un ciclo termico per la produzione di energia elettrica o come calore di processo in vari impianti industriali.

L'attività di ricerca sul solare termodinamico si pone come obiettivo primario la riduzione i costi, rendendo gli impianti CSP, sia di grande che di piccola taglia, sempre più competitivi rispetto quelli tradizionali a combustibili fossili, e dovrà essere finalizzata non solo al miglioramento dell'efficienza dei principali componenti e sistemi, ma anche alla semplificazione impiantistica e delle procedure di gestione e manutenzione.

Negli attuali impianti solari è quasi sempre presente un sistema di accumulo termico (**TES** – Thermal Energy Storage) che consente di migliorarne il funzionamento, aumentarne la capacità operativa e quindi ridurre il costo finale dell'energia prodotta. Sino ad oggi, il mezzo, migliore e meno costoso, per accumulare calore sensibile ad alta temperatura è stato individuato nei sali fusi. In genere tali mezzi di accumulo hanno una capacità termica piuttosto limitata e necessitano di grandi volumi. Le elevate dimensioni dei contenitori necessari ad ospitare i mezzi di accumulo e le elevate superfici di scambio degli stessi incrementano inevitabilmente sia il costo che le perdite del sistema.

Per ridurre il costo e le dimensioni del sistema sono state proposte diverse soluzioni, alternative all'accumulo a calore sensibile. Quelle che sembrano essere le più appetibili sono connesse all'uso di materiali solidi a basso costo, come ad esempio cementi speciali, materiali inerti, oppure sfruttando il calore latente (materiali a cambiamento di fase, **PCM**). Le principali problematiche connesse a queste soluzioni, e che sino ad oggi ne hanno ridotto le potenzialità, sono spesso correlate alla ridotta capacità di trasporto del calore (diffusività termica). La possibilità dell'uso di materiali a cambiamento di fase, miscelati con una opportuna quantità di nano particelle sembrerebbe, sulla base di alcuni recenti studi, poter incrementare sia la capacità termica del mezzo che la sua diffusività.

Scopo, allora, della Linea Progettuale 2 (Solare Termodinamico) del Progetto B.1.3 (Energia elettrica da fonte solare) è di studiare e sviluppare, nel triennio 2012-2014, nuovi sistemi di accumulo termico per impianti CSP di piccola e media taglia, ma estendibili a taglie maggiori, basati sull'utilizzo di mezzi a cambiamento di fase (sali fusi) miscelati con opportune nanoparticelle. Tali sistemi dovranno essere efficienti, compatti ed economici.

Durante il Piano Annuale di Ricerca del 2012 (**PAR 2012**) si sono sviluppati e caratterizzati nuovi mezzi di accumulo, da impiegare come sistemi alternativi di accumulo termico, costituiti da una miscela di PCM e nanoparticelle. In particolare, per diverse temperature di riferimento, sono stati individuati e caratterizzati sia i PCM che le nanoparticelle, compatibili con essi e potenzialmente in grado di incrementarne le caratteristiche di capacità e diffusività termiche, studiate le caratteristiche delle miscele e valutata l'influenza delle nanoparticelle sulle loro proprietà.

Per il PAR 2013, nell'ambito dello sviluppo di sistemi alternativi di accumulo termico, saranno, invece, condotte le seguenti attività.

Un mezzo di accumulo a calore latente con temperatura di fusione prossima ai 200-250°C verrà selezionato, prodotto nelle opportune quantità, e completamente caratterizzato, con particolare riferimento alla diffusività/conducibilità termica, alla sua stabilità nel tempo (durabilità) ed a tutte quelle proprietà fisiche e termo-meccaniche necessarie (es. densità, variazione di volume al cambio di fase, coefficiente di dilatazione termica, pressione di vapore) nonché alla sua compatibilità con i materiali di contenimento (corrosione). Particolare attenzione dovrà essere posta nella scelta di un metodo di produzione del nanoPCM, che sia in grado di fornire in tempi brevi le quantità richieste (semi-industriale) mantenendo inalterate le caratteristiche del prodotto (rispetto dei protocolli).

Tali caratteristiche permetteranno la concezione e lo sviluppo di un sistema di accumulo di dimensioni più compatte e con uno scambio termico efficiente. La progettazione di questo elemento base e la sua caratterizzazione sperimentale costituiranno i principali obiettivi della seconda fase di questa attività. Perciò, sarà scelta una tipologia di sistema di accumulo di riferimento e studiato il suo comportamento sia termico che termo-meccanico attraverso opportuni modelli di simulazione. Conseguentemente verrà progettato un sistema di accumulo elementare e, quindi, la relativa sezione di prova.

Al fine di confrontare tale sistema a calore latente saranno svolte analoghe attività finalizzate alla realizzazione di un sistema di accumulo a calore sensibile utilizzando dei cementi appositamente sviluppati.

In questo documento si riportano le attività svolte da Enea nell'ambito della selezione e caratterizzazione di una miscela di materiali a cambiamento di fase e nanoparticelle per lo sviluppo di un sistema di accumulo termico nell'intervallo di temperature 200-250°C. Queste riguardano, in particolare, gli aspetti di selezione e compatibilità chimica con i materiali di contenimento del mezzo di accumulo.

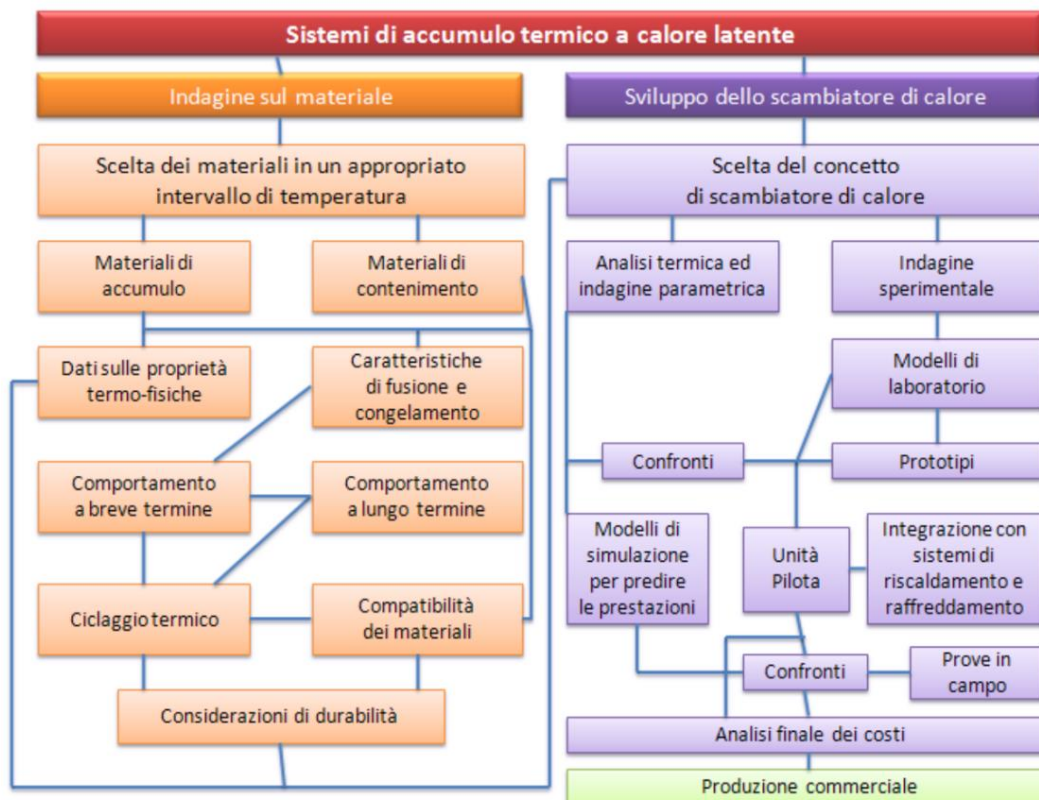
Invece, le attività connesse alla sintesi, ai protocolli di miscelamento, alla metodologia di produzione e alla sua effettiva produzione saranno svolte dall'Università di Perugia e documentate in un apposito rapporto.



## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Lo sviluppo di sistemi di accumulo a calore latente, come indicato in Figura 1, passa attraverso due fasi distinte e ben definite:

- i) l'indagine sul materiale di accumulo da utilizzare e
- ii) lo sviluppo dello scambiatore di calore che utilizza detto materiale.



**Figura 1- Schema di flusso rappresentante i vari passi che conducono allo sviluppo di un sistema di accumulo a calore latente**

E' chiaro che la prima fase è quella fondamentale poiché condiziona significativamente la realizzazione dello scambiatore in funzione delle caratteristiche del mezzo di accumulo prescelto.

Tale fase è stata già percorsa, in larga parte, durante il PAR 2012 ed ha condotto alla selezione di una serie di PCM di base e di nanoparticelle atte a ottenere dei mezzi di accumulo dalle caratteristiche desiderate [1, 2].

Le attività del PAR2013 saranno concentrate, invece, sulla seconda fase dello sviluppo di un sistema di accumulo a calore latente: lo sviluppo dello scambiatore di calore.

In particolare, ci si concentrerà su:

- La scelta del concetto di scambiatore di calore (elemento base di accumulo);
- L'analisi termica e l'indagine parametrica di un elemento base di accumulo;
- L'indagine sperimentale, comprensiva della progettazione di un elemento base di accumulo e della sezione di prova.

A tal fine si è deciso di sviluppare un sistema di accumulo che sia utilizzabile in sistemi di piccola taglia con **temperature operative** attorno ai **250°C**.

Il mezzo di accumulo sarà allora scelto in modo tale da avere una temperatura di fusione superiore a quella operativa e con buone caratteristiche termiche.

Inoltre, i materiali scelti per la realizzazione dell'elemento base di accumulo dovranno essere compatibili con il mezzo di accumulo selezionato ovvero possedere un basso livello di corrosione per le condizioni operative imposte.

Nei paragrafi seguenti ci occuperemo in dettaglio di questi due aspetti:

- Scelta e identificazione del materiale di accumulo;
- Compatibilità chimica tra il mezzo di accumulo ed i materiali del contenitore.

## 2.1 Selezione e caratterizzazione del mezzo di accumulo a cambiamento di fase

La principale richiesta per la realizzazione delle prove sperimentali previste nel PAR2013 è quella di avere un mezzo di accumulo a cambiamento di fase con un temperatura di fusione di 200-250°C e buone caratteristiche di capacità e diffusività termica.

Facendo riferimento al lavoro svolto durante il PAR2012 (rif. 1 e 2), si può individuare la miscela di sali costituita da nitrati di sodio (NaNO<sub>3</sub> 60%wt) e potassio (KNO<sub>3</sub> 40%wt), comunemente conosciuta come “sali solari” come quella adatta, sulla base della temperatura di fusione richiesta, al tipo di applicazione prevista.

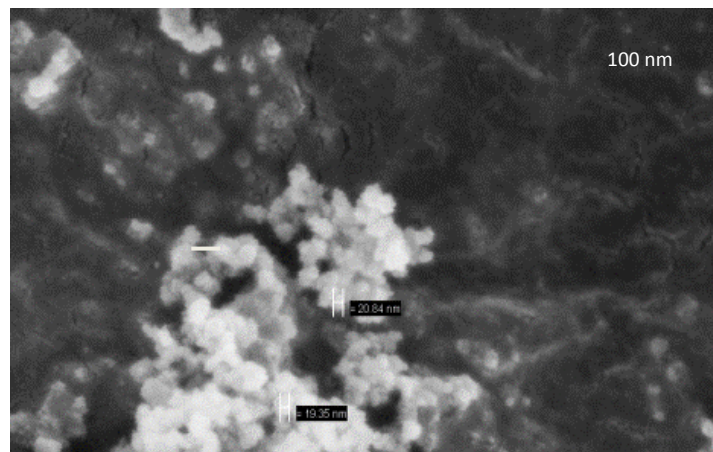
Tale mezzo di accumulo (PCM) ha le caratteristiche termofisiche misurate durante il PAR 2012 e riportate in Tabella 1.

Proprietà	PCM base	nPCM
Densità (kg/m <sup>3</sup> )	1850	1850
Conducibilità termica (W/m <sup>2</sup> /°C)	0.5	0.5*
Calore latente (kJ/kg)	110	118
Calore specifico (J/kg/°C)	1700	2050
Temperatura di onset (°C)	219	218
Temperatura di endset (°C)	231	238
Temperatura media di fusione (°C)	225	228

\* non disponibile ma supposta uguale al PCM base

**Tabella 1 – Caratteristiche fisiche dei sali solari di base e nano-caricati**

Nella stessa tabella sono anche riportate le proprietà della stessa miscela alla quale è stato aggiunto l'1% di una miscela di nanoparticelle di silice e allumina (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 2).



**Figura 2- immagine SEM delle nanoparticelle di SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Tale nuovo PCM (nanoPCM, Figura 3) ha mostrato di possedere caratteristiche termiche maggiorate come accade, ad esempio, per la capacità termica e il calore latente di fusione (Figura 4, rif. 3).

Presumibilmente ciò dovrebbe succedere anche per la conducibilità termica, cosa, ad oggi, ancora da verificare a causa della difficoltà della misura stessa.

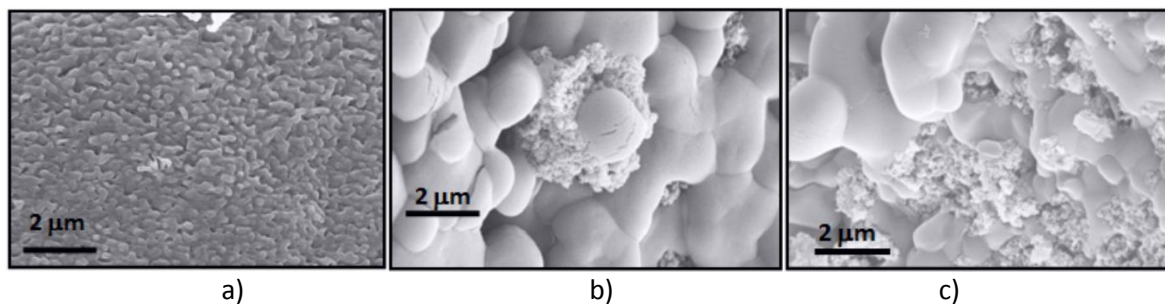


Figura 3- immagini SEM della dispersione ottenuta con il metodo dell'estrusore: a) PCM base  
 b) PCM base + 1% SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> @ 100 rpm c) PCM base + 1% SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> @ 200 rpm

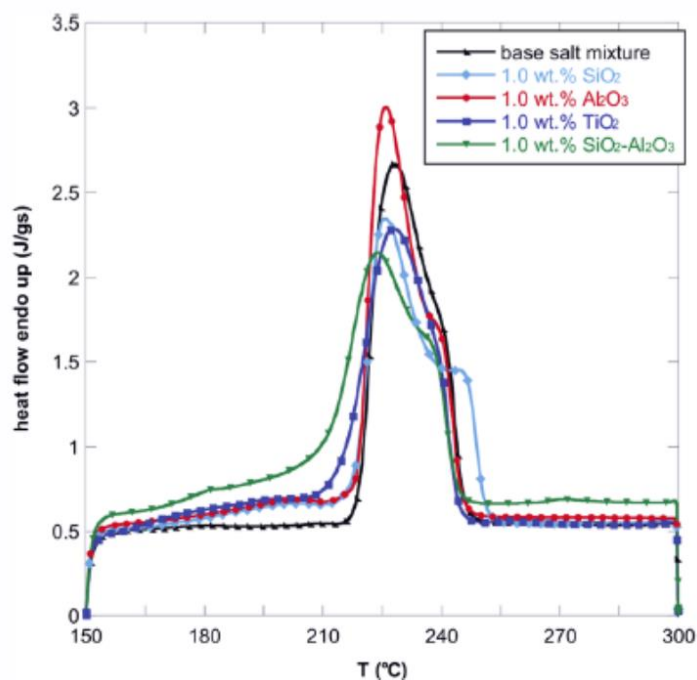


Figura 4- Entalpia in funzione della temperatura per la miscela binaria di sali NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> e dei nanofluidi (1.0 wt.% di nanoparticelle di ossidi).

La produzione e caratterizzazione completa del mezzo di accumulo da utilizzare nelle attività relative al PAR2013 sarà effettuata presso l'Università di Perugia.

Per le valutazioni relative alla fase di progettazione del dispositivo di prova saranno comunque utilizzati i dati riportati nella tabella precedente.

## 2.2 Compatibilità con i materiali di contenimento

### 2.2.1 Scopo

Sono riportati i risultati sperimentali di prove di ossidazione a temperatura costante pari a 550°C, di due acciai inossidabili AISI 316 Ti e AISI 430 rispettivamente immersi in una miscela di sali nitrati fusi per 2000 h. La miscela di sali binaria utilizzata nelle prove di ossidazione, ha composizione 60 %wt NaNO<sub>3</sub> e 40% wt KNO<sub>3</sub> ed ha un punto di fusione di 238°C. L'obiettivo è quello di verificare il comportamento dei due acciai a contatto con un mezzo di accumulo termico quale la miscela binaria di sali fusi, valutando la compatibilità dei due acciai come materiali di contenimento.

### 2.2.2 Metodo

Gli acciai selezionati per la realizzazione del sistema elementare di accumulo termico sono un AISI 430 ed un AISI 316 Ti. La loro composizione è riportata in Tabella 2. Invece, la miscela binaria utilizzata ha composizione 60 %wt NaNO<sub>3</sub> and 40% wt KNO<sub>3</sub> ed ha un punto di fusione di 238°C.

Classe	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Ti
AISI 430	0.12	1	0.04	0.03	1	–	16–18	–	–
AISI 316 Ti	0.08	2	0.045	0.015	1	10.5-13.5	16.5-18.5	2-2.5	5 x C min

Tabella 2 – Composizione chimica limite (%wt) per gli acciai AISI 430 ed AISI 316 Ti.

Le prove sperimentali di corrosione in condizioni isoterme sono state eseguite mediante l'immersione di provini dei due acciai lucidati in crogioli di acciaio inossidabile contenenti la miscela di sali nitrati di sodio e potassio (Figura 1). Il processo ossidativo è stato osservato dopo 2000 h per entrambi gli acciai e la temperatura è pari a 550 ° C. Alla fine del tempo di immersione, i campioni sono stati estratti, puliti e pesati. Il processo di ossidazione è macroscopicamente osservato misurando l'aumento o diminuzione di peso dei campioni di ogni acciaio, il SEM è stato utilizzato per caratterizzare la morfologia della superficie della strato di ossido che si è formato sulla superficie dei due acciai, la microanalisi (EDS) è stata utilizzata per determinare la composizione elementare all'interno della scaglia di ossido e della lega; lo spessore dello strato di ossido è stato misurato a partire dall'interfaccia ossido/ liquido, fino al bulk della lega in cui la concentrazione di ferro corrisponde a quella della lega iniziale. Lo strumento utilizzato è un SEM FEI, Inspect S il modello, dotato di una sonda EDAX, modello Genesis. Tre campioni sono stati considerati per ciascun materiale AISI 430 ed AISI 316 Ti. In generale si riscontra un aumento del peso dei campioni dei due acciai a causa della formazione dello strato di ossido, dopo 2000 h non si sono ancora verificati fenomeni di distacco della scaglia di ossido dalla superficie dell'acciaio o fenomeni di sfogliatura.



Figura 5- Fornaci impiegate per effettuare i tests di corrosione su gli acciai in bagno di sali nitrati a 550°C.

### 2.2.3 AISI 430

Le Figura 6, Figura 7 e Figura 8 mostrano la morfologia di un campione di AISI 430 sottoposto ad un processo ossidativo in sali fusi a 550°C per 2000 ore. L'analisi metallografica della sezione trasversale del campione di acciaio evidenzia la presenza di uno strato di ossido non compatto con spessore medio 15 µm e massimo di circa 20 µm (Figura 6), la formazione della scaglia di ossido sulla superficie dell'acciaio è abbastanza uniforme anche se fragile. L'ossido è fragile e poroso con lievi penetrazioni transgranulari nella matrice dell'acciaio (Figura 7). La composizione elementare all'interno della scaglia di ossido è stata determinata mediante sonda EDS, la Figura 8 mostra le zone in cui è stata effettuata la microanalisi, all'interfaccia liquido/scaglia e scaglia/lega, in Tabella 3 sono riportate le percentuali in peso (%wt) degli elementi presenti nella scaglia.

Lo strato esterno dell'ossido (punto 1) è costituito da ferro, sodio e ossigeno e titanio ed è a diretto contatto con il sale fuso. Lo strato intermedio (punto 2) è costituito da ferro, ossigeno, sodio ed una piccola percentuale di cromo; lo strato a contatto con l'acciaio (punto 3) è costituita da ferro e cromo, ed approssima la composizione iniziale dell'acciaio. Non sono stati caratterizzati gli ossidi presenti all'interno della scaglia mediante analisi a raggi X.

L'AISI 430 dopo 2000 h di test di ossidazione a contatto con sali fusi a temperatura costante pari a 550°C, presenta in modo visibile un inizio di sfogliatura della scaglia di ossido ed una pessima adesione dell'ossido stesso sulla superficie dell'acciaio (Figura 7 e Figura 8); per questo motivo non sembra essere adatto per l'impiego al valore di temperatura di 550 °C. Tuttavia si può osservare che dopo 2000 h in sali fusi non ci sono fenomeni di ossidazione interna, come il pitting o corrosione inter-granulare, quindi questi effetti sono trascurabili. Gli effetti di corrosione dovuti al cloruro contenuto nei sali fusi, non è stato studiato. In generale i sali fusi utilizzati per le applicazioni solari richiedono un contenuto molto basso di cloruri.

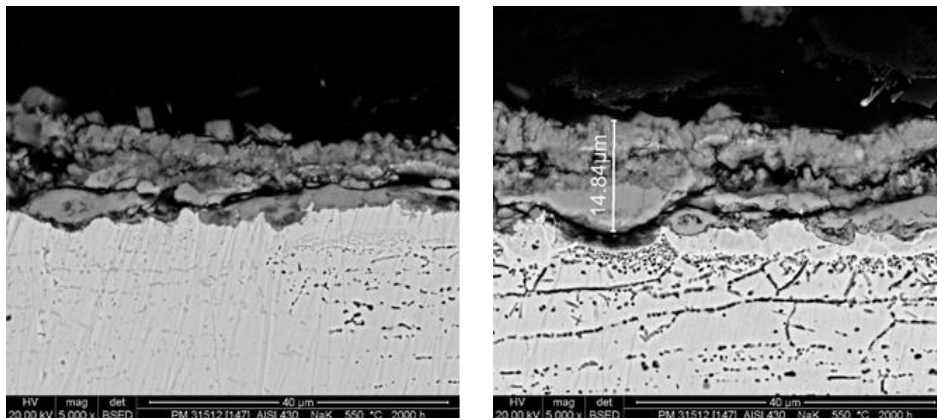


Figura 6 - Immagini SEM , sezione trasversale di un campione di acciaio AISI 430 dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550°C, per 2000 h in sali fusi.

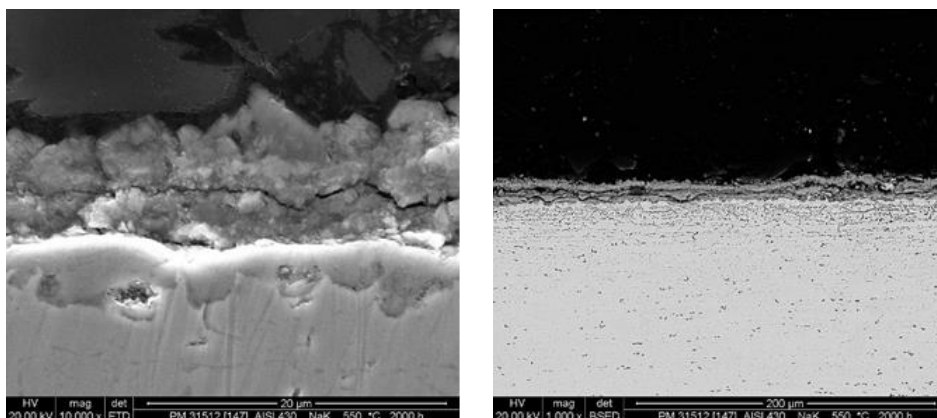
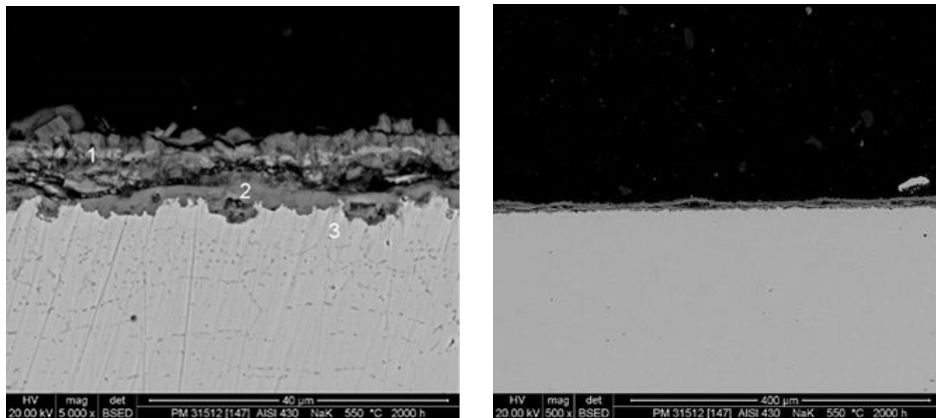


Figura 7 - Immagini SEM , sezione trasversale di un campione di AISI 430 dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550°C, per 2000 h in sali fusi.





**Figura 8 - Immagini SEM , sezione trasversale di un campione dell' AISI 430 dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550°C, per 2000 h in sali fusi, le posizioni numerate corrispondono alle zone relative alla analisi elementare.**

Elemento	wt% (spot1)	wt% (spot2)	wt% (spot3)
<b>O</b>	32.46	35.20	-
<b>Na</b>	7.22	4	-
<b>Si</b>	0.09	1.21	0.26
<b>Ti</b>	4	-	-
<b>K</b>	-	-	-
<b>Mo</b>	-	-	-
<b>Cr</b>	0.73	1.98	5.33
<b>Mn</b>	-	-	0.25
<b>Fe</b>	55.5	57.6	94.16
<b>Ni</b>	-	-	-

**Tabella 3 – Analisi elementare EDS su un campione di AISI 430 dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550°C, per 2000 h in sali fusi.**

#### 2.2.4 AISI 316 Ti

Le Figura 9, Figura 10 e Figura 11 mostrano la morfologia di un campione di AISI 316 Ti sottoposto ad un processo ossidativo in sali fusi a 550°C per 2000 h. L'analisi metallografica della sezione trasversale del campione di acciaio evidenzia la presenza di uno strato di ossido abbastanza compatto con spessore medio di 10 µm e massimo di circa 12 µm (Figura 9), l'ossido presenta una buona adesione sulla superficie dell'acciaio ma è evidente la fragilità dell'ossido stesso, come mostrato in Figura 10, non sono rilevati fenomeni di sfogliatura e distacco della scaglia di ossido. La composizione elementare all'interno della scaglia di ossido è stata determinata mediante sonda EDS, la Figura 11 mostra le zone in cui è stata effettuata la microanalisi ed in Tabella 4 sono riportate le percentuali in peso (%wt) degli elementi presenti nella scaglia, all'interfaccia liquido/scaglia e scaglia/lega rispettivamente. Lo strato esterno dell'ossido (punto 1) è a diretto contatto con il sale fusi ed è costituito prevalentemente da ferro, sodio, ossigeno e da una piccola percentuale di cromo. Lo strato intermedio (punto 2) è costituito da ferro, ossigeno ed una piccola percentuale di cromo; lo strato a contatto con l'acciaio (punto 3) è costituito da ferro e cromo. Non sono stati caratterizzati gli ossidi presenti all'interno della scaglia mediante analisi a raggi X. L'AISI 316 Ti dopo 2000 h di test di ossidazione a contatto con sali fusi a temperatura costante pari a 550°C, presenta una buona adesione dell'ossido all'acciaio, lo spessore dello strato di ossido varia tra 8-13 µm ed inoltre non si riscontrano penetrazioni transgranulari dell'ossido all'interfaccia con l'acciaio. Inoltre si può

osservare che dopo 2000 h non ci sono fenomeni di ossidazione interna, come il pitting o corrosione intergranulare, quindi questi effetti sono trascurabili.

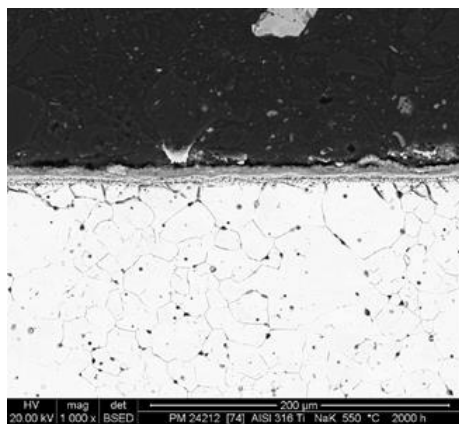
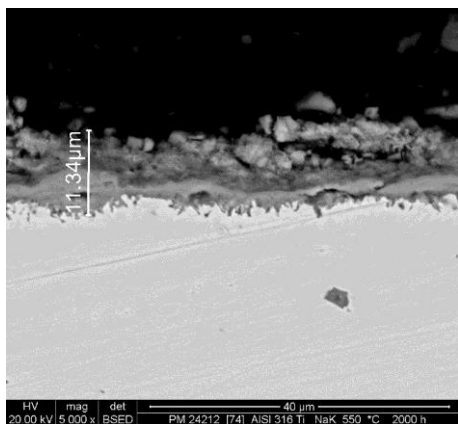


Figura 9 - Immagini SEM , sezione trasversale di un campione di acciaio AISI 316 Ti dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550°C, per 2000 h in sali fusi.

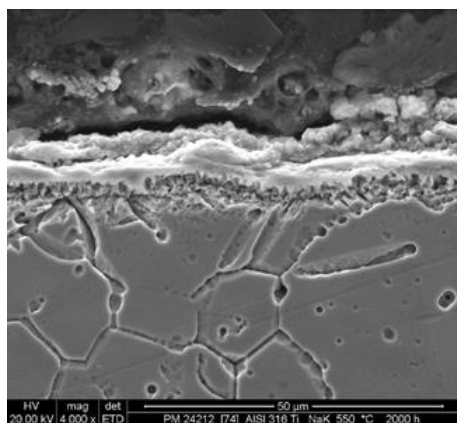
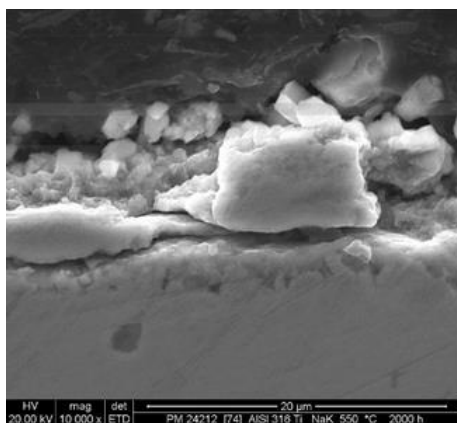


Figura 10 - Immagini SEM , sezione trasversale di un campione di acciaio AISI 316 Ti dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550°C, per 2000 h in sali fusi.

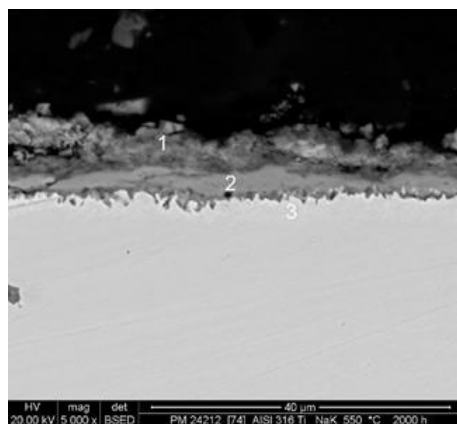
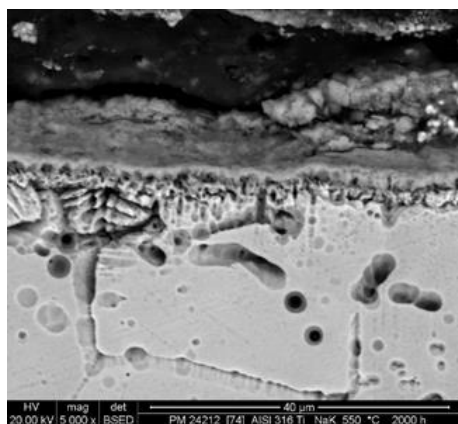


Figura 11 - Immagini SEM , sezione trasversale di un campione dell' AISI 316 Ti dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550°C, per 2000 h in sali fusi, le posizioni numerate corrispondono alle zone relative alla analisi elementare.



Elemento	wt% (spot1)	wt% (spot2)	wt% (spot3)
<b>O</b>	32.74	31.32	–
<b>Na</b>	6.53	0.96	–
<b>Si</b>	0.72	0.36	0.87
<b>Ti</b>	1.01	–	–
<b>Ca</b>	0.59	0.39	–
<b>K</b>	0.19	0.30	–
<b>Mo</b>	0.36	0.58	2.82
<b>Cr</b>	1.14	6	8.16
<b>Mn</b>	0.54	1.21	0.66
<b>Fe</b>	55.76	57.46	63.93
<b>Ni</b>	0.43	1.4	23.56

**Tabella 4 – Analisi elementare EDS su un campione di AISI 316 Ti dopo ossidazione a temperatura costante pari a 550°C, per 2000 h in bagno di sali fusi.**

### 2.2.5 Confronto

L'AISI 430 dopo un tempo di ossidazione di 2000 h a 550°C in bagno di sali fusi presenta degli svantaggi evidenti rispetto all'AISI 316 Ti, nelle medesime condizioni di test di ossidazione, in quanto presenta fenomeni di sfogliatura superficiale della scaglia di ossido, e sono presenti lievi penetrazioni transgranulari dell'ossido all'interfaccia con l'acciaio.

### 3 Discussione e conclusioni

Scopo del presente lavoro era quello di selezionare una miscela di materiali a cambiamento di fase (PCM), con eventuale aggiunta di nanoparticelle, per lo sviluppo di un sistema di accumulo termico nell'intervallo di temperature 200-250°C e di analizzare la compatibilità chimica di detta miscela con i materiali di contenimento del mezzo di accumulo di possibile utilizzo.

Le attività connesse alla sintesi, ai protocolli di miscelamento, alla metodologia di produzione e alla sua effettiva produzione saranno, invece, svolte dall'Università di Perugia e documentate in un apposito rapporto.

Il PCM che soddisfa le caratteristiche richieste è stato individuato nella miscela di sali costituita da nitrati di sodio (NaNO<sub>3</sub> 60%wt) e potassio (KNO<sub>3</sub> 40%wt), comunemente conosciuta come "sali solari". Ad essa, può essere aggiunta una piccola quantità (1%wt) di nanoparticelle di SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che può incrementare significativamente le proprietà termiche. Del PCM e del nanoPCM sono anche fornite le principali caratteristiche.

L'analisi della compatibilità chimica del PCM con alcuni acciai di possibile utilizzo (AISI 430 e AISI 316) ha evidenziato che: l'AISI 430 dopo 2000h a 550°C in bagno di sali fusi presenta degli svantaggi evidenti rispetto all'AISI 316 Ti, nelle medesime condizioni di test, in quanto si verificano fenomeni di sfogliatura superficiale della scaglia di ossido, e sono presenti lievi penetrazioni transgranulari dell'ossido all'interfaccia con l'acciaio. In ragione di ciò, sebbene la temperatura operativa sia inferiore a quella cui sono stati condotti i test, si consiglia l'uso dell'AISI 316 per la realizzazione degli accumulatori e della sezione di prova.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. ENEA – Report RdS/2013/079 – “Individuazione e caratterizzazione di miscele di materiali a cambiamento di fase e nanoparticelle, da impiegare come sistemi alternativi di accumulo termico”, A. Miliozzi, E. Veca, S. Sau
2. Università di Perugia – Report RdS/2013/081 – “Studio e sviluppo di un mezzo di accumulo termico a calore latente a media temperatura costituito da una miscela di sali e nanoparticelle”, Josè Maria Kenny, Manila Chieruzzi
3. M. Chieruzzi, G.F. Cerritelli, A. Miliozzi, J.M. Kenny – “Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage” - Nanoscale Research Letters, 2013, 8:448

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

<b>CSP</b>	Potenza solare concentrata (Concentrating Solar Power)
<b>TES</b>	Accumulo energia termica (Thermal Energy Storage)
<b>PCM</b>	Materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials)
<b>PAR</b>	Piano Annuale di Ricerca
<b>LCOE</b>	Costo livellato dell'energia (Levelized Cost Of Energy)
<b>LHTES</b>	Accumulo energia termica a calore latente (Latent Heat Thermal Energy Storage)