

Trabajo Fin de Grado

Título del trabajo:

Metodología T-History para la determinación de curvas entalpía-temperatura de materiales compuestos para aplicaciones de construcción. Ensayos y análisis de resultados.

Autor:

Javier Ordóñez García
Grado en Ingeniería Mecánica

Directores:

Belén Zalba Nonay
Javier Mazo Olarte

Dpto. de Ingeniería Mecánica

Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA)
Abril de 2016



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Javier Ordóñez García,

con nº de DNI 73024127r en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado _____, (Título del Trabajo)

Metodología T-History para la determinación de curvas entalpía-temperatura
de materiales compuestos para aplicaciones de construcción.

Ensayos y análisis de resultados.

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 21 de Abril de 2016

Fdo: Javier Ordóñez García

Resumen

Este trabajo surge de la necesidad de la sociedad actual de minimizar el consumo de energía no renovable a la hora de conservar de manera más eficiente la temperatura deseada en viviendas, lugares de trabajo, almacenes, etc. Por eso se ha decidido ensayar térmicamente materiales de construcción añadiéndoles los denominados materiales de cambio de fase (PCM).

Para poder evaluar la eficacia de estos materiales en este ámbito es necesario conocer la variación de la entalpía y del calor específico con la temperatura de la mezcla (PCM con materiales de construcción), ya que para la evaluación de procesos energéticos en edificios se usan programas como Energy Plus o TRNSYS los cuales necesitan esta dependencia para resolver la ecuación de difusión de calor.

Con este fin se lleva a cabo una serie de ensayos de tipo térmico a unas probetas cilíndricas de mortero mezclado con PCM, para que con ayuda de la metodología T-History ser capaces de obtener las curvas entalpía-temperatura, $h(T)$, y calor específico-temperatura, $c_p(T)$, para su posterior análisis. Además se ha realizado un estudio teórico de los diferentes factores que pueden alterar los resultados obtenidos tras los ensayos.

Se utiliza la metodología T-History ya que es sencilla de llevar a cabo, barata y representativa para evaluar las propiedades termofísicas de un material compuesto como el ensayado.

A lo largo de este trabajo se exponen todos los términos, procesos y métodos usados para la evaluación de las propiedades termofísicas de la probeta analizada. Se presenta el proceso de fabricación de las probetas y la preparación de los ensayos para minimizar los errores en su ejecución.

A continuación se describen los ensayos realizados, cada uno de ellos ha sido ideado para analizar diferentes factores, como por ejemplo el porcentaje de material de cambio de fase en masa por probeta o el análisis de los gradientes de temperatura en el cuerpo de la probeta. Tras la realización de los ensayos se observa la influencia de los factores estudiados en las curvas resultante $h(T)$ y $c_p(T)$, para con estos resultados poder concluir y así proponer mejoras del método y posibles líneas de futuro.

ÍNDICE

ÍNDICE	1
Nomenclatura	3
1. Introducción.....	5
1.1 Objetivo.....	5
1.2 Materiales de cambio de fase	5
1.3 Justificación	6
1.4 Trabajo previo.....	7
2. Metodología T-history y su adaptación a materiales compuestos de la construcción	9
2.1 Metodología T-history original	9
2.2 Mejoras del método T-history	12
2.3 Adaptación del método a materiales de construcción	13
3. Análisis de los procesos de transferencia de calor en las probetas	14
3.1 Proceso de intercambio de calor	14
4. Análisis de sensibilidad de resultados a los posibles parámetros y variables de influencia	17
4.1. Velocidad de variación de temperatura	17
4.1.1 Curva de descarga de energía térmica.....	17
4.1.2 Tiempo de respuesta de las sondas	19
4.2 Cambiar el porcentaje PCM	22
4.3 Influencia de la referencia	22
4.4 Influencia del tamaño de probeta	23
4.5 Gradientes de temperatura en el cuerpo de la probeta (análisis multidimensional producto).....	23
4.6 Medida de temperatura sobre la superficie de las probetas (circuito de resistencias térmicas en los puntos de medida).....	25
5. Ensayos	28
5.1 Preparación de los ensayos	28
5.1.1 Elaboración de las probetas	28
5.1.3 Descripción del método de ensayo:.....	29
5.2 Evolución del ensayo.....	30
5.2.1 Discrepancia entre la curva teórica y la empírica	30
5.2.2 Descubrimiento de gradientes de temperaturas	31
5.2.3 Resultados tras aislar las probetas.....	33
6. Conclusiones.....	35
6.1 Gradientes de temperatura:.....	35
6.2 Influencia del tiempo de respuesta de las sondas:.....	35
6.3 Evolución del ensayo y aislamiento de las probetas	35

6.4 Elaboración de las probetas	36
6.5 Posibles líneas de futuro	36
Bibliografía	37

Nomenclatura

A	área [m^2]
c_p	calor específico a presión constante [$\text{J/kg}\cdot\text{K}$]
D	diámetro [m]
DSC	calorimetría diferencial de barrido
e	error, espesor [m]
h	coeficiente de transferencia de calor [$\text{W/m}^2\cdot\text{K}$], entalpía [J/kg]
h_m	entalpía asociada al cambio de fase sólido-líquido [J/kg]
L	longitud [m]
m	masa [kg]
q	flujo de calor [W/m^2]
R	resistencia eléctrica [ohmios, Ω], resistencia térmica [$\text{K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$]
r	radio [m]
t	tiempo [s], total
T	temperatura (absoluta en K, diferencias en $^{\circ}\text{C}$ o K)
U	coeficiente global de transferencia de calor [$\text{W/m}^2\cdot\text{K}$]
\hat{h}	entalpía aproximada (con error de medida)
\hat{c}_p	capacidad calorífica medida aproximada (con error de medida)
q'''	generación interna (W/m^3) Transformación de un tipo de energía en otra.
\dot{T}	evolución temporal de la temperatura o velocidad de cambio de temperatura [K/s]

Letras griegas

τ	constante de tiempo [s]
α	difusividad térmica [m^2/s]
ϵ	emisividad
λ	conductividad térmica [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]
ν	viscosidad cinemática [m^2/s]
ρ	densidad [kg/m^3]
β	coeficiente de expansión térmica [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]
σ	constante de Stefan-Boltzmann [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$]
Δ	incremento
θ	resta de temperaturas [K ó $^{\circ}\text{C}$], componente azimutal
$\underline{\delta}$	error

Subíndices

aisl	aislante
prob	probeta
sol	solución
c	en contacto
a	ambiente
cond	conducción
conv	convección
int	integración
l	líquido
med	medida
mr	media radiante
p	PCM
rad	radiación
ref	referencia
r	temperatura de equilibrio con el sistema, respuesta, componente radial
s	sólido, superficie
w	agua
∞	zona alejada de superficie
0	inicial
t	tubo
m	temperatura de cambio de fase [K]
i	paso (método de integración), inicial
pp	pared plana infinita
cil	cilindro infinito
eq	equivalente

Números adimensionales

Bi	número de Biot
Nu	número de Nusselt
Pr	número de Prandtl
Ra	número de Rayleigh
Ste	número de Stefan
Fo	numero de Fourier

1. Introducción

1.1 Objetivo

En este trabajo se evalúan diferentes factores que pueden afectar a la determinación de la curva entalpía-temperatura (en adelante, curva h - T) extraída de la metodología T-history, al ensayar probetas cilíndricas compuestas de materiales de construcción y materiales de cambio de fase, más conocidos por su acrónimo en inglés PCM (Phase Change Material). Con este objetivo se ha llevado a cabo un estudio teórico y empírico.

Por un lado, desde el punto de vista teórico se ha estudiado los diferentes parámetros y condiciones que afectan al proceso de transferencia de calor que sucederá al llevarse a cabo los diferentes ensayos.

Por otro lado, se han realizado una serie de ensayos, utilizando la metodología T-history, en los que se ha podido evaluar diferentes curvas de la variación de entalpía y de la capacidad calorífica específica, en función de la temperatura en la mezcla anteriormente mencionada.

De esta forma, se podrá realizar un análisis posterior de los resultados obtenidos y concluir sobre el efecto de los diferentes factores estudiados en las curvas h - T y c_p - T , para finalmente poder proponer nuevas mejoras y posibles líneas de investigación.

1.2 Materiales de cambio de fase

Las sustancias utilizadas para almacenar energía térmica, aprovechando la energía puesta en juego en su cambio de fase, se denominan internacionalmente de forma abreviada por sus siglas inglesas PCM (Phase Change Material) y así se hará en general en este trabajo a partir de este punto.

El calor es liberado o absorbido cuando el material pasa de líquido a sólido o de sólido a líquido respectivamente, es decir, son materiales que almacenan energía térmica en forma de calor latente.

La temperatura de fusión y solidificación será la principal razón por la que se opte por un PCM u otro ya que interesa que el cambio de fase del PCM se produzca dentro del rango de temperaturas de la aplicación [6].

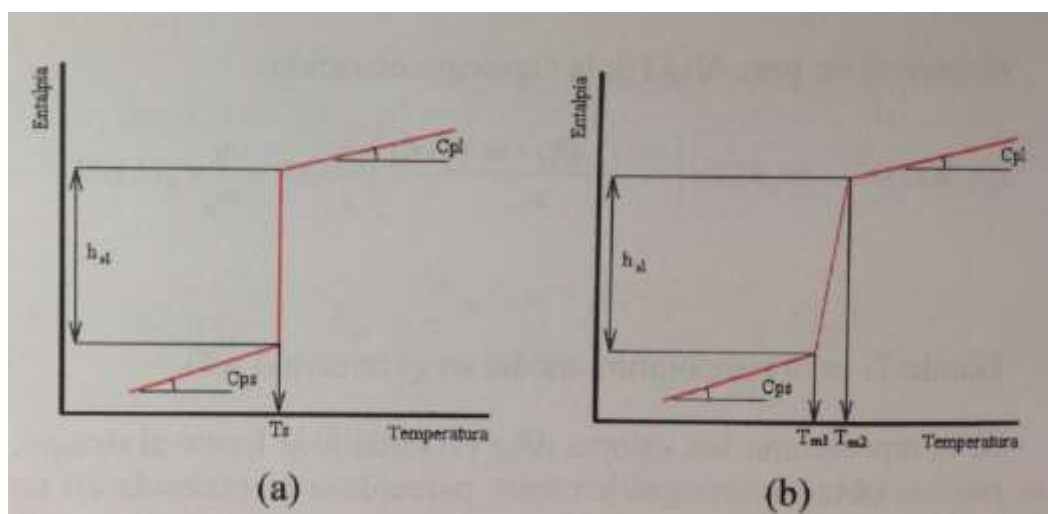


Figura 1.1 Representación aproximada de la dependencia de la entalpía con la temperatura incluyendo cambio de fase:
(a) sustancia pura; (b) sustancia no pura. [6]

En la figura se puede identificar que cuando la sustancia no es pura el cambio de fase no se realiza a temperatura constante si no que existe un salto de temperaturas ($\Delta T_m = T_{m1} - T_{m2}$).

1.3 Justificación

Sobre el uso de PCM:

Existe una gran variedad de PCM como: parafinas, sales hidratadas, ácidos grasos, etc. Que hace que exista un amplio campo de aplicación de estos materiales en diferentes ámbitos como son la construcción, textil (trajes ignífugos), transporte de órganos, etc.

Este proyecto está centrado en el uso de PCM mezclados con materiales de construcción. Por lo que es importante señalar que dentro de las aplicaciones relacionadas con este campo se encuentran dos grandes grupos [18]:

- 1) Aplicaciones pasivas: mantener la temperatura en habitáculos cerrados introduciendo los PCM en los materiales como: hormigón, yeso, etc.[17]
- 2) Aplicaciones activas: donde se introducirían en elementos que emiten energía térmica como suelos radiantes.

La introducción de los PCM en materiales de construcción, tiene la intención de reproducir el efecto catedral, es decir, ser capaces de mantener más o menos constante la temperatura dentro de un habitáculo sin usar ningún tipo de método de climatización, pero sin la necesidad de construir muros de bloques de piedra.

La finalidad es que añadiendo el PCM en diferentes materiales de construcción como en el hormigón, el mortero o en los ladrillos, se consiga este efecto con los espesores habituales de las paredes de los edificios de hoy en día.

Sobre este trabajo:

Habitualmente se utilizan programas de simulación para la evaluación de procesos energéticos en edificios. Se usan programas como Energy Plus o TRNSYS [15]. Estos programas simulan por métodos de diferencias finitas la ecuación de difusión del calor:

$$\rho \cdot \frac{\delta h(T)}{\delta t} = \text{div}(\lambda \cdot \nabla T) + q''' \quad \text{ec. 1.1}$$

Es en este punto donde se hace necesario el trabajo realizado en este proyecto, ya que para poder resolver esta ecuación es necesario conocer la curva h-T, h(T) y evaluar todos los posibles factores que afectan a la misma a la hora de realizar los ensayos. Para obtener esta curva, en este trabajo se va a utilizar la metodología T-history adaptada a materiales compuestos (mortero-PCM).

1.4 Trabajo previo

Este proyecto es la continuación del trabajo realizado por María José Vijuesca [1] en donde adapta la metodología T-history para poder ensayar las probetas de mortero con PCM para poder obtener las curvas h-T y c_p -T.

Se ha realizado una revisión de artículos de donde se ha extraído toda la información previa sobre la metodología T-history y sobre la utilización de los PCM en edificios. Se han expuesto los artículos por orden cronológico, se nombra al autor principal, el año de publicación y un breve resumen sobre el artículo.

Revisión de los artículos relacionados con la introducción de los PCM en edificios:

Año	Autor Principal	Contenido
2005	Ibáñez, M.	Se toma la idea de introducir los PCM en materiales de construcción porosos. Se ha simulado su comportamiento con el programa TRNSYS. Se ha validado el método diseñando un experimento donde se ha elaborado un prototipo en forma de habitación de paneles con PCM. Como conclusión: este método puede ser una buena herramienta para la obtención de datos para la aplicación de PCM en edificios aunque necesita más estudios. [15]
2012	Mazo, J.	Se desarrolla un modelo para simular suelos radiantes a los que se les ha introducido PCM. El método solo es válido en habitáculos con solo una zona y con un elemento activo. Se ha validado comparándolo con diferentes métodos llegando a la conclusión de que esta herramienta da resultados aceptables. Se ha analizado el caso en el que el suelo radiante es alimentado por una bomba de calor. Se llega a un ahorro del 18% de energía en comparación al suelo radiante sin PCM. [16]
2013	Soares, N.	En este artículo se evalúa cómo y dónde se deberían introducir los PCM en elementos pasivos (mortero, ladrillos, yeso, etc.) dentro de un edificio para aumentar la eficiencia energética del mismo. [17]
2013	Pomianowski, M	Se ha elaborado un análisis de las diferentes aplicaciones de los PCM en edificios (aplicaciones pasivas y activas), y se ha expuesto cuál es el método más adecuados para el cálculo de las propiedades de los PCM y los modelos de transferencia de calor más idóneos. [18]
2014	Mazo, J.	En este artículo se estudia el comportamiento de los PCM mezclados con mortero frente al fuego, este estudio es necesario ya que los PCM pueden ser materiales orgánicos. A la conclusión que se llega es que la adición de estos materiales no afecta en gran medida al comportamiento del mortero frente al fuego. [19]

Revisión de los artículos relacionados con la metodología T-history:

Año	Autor Principal	Contenido
1999	Zhang, Y.	Presentación y explicación de la metodología T-history (medida de las curvas temperatura vs tiempo) con lo que se obtenía: c_p (sólido y líquido) y h_m . [2]
2002	Marín, J. M.	Determinación de las curvas h-T usando T-history. Propone utilizar el concepto de variación de entalpía con la temperatura $\Delta h(T) = c_p \cdot \Delta T$. [3]
2002	Zalba, B.	Análisis sobre: los tipos de PCM, sus propiedades termofísicas y su estabilidad a lo largo del tiempo. Análisis sobre el proceso de transferencia de calor (diferentes métodos para medirlo y simularlo). Descripción de algunas aplicaciones: conservación de hielo, aplicaciones en edificios, etc. [20]
2006	Lázaro, A.	Verificación de una instalación de T-history para la medición de curvas h-T. Se compara los métodos DSC y T-history. Explicando las ventajas de la metodología T-history: probetas más grandes, materiales orgánicos, inorgánicos, encapsulados o compuestos, diferentes ventanas térmicas; instalación más simple. Descripción de la instalación. Realiza los ensayos con materiales de los cuales se conocen sus propiedades. Verifica la instalación con PCM. [21]
2013	Solé A.	Se realiza un análisis sobre la evolución del método T-history donde se explican: los métodos previos al T-history, el T-history original, contribuciones (al ensayo, modelo matemático y presentación de resultados) realizadas hasta ese momento. Finalmente se destacan las ventajas de éste método para el cálculo de propiedades para los PCM. [22]
2015	Mazo, J.	Análisis de la influencia en los resultados de gradientes térmicos radiales dentro de las probetas sólidas. Tras el estudio se llegan a las siguientes conclusiones: el número de Stefan y los coeficientes de las diferencias de temperatura no afectan a este error, sin embargo se ve que el número de Biot es clave sobre todo en la zona del cambio de fase de PCM. [13]

2. Metodología T-history y su adaptación a materiales compuestos de la construcción

Este punto es una revisión a la evolución de la metodología T-history clave para la realización de los ensayos. En primer lugar se detalla la metodología T-history original desarrollada por Yinping Zhang [2], la cual es capaz de medir la evolución temporal de la temperatura.

Se verá además la mejora desarrollada por Marín [5] y por último la adaptación a materiales de construcción llevada a cabo por Vijuesca [1].

2.1 Metodología T-history original

A continuación se explica de manera resumida el método desarrollado por Yinping Zhang [2], el cual permitirá calcular la entalpía de fusión y la capacidad calorífica específica.

En primer lugar es importante señalar que para los cálculos de la entalpía de fusión y de la capacidad calorífica específica, se ha supuesto que las probetas cumplen la condición de sistema de capacidad, es decir, que el número de Biot es menor a 0,1 que a continuación se define brevemente:

Número de Biot:

Número adimensional clave en los ensayos que define el cociente entre la transferencia de calor debida a la convección y la conducción:

$$Bi = \frac{hL}{\lambda} \quad \text{ec. 2.1}$$

Donde h [W/(m²·K)] es el coeficiente de convección, L [m] la longitud característica y λ [W/(m·K)] la conductividad térmica.

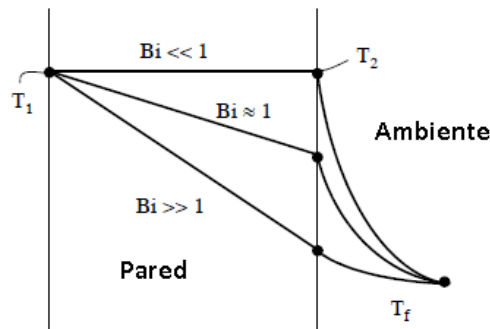


Figura 2.1 Perfiles de Temperatura en función del número de Biot [3]

A menor Biot, menor variación de temperatura en el material, la variación de temperatura importante se produce entre la superficie exterior y la temperatura ambiente. Para Biot menor de 0,1 se puede considerar sistema de capacidad o sistema de dimensión cero, una única temperatura para cualquier punto del material.

A continuación se exponen las características del ensayo:

- 1) Mismo ambiente para dos o más tubos para conseguir un mismo coeficiente de transferencia de calor por convección, monitorizados con sondas de medición de temperatura.
- 2) Uno o varios tubos rellenos con el material a evaluar (PCM) y otro (habitualmente agua) de un material del cual se conoce su capacidad calorífica específica.
- 3) Ambos a una misma temperatura T_0 superior a la temperatura de fusión del PCM (T_m).
- 4) El ambiente a una temperatura inferior a la de fusión, $T_\infty < T_m < T_0$.
- 5) Se deja que tanto el PCM como el agua se enfríen cediendo calor al ambiente hasta que se estabilicen, de tal manera que se obtienen gráficas similares a las representadas en las figuras 2.2, 2.3 y 2.4.

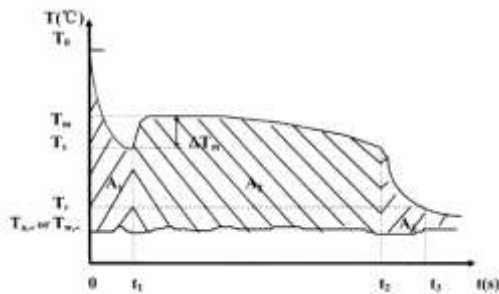


Figura 2.2. Enfriamiento del PCM con subenfriamiento [2]

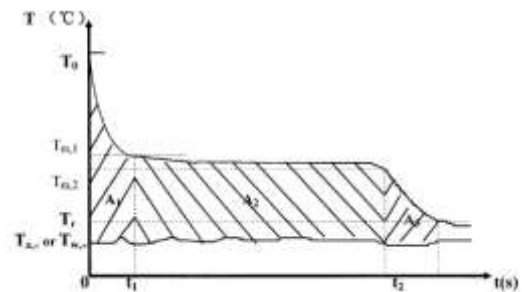


Figura 2.3. Enfriamiento del PCM sin subenfriamiento [2]

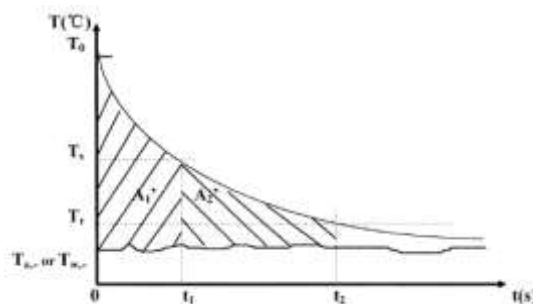


Figura 2.4. Curva de enfriamiento del agua. [2]

Existe la posibilidad de que el PCM necesite un proceso subenfriamiento a la hora de solidificar. Este método es idóneo para ver cuando y como sucede este proceso, ya que se es capaz de medir en intervalos muy cortos de tiempo la temperatura de la sustancia, lo que permite observar claramente la evolución $T-t$ de la sustancia a medir.

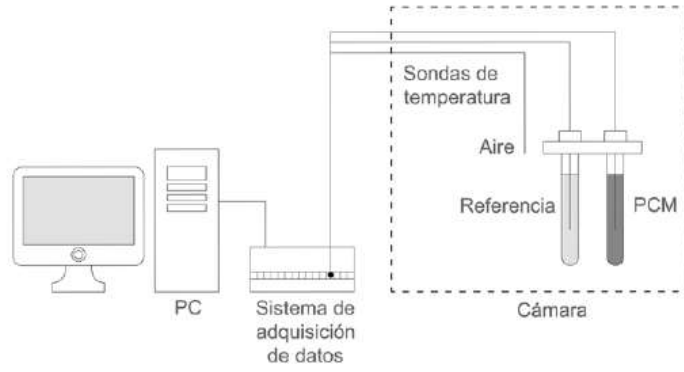


Figura 2.5. Esquema de la instalación [4]

Cálculo de la entalpía de formación:

Se calcula para el caso donde hay subenfriamiento, para el caso sin subenfriamiento es prácticamente análogo, la diferencia es que no hay temperatura de subenfriamiento, para ese caso simplemente se utiliza la temperatura a la que empieza la fusión.

En primer lugar se realiza un balance de energía al tubo con el PCM desde T_0 a T_s (temperatura mínima en el subenfriamiento):

$$(m_t \cdot c_{p,t} + m_p \cdot c_{p,l}) \cdot (T_0 - T_s) = h \cdot A_c \cdot A_1 \quad \text{ec. 2.2}$$

Dónde: m_t es la masa del tubo; $c_{p,t}$ la capacidad calorífica específica del tubo; m_p masa de PCM; $c_{p,l}$ la capacidad calorífica específica del PCM; A_c es el área de contacto y $A_1 = \int_0^{t_1} (T - T_\infty) dt$ es decir el área encerrada bajo la curva hasta la temperatura ambiente.

Seguidamente se calcula la zona de cambio de fase que se define como:

$$m_p \cdot \Delta h = h \cdot A_c \cdot A_2 \quad \text{ec. 2.3}$$

Dónde Δh es la entalpía de fusión y $A_2 = \int_{t_1}^{t_2} (T - T_\infty) dt$ de nuevo el área encerrada entre la curva y la temperatura ambiente T_∞ .

El siguiente paso es evaluar el intercambio de calor tras el proceso de cambio de fase hasta que alcance el equilibrio:

$$(m_t \cdot c_{p,t} + m_p \cdot c_{p,s}) \cdot (T_s - T_r) = h \cdot A_c \cdot A_3 \quad \text{ec. 2.4}$$

Dónde sólo varía $A_3 = \int_{t_1}^{t_3} (T - T_\infty) dt$, T_r temperatura que se alcanza cuando se estabiliza el sistema y $c_{p,s}$ la capacidad calorífica específica cuando el material está en estado sólido.

A continuación se realiza el balance de energía al agua:

Primero desde T_0 a T_s (del PCM) para poder obtener el $c_{p,s}$ y a continuación desde T_s a T_r :

$$(m_t \cdot c_{p,t} + m_w \cdot c_{p,w}) \cdot (T_0 - T_s) = h \cdot A_c \cdot A'_1 \quad \text{ec. 2.5}$$

$$(m_t \cdot c_{p,t} + m_w \cdot c_{p,w}) \cdot (T_s - T_r) = h \cdot A_c \cdot A'_2 \quad \text{ec. 2.6}$$

Con $c_{p,w}$ la capacidad calorífica específica del agua y m_w la masa de agua.

Y por último, si se supone que el coeficiente de transferencia h es el mismo para todos los tubos, es fácil despejar la entalpía de los balances de energía del agua y se sustituye en los del PCM de tal manera que queda:

Para la capacidad calorífica específica del PCM líquido:

$$c_{p,s} = \frac{m_w \cdot c_{p,w} + m_t \cdot c_{p,t}}{m_p} \frac{A_3}{A'_2} - \frac{m_t}{m_p} \cdot c_{p,t} \quad \text{ec. 2.7}$$

Para la capacidad calorífica específica del PCM sólido:

$$c_{p,l} = \frac{m_w \cdot c_{p,w} + m_t \cdot c_{p,t}}{m_p} \frac{A_1}{A'_1} - \frac{m_t}{m_p} \cdot c_{p,t} \quad \text{ec. 2.8}$$

Finalmente para la entalpía de fusión con subenfriamiento:

$$h_m = \frac{m_w \cdot c_{p,w} + m_t \cdot c_{p,t}}{m_p} \frac{A_2}{A'_1} (T_0 - T_s) \quad \text{ec. 2.9}$$

Y sin subenfriamiento donde el proceso de cambio de fase se produce entre T_{m1} y T_{m2} :

$$h_m = \frac{m_w \cdot c_{p,w} + m_t \cdot c_{p,t}}{m_p} \frac{A_2}{A'_1} (T_0 - T_{m,1}) - \frac{m_t \cdot c_{p,t} \cdot (T_{m,1} - T_{m,2})}{m_p} \quad \text{ec. 2.10}$$

2.2 Mejoras del método T-history

Aunque son muchas las mejoras que diferentes autores han ido realizando a este método, la que más interesa para este trabajo es la desarrollada por Marín [5]. El cual propone utilizar el concepto de variación de entalpía con la temperatura $\Delta h(T) = c_p \cdot \Delta T$. Una vez se tenga la curva temperatura vs tiempo ($T-t$), se va avanzando con un incremento de temperatura pequeño ΔT_i los cuales corresponde a Δt_i y se va formando la curva $h-T$ con la adición de intervalos $\Delta h_p(T_i)$.

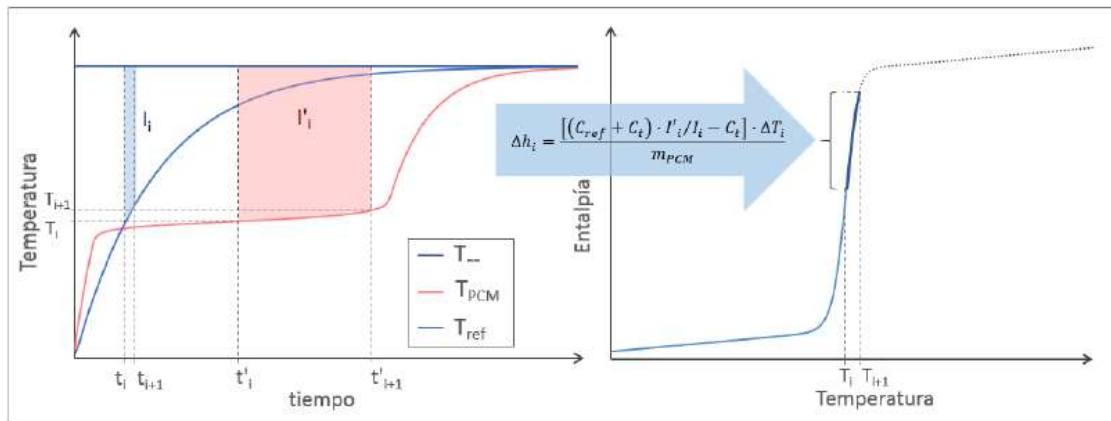


Figura 2.6 Formación de la curva $h-T$ a partir de ΔT de la curva $T-t$ [4]

De tal manera que la ecuación queda para un intervalo de temperatura ΔT_i queda:

$$\Delta h_p(T_i) = \left(\frac{m_w \cdot c_{p,w}(T_i) + m_t \cdot c_{p,t}(T_i)}{m_p} \right) \frac{A_i}{A'_i} \cdot \Delta T_i - \frac{m_t}{m_p} \cdot c_{p,t}(T_i) \cdot \Delta T_i \quad \text{ec. 2.11}$$

Para el que se toma un T_i igual a la media del salto de temperaturas para calcular las propiedades (en este caso solo la capacidad calorífica específica).

2.3 Adaptación del método a materiales de construcción

El método original del T-history el ensayo realizado en este trabajo se diferencian en tres grandes aspectos:

- 1) En los ensayos no se usan tubos de modo que sólo la masa de las probetas intervendrá en el planteamiento del balance de energía en el que se basa el método (ver figura 2.7).



Figura 2.7 Fotografía de una probetas con PCM que se van a utilizar para el ensayo

- 2) La referencia pasa de ser agua líquida a una referencia sólida con la misma geometría que las probetas a ensayar. De la referencia se conoce su capacidad calorífica específica la cual ha sido obtenida mediante el método de calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC) (definición en el anexo I).
- 3) Al ser material sólido la sonda ya no puede estar introducida dentro de la probeta de forma inmediata, por lo que será necesario el uso de sondas de medición superficial, el contacto térmico se favorece mediante la aplicación de una un agente. Asimismo, se evita la perturbación de la medida causada por el nivel térmico de la cámara colocando una capa de aislante sobre la superficie de la sonda.

Respecto a la nueva ecuación que se utiliza para formar la curva h-T en el caso que se estudia en particular, si se aplican las simplificaciones descritas anteriormente queda entonces:

$$\Delta h_p(T_i) = \frac{m_{ref} \cdot c_{p,ref}(T_i) \cdot \Delta T_i \cdot (A_{p,i} - A_{p,0})}{(A_{ref,i} - A_{ref,0}) \cdot m_p} \quad \text{ec. 2.12}$$

Donde m_p masa de la probeta m_{ref} la masa de la referencia, $c_{p,ref}(T_i)$ la capacidad calorífica específica de ésta para la temperatura media del salto, $A_{p,i}$ área total (incluido el salto instantáneo de temperatura) bajo la curva T-t, $A_{p,0}$ área hasta el salto anterior. Se puede ver más en detalle el uso de esta ecuación en el anexo VI.

3. Análisis de los procesos de transferencia de calor en las probetas

3.1 Proceso de intercambio de calor

En este apartado se describe matemáticamente los procesos físicos que se dan en los experimentos. Este punto es necesario para entender lo que sucede durante los experimentos y para estimar los valores aproximados que se deben obtener.

A la hora de definir los procesos interesa aproximarse lo máximo posible al proceso real:

- 1) Se tiene una probeta y un material de referencia introducidos a una misma temperatura, en un ambiente a otra temperatura controlada, menor o mayor que la de la probeta y la referencia.
- 2) Se deja que el sistema se estabilice y se calcula esta evolución.

Al ser un sistema de capacidad los gradientes de temperatura asociados a la transferencia de calor por conducción se pueden despreciar. En el trabajo realizado por Vijuesca [1] se evalúa el número de Biot en función del diámetro de la probeta y escoge una geometría para el que el Biot esté alrededor de 0,1.

En este proyecto se ha realizado una serie de cambios en el modelo realizado por Vijuesca [1] y se ha evaluado el comportamiento entre 280 y 313 K, para lo que se ha fijado el valor del diámetro al valor real escogido para las probetas:

- 1) Probeta grande: longitud: 300 mm y diámetro: 28 mm
- 2) Probeta pequeñas: longitud: 180 mm y diámetro: 14 mm

Con lo que se obtiene la evolución de los coeficientes de transferencia y del número de Biot en función de la temperatura.

Además estos modelos permitirán calcular el coeficiente equivalente de transferencia de calor por radiación. Este coeficiente se necesita para saber el coeficiente de transferencia de convección (ver ec. 3.1), ya que con la metodología T-history sólo es posible obtener la curva coeficiente global de transmisión vs temperatura, es decir, no se sabría qué parte es debida a la convección y qué parte a la radiación.

$$h_t = h_{conv} + h_{rad} \quad \text{ec. 3.1}$$

Es posible calcular el coeficiente equivalente de transferencia de calor por radiación ya que este varía con la temperatura ambiente y la temperatura de la probeta, el resto de términos son constantes (ver ec. 3.2).

$$h_{rad} = \frac{q_{rad}}{\Delta T} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_s^2 + T_\infty^2) \cdot (T_s + T_\infty) \quad \text{ec. 3.2}$$

En el anexo II se puede ver con detalle las ecuaciones utilizadas y el código en EES. Estos han sido los resultados obtenidos para la probeta sin apantallar (apantallar: cubrir la probeta con un material con baja emisividad):

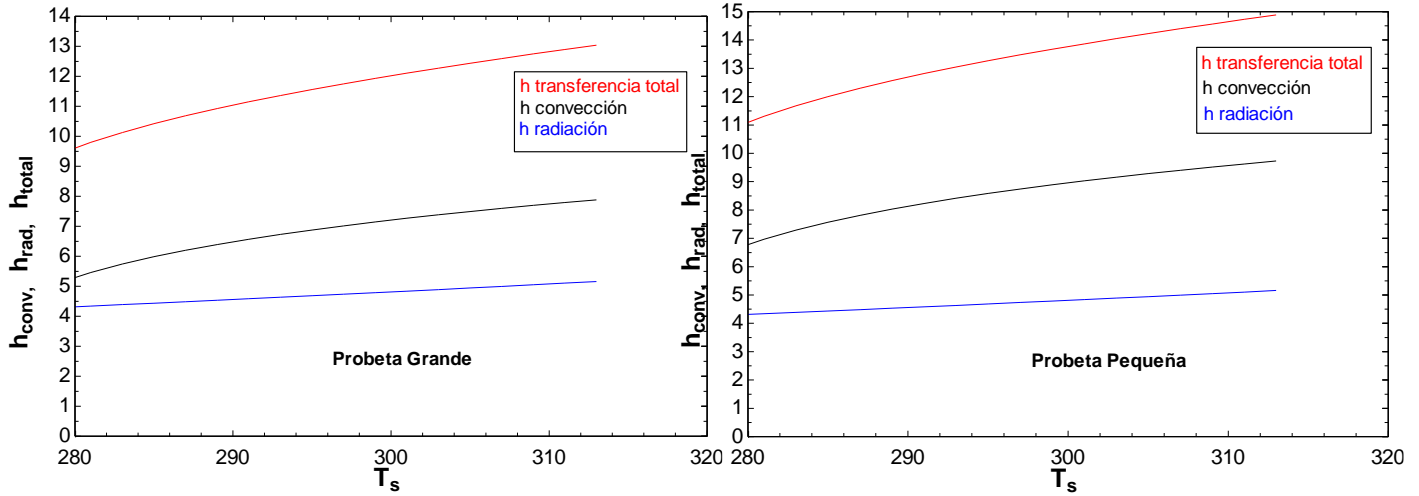


Figura 3.1. Evolución de los coeficientes de transferencia con la temperatura superficial

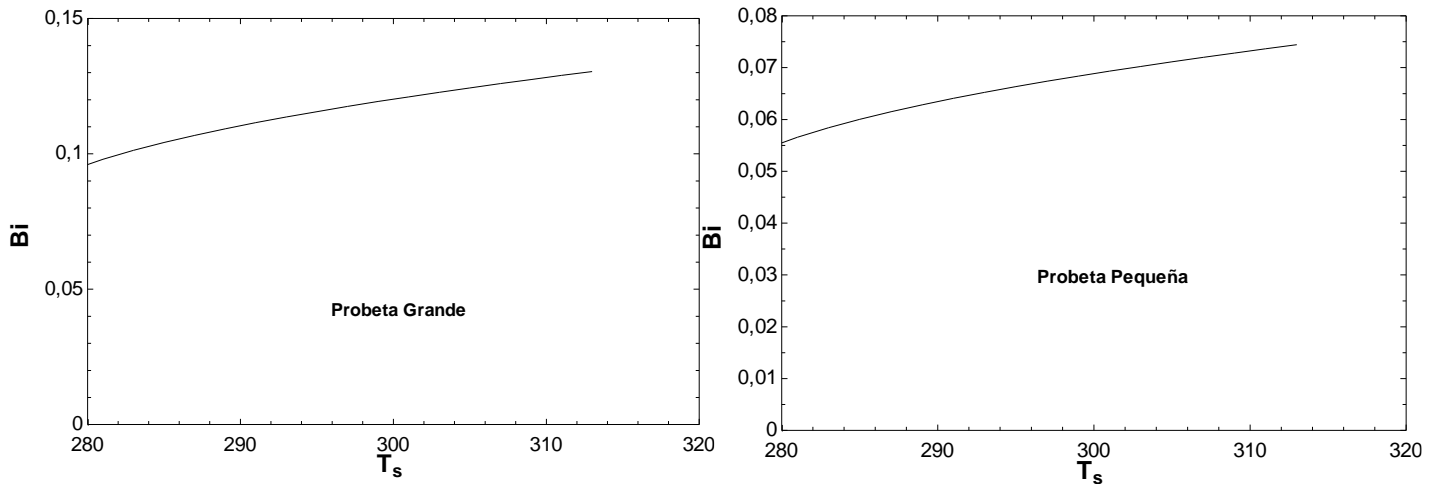


Figura 3.2. Evolución del número de Biot con la temperatura superficial

A la vista de los resultados obtenidos para la evolución de los coeficientes de transferencia se puede observar que el coeficiente de convección, es levemente mayor para probetas pequeñas que para las probetas grandes.

Aunque como la relación de radios entre tamaños de probeta es mayor que la diferencia entre los coeficientes de transferencia de calor, el número de Biot es notablemente menor en las probetas pequeñas (ver ec. 2.1), si se toma como longitud característica el radio de la probeta.

Por lo que se puede concluir que para probetas pequeñas la condición de sistema de capacidad se cumple, en cambio para probetas grandes no es así.

El siguiente paso es entonces modelizar la probeta apantallada, para lo que se va a suponer que la probeta está cubierta de papel de aluminio que se estimará con una emisividad de 0.05:

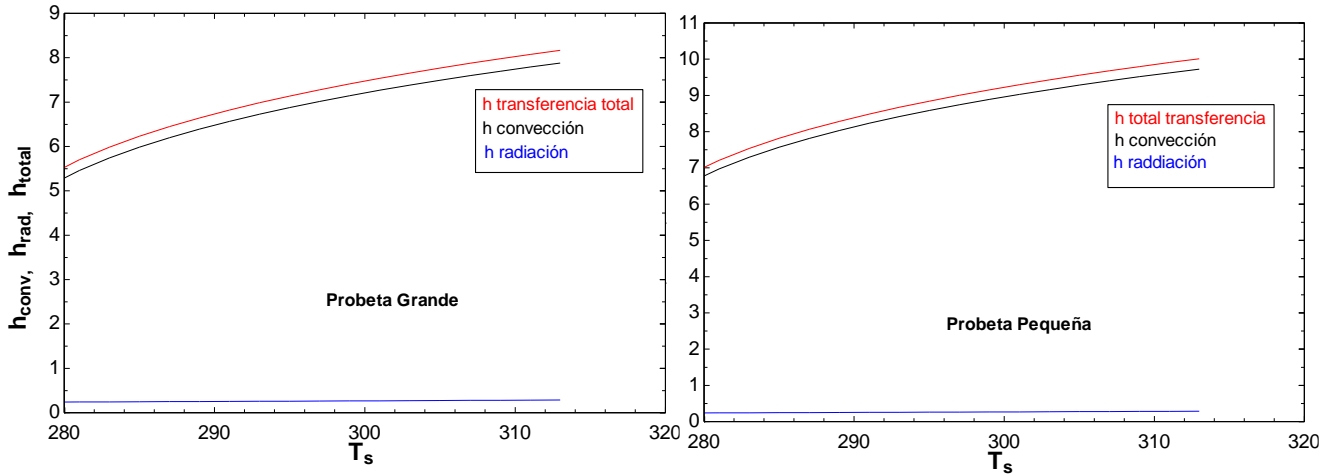


Figura 3.3 Evolución de los coeficientes de transferencia con la temperatura superficial para probetas apantalladas

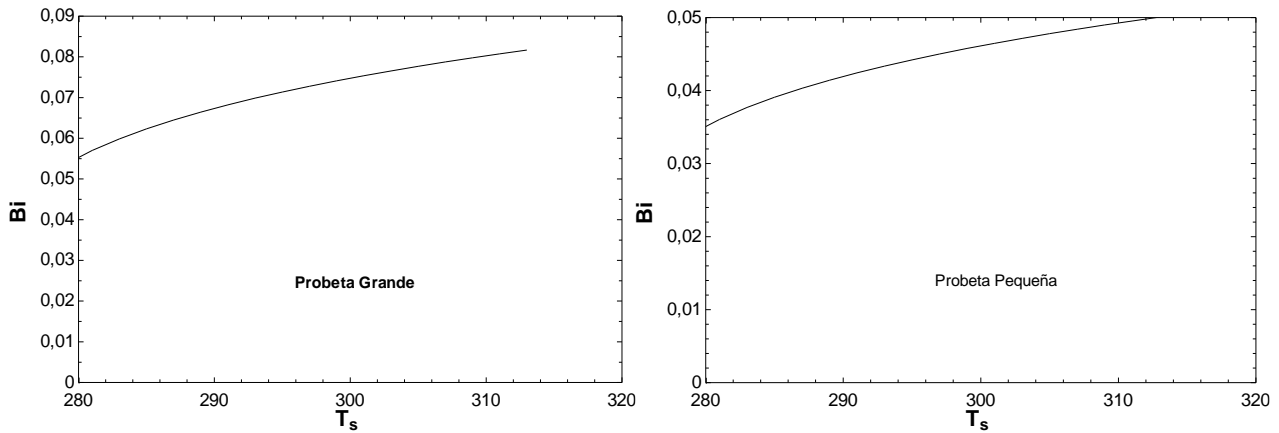


Figura 3.4. Evolución del número de Biot con la temperatura superficial para probetas apantalladas

Como se puede observar el coeficiente equivalente de transferencia de calor por radiación queda reducido prácticamente a cero lo que reduce notablemente el coeficiente total de transferencia de calor y por tanto el número de Biot. Con esta mejora se conserva en todo el rango de temperatura la condición de sistema de capacidad.

4. Análisis de sensibilidad de resultados a los posibles parámetros y variables de influencia

En este apartado se comprueba la influencia en el resultado, y en la incertidumbre asociada con el resultado, de varios parámetros y variables.

4.1. Velocidad de variación de temperatura

Las medidas, en DSC o en T-history, siempre son dinámicas, es decir, fuera del equilibrio térmico. Para que la magnitud fuera termodinámicamente correcta se debería medir a velocidad cero, y eso evidentemente es imposible. Por ello la primera variable a analizar es la velocidad a la que varía la temperatura durante el ensayo.

Para los siguientes desarrollos se ha supuesto que el material es homogéneo (composición y estructura) -es decir, con propiedades equivalentes uniformes- por lo que se puede utilizar la ecuación habitual de transferencia de calor por conducción.

Existen dos principales razones por las que se debe tener en cuenta la variación de la velocidad de cambio de temperatura en función del tiempo: por un lado está la curva de descarga térmica relacionada con la masa térmica de la probeta a ensayar y por otro el tiempo de respuesta de las sondas.

4.1.1 Curva de descarga de energía térmica

Mientras en la metodología DSC es frecuente utilizar velocidades de ensayo constantes, a lo largo de un experimento T-history la velocidad varía.

Así, en primera aproximación, se puede realizar una evaluación de la velocidad del ensayo utilizando la solución analítica de la evolución temporal de la temperatura para un sistema de capacidad sin cambio de fase (ver figura 4.1) donde se puede observar como se tienen diferentes velocidades durante el ensayo siendo ésta más elevada al principio.

Esta curva corresponde con la descarga de energía térmica definida en la ec. 4.2 la cual depende de la temperatura ambiente, la temperatura inicial de la probeta y la constante de tiempo. Esta constante como se puede apreciar en la ec 4.1 depende de la masa térmica multiplicada por el radio partido por dos veces el coeficiente de transferencia de calor (para un cilindro).

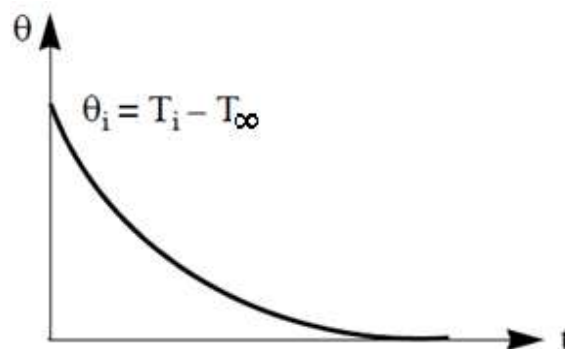


Figura 4.1 Evolución temporal de un sistema de capacidad [3]

$$\tau = \frac{c_p \rho r}{2h} \quad \text{ec. 4.1}$$

$$\theta = \theta_i e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{ec. 4.2}$$

Por otro lado si se realiza un balance de energía a la probeta se deduce que la velocidad de cambio de temperatura es:

$$\dot{T} = \frac{2h \cdot (T_{\infty} - T_p)}{c_{p,eq} \cdot \rho \cdot R} \quad \text{ec. 4.3}$$

Por lo que se puede ver que para evaluar esta velocidad se tiene que estudiar las dos variables que se pueden controlar al regular la velocidad de cambio de temperatura en este fenómeno, h y T_{∞} , para así poder concluir si realmente afectan al proceso de medida de la temperatura de la probeta.

Variación de la temperatura ambiente (T_{∞}):

Para evaluar el efecto de esta variable, se puede hacer uso de los resultados del estudio realizado por Mazo et al. (2015) donde se puede observar cómo evalúa el error a la hora de calcular $h(T)$ y c_p debido a la variación entre (T_0 - T_{∞}), donde establecen los siguientes números adimensionales para ver todas la posibles influencias en el error de medida para un material homogéneo equivalente:

Número adimensional	Rango de variación	Número adimensional	Rango de variación
$Bi_{ref} = \frac{h \cdot R}{\lambda_{ref}}$	[0-0,2] (0,05)	$Ste = \frac{c_{p,PCM} \cdot (T_{\infty} - T_m)}{h_m}$	[0,1-1] (0,3)
$C_{r,ref} = \frac{m_{ref} \cdot c_{p,ref}}{m_{ref} \cdot c_{p,ref} + m_t \cdot c_{p,t}}$	[0,5-0,9] (0,85)	$R_t/R_{c-r} = \frac{\lambda_t}{h \cdot e}$	[0-0,005] (0,003)
$Bi_{PCM} = \frac{h \cdot R}{\lambda_{PCM}}$	[0-0,2] (0,15)	$\theta_m = \frac{\Delta T_m}{2 \cdot (T_{\infty} - T_m)}$	[0,02-0,16] (0,08)
$C_{r,PCM} = \frac{m_{PCM} \cdot c_{p,PCM}}{m_{PCM} \cdot c_{p,PCM} + m_t \cdot c_{p,t}}$	[0,5-0,9] (0,7)	$\theta_e = \frac{T_{\infty} - T_m}{T_{\infty} - T_0}$	[0,3-0,7] (0,06)

Figura 4.2 Definición de las principales variables adimensionales asociadas al problema definido[4]

Se puede observar que T_{∞} aparece en el número de Stefan y en las relaciones de temperatura θ . A continuación se muestra unas graficas donde se evalúa la influencia de estos números adimensionales en el error:

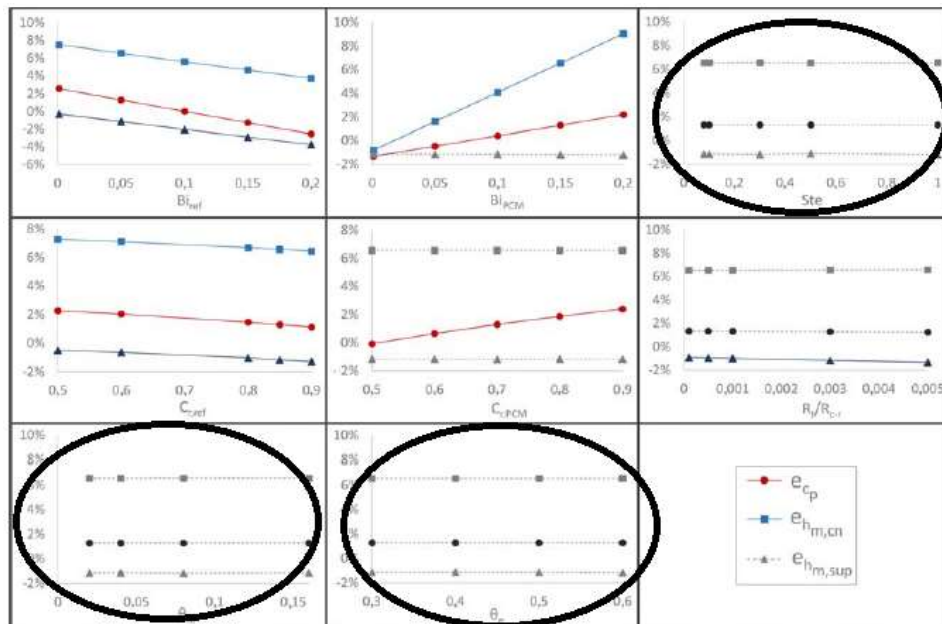


Figura 4.3 Análisis paramétrico: influencia de los números adimensionales en la desviación de las medidas de c_p y h_m . (cn: medida de la temperatura en el centro de la muestra; sur: medida sobre la superficie del tubo) [4]

Se puede ver que tanto en el número de Stefan como en los θ no se aprecia prácticamente variación, por lo que se puede decir que la alteración es despreciable.

Si se modifica T_{∞} el error $e_{\delta T_m}$ (variación de la temperatura del cambio de fase) se verá afectado, como se aprecia en la figura 4.4 el error baja si la diferencia entre ($T_{\infty} - T_m$) aumenta. A la vista de la figura 4.4 este error se puede de nuevo considerar despreciable.

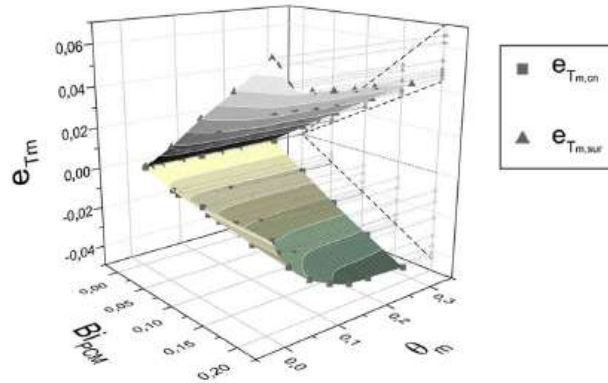


Fig. 4.4 Influencia, para un ensayo de fusión, del número de Biot y la temperatura adimensional en la desviación de la temperatura de cambio de fase (Superficie superior: temperatura medida sobre la superficie de la muestra; superficie inferior: temperatura medida en el centro de la muestra).

Como conclusión se puede decir que la variación de T_{∞} no produce prácticamente error, se puede considerar una influencia secundaria.

Coeficiente de convección:

Si se aumenta el coeficiente de convección se consigue que τ disminuya favoreciendo el proceso de enfriamiento o calentamiento (ver ec. 4.1). Este método es desaconsejable ya que al aumentar el coeficiente de convección, se aumenta igualmente Biot, lo que como se ha visto es perjudicial para el ensayo.

4.1.2 Tiempo de respuesta de las sondas

Una vez se ha analizado, desde el punto de vista teórico, que las variables controlables h y T_{∞} no afectan de forma notable a las desviaciones en la medida de la entalpía de cambio de fase y del calor específico, se pasa a evaluar el error que se produce debido al tiempo de respuesta de las sondas de temperatura. Para este estudio teórico se han realizado una serie de simplificaciones:

1. El tiempo de respuesta de las sondas es considerablemente más pequeño que el de las muestras ($T_{sonda} \ll T_{prob}$).
2. Las sondas se pueden modelizar como un sistema dinámico de primer orden.

De esta forma si se acepta la primera de las simplificaciones, se puede aproximar la evolución térmica del punto que mide la sonda como una función temporal con una tasa de variación constante (ec. 4.4). Por lo tanto, si dicha función se aplica sobre la sonda se obtiene la evolución temporal que muestra la ecuación 4.5.

$$T_{prob} = \dot{T} \cdot t \quad \text{ec. 4.4}$$

$$T_{med} = \dot{T} [t - \tau_{sonda} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{sonda}}})] \quad \text{ec. 4.5}$$

La evolución térmica del punto que mide la sonda, \dot{T} , se puede aproximar, si se aceptan las simplificaciones anteriormente propuestas mediante la siguiente ecuación (ec. 4.6).

$$\dot{T}(t) \approx \frac{T_{\infty} - T_{prob}}{\tau_{prob}} \quad \text{ec. 4.6}$$

En la figura 4.5 se puede observar un ejemplo de ambas evoluciones para el momento en que se colocaría la sonda sobre la probeta para comenzar a medir las temperaturas.

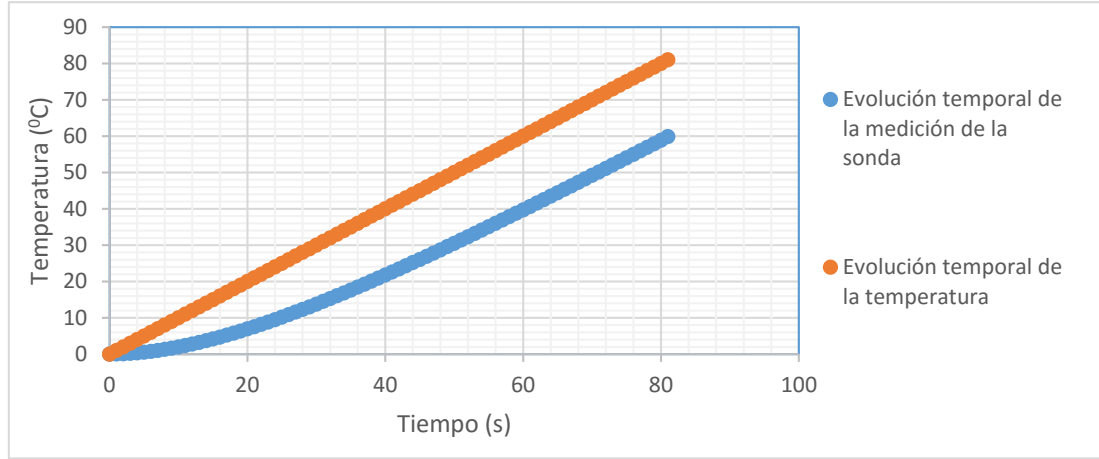


Figura 4.5 Ejemplo de error de medida de la sonda (línea azul) en el momento de colocarla y esperar a que se establezca la medición respecto a la temperatura de la probeta (línea naranja).

A continuación se va a cuantificar teóricamente este error para ver si es necesario tenerlo en cuenta. La diferencia de medida, δT_{med} , se define por tanto como:

$$\delta T_{med} = T_{prob} - T_{med} \quad \text{ec. 4.7}$$

$$\delta T_{med} = \frac{T_{\infty} - T_{prob}}{\tau_{muestra}} [\tau_{sonda} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{sonda}}})] \quad \text{ec. 4.8}$$

Cuando ha pasado un tiempo $t \geq 3 \cdot \tau_{sonda}$ se considera que la parte exponencial se hace cero luego queda:

$$\delta T_{med} = \Delta \dot{T}(\tau_{sonda}) = (T_{\infty} - T_{prob}) \frac{\tau_{sonda}}{\tau_{prob}} \quad \text{ec. 4.9}$$

Definiendo el error debido al desfase de la sonda como:

$$e_{\delta T_{med}} = \frac{T_{med} - T_{prob}}{T_{\infty} - T_{prob}} \quad \text{ec. 4.10}$$

$$e_{\delta T_{med}} = \frac{\tau_{sonda}}{\tau_{prob}} \quad \text{ec. 4.11}$$

Con el objetivo de cuantificar el efecto en las medidas del método, se aplican los balances 4.11 y 4.12 suponiendo que se sabe el valor exacto de la temperatura:

$$m_{ref} c_{p,ref} \frac{dT_{ref}}{dt} = hA(T_{\infty} - T_{ref}) \quad \text{ec. 4.11}$$

$$m_{prob} c_{p,p} \frac{dT_{prob}}{dt} = hA(T_{\infty} - T_{prob}) \quad \text{ec. 4.12}$$

Las ecuaciones 4.13 y 4.14 representan la formulación del balance si no se tuviera el valor exacto de la temperatura, es decir se añade el error en la medida.

$$m_{ref}c_{p,ref}\frac{d(T_{ref}+\delta T_{ref})}{dt}=hA(T_{\infty}-T_{ref}-\delta T_{ref}) \quad \text{ec. 4.13}$$

$$m_{prob}\hat{c}_{p,prob}\frac{d(T_{prob}+\delta T_{prob})}{dt}=\hat{h}A(T_{\infty}-T_{ref}-\delta T_{prob}) \quad \text{ec. 4.14}$$

Para comparar el flujo de calor en la probeta y la referencia se dividen las ecuaciones 4.11 y 4.12 entre sí así como las 4.13 y la 4.14, aplicando que: $\frac{d(\delta T_{prob})}{dt} \simeq 0$ y $\frac{d(\delta T_{ref})}{dt} \simeq 0$ queda entonces:

Para el balance de energía exacto:

$$\frac{m_{prob}c_{p,prob}\frac{dT_{prob}}{dt}}{m_{ref}c_{p,ref}\frac{dT_{ref}}{dt}}=\frac{T_{\infty}-T_{prob}}{T_{\infty}-T_{ref}} \quad \text{ec. 4.15}$$

Para el balance de energía incluyendo el error de medida de la temperatura:

$$\frac{m_{prob}\hat{c}_{p,prob}\frac{dT_{prob}}{dt}}{m_{ref}c_{p,ref}\frac{dT_{ref}}{dt}}=\frac{T_{\infty}-T_{prob}-\delta T_{prob}}{T_{\infty}-T_{ref}-\delta T_{ref}} \quad \text{ec. 4.16}$$

Seguidamente se dividen para compararlas entre sí:

$$\frac{\hat{c}_{p,prob}}{c_{p,p}}=\frac{(T_{\infty}-T_{prob}-\delta T_{prob})}{(T_{\infty}-T_p)}\frac{(T_{\infty}-T_{ref})}{(T_{\infty}-T_{ref}-\delta T_{ref})} \quad \text{ec. 4.17}$$

$$\frac{c_{p,prob}(1+e_{cp})}{c_{p,prob}}=(1-\frac{\delta T_{prob}}{T_{\infty}-T_{prob}})(\frac{1}{1-\frac{\delta T_{ref}}{T_{\infty}-T_{ref}}}) \quad \text{ec. 4.18}$$

Se sustituye la ecuación 4.9 donde se define δT_{med} en la ecuación anterior:

$$\frac{\delta T_{prob}}{T_{\infty}-T_{prob}}=\frac{(T_{\infty}-T_{prob})}{(T_{\infty}-T_{prob})}\frac{\tau_{sonda}}{\tau_{prob}} \quad \text{ec. 4.19}$$

Obteniéndose tras sustituir y operar:

$$1+e_{cp}=\frac{1-\frac{\tau_{r,sonda}}{\tau_{r,prob}}}{1-\frac{\tau_{r,sonda}}{\tau_{r,ref}}} \quad \text{ec. 4.20}$$

Finalmente aplicando la aproximación del desarrollo de Taylor se obtiene:

$$1+e_{cp}=1-\frac{\tau_{r,sonda}}{\tau_{r,p}}+\frac{\tau_{r,sonda}}{\tau_{r,ref}} \quad \text{ec. 4.21}$$

Finalmente el error a la hora de calcular el calor específico queda como:

$$e_{cp}=\tau_{r,sonda}(-\frac{1}{\tau_{r,prob}}+\frac{1}{\tau_{r,ref}}) \quad \text{ec. 4.22}$$

Se ha realizado un ensayo (ver anexo VII.2.1) para obtener el tiempo de respuesta de las sondas de elemento de Platino RTD, serie F2020 [24] más el cable Pt 100 de extensión de RTD de la empresa Omega Engineering Limited [1], para con este dato poder calcular el error que producen.

Observando las gráficas de evolución de temperatura en función del tiempo de la referencia y la probeta con PCM (ver anexo VII), se puede extraer que el momento en el cual tienen evoluciones más alejadas entre sí, es en el proceso de cambio de fase. Por lo que se puede decir que ésta la peor situación hipotética donde:

- 1) $t_{r,PCM} = \infty$ (momento de cambio de fase por lo que la evolución de la temperatura se hace prácticamente horizontal).
- 2) $t_{r,sonda} = 65s$ obtenido experimentalmente (para más detalles ver anexo VII apartado 2.1),
- 3) $t_{r,p} = 2000s$ (ver figura 4.6) se introduce en la ecuación 4.22 y se obtiene:

$$e_{cp} = 65 \left(0 + \frac{1}{2000} \right) \cdot 100 = 3,25\%$$

Un error cercano al 3%, si se encuentra en un rango de entre 10-40 grados centígrados.

De esta forma, se puede concluir que la mejor forma de suprimir este error es encontrar un material de referencia cuya curva de carga-descarga térmica sea lo más parecida posible al de la probeta con PCM.

4.2 Cambiar el porcentaje PCM

La intención es llegar a hacer probetas con un 25% de PCM. Sin duda un aumento del porcentaje de PCM en peso por probeta aumentaría la capacidad de almacenamiento de energía térmica, por lo que se podría ver el efecto del PCM notablemente aumentado.

Pero como desventaja es necesario señalar que la conductividad térmica del PCM utilizado (Rubitherm GR27) es menor que la del mortero por lo que el Biot sube. Al haberse hecho los cálculos con 25% de PCM se puede asegurar la que la condición del número de Biot se cumple.

4.3 Influencia de la referencia

El estudio de este factor deriva de que la referencia y la probeta son de diferente material luego tienen diferente estructura interna y por tanto diferentes propiedades termofísicas como la conductividad térmica y el calor específico, además de diferente densidad.

Como se observa en la figura 4.1, la curva de carga-escarga puede verse alterada como se ve en la ecuación 4.1 por calor específico y la densidad del material.

En la ec. 4.22 se ve que si la diferencia entre la curva de carga-descarga de la probeta con PCM y la referencia es muy pronunciada puede verse afectado el ensayo ya que el error debido a esta diferencia aumenta cuanto mayor sea la diferencia entre estas curvas, por lo que hay que buscar referencias con propiedad parecidas a las de las probetas. Siempre suponiendo un mismo coeficiente de transferencia global para la probeta y la referencia así como la geometría.

Un dato importante a tener en cuenta es la dependencia del número de Biot con la conductividad térmica (λ) ver ec. 2.1, si baja λ Biot sube, lo interesante por tanto es buscar:

- 1) Referencias cuya curva de carga-descarga térmica sea parecida a la del mortero con PCM
- 2) Referencia con conductividad térmica que sea lo suficientemente alta para que con la geometría de la probeta respete la condición de sistema de capacidad $Bi < 0,1$.

Con este fin se ha elegido el vidrio, que como se puede observar en la siguiente figura ejemplo, para una probeta de mezcla mortero y PCM, las curvas de descarga de energía térmica son prácticamente semejantes.

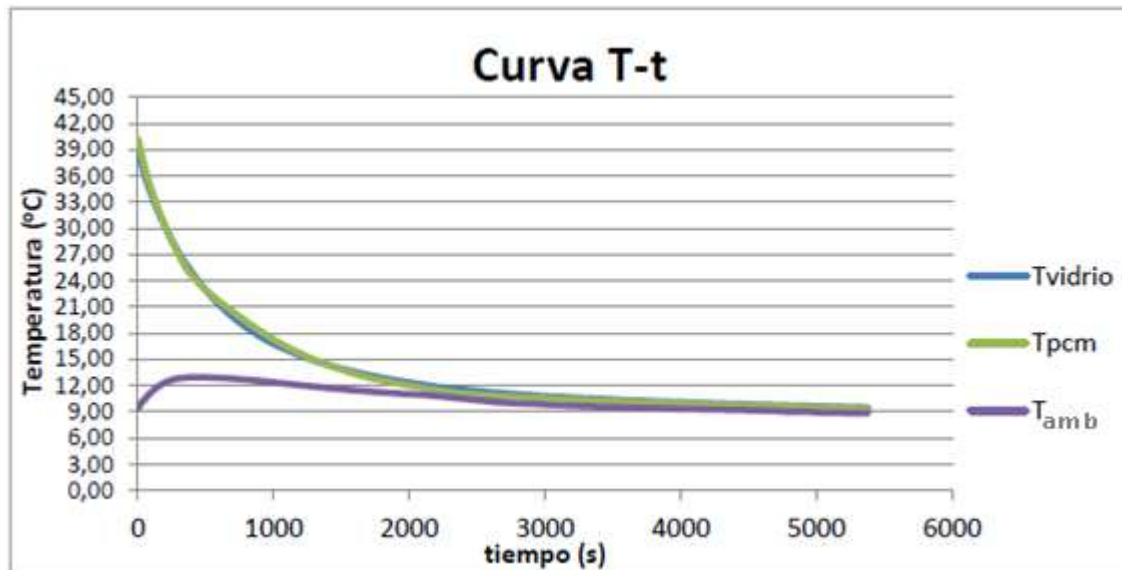


Figura 4.6 Evolución temporal de la temperatura en función del tiempo para una probeta con 10% de PCM y una referencia de vidrio [1]

4.4 Influencia del tamaño de probeta

Al aumentar el tamaño de la probeta el número de Biot aumenta también (ver ec. 2.1), lo que produce un efecto negativo ya que como se vio en el punto 3, este aumento puede llegar a hacer que el número de Biot supere la restricción de $Bi < 0,1$ por lo que el sistema dejaría de ser un sistema de capacidad.

Por eso las probetas grandes necesitan un apantallamiento lo que aumenta la dificultad de los ensayos. Tras varios intentos se vio que era muy complicado apantallar la probeta sin generar arrugas en el papel de aluminio que se pretendía usar como apantallamiento.

Estas arrugas harían que los coeficientes de transferencia dejarasen de ser igual entre la probeta y la referencia, por lo que se generarían errores al utilizar la metodología T-history. Por esta razón se ha optado por ensayar solo con las probetas pequeñas.

4.5 Gradientes de temperatura en el cuerpo de la probeta (análisis multidimensional producto)

Otro factor importante es la posible aparición de gradientes de temperatura en el cuerpo de la probeta. Ya se ha visto que la condición necesaria para realizar estos ensayos es que el número de Biot $< 0,1$, lo que implica que el sistema es teóricamente de capacidad en R, es decir, que todos los puntos de las secciones cambian de temperatura al mismo ritmo. Lo que no significa que no puedan aparecer gradientes a lo largo del eje de la probeta.

Se ha decidido estudiar este efecto en las probetas para cuantificar la influencia de la transferencia de calor en la dirección axial en la dinámica general de la probeta. Para evaluar este factor se ha realizado, en las probetas pequeñas ($D=16\text{mm}$ y $L=180\text{mm}$), un análisis de la solución analítica del sistema, para poder estimar hasta qué punto están estos gradientes presentes.

Se ha resuelto el problema para un cilindro finito intersectando la solución unidimensional de placa pared infinita y la solución unidimensional para un cilindro infinito, convirtiéndose en un problema bidimensional:

La ecuación de difusión de calor para este caso es:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{ec. 4.23}$$

Si aplicamos las condiciones de: forma simétrica con contornos convectivos y adimensionalizamos el problema queda que la solución es:

$$\theta^* = \frac{\theta}{\theta_i} = \frac{T - T_\infty}{T_i - T_\infty} \quad \text{ec. 4.24}$$

$$\frac{\theta(r, x, t)}{\theta_i} = \left(\frac{\theta(r, t)}{\theta_i} \right)_{cil} \cdot \left(\frac{\theta(x, t)}{\theta_i} \right)_{pp} \quad \text{ec. 4.25}$$

$$\theta^* = \theta_{cil}^* \cdot \theta_{pp}^* \quad \text{ec. 4.26}$$

$$\frac{T_{sol}(r, x, t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} = \frac{T_{cil}(r, t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} \cdot \frac{T_{pp}(x, t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} \quad \text{ec. 4.27}$$

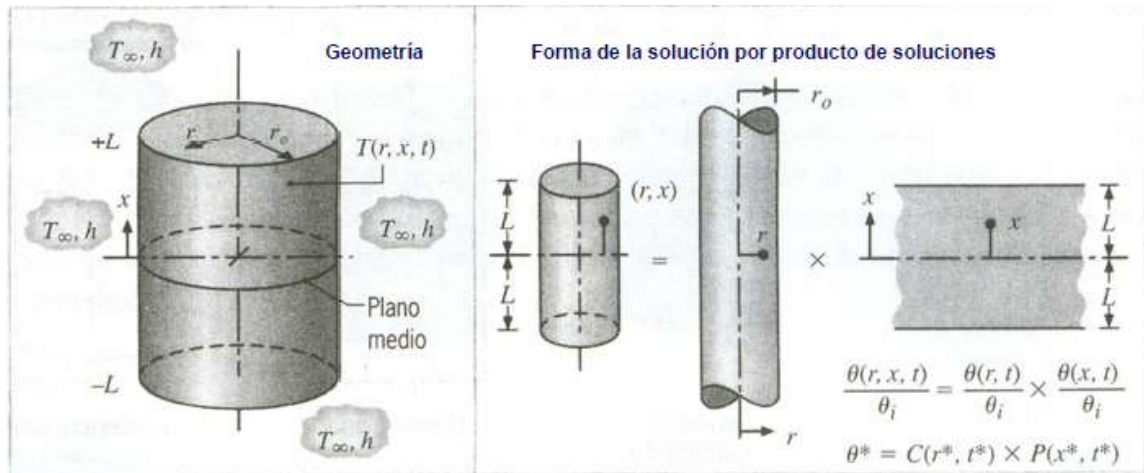


Figura 4.7 Esquema de las geometrías y las variables pertenecientes a cada una [11]

En el anexo VIII. se puede ver en detalle la formulación al completo, el código EES y las gráficas de la evolución para cada punto y cada geometría.

A continuación se ha elaborado una gráfica donde se expone la solución de las evoluciones de temperatura de diferentes puntos:

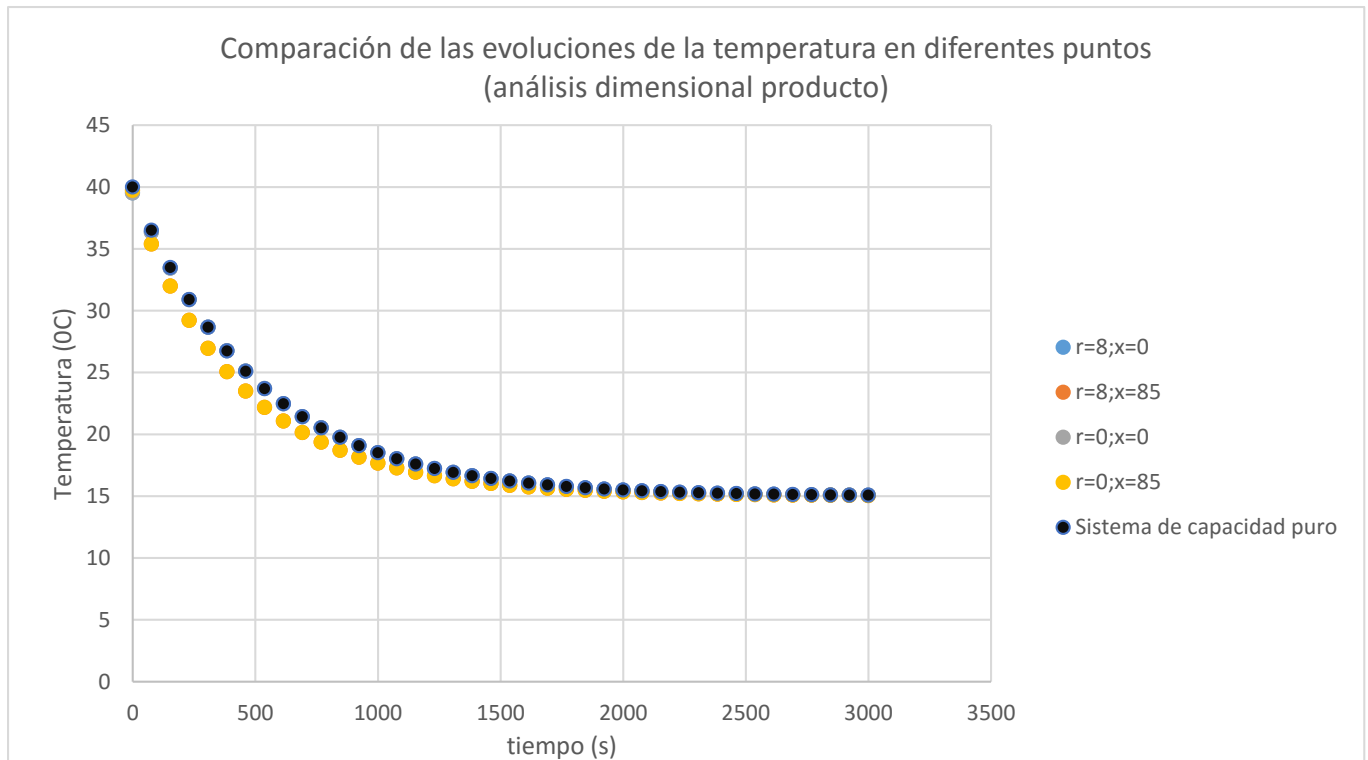


Figura 4.8 Comparación de las evoluciones de la temperatura en diferentes puntos
(análisis dimensional producto)

A la vista de los resultados se pueden extraer estas conclusiones:

- 1) Al comparar el sistema de capacidad puro con la dinámica de la sección central se puede observar que la diferencia es nula.
- 2) La evolución de la temperatura de $r=8;x=0$ y $r=0;x=0$ es igual entre sí, así como la de $r=8;x=85$ y $r=0;x=85$ por lo que teóricamente se puede decir que no existe gradiente de temperatura en r .
- 3) Sin embargo sí que se producen una alteración en la evolución de la temperatura cuando la estudiamos a un mismo r pero distinto x . Pudiéndose ver como en el borde ($x=85$ mm) la curva cae con mayor velocidad produciéndose hasta una diferencia de 1°C . Ésto se denomina como efecto borde. Este efecto se estudia empíricamente en el siguiente punto de este trabajo.

4.6 Medida de temperatura sobre la superficie de las probetas (circuito de resistencias térmicas en los puntos de medida)

Al medir en la superficie se introducen una serie de problemáticas:

- 1) Se debe evitar que la temperatura del entorno influya en la medida.
- 2) No debe producirse una perturbación en la muestra donde se mide.

Se va realizar un estudio teórico de estos puntos de medida para ver cómo deben prepararse de tal manera que se eviten las perturbaciones en su mayor medida. La temperatura se mide con ayuda de una serie de sondas (de elemento de Platino RTD,

serie F2020 [24] más el cable Pt 100 de extensión de RTD de la empresa Omega Engineering Limited [1]), situadas en la superficie de la probeta.

Éstas estarán aisladas para conseguir que la temperatura medida este lo menos posible alterada por el ambiente de tal manera que se tiene el siguiente circuito de resistencias térmicas:

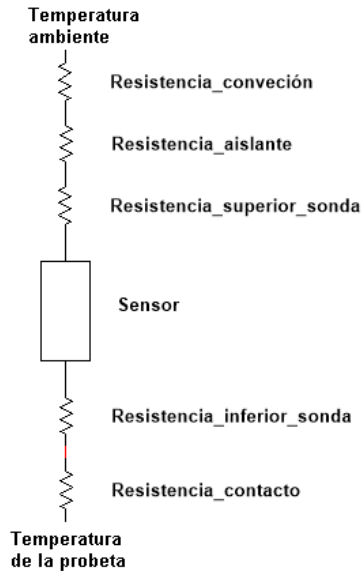


Figura 4.9 Circuito de resistencias real

Si se supone que la resistencia de contacto es 0 ya que se prepara la superficie con una silicona de contacto térmico que favorece la transferencia de calor. La resistencia de conducción de la sonda se puede despreciar también, ya que el espesor de la sonda es muy pequeño, queda el siguiente circuito de resistencias térmicas:

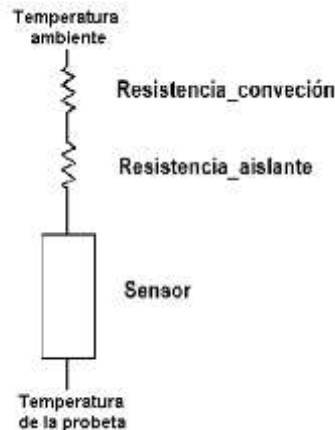


Figura 4.10 Circuito de resistencias simplificado

Se puede ver por tanto que el coeficiente de transferencia se puede reducir aumentando el espesor del aislante. Esto será de utilidad a la hora de mejorar el ensayo ya que al disminuir U_{eq} se disminuye también el número de Biot.

$$R_{cond} = \frac{e_{aisl}}{\lambda A_c} \quad 4.28$$

$$U_{eq} = \frac{1}{R_{conv-rad} + R_{cond}} \quad 4.29$$

$$Bi = \frac{U_{eq}L}{\lambda} \quad 4.30$$

De este modo, para evitar la influencia del nivel térmico del ambiente en la medida de la temperatura, se ha aislado su superficie expuesta. No obstante, con el objetivo de no perturbar la transferencia de calor en la muestra, se ha utilizado un tamaño reducido para el aislante (espesor: 3 - 6 mm; superficie 15mm x 15mm)

5. Ensayos

5.1 Preparación de los ensayos

En esta sección se tratarán las fases que se han seguido para la realización de los ensayos:

5.1.1 Elaboración de las probetas

En primer lugar se necesita fabricar las probetas, para lo que se han diseñado unos moldes con ayuda del Solid Edge (ver figura 5.1), se han llevado los planos a un taller con un centro de mecanizado y se han fabricado. Para ver detenidamente este proceso consultar el anexo III, donde se detalla el proceso de diseño de los moldes.

Una vez se han elaborado los moldes (ver figura 5.1) se pasa a llevar a cabo la mezcla de mortero a la que se le añade el porcentaje en peso de PCM. Los cálculos se han realizado para que un 25% en peso por probeta sea PCM, ese sería el porcentaje al que se quiere llegar.

El material de cambio de fase empleado es el Rubitherm GR27 disponible en el “Laboratorio de Determinación de Propiedades Termofísicas” de la Universidad de Zaragoza.

Propiedad	Valor
Densidad (kg/l)	0,75
Temperatura de cambio de fase (°C)	28
Conductividad térmica (W/(m·K))	0,2
Calor específico (kJ/kg·K)	1,5
Capacidad de almacenamiento térmico entre 19°C y 34°C (kJ/kg)	72

Tabla 1.1 Propiedades del PCM Rubitherm GR27 [23]

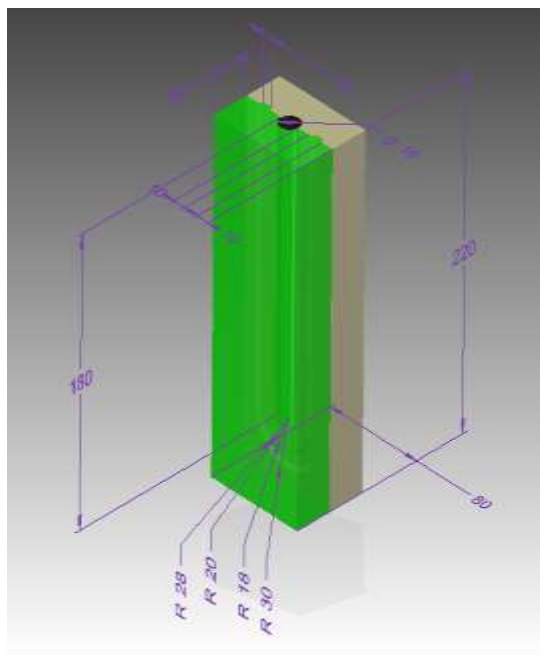


Figura 5.1 Izq: Diseño del molde en Solid Edge; Dcha: molde fabricado

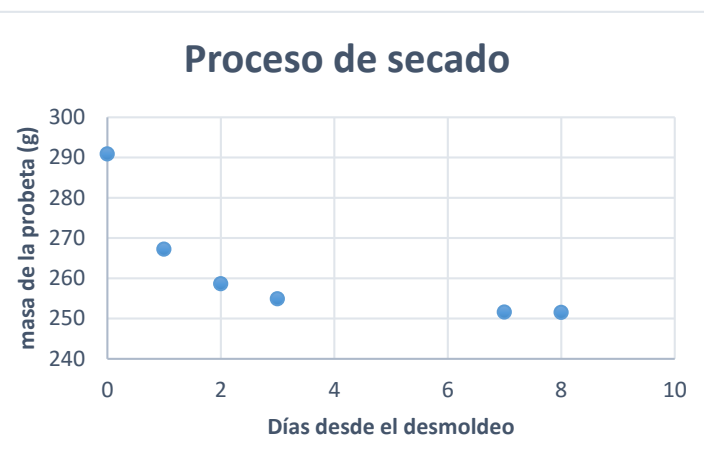


Figura 5.2 Izq: Proceso de desmoldeo Dcha: Gráfica del proceso de secado

La condición aplicada para determinar la composición de los distintos morteros con PCM granulado es la de mantener una dosificación de cemento igual en todos los casos (expresada en kg de cemento por metro cúbico de mortero). Esto supone una modificación con respecto a la formulación propuesta en Haurie et al. (2014)[19]. Como la densidad del compuesto baja al añadir el granulado, si se quiere mantener constante el dicho valor de dosificación, es necesario aumentar la proporción másica de cemento en la mezcla.

Se ha decidido probar con una dosificación de 350 kg/m^3 (kg de cemento partido para m^3 de probeta). Ésta nunca debe ser inferior a este valor según se especifica en la norma francesa de composición para cementos NF EN 197-1 [8], así como en la EHE 08 [9]. Valor que además se utiliza habitualmente. En el punto 2.1 del anexo III de este proyecto se explica de manera resumida el proceso de elaboración de las probetas.

Una vez se ha extraído las probetas (ver figura 5.2) se ha llevado un seguimiento del proceso de secado de éstas controlando el peso, se puede ver esta evolución nuevamente en la figura 5.2. Atendiendo a los resultados es posible ver que pasada una semana la pérdida de masa se hace prácticamente cero esto es debido a que la probeta ha perdido presumiblemente gran parte de la humedad.

5.1.3 Descripción del método de ensayo:

Aunque en los diferentes ensayos habrá ciertos elementos que irán variando, hay ciertos factores que se darán en todos ellos:

- 1) Se tendrá una probeta de mortero mezclada con PCM y una referencia de vidrio.
- 2) Ambas estarán monitorizadas a través de una o varias sondas Pt-100.
- 3) A su vez tanto la nevera como el horno, que se usan como cámara climática para controlar las condiciones del ambiente en el que se realiza el ensayo, dispondrán de otra sonda que medirá en todo momento las variaciones de la temperatura ambiente.

Serán todas estas señales las que se registren para su posterior análisis.

Es importante recalcar que el aire tanto dentro del horno como de la nevera tendrá gradientes de temperatura, para evitar que estos gradientes afecten a las probetas, éstas se han colocado en la parte central de la nevera u horno, alejadas de las paredes donde presumiblemente los gradientes serán más pronunciados [25].

Así como situadas de manera horizontal (ver figura 5.3) ya que así evitamos los gradientes verticales debidos a la densidad del aire.

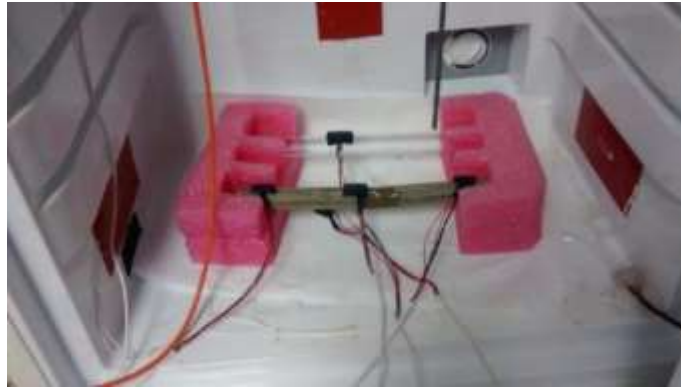


Figura 5.3 Colocación de las probetas

Con el fin de hacer los ensayos de la manera más sistemática se ha creado un orden de ensayo:

- 1) Se fijan los factores que se desean evaluar en cada ensayo es decir se querrá llegar a conseguir una serie de objetivos por cada uno de ensayo realizado. Será en esta fase donde se elige el tipo de material de referencia la cantidad de porcentaje de PCM, velocidad de cambio de temperatura, tiempo de captación de datos, etc.
- 2) Se analiza la forma más eficaz de llevar a cabo cada ensayo de manera que ocupe el menor tiempo y se altere lo mínimo posible las mediciones con factores externos.
- 3) Se lleva a cabo el ensayo, anotando toda anomalía que pueda suceder durante éste.

Para asegurar todo este proceso se ha creado una plantilla de ensayo, ver anexo IV, donde se sintetizan todos los datos necesarios y todos los pasos descritos.

En el anexo VI se puede encontrar el tratamiento a los datos, obtenidos tras los ensayos (curvas T-t), para la determinación de las curvas h-T y c_p -T.

5.2 Evolución del ensayo

En este punto se ha resumido la evolución del ensayo teniendo solo en cuenta los objetivos y resultados más importantes que se han ido extrayendo.

En el anexo VII se puede ver con más detalle los ensayos (realización, anomalías, observaciones de cada uno, etc.) cuyos resultados fueron interesantes para mejorar el método o reducir los errores en las curvas obtenidas. Así como una tabla resumen (ver punto 1.6 del anexo VII) donde se exponen las características más importantes de cada uno de los ensayos.

5.2.1 Discrepancia entre la curva teórica y la empírica

Tras la realización de los primeros ensayos se vio que la curva extraída empíricamente no entraba dentro de los rangos establecidos por Mazo [4] (a través de una caracterización para la curva h-T, ec. 5.1) para la temperatura de cambio de fase así como para la entalpía de cambio de fase (ver figura 5.4).

En la caracterización realizada por Mazo introduce tanto del material granulado (GR27, Rubitherm), como el mortero ($c_p=880 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$), pudiéndose estimar la entalpía del material compuesto mediante la siguiente ecuación:

$$h_{\text{mortero-PCM}}(T) = h_{\text{mortero-PCM}}(T_0) + (1 - x_{\text{pcm}}) \cdot c_{p,\text{mortero}}(T - T_0) + x_{\text{PCM}} \cdot h_{\text{GR27}}(T) \quad \text{ec 5.1}$$

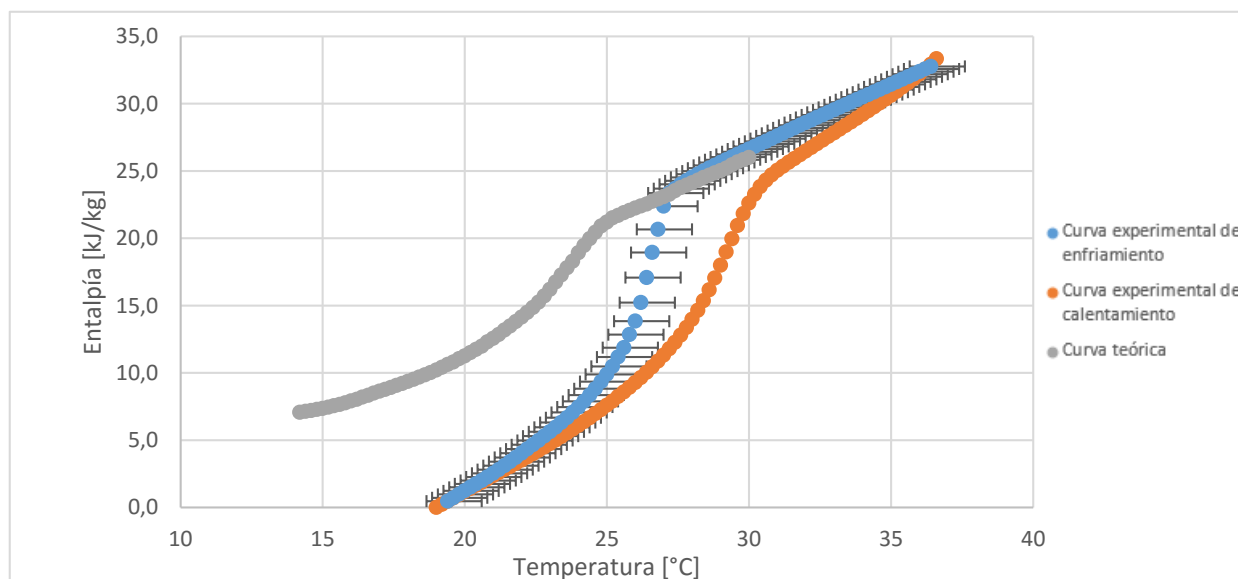


Figura 5.4 Evolución de la entalpía en función de la temperatura para la instalación y montaje con un 25% de PCM en masa por probeta.

A la vista de los resultados obtenidos se decidió buscar las posibles fuentes de error (ver figura 5.5) y se diseñaron diferentes ensayos para poder ir descartándolas.

Posibles fuentes de error:

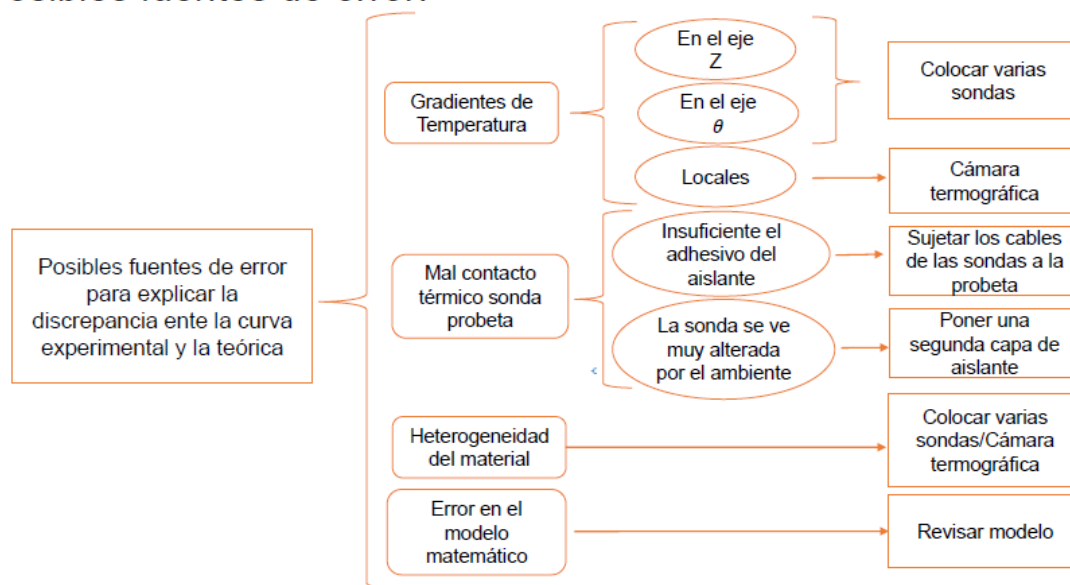


Figura 5.5 Esquema de las posibles fuentes de error

5.2.2 Descubrimiento de gradientes de temperaturas

Tras haber realizado diferentes mejoras de los ensayos para ir eliminando posibles errores como: excesiva influencia del ambiente en las mediciones de las sondas superficiales, asegurar el contacto térmico o mejorar el soporte para evitar pequeñas variaciones en el coeficiente de transferencia de calor en los extremos (ensayos del 2 al 5 del anexo VII).

Se pudo observar gradientes de temperatura longitudinales (a lo largo del eje z de la probeta) mayores que los estimados por el análisis dimensional producto. Se pudieron observar gracias a que se colocaron varios puntos de medida a lo largo de la probeta (ver figura 5.6).

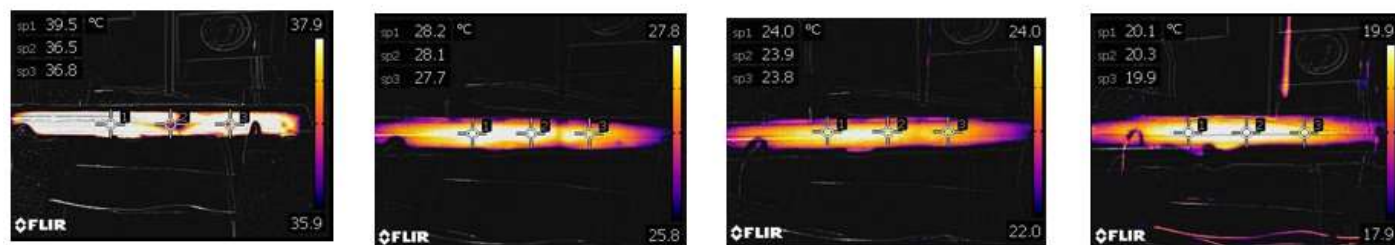


Figura 5.6 Montaje del ensayo con el soporte mejorado sujeción de las sondas y varios puntos de medida

Para terminar de confirmar la existencia de dichos gradientes y comprobar la existencia de gradientes puntuales se decidió realizar un estudio termográfico de la probeta con ayuda de una cámara termográfica modelo FLIR EXX series cuyo resultado se puede ver en la figura 5.7:

Resultados del ensayo T-history para probetas de mortero con PCM, fotografiando con ayuda de una cámara termográfica la evolución de la temperatura en el interior de la probeta en función del tiempo, representando diferencias de temperatura de dos grados. ($T^* = 20^\circ\text{C}$; $T_0 = 40^\circ$)

Enfocando la probeta en su totalidad (observar gradientes en el eje z):



Enfocando la parte central (observar gradientes puntuales y en el eje θ):

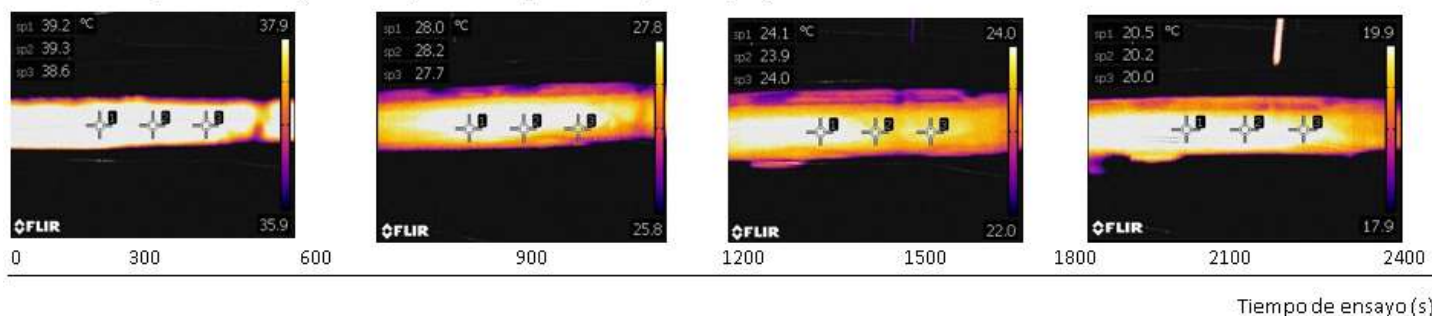


Figura 5.7 Estudio termográfico de la evolución de la temperatura de una probeta de mortero con PCM

A la vista de los resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) En el eje r no se aprecian gradientes de temperatura.
- 2) En el eje z en cambio se puede observar el efecto borde, conforme va avanzando en el tiempo el ensayo se hace más patente.

- 3) No se aprecian diferencias puntuales de temperatura en la matriz de la probeta, las diferencias de color que se aprecian en el cuerpo de la probeta son debidas a la cinta de color negro que se usó para homogeneizar la superficie de la probeta fotografiada.

5.2.3 Resultados tras aislar las probetas

Como última mejora se decidió aislar completamente la probeta y la referencia con cinta de caucho celular (conductividad térmica $\lambda = 0.03 \text{ W/mK}$ y espesor $e = 3 \text{ mm}$) lo que conllevaría a dos mejoras:

- 1) Disminuir el coeficiente de transferencia de calor (ver ec 5.2 y 5.3), por tanto el número de Biot y por ende el error relacionado con este número adimensional.

$$U_{eq} = \frac{1}{r_{int} 2\pi (R_{cond} + R_{conv-rad})} \quad \text{ec. 5.2}$$

$$Bi = \frac{U_{eq} r}{\lambda} \quad \text{ec. 5.3}$$

Se ha calculado primero la evolución del Biot en función del tiempo obteniéndose:

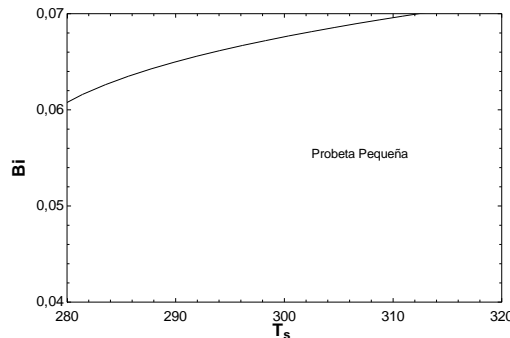


Figura 5.8 Evolución del número de Biot con la temperatura superficial para probetas aisladas

Se puede observar cómo teóricamente se conserva la condición de sistema de capacidad.

- 2) Además se ralentiza la curva de descarga de energía térmica dificultando por tanto la creación de gradientes de temperatura.

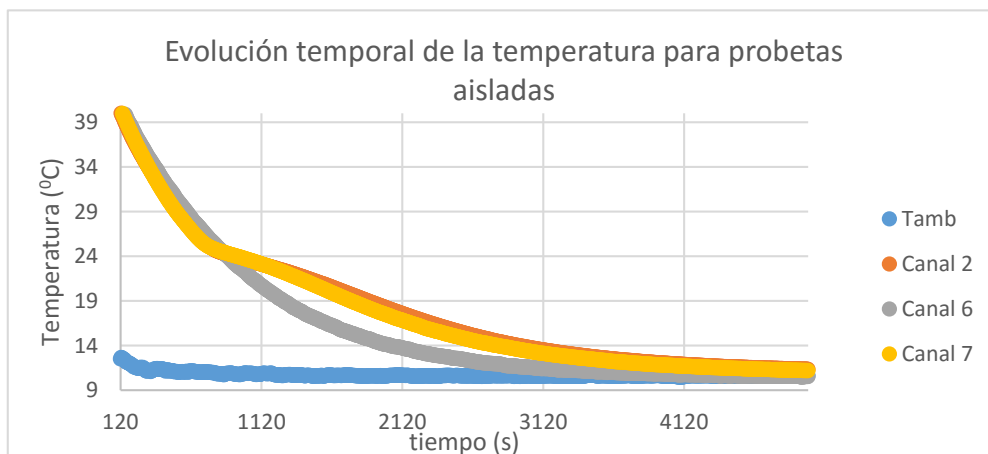


Figura 5.9 curva T-t para probetas aisladas

Se puede ver como efectivamente los canales 2 y 7, que son los correspondientes a las sondas que miden la temperatura en diferentes puntos de la probeta, en el centro y en uno de los extremos respectivamente, captan curvas T-t semejantes lo que indicaría que efecto de los gradientes de temperatura se han visto reducido.

Por último se determinó la curva h-T con los resultados obtenidos de la evolución temporal de la temperatura (T-t), por el canal 2, con el fin de comparar la curva determinada empíricamente con la teórica y observar si los errores se habían visto reducidos con respecto a la curva h-T obtenida tras el primer ensayo.

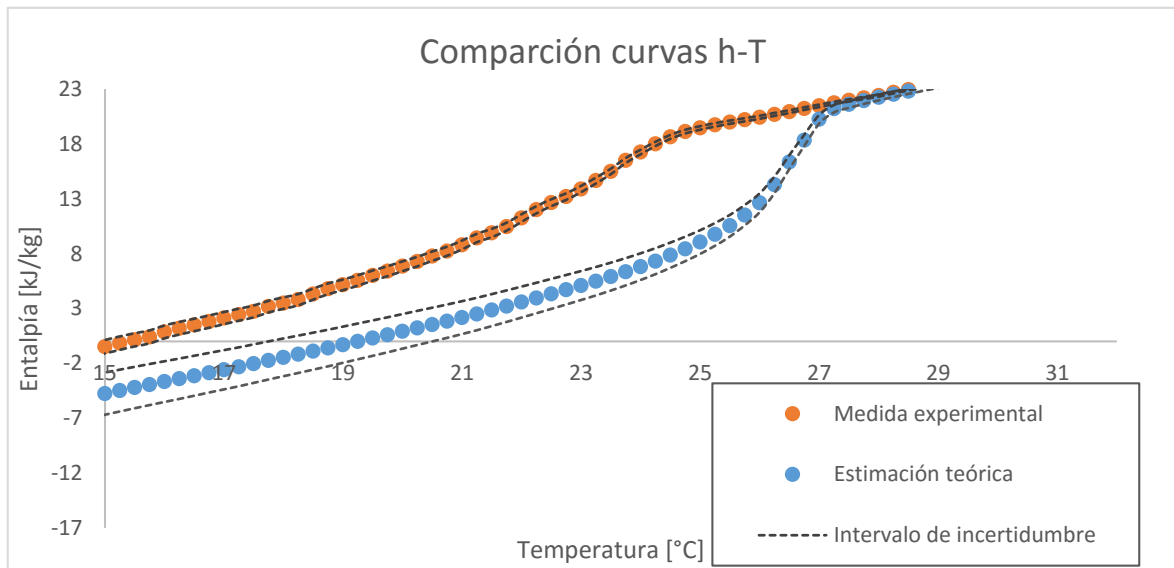


Figura 5.10 Curva h-T para probetas aisladas

Atendiendo a la comparación de las curvas h-T (teórica con la experimental) se puede ver como tienen dinámicas aparentemente parecidas. Pero la diferencia de los valores de las temperaturas de cambio de fase sigue siendo mayor que la establecida por las incertidumbres asociadas a cada curva.

6. Conclusiones

A lo largo de este trabajo se han ido extrayendo conclusiones para intentar introducir el menor número de errores en las soluciones finales. A continuación se recopilan y exponen las conclusiones más importantes que se pueden extraer de los diferentes resultados obtenidos.

6.1 Gradientes de temperatura:

Queda patente en los ensayos realizados, tanto al haber colocado varias sondas como al fotografiar térmicamente, la aparición de gradientes axiales, conocidos como efecto borde en el cuerpo de la probeta. También se ha visto cómo no se aprecian gradientes en la coordenada azimutal por lo que la aproximación a sistema de capacidad tomando como longitud característica el radio se acerca a la realidad.

Se puede concluir por tanto que la forma correcta de colocar las sondas de medición superficial para que las mediciones no se vean alteradas por los gradientes, es colocar la sonda en la parte central de la probeta, siendo secundario la coordenada azimutal en la que se decida colocar.

Asimismo la homogeneidad de color al fotografiar térmicamente el seno de la probeta sugiere, que a pesar de ser un material compuesto de mortero y PCM, no existen desviaciones puntuales notables de temperatura en el cuerpo de la probeta o que al menos la precisión de la cámara no permite detectarlos. Por lo que se podría llegar a pensar, a la vista de los resultados, que la influencia en las soluciones que deriva de la heterogeneidad de materiales no es muy influyente en la obtención de la curva T-t. Aun así es necesario un estudio más exhaustivo de este fenómeno.

6.2 Influencia del tiempo de respuesta de las sondas:

Se ha desarrollado una fórmula analítica sencilla que permite evaluar de forma aproximada el error en la medida de temperatura asociado al tiempo de respuesta de la sonda y, a su vez, la desviación que produce en la medida del calor específico.

Pese a que en este caso el error que se produce es leve, se recomienda verificar cuando se prepara un dispositivo experimental T-history. Aunque la principal recomendación es utilizar sondas de temperatura con una baja inercia térmica, también se puede minimizar el error cuando se trabaja con materiales de referencia con una masa térmica similar a la de la referencia.

6.3 Evolución del ensayo y aislamiento de las probetas

Una vez se implementaron los diferentes cambios para mejorar la medición de temperatura, en toda la superficie de la probeta, y ver que los resultados no variaban sustancialmente, se decidió aislar la probeta, con el fin de disminuir el número de Biot y por tanto el error debido a este número adimensional. De esta manera se consigue ralentizar la curva de carga-descarga térmica lo que conlleva a una reducción de los gradientes de temperatura y los errores que estos pueden producir en la evolución temporal de la misma.

Los resultados obtenidos sugieren que al aislar las probetas los gradientes de temperatura axiales se ven reducidos. Por lo que se puede concluir que aislar las probetas con caucho celular, puede ser un buen método para evitar gradientes en estos ensayos.

Como consecuencia de lo anterior se puede observar cómo la dinámica de la curva h-T obtenida tras aislar, se asemeja más que la obtenida tras el primer ensayo, a la curva teórica, consiguiendo que el error en la entalpía de cambio de fase sea del

6,5%. Sin embargo se puede apreciar como las temperaturas de cambio de fase se alejan entre sí entorno a $2-3^{\circ}\text{C}$, quedando fuera del rango de error asociado a la incertidumbre de los ensayos, por lo que todavía se debe estudiar más en esta dirección.

6.4 Elaboración de las probetas

Tras llevar a cabo las probetas con el molde diseñado para este proyecto se vio como la probabilidad de éxito de extracción de las mismas así como su facilidad en el proceso de fabricación aumentó.

Además modificar la composición de las probetas imponiendo una dosificación de 350 kg/m^3 (kg de cemento y m^3 de probeta), ayudó a conseguir una probeta pequeña con un 25% de PCM en peso respetando la forma y las dimensiones requeridas. Ya que la densidad del compuesto baja al añadir el granulado, si se quiere mantener constante dicho valor de dosificación, es necesario aumentar la proporción másica de cemento en la mezcla, lo que presumiblemente mejora las propiedades mecánicas de la probeta.

Se podría concluir que el uso del molde diseñado para este proyecto así como la dosificación elegida son hasta el momento la forma más correcta de elaborar estas probetas cilíndricas de mezcla de mortero y PCM.

Cabe destacar que para evitar roturas tras su extracción se dejó fraguar un mínimo de 21 días, tal y como establecen las normas. Aun así al añadirle el granulado de PCM, en lugar de áridos convencionales, la resistencia de la probeta puede verse alterada. Una buena forma de solucionar este problema sería añadiendo algún tipo de aditivo, para ayudar al fraguado de la probeta o para aumentar la resistencia de las mismas [26].

6.5 Posibles líneas de futuro

Tras este trabajo se abren multitud de posibilidades y líneas de investigación, que podrían seguirse para continuar con el objetivo de determinar la dependencia de la entalpía y el calor específico con la temperatura, para materiales compuestos de construcción mezclados con PCM:

- 1) Para evitar los errores debido a las mediciones superficiales, podría modificarse la probeta para que fuera posible una medición interior de la temperatura.
- 2) Aumentar las dimensiones de la probeta para tener una muestra más representativa, respetando la condición de sistema de capacidad para así evitar un posible apantallamiento.
- 3) Ya que se ha visto que al aislar se mejoran los resultados sería interesante desarrollar y validar un sistema de aislamiento que permita rebajar el número de Biot de los ensayos.
- 4) Añadir algún tipo de aditivo al mortero que mejore sus prestaciones y observar cómo afecta a las curvas $h\text{-T}$ y $c_p\text{-T}$.

Bibliografía

- [1] Vijuesca M.J. Adaptación de la metodología T-history para determinación de curvas entalpía-temperatura de materiales compuestos para aplicaciones de construcción. Trabajo de final de grado depositada y presentada en la Universidad de Zaragoza, diciembre 2015.
- [2] Zhang Y., Jiang Y., Jiang Y. A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. *Measurement Science and Technology* 1999;10:201–5.
- [3] Marín J.M. C. Monné J.Uche Transferencia de calor Universidad de Zaragoza, 1998
- [4] Mazo J. Investigación sobre la aplicación del almacenamiento de energía térmica mediante cambio de fase en elementos de construcción termoactivos, Tesis doctoral depositada en la Universidad de Zaragoza, noviembre 2015.
- [5] Marín M. J., Zalba B., Cabeza L. F., and Mehling H. Determination of enthalpy-temperature curves of phase change materials with the T-history method—improvement to temperature dependent properties *Meas. Sci. Technol.* 14 184–9. 2003
- [6] Zalba Nonay, B. Tesis doctoral: “Almacenamiento térmico de energía mediante cambio de fase. Procedimiento experimental”. Universidad de Zaragoza. Abril 2002.
- [7] Fernández Lladó J., Lacasta Palacio A.M., Haurie Ibarra L. TFM: Análisis del comportamiento al fuego de materiales de construcción con adición de PCM. Universidad Politécnica de Barcelona. 2012.
- [8] NF EN 197-1 Avril 2012Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants
- [9] Instrucción de hormigón estructural (EHE-08)
- [10] Norma UNE-EN 197-1:2011. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. AENOR, 2011. Fecha de última revisión: 08/11/2015.
- [11] Incropera F.P., Dewitt D.P., Bergman T.L., Lavine A.S. “Fundamentals of Heat and Mass Transfer”. John Wiley & Sons, Inc. 6th edition, 2007.
- [12] Churchill S.W. and Chu H.H.S., Correlating Equations For Laminar And Turbulent Free Convection From a Horizontal Cylinder, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 18, p-1049, 1975.
- [13] Mazo, J., Delgado, M., Lázaro, A., Dolado, P., Peñalosa, C., Marín, M. J., Zalba, B. A theoretical study on the accuracy of the T-history method for enthalpy-temperature curve measurement: analysis of the influence of thermal gradients inside T-history samples. *Measurement Science and Technology*.
- [14] Creus Solé, Antonio. Instrumentación industrial. 4^a edición, 1989. MARCOMBO, S.A.
- [15] Ibáñez, M., Lázaro, A., Zalba, B., Cabeza, L.C., An approach to the simulation of PCMs building applications TRNSYS, 2004.
- [16] Mazo, J., Delgado, M., Marín, J. M., Zalba, B., Modeling a radiant floor system with Phase Change Material (PCM) integrated into buildings simulation tool: Analysis o case study of a floor heating system coupled to a Heat pump. 2011.

- [17] Soares, N., Costa, J.J., Gaspar, A.R., Santos, P., Review of passive PCM Latent Heat thermal energy storage systems toward buildings' energy efficiency. 2012.
- [18] Pomianowski, M., Heiselberg, P., Zhang Y., Review of thermal storage technologies based on PCM application in buildings. 2013.
- [19] Haurie L., Mazo J., Zalba B., Delgado M. Fire behaviour of a mortar with different mass fractions of phase change material for use in radiant floor systems. *Energy and Buildings* 84, 86–93. 2014.
- [20] Zalba, B., Marín J.M., Cabeza, L.F, Mehling, H., Review on thermal energy storage with phase change: Materials, Heat transfer analysis and applications. 2002.
- [21] Lázaro A., Günther E., Mehling H., Hiebler S., Marín M.J., Zalba B. Verification of a T-history installation to measure enthalpy versus temperature curves of phase change materials. *Measurement Science and Technology*;17:2168–74. 2006
- [22] Solé A., Miró L., Barreneche C., Martorell I., Cabeza L.F. Review of the T-history method to determine thermophysical properties of phase change materials (PCM). *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 26 , 425–436. 2013. [23]
- [23] <http://www.rubitherm.eu/>
- [24] <http://es.omega.com/>
- [25] Lázaro Fernández, A. Tesis doctoral: “Almacenamiento térmico de energía mediante cambio de fase. Aplicaciones en edificios: Caracterización del comportamiento de los materiales e instalación de ensayos para prototipos de intercambio de calor con aire”. Universidad de Zaragoza. Noviembre 2008.
- [26] <http://www.hormigon-altas-prestaciones.com/aditivos-para-hormigon>

